

УДК 504.5:628.33

<sup>1</sup>ТРОХИМЕНКО Г. Г., к.б.н., доц.; <sup>2</sup>ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.

<sup>1</sup>Національний університет кораблебудування ім. адм. Макарова

<sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний університет»

## ЗАХИСТ ПРИРОДНИХ ВОДОЙМ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ЙОНАМИ МІДІ

*На підставі даних моніторингу поширення іонів міді в природних водоймах внаслідок антропогенного впливу запропоновано створення локальних замкнених систем водокористування для запобігання скидів мідьмістких стоків. Показано, що в гальванічних виробництвах можна досягти ефективного вилучення іонів міді з промивних вод іонним обміном із повторним використанням очищеної води. Вивчено десорбцію іонів міді з катіоніту й відновлення регенераційних розчинів електролізом із вилученням міді у вигляді металевого порошку. Запропоновано маловідходну технологію вилучення іонів міді з промивних вод.*

**Ключові слова:** важкі метали, іонний обмін, регенерація іоніту, електродіаліз, баромембранні процеси, замкнуті водоциркуляційні системи.

© Трохименко Г. Г., Гомеля М. Д., 2016.

**Постановка проблеми.** Стан гідросфери викликає все більше занепокоєння. Попри зменшення обсягів промислового виробництва в Україні, інтенсивність забруднення природних вод зростає. У поверхневі води щорічно скидається понад 10 млрд м<sup>3</sup> стічних вод за загальної потужності очисних споруд 8 млрд м<sup>3</sup>. Понад 50 % забору чистої води припадає на промисловість, а частка стічних вод є ще більшою, оскільки сільське господарство характеризується значним безповоротним водоспоживанням.

Гостро постали проблеми забруднення водних об'єктів важкими металами, зокрема йонами міді. Уміст іонів міді в природних водах Бузького лиману коливається в межах 0,0089...0108 мг/дм<sup>3</sup>, що перевищує ГДК для водойм рибогосподарського призначення (0,005 мг/дм<sup>3</sup>) [1]. У літній період уміст іонів міді у водах Бузького лиману перевищує ГДК у 2...5 разів [2]. У водах річки Інгулець – найбільшої правої притоки нижньої течії Дніпра – спостерігали концентрацію іонів міді від 2,6 у нижній до 5 мг/дм<sup>3</sup> у верхній її частині [3].

Основними джерелами надходження іонів важких металів є промислові підприємства. Попри те, що сполуки, які утворюються внаслідок гідролізу важких металів, є малорозчинними (що сприяє хибному уявленню про їхній малий вміст у природних водоймах), реальна ситуація є набагато складнішою. Це обумовлено накопиченням малорозчинних сполук важких металів у донних відкладеннях і концентруванням їх у водоростях. При цьому для міді коефіцієнт акумуляції в донних відкладеннях становить 1755,71, у водоростях – 7016,2 [1]. Як наслідок – різке підвищення вмісту важких металів у воді внаслідок евтрофікації водойм, накопичення важких металів у донних відкладеннях і гідробіонтах [4].

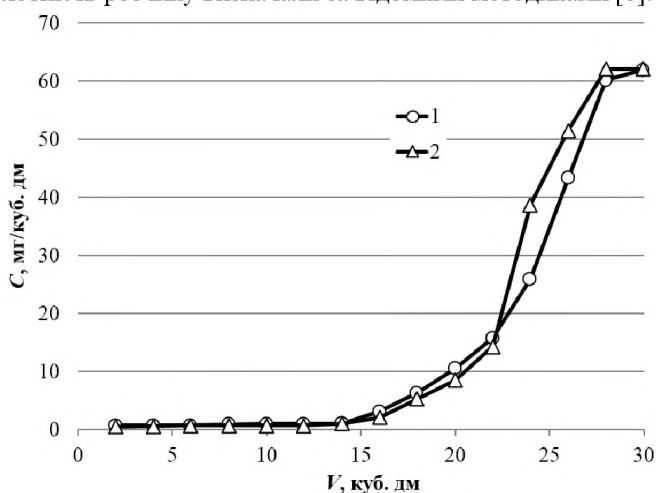
Іншою стороною проблеми є накопичення важких металів в активному мулі біохімічних станцій очищення комунально-побутових і промислових стічних вод. Це призводить до накопичення багатьох мільярдів тонн відпрацьованого активного мулу на десятках тисяч гектарів родючих земель. Через високий вміст важких металів найпростіший шлях переробки цих відходів – компостування та використання як добрив – є закритим.

Найбільш надійним шляхом захисту водойм від забруднення важкими металами є створення замкнених локальних систем водокористування в промисловості з вилученням важких металів із води й поверненням їх у виробництво. Такий підхід є доцільним, якщо врахувати високу ціну важких металів і їхній токсичний вплив на природне середовище.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Одним із найбільш перспективних технологічних процесів, що допомагають створювати замкнені системи водокористування в гальванічних виробництвах, є іонний обмін, який дозволяє вилучати йони важких металів із води, повертаючи її для повторного використання. При цьому вода є знесоленою і придатною для використання в багатьох технологічних процесах. Авторами праць [4, 5] вивчено процеси іонообмінного вилучення іонів міді з води та оцінено ефективність різних іонообмінних матеріалів. Важливим аспектом є визначення умов ефективної регенерації іонітів і вилучення міді з регенераційних розчинів. Без вирішення цих проблем створення маловідходної технології очищення води є нереальним [5, 6]. У праці [7] описано методи електрохімічного перероблення регенераційних розчинів. Проте проблематичним залишається знесолення регенераційних розчинів, отриманих після відновлення аніонітів.

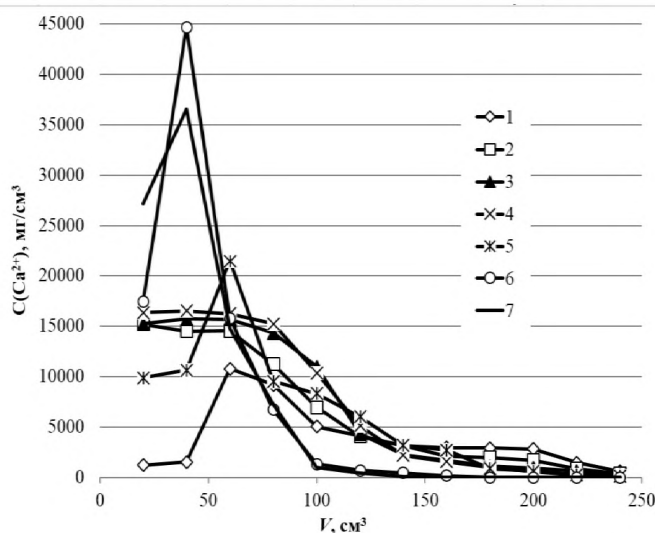
**Мега статті** – вивчення іонообмінного вилучення іонів міді з розведеного водного розчину, регенерації аніоніту розчинами сірчаної кислоти й сульфату натрію, визначення умов відновлення регенераційних розчинів електролізом та електродіалізом; розроблення маловідходної технології очищення промивних вод електрохімічного міднення як елементу замкнутої системи промивання деталей.

**Викладення основного матеріалу.** Використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8, що є найбільш доступним і характеризується високою сорбційною ємністю, хімічною стійкістю і високою механічною міцністю. Розчин сульфату міді у кількості 15 см<sup>3</sup>/хв фільтрували крізь 20 см<sup>3</sup> цього катіоніту у Na<sup>+</sup>- і H<sup>+</sup>-формах. Діаметр колонки – 2 см. Катіоніт регенерували 3, 5, 8 і 10-відсотковими розчинами сірчаної кислоти, 5, 10 і 15-відсотковими розчинами сульфату натрію з витратою 3 см<sup>3</sup>/хв. Концентрацію йонів міді, кислотність розчину визначали за відомими методиками [6].



**Рис. 1** – Криві сорбції йонів міді із модельного розчину CuSO<sub>4</sub> (Cu<sup>2+</sup> = 62,0 мг/дм<sup>3</sup>) на 20 см<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 у H<sup>+</sup>- (1) і Na<sup>+</sup>-формах (2)

ПОДС<sub>1</sub> = 2193 мг-екв/дм<sup>3</sup>; ПОДС<sub>2</sub> = 2252 мг-екв/дм<sup>3</sup>



**Рис. 2** – Криві десорбції йонів міді з 20 см<sup>3</sup> катіоніту КУ-2-8 при пропусканні розчинів сірчаної кислоти концентрацією 3 (1), 5 (2), 8 (3) і 10 % (4) і сульфату натрію концентрацією 5 (5), 10 (6) і 15 % (7)

титли 11,826 г/дм<sup>3</sup> іонів міді та 204, 320 чи 612 мг-екв/дм<sup>3</sup> сірчаної кислоти).

Для електрохімічного відновлення регенераційних розчинів використовували одно- й двокамерний електролізери місткістю 100 і 200 см<sup>3</sup>, відповідно. У двокамерному електролізері використовували аніонну мембрану МА-41. Катод та анод – пластини площею 8,75 см<sup>2</sup> відповідно із нержавіючої сталі й титану, вкритого оксидом рутенію.

Установлено, що за використаної кількості йоніту йони міді вилучаються достатньо ефективно, проте їхній просок за одноступеневого катіонування становить 0,5...0,7 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 1) Повна обмінна динамічна ємність (ПОДЕ) катіоніту в кислій формі – 2193, у сольовій 2252 мг-екв/дм<sup>3</sup>. До проскоку концентрації міді на рівні 10 мг/дм<sup>3</sup> обмінна динамічна ємність (ОДЕ) іоніту в кислій формі – 1910, у сольовій – 1920 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Концентрацію йонів міді на рівні 10 мг/дм<sup>3</sup> вибрали як допустиму, тому що цей рівень допускається у ванній промивання. Із перевищенням цієї концентрації на виході фільтр слід регенерувати.

Установлено, що ступінь десорбції міді зростає зі збільшенням питомої витрати регенераційного розчину (рис. 2, 3). Найвищі концентрації спостерігаються у перших 4...5 пробах регенераційного розчину. При цьому з іоніту вимивається 58...98 % сорбованих іонів міді. Ефективність процесу зростає з підвищенням концентрації кислоти чи солі. У розчинах солей регенерація відбувається краще, оскільки катіоніт КУ-2-8 має вищу селективність за іонами натрію порівняно з протонами. За високих концентрацій кислоти й сульфату натрію (10...15 %) відбувається повна регенерація катіоніту. У разі оброблення 15-відсотковим розчином Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> повної регенерації досягнуто за питомої витрати регенераційного розчину 7 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>.

Оскільки в разі кислої регенерації утворюються кислі розчину сульфату натрію, як модельні розчини під час електрохімічного відновлення міді використовували кислі розчину сульфату міді (точніше, розчини, що міс-

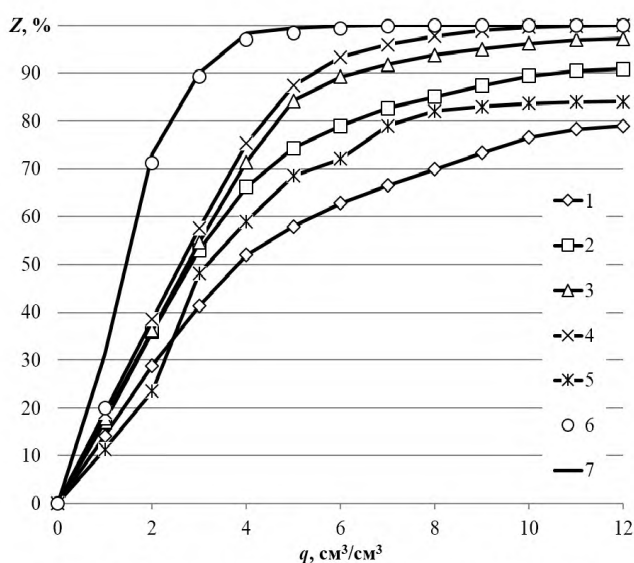


Рис. 3 – Залежність ступеня десорбції іонів міді з  $20 \text{ см}^3$  катіоніту КУ-2-8 від питомої витрати регенераційного розчину сірчаної кислоти концентрацією 3 (1), 5 (2), 8 (3) і 10 % (4), і сульфату натрію концентрацією 5 (5), 10 (6) і 15 % (7)

як від концентрації йонів міді в регенераційному розчині, так і кислотності в анодній області (табл. 2).

Таблиця 1 – Вплив тривалості  $t$  електролізу напругою 5 В\* на ефективність відновлення йонів міді з кислих розчинів сульфату міді

$t$ , хв.	$I$ , А			$C_{\text{Cu}^{2+}}$ , мг/дм <sup>3</sup>			$K$ , мг-екв/дм <sup>3</sup>			$B$ , %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	–	–	–	11826,0	11826,0	11826,0	204	320	612	–	–	–
60	0,482	0,490	0,510	8304,0	8505,0	8610,0	315	424	713	64,0	57,1	53,1
120	0,490	0,495	0,515	4582,1	4674,0	4714,1	432	547	835	65,2	65,9	63,5
180	0,491	0,489	0,497	1260,7	1370,1	1520,4	537	647	936	57,1	56,9	54,1
240	0,178	0,185	0,193	201,3	332,0	450,2	571	680	970	50,2	47,4	46,7
300	0,061	0,057	0,075	59,4	50,6	120,3	574	681	975	39,7	41,3	37,1
360	0,031	0,021	0,042	21,3	21,2	60,1	575	681	974	10,2	12,0	12,2
420	0,022	0,015	0,030	6,7	6,4	12,4	575	682	975	5,8	8,8	7,2
480	0,010	0,012	0,025	5,1	5,9	6,9	575	683	976	1,3	0,3	0,2

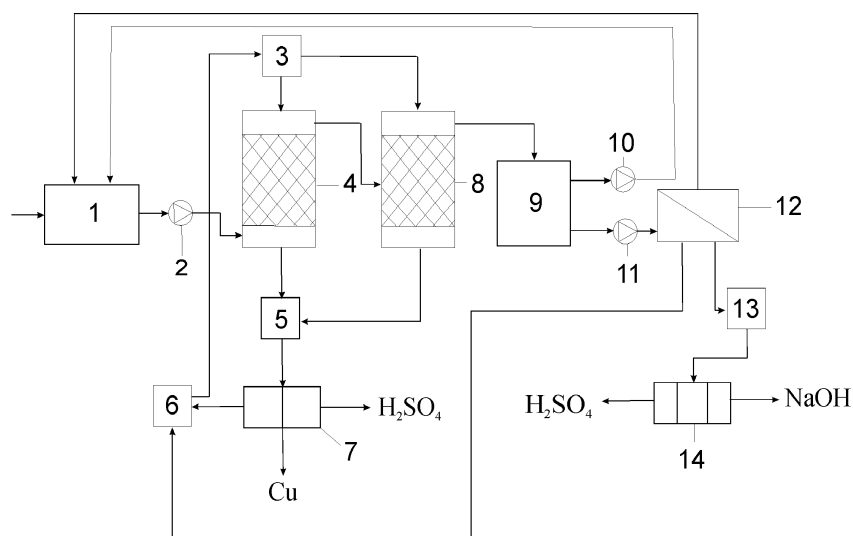
\* Кислотність вихідних розчинів: I – 204, II – 320, III – 612 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 2 – Залежність ефективності відновлення іонів міді в двокамерному електролізері (аніонна мембрана МА-41) від тривалості  $t$  електролізу напругою 25 В й кислотності в анодній області

$t$ , хв.	$I$ , А			$C_{\text{Cu}^{2+}}$ , мг/дм <sup>3</sup>			$K$ , мг-екв/дм <sup>3</sup>			$B$ , %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
0	–	–	–	13778,0	13778,0	13778,0	52,0	280,0	540,0	–	–	–
60	0,384	0,390	0,400	9278,0	9281,0	9291,0	143,8	371,8	631,6	98,68	97,12	94,95
120	0,385	0,395	0,401	4722,0	4746,0	4754,3	236,8	464,3	724,2	99,69	96,69	95,32
180	0,382	0,387	0,398	202,6	230,5	520,1	329,0	556,5	810,4	99,54	99,45	89,51
240	0,012	0,020	0,045	58,3	59,7	104,1	332,0	560,0	818,9	93,40	74,35	77,04
300	0,005	0,019	0,022	22,0	29,6	62,7	332,7	560,4	819,7	54,68	13,63	15,76
360	0,004	0,018	0,016	11,4	9,2	18,31	333,0	560,5	820,6	21,62	10,05	14,42
420	0,003	0,016	0,015	5,6	5,9	8,21	333,1	560,7	820,9	16,29	1,58	5,01
480	0,003	0,014	0,013	0,9	4,6	2,05	333,2	560,8	820,7	13,20	0,76	3,75

У цілому, після електролізу концентрацію йонів міді в розчинах сульфату натрію вдалося знизити до  $0,9...4,0 \text{ мг/дм}^3$ . Повторне використання цих розчинів для регенерації катіоніту є ефективним, так само як і чистих розчинів сульфату натрію. При цьому найвища ефективність відновлення міді спостерігалася в перші 3...4 год, коли концентрація міді була високою. Із зменшенням концентрації міді в катодній області і зростанням кислотності в анодній опір системи зростає, а вихід за струмом зменшується. Із підвищенням вихідної концентрації кислоти в анодній області зменшувалися як швидкість відновлення міді, так і її вихід за струмом. Це знову ж пояснюється підвищенням опору системи. Схожа тенденція спостерігалася й під час електролізу кислих розчинів. Але в цьому випадку процес внаслідок відсутності мембрани відбувався за меншої напруги. З цієї ж причини вихід міді за струмом був значно нижчим – на рівні 54...65 проти 89...99 % – у разі використання мембрани. Основною перевагою використання двокамерного електролізера є отримання очищеного розчину сульфату натрію, придатного для повторного використання, й розчину сірчаної кислоти як побічного продукту.

Результати дослідження дозволили розробити технологічну схему локальної установки очищення промивних вод процесів міднення від іонів міді (рис. 4).



1 – ванна для промивання; 2, 10, 11 – насоси; 3, 6 – резервуари розчину сульфату натрію;  
4, 8 – катіонообмінні фільтри; 5 – резервуар відпрацьованого регенераційного розчину;  
7, 14 – електролізери; 9 – резервуар очищеної води; 12 – зворотноосмотичний фільтр;  
13 – резервуар концентрату

**Рис. 4 – Схема вилучення іонів міді з промивних вод міднення із сульфатно-мідних електролітів**

У цьому випадку вода з ванни для промивання деталей 1 послідовно проходить катіонні фільтри 4 і 8, заповнені катіонітом КУ-2-8 у  $\text{Na}^+$ -формі. У разі, коли промивні води містять сульфат міді, на катіоніті затримуються йони міді, а у воді залишається сульфат натрію. За його концентрацій до  $500...700 \text{ мг/дм}^3$  воду можна повторно використовувати для промивання деталей. Щоб запобігти засоленню, частину очищеної води знесолюють на зворотноосмотичному фільтрі 12. За концентрації міді в промивній воді на рівні  $10 \text{ мг/дм}^3$  завдяки одному фільтроциклу можна знесолювати лише 0,29 % від об'єму промивної води. Тому зворотноосмотичний фільтр доцільно вмикати періодично – із зростанням мінералізації промивної води. Концентрат зворотнього осмосу міститиме сульфат натрію. Його варто спрямовувати для компенсування втрат розчину сульфату натрію під час регенерації катіоніту та електролізному очищенню.

Регенерація катіоніту в фільтрі 4 відбуватиметься після проскоку концентрації міді на рівні  $10 \text{ мг/дм}^3$ . Після регенерації фільтр 4 використовується для доочищення води на другій стадії, а фільтр 8 на першій – основній стадії очищення води від іонів міді.

Якщо утворюється надлишок концентрату, що містить сульфат натрію, його можна електрохімічним методом переробляти в луг і сірчану кислоту [7, 8]. У той же спосіб можна концентрувати сірчану кислоту, що утворюється під час відновлення регенераційних розчинів в електролізері 14. У цілому, ці методи перероблення солей дозволяють отримувати сірчану кислоту й луг концентрацією до 40 %, що надає можливість їхнього використання як хімічних реагентів.

**Висновки.** Визначено ефективність вилучення іонів міді з водних розчинів на катіоніті КУ-2-8 у кислій й сольовій формах. Доведено, що ємність катіоніту за йонами міді за її концентрації ~60 і 10 мг/дм<sup>3</sup> перевищує 2000 і 1900 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Установлено залежність ефективності регенерації катіоніту в Са<sup>2+</sup>-формі від концентрації розчину сірчаної кислоти чи сульфату натрію. Показано, що розчини сульфату натрію забезпечують високу ефективність регенерацію катіоніту за меншої питомої витрати розчину.

Вивчено електрохімічне вилучення міді відновленням на катоді з кислих і нейтральних розчинів. Установлено, що кисла регенерація є достатньо ефективною за кислотності розчинів до 1000 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Застосування двокамерного електролізера дозволяє отримувати очищений розчин сульфату натрію й розчини сірчаної кислоти.

Запропоновано схему локальної установки для вилучення іонів міді з промивних вод міднення деталей. Вилучення іонів міді відбувається на катіоніті КУ-2-8 у Na<sup>+</sup>-формі. Знесолення води забезпечує зворотньоосмотичний фільтр. Регенераційні розчини відновлюють електродіалізом з отриманням мідного порошку з розчинів сульфату натрію й сірчаної кислоти.

#### Список використаної літератури

1. Трохименко Г. Г. Дослідження накопичення важких металів у донних відкладеннях Бузького лиману за допомогою атомно-абсорбційної спектрофотометрії / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Інновації в суднобудування та океанотехніці : 7-ма міжнар. наук.-техн. конф., Миколаїв, 5–8 жовт. 2011 р. : тез. доп. – Миколаїв : НУК, 2011. – С. 446–448.
2. Шумілова О. О. Дослідження впливу евтрофікації на вторинне забруднення Бузького лиману важкими металами [Електронний ресурс] / О. О. Шумілова, Г. Г. Трохименко // Вісн. Нац. ун-ту кораблебудування. – 2012. – № 1. – С. 56–62. – Режим доступу : <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/22570/2019> (дата звернення 14.07.2015).
3. Трохименко Г. Г. Визначення пріоритетних металів-забрудників у поверхневих водах р. Інгулець / Г. Г. Трохименко, Н. В. Циганюк // Проблеми екології та енергозбереження у суднобудуванні : 8-ма міжнар. наук.-техн. конф., Миколаїв, 20–22 вер. 2013 р. : тези доп. – Миколаїв : НУК, 2013. – С. 267–274.
4. Очистка сульфатного кобальтового електроліта от меди и никеля методом ионного обмена / М. Б. Грейвер, С. Б. Кожухов, А. И. Юрьев и др. // Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ : 13-я междунар. науч. конф., Москва, 8–12 нояб. 2004 г. : тез. докл. – М., 2004. – С. 231–232.
5. Макаренко І. М. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді / І. М. Макаренко, Ю. В. Носачова, О. І. Іваненко // Хім. інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2014. – № 1 (12). – С. 54–59.
6. Шаблій Т. О. Вилучення іонів міді з води теплообмінних циркуляційних систем / Т. О. Шаблій // Восточно-Европейский журнал передових технологій. – 2010. – № 318 (45). – С. 10–13.
7. Трус І. М. Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 4 (64). – С. 10–13.
8. Трус І. М. Спосіб концентрування розчинів лугу при електрохімічній переробці елюатів, що містять солі натрію / І. М. Трус, М. Д. Гомеля, Я. В. Радовенчик // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 5/6 (65). – С. 20–23.

Надійшла до редакції 16.12.2015

---

Trohyhenko G. G., Gomelya M. D.

#### PROTECTING NATURAL WATER BODIES FROM COPPER ION POLLUTIONS

*The problems of water object contamination by heavy metals becomes acute for today. It results in the accumulation of heavy metals in the ground sedimentations and migration of them after foodchains.*

*The main sources of heavy metal ion receipt, including the copper ions, are the industrial enterprises, especially galvanic productions. One of the most perspective technological processes that may create close system of water consumption there is an ionic exchange in galvanic productions, what allows to withdraw the heavy metal ions from water and to return of water for the recycling use.*

*The aim of work is a study of processes of copper ion exchange removal from dilute aqueous solution, anion exchange resin solution regenerations by sulfuric acid and sodium sulfate, determination of solution recovery and*

regeneration conditions by an electrolysis and electro dialysis, development of low-waste washing water treatment technology of the electrochemical copper plating processes as to the element of details washing close system. During the studies highly acid cation exchange resin KU-2-8, which is currently the most accessible and is characterized by high sorption capacity, chemical resistance and high mechanical strength was used. In the electrolyzer the anionic membrane MA-41 was used.

The creation of local water use closed systems to prevent copper-containing wastewater on the basis of monitoring the of copper ion dissipation in natural waters due to anthropogenic influence is offered. It is shown that the achievement of efficient copper ion extraction from the rinsing water by ion exchange with the use of recycled water is possible in galvanic industries. The processes of copper ion desorption from the cation exchanger and reduction of regeneration solutions by electrolysis with the withdrawal of copper as a metal powder are studied. It was proposed technological scheme of copper plating rinsing water treatment from copper ions local installation based on the obtained results.

**Keywords:** heavy metals, ion exchange, regeneration of the ion exchanger, electro dialysis, baromembrane processes, closed circulation systems.

### References

1. Trokhymenko, G.G. and Tsyhanyuk, N.V. (2011), "Research of heavy metals accumulation in Bug estuary sediments using atomic absorption spectrophotometry", *Innovations in Shipbuilding and Ocean, Proceedings of the 11th International Scientific and Technical Conference*, Mykolayiv, Oct 5–8, NUS, 2011, pp. 446–448.
2. Shumilova, O.O. and Trokhymenko, G.G. (2012), "Research of impact on Bug estuary eutrophication of secondary contamination by heavy metals", *Proc. of the National University of Shipbuilding*, no. 1, pp. 56–62, available at: <http://evn.nuos.edu.ua/article/view/22570/2019> (accessed July 14, 2015).
3. Trokhymenko, G.G. and Tsyhanyuk, N.V. (2013), "Determination of metal-priority pollutants in Inhulets surface water", *Problems of Environment and Energy in shipbuilding, Proceedings of the 8th International scient. and tech. Conference*, Mykolayiv, Sept. 20–22, NUS, pp. 267–274.
4. Greiver, M.B., Kozhukhov, S.B., Yurev, A.I. and Bolshakov, L.A. (2004), "Cleaning cobalt sulfate electrolit from copper and nickel by ion exchange", *Extraction in hydrometallurgy, Radiochemistry, technology of organic and inorganic substances, Proceedigs of 13th Int. Sci. Conf.*, Moscow, Nov. 8–12, pp. 231–232.
5. Makarenko, I.M., Nosachova, Y.V. and Ivanenko, A.I. (2014), "Assessing the impact of hardness ions in water purification efficiency of copper", *Chemical engineering, ecology and resource conservation*, no. 12, pp. 54–59.
6. Shablii, T.O. (2010). "Removal of copper ions from water circulating heat transfer systems", *Easten-European Journal of Enterprises Technology*, no. 45, pp. 10–13.
7. Trus, I.M., Grabitchenko, V.M. and Gomelya, M.D. "Sulfuric acid in containing sulfates eluate electrochemical processing", *Easten-European Journal of Enterprises Technology*, no. 64, pp. 10–13.
8. Trus, I.M., Gomelya, M.D. and Radovenchuk, Y.V. (2013), "Method alkali concentration in eluate containing sodium electrochemical processing", *Easten-European Journal of Enterprises Technology*, no. 65, pp. 20–23.

УДК 628.316.12

ХОХОТОВА 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 іонів 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 °С 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 іонів 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.