

Г.В. Леонтьева, В.В. Вольхин, М.Ю. Силуянова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

**РАСТВОРИМОСТЬ $MgNH_4PO_4$ В ВОДНОЙ СРЕДЕ
ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH И ЕГО ВЛИЯНИЕ
НА ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ**

Исследована растворимость магнийаммонийфосфата (МАФ) в зависимости от реакции среды. Показано, что наименьшей растворимостью МАФ обладает в интервале pH от 9,5 до 10,5, в кислых и щелочных средах растворимость увеличивается. Синтезированы образцы материалов МАФ с различным содержанием меди (II) и показано их влияние на подвижность ионов тяжелых металлов в почве.

Магнийаммонийфосфат (МАФ) обладает рядом ценных свойств как в теоретическом, так и практическом аспектах. В химической технологии магнийаммонийфосфат используют для выделения азота и фосфора из сточных вод и растворов выщелачивания отходов [1, 2]. Образующийся МАФ утилизируют в качестве удобрения пролонгированного действия [3]. МАФ предлагается использовать в качестве сорбента для извлечения ионов металлов из растворов [4] и ремедиации почвы, загрязненной тяжелыми металлами в качестве мелиоранта – стабилизатора [5].

Тяжелые металлы (ТМ) являются типичными поллютантами почвы. Накопление тяжелых металлов в почве снижает продуктивность почв и негативно сказывается на животном и растительном мире и в конечном итоге на человеке [6]. Тяжелые металлы не разлагаются в почве, что затрудняет их извлечение. Форма нахождения ТМ в почве может существенно изменяться, в ходе этого их токсичность варьируется в очень широких пределах. Опасность представляют подвижные формы тяжелых металлов, эти формы наиболее доступны для живых организмов. Подвижность ионов металлов зависит от почвенно-экологических факторов [7], кислотности почв, минералогического состава, окислительно-восстановительных характеристик почв, водного режима и др. Взаимодействие между химическими элементами может также влиять на

их доступность растениями [8]. Удаление тяжелых металлов – довольно трудный и дорогостоящий процесс. Более целесообразно перевести их в малоподвижное состояние, что позволит уменьшить их биодоступность. Для этого предлагается использовать мелиоранты-стабилизаторы – вещества, способные поглощать и удерживать ионы металлов [5, 12].

Развитие новых областей применения магнийаммонийфосфата расширило круг требований к этому соединению. Так, в сточных водах и почвах возможно изменение рН среды в широких пределах, а также стабилизация этого параметра на том или ином уровне за счет буферных свойств возникающих систем электролитов. Соответственно растворимость и некоторые другие свойства МАФ также могут существенно изменяться. Однако количественные данные, характеризующие эти зависимости, недостаточно хорошо раскрыты. Сохраняются вопросы относительно оценки влияния рН среды на результаты поглощения ионов тяжелых металлов.

В данной работе поставлена задача определить зависимость растворимости магнийаммонийфосфата от рН водных сред и оценить его влияние на подвижность ионов тяжелых металлов в почве.

Синтез $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ проводили по методике, изложенной в работе [9]. Сорбцию ионов Cu^{2+} магнийаммонийфосфатом осуществляли в статических условиях при разных соотношениях Cu^{2+}/PO_4^{3-} в реакционных сосудах. В эксперименте использовали термостатическую качалку КТ-104, скорость вращения привода 150 об/мин. Содержание ионов Cu^{2+} и Mg^{2+} в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре iCAP 6000. Для определения концентрации ионов NH_4^+ в растворах использовали колориметрический метод с реактивом Несслера [11].

МАФ легко вступает во взаимодействие с ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и некоторыми другими ТМ с образованием малорастворимых фосфатов. Сорбционные свойства МАФ определяли согласно методике, предусматривающей получение изотерм сорбции, выражающих зависимость C_c от C_p (C_c – концентрация ионов металла в твердой фазе, ммоль/г; C_p – концентрация ионов металла в равновесном растворе, ммоль/л). Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} представлена на рис. 1.

Изотерма имеет Г-образный характер и не соответствует уравнению Лэнгмюра. Такой характер изотерм сорбции обусловлен образованием продуктов взаимодействия в форме новых кристаллических фаз. В этом случае равновесие между ионами металла в твердой фазе и растворе рассматривают исходя из значений произведения растворимости малорастворимого соединения, образующего твердую фазу.

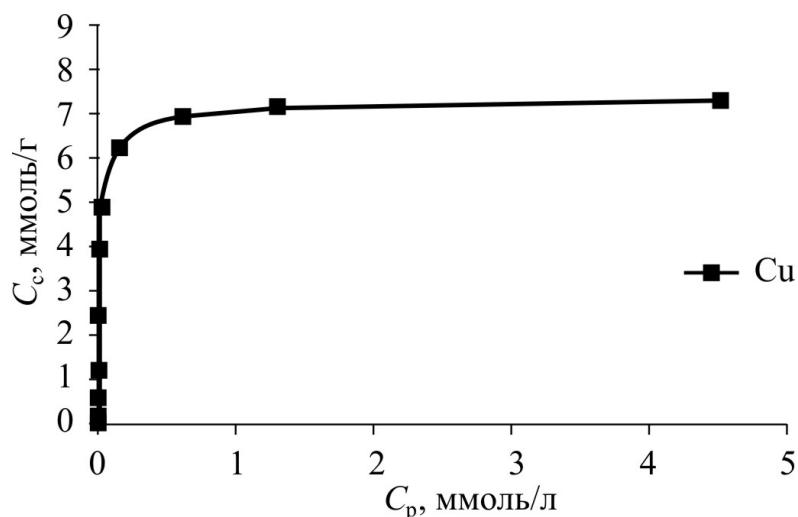


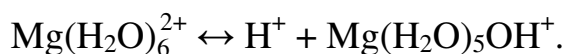
Рис. 1. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+}

Равновесие процесса растворения магнийаммонийфосфата в чистом виде принято представлять уравнением [10]

$$\text{PP}_{25^\circ\text{C}}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] = 10^{-12,6}.$$

Однако это уравнение не учитывает участие продуктов растворения в дополнительных реакциях и, прежде всего, в реакциях гидролиза, комплексообразования, диссоциации. За счет дополнительных равновесий общие концентрации элементов $[\text{Mg}]_o$, $[\text{N}]_o$, $[\text{P}]_o$ в равновесном растворе существенно возрастают по сравнению с концентрациями ионов Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , и для величины условного произведения растворимости $\text{PP}_{25^\circ\text{C}}^*(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)$, где $\text{PP}_{25^\circ\text{C}}^*(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) = [\text{Mg}]_o \cdot [\text{N}]_o \cdot [\text{P}]_o$, выполняется соотношение $\text{PP}_{25^\circ\text{C}}^*(\text{MgNH}_4\text{PO}_4) > \text{PP}_{25^\circ\text{C}}(\text{MgNH}_4\text{PO}_4)$.

Гидролиз ионов магния в водном растворе согласно теории Бренстеда–Лоури описывается уравнением реакции



Уравнение гидролиза ионов NH_4^+ изменит вид:



В состав MgNH_4PO_4 входят ионы PO_4^{3-} . В водном растворе они могут существовать только в сильно щелочной среде. Но почва – сложная система, обладающая буферностью. В формировании ее свойств нередко могут участвовать несколько равновесий. Прежде всего это относится к pH почвенного раствора [10]. Все это отражается на равновесии малорастворимых соединений и даже изменяет форму ионов, переходящих из твердой фазы в почвенный раствор.

Так, при диссоциации фосфатов следует учитывать: $\text{H}_3\text{PO}_4^0 = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$, $\text{pK} 7,5 \cdot 10^{-2,12}$; $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$, $\text{pK}^{\text{II}} 10^{-7,21}$; $\text{HPO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$, $\text{pK}^{\text{III}} 10^{-12,32}$. Соответственно при рН 4–6,5 преобладают ионы H_2PO_4^- , при рН 6,5–9 – ионы HPO_4^{2-} , но не ионы PO_4^{3-} .

Учитывая равновесные процессы на основе термодинамических констант и полученных экспериментальных данных при заданных значениях рН, можно вычислить величины произведения растворимости $\text{PP}_{25^\circ\text{C}}^*$ (MgNH_4PO_4).

На рис. 2 представлена зависимость $\log \text{PP}_{25^\circ\text{C}}^*$ (MgNH_4PO_4) от рН, в области от 4 до 14.

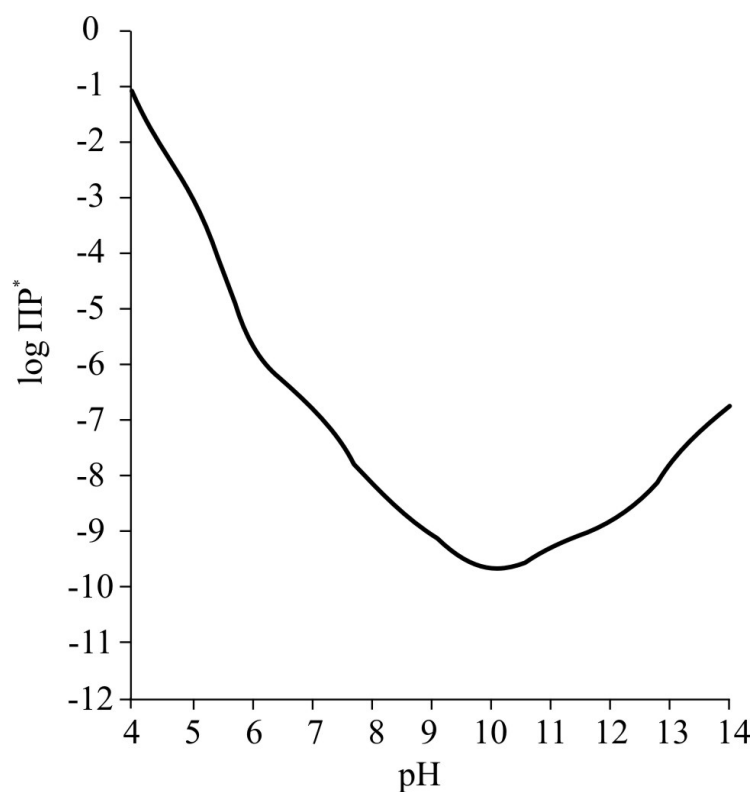


Рис. 2. Зависимость $\text{PP}_{25^\circ\text{C}}^*$ (MgNH_4PO_4) от рН

Реальная растворимость MgNH_4PO_4 значительно выше соответствующего $\text{PP}_{25^\circ\text{C}}^*$ (MgNH_4PO_4) от рН. В целом эта зависимость проходит через минимум при рН, равном 10, и растворимость повышается как при понижении, так и при повышении рН растворов. В результате концентрация ионов фосфатов в растворе повышается и, следовательно, повышается вероятность осаждения фосфатов ТМ, находящихся в объектах окружающей среды. Оценивая возможность взаимодействия ионов Cu^{2+} с МАФ по механизму ионного обмена $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$, следует учитывать, с одной стороны, наименьшую растворимость MgNH_4PO_4

при рН 10, с другой – возможность существенного гидролиза ионов Cu^{2+} в растворе при этом значении рН.

Изотермы сорбции и результаты расчетов растворимости магний-аммонийфосфата свидетельствуют об эффективности МАФ как стабилизатора ионов тяжелых металлов.

Оценка влияния МАФ в качестве мелиоранта-стабилизатора на содержание в почве подвижных форм ТМ и общий уровень загрязнения почвы ими была проведена на образцах песчаной среднеподзолистой почвы, в которую вносили ионы Cu^{2+} .

Содержание биогенных элементов в почве составляло (% по массе): органические – <1 С; 0,82 $\text{N}_{\text{общ}}$; 0,07 $\text{P}_{\text{общ}}$; 0,05 $\text{K}_{\text{общ}}$; обменные – 2,14 Са и 0,34 Mg; рН 5,8.

Предельно допустимая концентрация ПДК подвижных форм Cu^{2+} в песчаной почве составляет 3 мг/кг. Перерасчет единиц измерения ПДК (мг/л) почвенного раствора составляет 0,3 мг Cu^{2+} /л.

На основе полученных данных по стабилизации меди магний-аммонийфосфатом, с помощью изотермы сорбции, емкости сорбента по отношению к ионам Cu^{2+} при их остаточной концентрации в растворе, не превышающей нормы ПДК, были рассчитаны необходимые количества сорбента-мелиоранта для связывания определенного количества ионов Cu^{2+} в почве с тем, чтобы их содержание в подвижном состоянии в почве не превышало уровня ПДК.

С целью оценки влияния МАФ на подвижность ионов металлов в почве, загрязненной ионами Cu^{2+} , проведены эксперименты не только с внесением в почву чистого МАФ, но и МАФ, заранее насыщенного ионами меди. Для этого были синтезированы образцы МАФ с содержанием в них ионов Cu^{2+} от 10 до 20 % от максимальной емкости сорбента.

Мелиоранты вносили отдельно в заранее загрязненную ионами Cu^{2+} почву, из расчета 0,1 г/кг почвы, после чего она была тщательно перемешана и проходила инкубацию в течение месяца.

Влияние мелиоранта-стабилизатора оценивали на подвижность ионов Cu^{2+} в почве с учетом следующей классификации их состояний: водорастворимое (экстракция водой), буферорастворимое (экстракция ацетато-аммонийным буферным раствором при рН 4,8), кислоторастворимое (экстракция 1 М HNO_3) и неэкстрагируемое (после полного растворения почвы). Результаты эксперимента представлены в таблице.

Влияние мелиоранта МАФ на состояние ионов Cu^{2+} в почве

Формы состояния металла	Содержание Cu^{2+} , мг/г, в образцах				
	почва	почва + Cu^{2+}	почва + Cu^{2+} + МАФ	почва + Cu^{2+} , МАФ*	почва + Cu^{2+} , + МАФ**
Водорастворимые	0,007	0,001	0,002	0,002	0,002
Подвижные	0,004	0,140	0,025	0,027	0,030
Кислоторастворимые	0,006	0,040	0,045	0,06	0,099
Неэкстрагируемые	0,019	0,049	0,058	0,112	0,119
С у м м а	0,030	0,130	0,130	0,230	0,330

Примечание: МАФ* – насыщенный Cu^{2+} 10 %; МАФ** – насыщенный Cu^{2+} 20 %.

Таким образом, внесение мелиоранта-стабилизатора в загрязненную медью почву снижает содержание ионов Cu^{2+} , находящейся в подвижных формах и при этом не превышает ПДК. В то же время увеличивается доля металлов, экстрагируемых 1 М раствором HNO_3 , которые находятся в почве при обычных условиях в неподвижном состоянии и не являются биодоступными.

Список литературы

1. Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site / R.X. Cao [et al.] // Environmental Pollutin. – 2003. – № 122 (1). – P. 19–28.
2. McGrown S.L., Basta N.T., Brown G.O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smeltercontaminated soil // Journal of Enviromental Quality. – 2001. – № 30. – P. 493–500.
3. Field assessment of lead immobilization in a contaminates soil after phosphate application / R. Melamed, X. Cao, M. Chen, L.Q. Ma // The Science of the Total Environment. – 2003. – № 305 (1–3). –P. 117–127.
4. Леонтьева Г.В., Томчук Т.К. Сорбция рубидия, цезия и калия фосфатом магния-аммония // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1986. – № 3. – С. 61–64.
5. Вольхин В.В., Портнова А.В., Леонтьева Г.В. Ремедиация почвы, загрязненной тяжелыми металлами, с помощью мелиорантов-стабилизаторов // Экология и промышленность России. – 2010. – Июнь. – С. 19–23.
6. Неклюдов А.Д. Взаимосвязь активности ферментов почвы со степенью ее загрязнения химическими соединениями // Экологические системы и приборы. – 2006. – № 9. – С. 13–22.
7. Орлов Д.С. Химия и охрана почв // Сорос. образоват. журн. – 1996. – №3. – С. 65–74.

8. Мудрый И.В. Тяжелые металлы в системе почва–растение–человек // Гигиена и санитария. – 1997. – № 5. – С. 14–17.

9. Портнова А.В., Вольхин В.В. Взаимодействие $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (струвита) с ионами тяжелых металлов в водных растворах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 52, вып. 3. – С. 16–19.

10. Леонтьева Г.В., Силуянова М.Ю., Вольхин В.В. Растворимость струвита и фазовый состав продуктов взаимодействия с ионами меди при разных значениях водородного показателя // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54, вып. 11. – С. 27–31.

11. Унифицированные методы анализа / под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.

12. Грейлих А.В., Вольхин В.В., Леонтьева Г.В. О взаимодействии малых количеств ионов двухвалентных металлов с гуминовыми кислотами // Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале: сб. науч. тр. / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2003. – Вып. 1. – С. 41–46.

Получено 20.06.2012