

ХОХОТВА О. П., к.т.н., доц.; ШОСТАК А. Р., магістрант  
 Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## СОРБЦІЯ ІОНІВ МІДІ (II) З ВОДИ ФОСФОРИЛЬОВАНОЮ СОСНОВОЮ ТИРСОЮ

Вивчено вплив модифікаторів – розчинів аміаку, амонійних солей ортофосфорної й сульфатної кислот, сумішей фосфату амонію й карбаміду – на сорбційні властивості соснової тирси стосовно йонів міді. Установлено, що розчин аміаку, на відміну від  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , суттєво не впливає на сорбційні властивості тирси. Амонійні солі після нагрівання до  $160^\circ\text{C}$  частково або повністю розкладаються до кислих солей та ортофосфорної кислоти, що надають тирсі іонообмінних властивостей. Оброблення тирси сумішами  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  і карбаміду збільшує повноту вилучення йонів міді завдяки впливу на поверхневі активні групи тирси. Із зростанням вмісту  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  в розчині ступінь вилучення міді з води збільшувалася.

**Ключові слова:** соснова тирса, адсорбція, важкі метали, фосфат амонію, карбамід, фосфорилування.

© Хохотова О. П., Шостак А. Р., 2016.

**Постановка проблеми.** Використання деревної тирси для сорбції йонів важких металів зі стічних вод є об'єктом багатьох досліджень [1]. Наявні в ній фенольні, карбоксильні й гідроксильні функціональні групи здатні ефективно зв'язувати катіони важких металів. Проте використання тирси обмежують її невисокі сорбційні властивості.

**Метою статті** є отримання сорбційного матеріалу на основі деревної тирси з покращеними властивостями шляхом її оброблення амонійними солями.

**Виклад основного матеріалу.** Використовували тирсу сосни *Pinus sylvestris*. Для покращання сорбційних властивостей її модифікували розчинами:  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 1...10 %;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 5 %;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 1...10 %;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 1...10 %;  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  – 0,75...15 %;  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  (0,75...15 %) +  $\text{CO}_2(\text{NH}_2)_2$  (5 %).

Наважки тирси вміщували у розчини модифікаторів у співвідношенні 1 : 10 на 24 год. Після видалення рідини, зразки витримували в сушильній шафі протягом 4 год. за температури  $160^\circ\text{C}$ , потім відмивали до нейтрального рН від хлоридів (перевіряли за реакцією з  $\text{Pb}^{2+}$ ), фосфатів (за реакцією з молібденовою рідиною) і сульфат-йонів (за реакцією з  $\text{Ba}^{2+}$ ) та висушували на повітрі. Окремі зразки готували за цією ж методикою, проте без термічного оброблення. Як контрольну (немодифіковану) використовували тирсу, уміщену в  $100\text{ см}^3$  дистильованої води на 24 год.

Йони міді сорбували за статичних умов із  $100\text{ см}^3$  модельних розчинів  $\text{CuSO}_4$  наважками сорбентів 2 г, перемішуючи їх магнітною мішалкою протягом 2 год. Початковий рН становив 4,94. Після фільтрування залишкові концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  визначали фотоколориметричним методом з діетилдитіокарбаматом  $\text{Na}$ . На основі отриманих даних розраховували питому сорбцію та ефективність вилучення йонів.

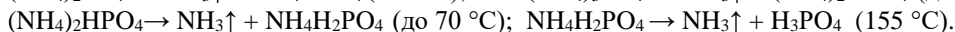
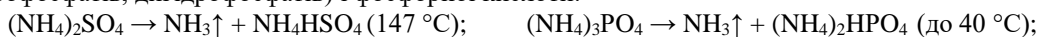
Установлено, що вплив досліджуваних модифікаторів на соснову тирсу є різним (табл. 1). Найменших залишкових концентрацій міді досягнуто в разі використання фосфату й сульфату амонію за умови термічного оброблення в сушильній шафі. Вплив розчинів аміаку на покращення сорбційних властивостей виявився незначним, проте аміак як лужний агент вимивав поліфенольні сполуки з тирси і забарвлювався в коричневий колір, інтенсивність якого зростала з підвищенням концентрації модифікатора.

**Таблиця 1 – Вплив модифікаторів на ефективність вилучення йонів міді ( $C_{\text{Cu}^{2+}} = 80\text{ мг/дм}^3$ )**

Модифікатор	Залишкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Питома сорбція $\text{Cu}^{2+}$ , мг/г
Відсутній	67,8	2,6
$\text{NH}_4\text{OH}$ , 1 %	35,6	2,8
$\text{NH}_4\text{OH}$ , 2 %	32,4	3,0
$\text{NH}_4\text{OH}$ , 5 %	30,9	3,1
$\text{NH}_4\text{OH}$ , 10 %	29,6	3,2
$\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10 %	38,5	2,6
$\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10 %, термічне оброблення	26,7	3,3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 15 %	38,4	2,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 15 %, термічне оброблення	17,4	3,9
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 15 %	32,9	2,9
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 15 %, термічне оброблення	16,9	3,9

Далі розчини  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  були використані для більш детального вивчення. Серію наважок тирси було оброблено цими розчинами в різних концентраціях із подальшим термічним обробленням за температури  $160^\circ\text{C}$ . Для порівняння було використано  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а також дистильовану воду.

Залежно від концентрації фосфату й сульфату амонію оброблена тирса набула чорного кольору чи його краплень, ймовірно, внаслідок обуглення деревини, оскільки висушування просоченої тирси супроводжувалося термічним розкладанням амонійних солей з утворенням кислих солей (гідросульфатів, гідрофосфатів, дигідрофосфатів) і фосфорної кислоти:



Оброблення тирси сульфатом натрію й водою з наступним нагріванням не призводило до зміни кольору, вочевидь, внаслідок відсутності хімічних трансформацій у структурі речовини; тирса лише темнішала.

Низку праць [1, 2] присвячено окисленню й фосфорилуванню целюлози для надання їй іонообмінних властивостей за катіонами металів у водних розчинах електролітів. Дослідники вважають, що під час окислення целюлози зростає вміст карбоксильних груп, що беруть участь в іонообмінному процесі. Проте такі сорбенти мають невисоку сорбційну ємність та ефективні лише в розведених розчинах. Фосфорилування целюлози призводить до утворення в її структурі одно-, дво- і тризаміщених фосфатних груп, що формують основний обмінно-сорбційний потенціал одержуваних матеріалів.

Результати сорбції міді отриманими сорбентами за умов попередньої серії наведено у табл. 2. Виміряні величини рН наприкінці сорбції. Під час сорбування  $\text{Cu}^{2+}$  із розчину  $\text{CuSO}_4$  із збільшенням концентрації  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , взятого для модифікування, питома ємність сорбенту зростала з 1,3 до 2,4 мг/г, при цьому рН зменшувався тим більше, чим вищою була концентрація модифікатора. Якщо проаналізувати зростання концентрації протонів і зниження концентрації йонів міді (табл. 3), можна дійти висновку, що завдяки йонному обміну за малих концентрацій модифікатора вилучається майже половина міді, і ця частка зростає до 92 % зі збільшенням вмісту фосфату амонію. Іншим механізмом фіксування міді є комплексоутворення з фосфорорвмісними функціональними групами, що вбудовуються в лігнін під час фосфорилування.

**Таблиця 2 – Вплив концентрації  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і нагрівання до  $160^\circ\text{C}$  на ефективність вилучення йонів міді ( $C_{\text{Cu}^{2+}} = 100 \text{ мг/дм}^3$ )**

Модифікатор	Залишкова концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Питома сорбція $\text{Cu}^{2+}$ , мг/г	рН
Відсутній	84,2	0,7	4,27
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 0,75 %	72,3	1,3	3,36
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 1,5 %	74,2	1,2	3,25
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 3 %	72,3	1,3	3,15
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 6 %	66,3	1,6	3,1
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 9 %	54,3	2,2	3,06
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 12 %	51,5	2,3	2,87
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 15 %	50,3	2,4	2,86
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 1 %	84,2	0,7	3,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 5 %	40,4	2,9	3,44
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 10 %	24,4	3,7	3,44
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 %, термічне оброблення	74,2	1,2	4,15
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 5 %, термічне оброблення	74,2	1,2	4,15
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 10 %, термічне оброблення	60,3	1,9	4,22

За аналогічних умов модифікування розчином  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  також збільшило питому сорбцію. При цьому рН впаав не так різко. Гідросульфат амонію, що утворювався під час термічного розкладу середньої амонійної солі, переводив кислотні активні центри тирси в  $\text{H}^+$ -форму. Переведення в кислотну форму забезпечувала фосфорна кислота (що відобразилося у більшому падінні рН). Сульфат натрію кислого середовища не створює, тому й суттєвого впливу на поверхневі групи тирси не мав.

Під час сорбування  $\text{Cu}^{2+}$  тирсою, обробленою  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  за тих самих умов, але за неперервного підтримування рН у діапазоні 4,5...5,0, питома сорбція зросла майже вдвічі і, починаючи з концентрації модифікатора 9 %, мало змінювалася із подальшим зростанням концентрації останнього (рис. 1, а).

**Таблиця 3 – Зміни концентрацій  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{H}^+$  при сорбції міді фосфорилуваною тирсою**

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , %	$\Delta\text{pH}$	$\Delta\text{C}(\text{H}^+)$ , ммоль/ дм <sup>3</sup>	$\Delta\text{C}(\text{Cu}^{2+})$ , моль-екв/ дм <sup>3</sup>
0,75	1,58	0,43	0,81
1,5	1,69	0,55	0,75
3	1,79	0,70	0,81
6	1,84	0,78	1,00
9	1,88	0,86	1,37
12	2,07	1,34	1,49
15	2,08	1,37	1,49

Традиційно для фосфорилування деревини використовують фосфорну кислоту в суміші з карбамідом для зменшення деструктивної дії кислоти на лігноцелюлозний матеріал [3]. Тому в третій серії дослідів тирсу модифікували сумішшю  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  із тими ж концентраціями з 5-відсотковим карбамідом і випробували її сорбційні властивості з підтриманням рН на рівні 4,5...5,0 під час сорбції (рис. 1, б).

За аналогічних кінцевих рН використання соснової тирси, фосфорильованої в присутності карбаміду, дозволило досягти значно нижчих залишкових концентрацій. Вочевидь, із зменшенням рН вилучення  $\text{Cu}^{2+}$  з розчину відбувається шляхом іонного обміну. Оскільки іонобмінні властивості тирси є невисокими, спостерігаються менші значення питомої сорбції.

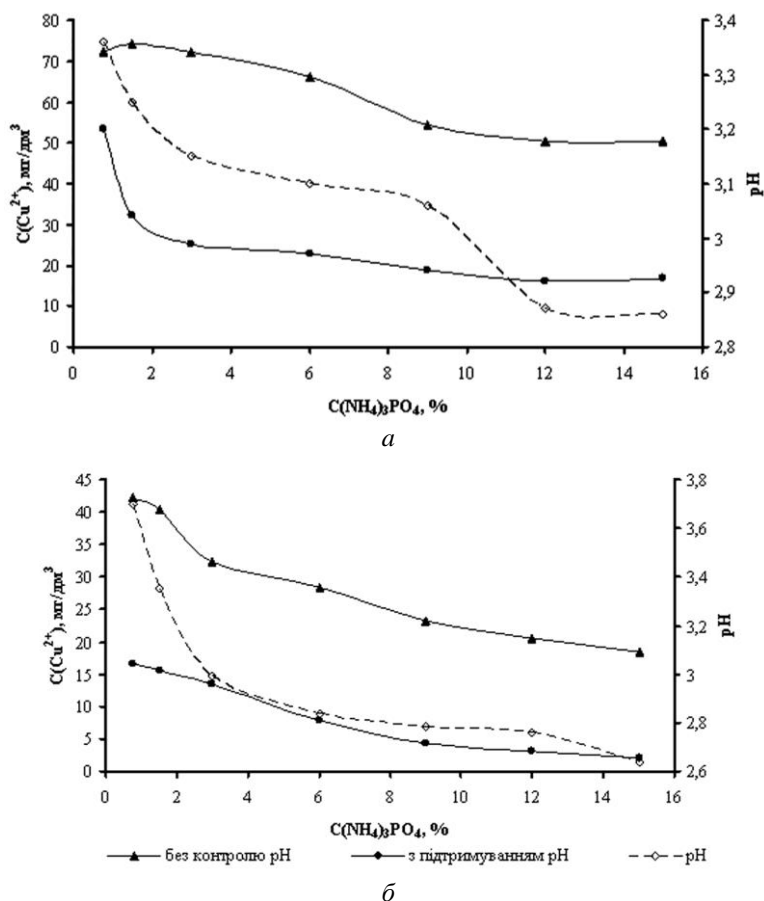


Рис. 1 – Залежність залишкової концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  від концентрації модифікатора під час сорбування фосфорильованою сосною тирсою без (а) і в присутності (б) карбаміду (5 %)

#### Список використаної літератури

1. Байклз Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. – М. : Наука, 1974. – 504 с.
2. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. Н. Щеголев. – М. : Лесн. пром-ть, 1978. – 384 с.
3. Лулева К. Н. Термические превращения системы  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$  / К. Н. Лулева, Л. И. Петровская, Н. И. Рекашова // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 10. – С. 1585–1589.

Надійшла до редакції 05.10.2015

У разі підтримання рН на рівні 4,5...5,0 усувається конкуруючий процес – елюювання виділеними протонами вже сорбованих іонів міді, тому на додачу до іонообмінного механізму можливе також вилучення металу завдяки координаційним зв'язкам з атомами фосфору та азоту, що приєднуються під час фосфорилування на поверхні тирси. Тому питома сорбція помітно зростає.

**Висновки.** Вивчено вплив модифікаторів – розчинів аміаку, амонійних солей ортофосфорної та сульфатної кислот, сумішей фосфату амонію й карбаміду – на сорбційні властивості соснової тирси стосовно йонів міді. Найвищу активність виявили  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  після нагрівання просоченої ними тирси за температури 160 °С. З підвищенням їхньої концентрації ступінь вилучення міді з водних розчинів зростала. Оброблення тирси сумішами  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  і карбаміду поглиблювала вплив на поверхневі активні групи тирси і, як наслідок, збільшувала повноту вилучення йонів міді.

У подальшому планується дослідити оброблення фосфорильованої тирси розчином  $\text{NaCl}$  та ефективність сорбції міді з індивідуальних розчинів у присутності солей жорсткості.