

О.П. ХОХОТВА, кандидат технічних наук

К.А. МАЛИХІНА

П.В. ЛИШТВА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім.І. Сікорського»

ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДИ ФОСФОРИЛЬОВАНИМ ВУГЛЕЦЕВИМ СОРБЕНТОМ В ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ЖОРСТКОСТІ

Синтезовано фосфоровмісний вуглецевий сорбент термічною обробкою соснової тирси, попередньо просякнutoї розчинами $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ та сумішшю $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і карбаміду. Отриманий сорбент проявляв іонообмінні властивості. Досліджено його сорбційну здатність по відношенню до іонів міді з модельних розчинів, приготованих на дистильованій воді та у присутності іонів кальцію.

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

Синтезирован фосфорсодержащий углеродный сорбент термической обработкой сосновых опилок, предварительно пропитанных растворами $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и смесью $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и карбамида. Полученный сорбент проявлял ионообменные свойства. Исследована его сорбционная способность по отношению к ионам меди из модельных растворов, приготовленных на дистиллированной воде и в присутствии ионов кальция.

Ключевые слова: сосновые опилки, адсорбция, тяжелые металлы, фосфат аммония, фосфорилирование, карбамид.

Phosphorus-containing carbon sorbent was synthesized by heat treatment of pine sawdust, pre-impregnated with $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ solutions and a mixture of $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ and carbamide. The resulting sorbent revealed ion-exchange properties. Its sorption capacity to copper ions was investigated from model solutions in distilled water and in the presence of calcium ions.

Key words: pine sawdust, adsorption, heavy metals, ammonium phosphate, phosphorylation, carbamide.

Вступ

Раціональне використання водних ресурсів є однією з актуальних задач екології, у вирішенні яких значна роль відводиться очищенню промислових оборотних і стічних вод. При цьому особливе значення має контроль за вмістом важких металів, які є одними з біологічно найнебезпечніших компонентів. Сорбційне очищення вод від металів є

найбільш дієвим способом, що дозволяє не тільки знешкодити промислові стоки, а й повернути у виробництво очищену воду і цінні компоненти.

Активоване вугілля широко використовується в практиці очищення природних і стічних вод. Деякі сорти вугілля, наприклад, БАУ [1,350], можна використовувати для видалення з води іонів важких металів. Активоване вугілля отримують високотемпературним піролізом сировини – зокрема, деревини, шкаралупи кокосового горіха, бітуму.

Парогазова активація вугілля, отриманого карбонізацією вуглецевої сировини, сприяє підвищенню його адсорбційної здатності внаслідок збільшення його пористості і питомої поверхні. Активоване вугілля є неселективним адсорбентом, тому для підвищення селективності використовують різні способи модифікування, що призводить до його подорожчання.

Для збільшення пористості, міцності, сорбційної здатності, виходу вугілля, зниження температури карбонізації вихідні матеріали просочують піролітичними добавками, найбільш часто з яких застосовують фосфорну кислоту [2,255; 3,525; 4,209; 5,2857]. В результаті карбонізації у присутності активатора в структуру вуглецевої поверхні впроваджуються гетероатоми фосфору, що призводить до значного покращення сорбційних властивостей вуглецю внаслідок зростання кількості кислотних поверхневих груп [6,265; 7,245].

Застосування фосфорної кислоти як активатора має істотний недолік – це агресивна рідина, яка потребує при поводженні з нею підвищених заходів безпеки. Зазначеного недоліку позбавлені амонійні солі цієї кислоти. Дана робота присвячена дослідженню сорбційних властивостей вуглецевих сорбентів, отриманих з лігноцелюлозної сировини із застосуванням $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ в якості активатора карбонізації.

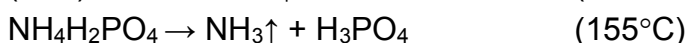
Методики проведення експерименту

Вихідної сировини для отримання вуглецевого сорбенту була тирса сосни *Pinus sylvestris*. Наважки тирси просочували розчинами $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ з концентрацією 2...14% (співвідношення тирса:розчин = 1:6) протягом 24 годин. В окремих дослідах розчин для просочування містив 10% $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і 5% карбаміду. Після цього зразки висушували при 105°C і витримували при 170°C протягом 2 годин. Після охолодження зразки відмивали гарячою дистильованою водою до нейтральної рН і відсутності фосфатів в промивних водах (визначали за реакцією з молібдатом амонію), висушували і зберігали в ексикаторі.

Для дослідження сорбційних властивостей отриманих вуглецевих матеріалів наважки вугілля по 1 г поміщали у модельні розчини CuSO_4 об'ємом 100 см³ з різними концентраціями і перемішували 2 год, після чого розчини фільтрували і визначали залишкову концентрацію міді у фільтраті фотометричним методом з діетилдитіокарбаматом натрію [8,133], а також вимірювали рН. На основі отриманих даних розраховували величини питомої сорбції (мг/г).

Результати та їх обговорення

Залежно від концентрації фосфату амонію, отриманий сорбент мав чорний колір або вкраплення частинок чорного кольору в результаті обвуглювання деревини, оскільки висушування просоченої тирси супроводжувалося термічним розкладом амонійних солей з утворенням кислих солей (гідрофосфат, дигідрофосфат) і фосфорної кислоти, яка має водовіднімаючі властивості. Зазначені процеси описуються наступними реакціями:



Основна дія H_3PO_4 зводиться до каталізу реакції дегідратації. Крім того, H_3PO_4 може вступати в реакцію етерифікації з частиною гідроксильних груп з утворенням кислих ефірів. Утворення газоподібних продуктів розкладу $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ сприяє формуванню пористої структури. Отриманий вуглецевий сорбент проявляв виражені властивості катіоніту.

Зі збільшенням концентрації модифікатора $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ сорбційні властивості фосфоровмісних вуглецевого матеріалу зростали (рис. 1).

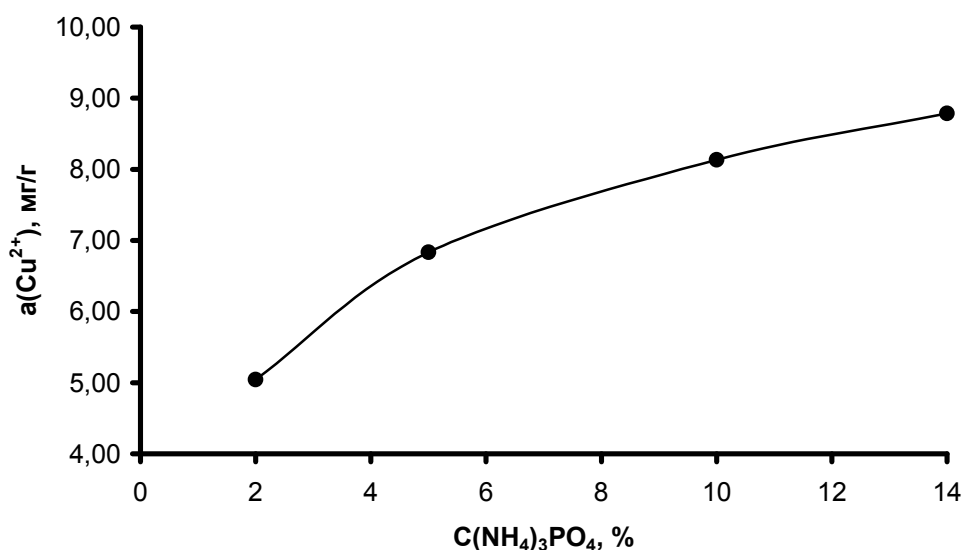


Рис. 1. Вплив концентрації $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ при карбонізації соснової тирси на величину питомої сорбції Cu^{2+} ($C_{\text{поч.}} = 137 \text{ мг/дм}^3$)

В процесі сорбції рН розчинів міді знижувалося з 5,35 до 3,8...3,4 в залежності від концентрації модифікатора. Оскільки в процесі вилучення іонів міді задіяні кілька механізмів, основними з яких є іонний обмін і комплексоутворення, за зниженням рН в процесі сорбції можна визначити, що у випадку 2%-го $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ на іонний обмін припадає 8% сорбованої міді і зі збільшенням концентрації ця частка зростає до 11,4% у випадку 14%-го $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Підвищення концентрації модифікатора вище 10% не призводить до значного росту питомої сорбції, але суттєво збільшує витрату води на

промивку, тому для подальших дослідів вуглецевий сорбент готували з використанням 10%-го $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Традиційно для фосфорилування деревини використовують ортофосфорну кислоту у суміші з карбамідом для зниження деструктивної дії кислоти на лігноцелюлозний матеріал [9,1585]. Тому частину наважок соснової тирси було модифіковано сумішшю 10%-го $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 5%-го карбаміду і випробувано сорбційні властивості отриманого вуглецевого матеріалу.

Оскільки фосфорильований сорбент, як було вказано вище, проявляє катіонообмінні властивості, після відмивання до нейтрального рН він знаходиться в H^+ -формі. Кожну порцію фосфорильованого сорбенту ділили навпіл і одну з половин витримували у 10%-му розчині NaCl для переведення у Na^+ -форму, після чого відмивали і висушували. Таким чином отримали ряд сорбентів, отриманих фосфорилуванням в присутності карбаміду і без нього в H^+ - і Na^+ -формі, властивості яких порівнювали по ефективності вилучення іонів міді з розчинів з однаковою початковою концентрацією. Результати досліджень наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Порівняння сорбційних властивостей зразків фосфорильованого вуглецевого сорбенту в H^+ - і Na^+ -формі.

№	Модифікатор	Форма	$\text{C}(\text{Cu}^{2+})_{\text{поч.}}$, мг/дм ³	$\text{pH}_{\text{поч.}}$	$\text{pH}_{\text{кін.}}$	a, мг/г
1	10%-й $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	H^+	153	5,43	3,37	8,86
2		Na^+			3,98	9,76
3	10%-й $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	H^+			3,66	9,58
4	+ 5%-й карбамід	Na^+			4,73	10,66

При переході з H^+ -форми в Na^+ -форму питома сорбція дещо зростає при одночасному меншому падінні величини рН. Присутність карбаміду під час модифікації також позитивно впливає на сорбційні властивості отриманих матеріалів. Менша кислотність очищеної води означає меншу необхідність корекції рН перед поверненням у водооборотний цикл або перед скидом.

Як відомо, присутність інших електролітів, особливо іонів жорсткості, суттєво впливає на ступінь вилучення іонів важких металів у процесах, де одним з механізмів є іонний обмін. За значного надлишку солей кальцію досягнути помітного зниження вмісту іонів міді у катіонообміннику практично неможливо.

Була визначена здатність зразків фосфорильованого вуглецевого сорбенту, отриманих у попередній серії дослідів, вилучати іони міді з розчинів CuCl_2 в присутності іонів кальцію, що містили ~ 1 г/дм³ кальцію у вигляді CaCl_2 . Залишковий вміст Ca^{2+} визначали методом комплексонометричного титрування при рН = 12 з мурексидом. Результати наведені у табл. 2.

**Вилучення іонів Cu^{2+} фосфорильованим вуглецевим сорбентом
в H^+ - і Na^+ -формі в присутності іонів Ca^{2+} ($C_{\text{поч.}} = 970 \text{ мг/дм}^3$)**

№	Модифікатор	Форма	$C(\text{Cu}^{2+})_{\text{поч.}}$, мг/дм ³	$\text{pH}_{\text{поч.}}$	$\text{pH}_{\text{кін.}}$	$C(\text{Ca}^{2+})_{\text{зал.}}$, мг/дм ³	a, мг/г
1	10%-й	H^+	150	5,98	3,21	920	7,66
2	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	Na^+			3,33	900	8,38
3	10%-й	H^+			3,22	920	8,29
4	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ + 5%-й карбамід	Na^+			3,95	890	9,11

Порівнюючи дані у табл. 1 і 2 видно, що у випадку сорбції в присутності кальцію падіння рН в очищених розчинах більше, однак зниження питомої сорбції міді, порівняно з сорбцією у відсутності кальцію, було на 13,5...14,5%, що приблизно відповідає частці міді, вилученої за іонообмінним механізмом. Очевидно, ця обмінна ємність заповнилася іонами Ca^{2+} , а Cu^{2+} вилучався переважно за механізмом хелатоутворення.

Іони міді, сорбовані фосфорильованим вуглецевим сорбентом, практично не переходять назад у розчин при тривалому контакті з водою. Так наважкою сорбенту 1 г, отриманого з використанням 10%-го $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, при сорбції міді зі 100 см^3 модельного розчину з початковою концентрацією 137 мг/дм^3 було вилучено 8,13 мг іонів міді, а при наступному її контакті з 20 см^3 дистильованої води протягом тижня при періодичному струшуванні у розчин перейшло лише 2,3 мкг, що становить 0,03% від адсорбованої кількості.

Висновки

Основним механізмом у вилученні іонів міді є фосфорильованим вуглецевим сорбентом є хелатоутворення за донорно-акцепторним механізмом з неподіленими електронними парами кисню, нітрогену і фосфору. Сорбція краще протікала у випадку використання як модифікатора суміші 10%-го $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і 5%-го карбаміду з наступним переведення отриманого вуглецевого сорбенту в Na^+ -форму. Процес вилучення іонів Cu^{2+} зразками фосфорильованого вуглецевого сорбенту виявився малочутливим до присутності іонів Ca^{2+} .

Список літератури

1. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами / А. Р. Гимаева, Э. Р. Валинурова, Ф. Х. Кудашева, Д. К. Игдавлетова // Сорбционные и хроматографические процессы, 2011. Т.П. № 3. С. 350-356.
2. Toles C. A. Phosphoric Acid Activation of Nutshells for Metal and Organic Remediation: Process Optimization / C. A. Toles, W. E. Marshall, M. M. Johns // Chem. Technol. Biotechnol, 1998. № 72. P. 255-263.

3. *Aggarwal P.* The Production of Active Carbon from Corn Cob by Chemical Activation / P. Aggarwal, D. Dollimore // *Thermal Anal.*, 1997. № 50. P. 525-531.
4. *Adsorption* characteristics of activated carbons obtained from corncobs / A. Abdel-Nasser, El.-Hendavy, S.E. Samra, B. S. Girgis // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 2001. № 180. P. 209-221.
5. *Surface* chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin / A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suárez-García, Juan M. D. Tascón // *Carbon*. 2005. № 43 (14). P. 2857-2868.
6. *Пузий А. М.* Способы получения, структура и физико-химические свойства фосфорированных углеродных адсорбентов / А. М. Пузий. // *Теоретическая и экспериментальная химия*, 2011. Т. 47, № 5. С. 265-278.
7. *Puziy, A. M.* Adsorption by phosphorus-containing carbons / A. M. Puziy, J. M. D. Tascon // *Novel Carbon Adsorbents*. / J. M. D. Tascon, Editor. Amsterdam: Elsevier, 2012. P. 245-267. - ISBN 9780080977447.
8. *Хохотва О. П.* Видалення з води іонів міді модифікованим феритним сорбентом / О. П. Хохотва, Ю. І. Аветісян // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки*, 2014. № 23. С. 133 -136.
9. *Лунева К. Н.* Термические превращения системы $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$ / К. Н. Лунева, Л. И. Петровская, Н. И. Рекашова // *Журн. прикл. Химии*, 2000. Т. 10. С. 1585-1589.

Надійшло до редакції 20.11.2016