

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.

Постановка проблеми. Використання деревної тирси для сорбції іонів важких металів зі стічних вод є об'єктом багатьох досліджень [1]. Найвні 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: NH_4OH – 1...10 %; NH_4Cl – 5 %; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 1...10 %; Na_2SO_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 °С, потім відмивали до нейтрального рН від хлоридів (перевіряли за реакцією з Pb^{2+}), фосфатів (за реакцією з молібденовою рідиною) і сульфат-іонів (за реакцією з 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 см³ дистильованої води на 24 год.

Іони міді сорбували за статичних умов із 100 см³ модельних розчинів CuSO_4 наважками сорбентів 2 г, перемішуючи їх магнітною мішалкою протягом 2 год. Початковий рН становив 4,94. Після фільтрування залишкові концентрації Cu^{2+} визначали фотоколориметричним методом з діетилдитіокарбаматом Na. На основі отриманих даних розраховували питому сорбцію та ефективність вилучення іонів.

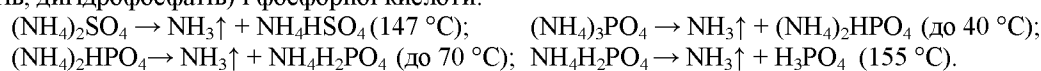
Установлено, що вплив досліджуваних модифікаторів на соснову тирсу є різним (табл. 1). Найменших залишкових концентрацій міді досягнуто в разі використання фосфату й сульфату амонію за умови термічного оброблення в сушильній шафі. Вплив розчинів аміаку на покращення сорбційних властивостей виявився незначним, 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 іонів міді ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 80 \text{ мг/дм}^3$)

Модифікатор	Залишкова концентрація, мг/дм ³	Питома сорбція Cu^{2+} , мг/г
Відсутній	67,8	2,6
NH_4OH , 1 %	35,6	2,8
NH_4OH , 2 %	32,4	3,0
NH_4OH , 5 %	30,9	3,1
NH_4OH , 10 %	29,6	3,2
NH_4Cl , 10 %	38,5	2,6
NH_4Cl , 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 °С. Для порівняння було використано Na_2SO_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 Cu^{2+} із розчину 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2SO_4 і нагрівання до 160 °С на ефективність вилучення йонів міді ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 100 \text{ мг/дм}^3$)

Модифікатор	Залишкова концентрація, мг/дм ³	Питома сорбція 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
Na_2SO_4 , 1 %, термічне оброблення	74,2	1,2	4,15
Na_2SO_4 , 5 %, термічне оброблення	74,2	1,2	4,15
Na_2SO_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 впав не так різко. Гідросульфат амонію, що утворювався під час термічного розкладу середньої амонійної солі, переводив кислотні активні центри тирси в 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 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 Cu^{2+} і H^+ при сорбції міді фосфорильованою тирсою

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, %	ΔpH	$\Delta C(\text{H}^+)$, ммоль/дм ³	$\Delta C(\text{Cu}^{2+})$, моль-екв/дм ³
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 підтримуванням 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 Cu^{2+} з

розчину відбувається шляхом іонного обміну. Оскільки іонообмінні властивості тирси є невисокими, спостерігаються менші значення питомої сорбції.

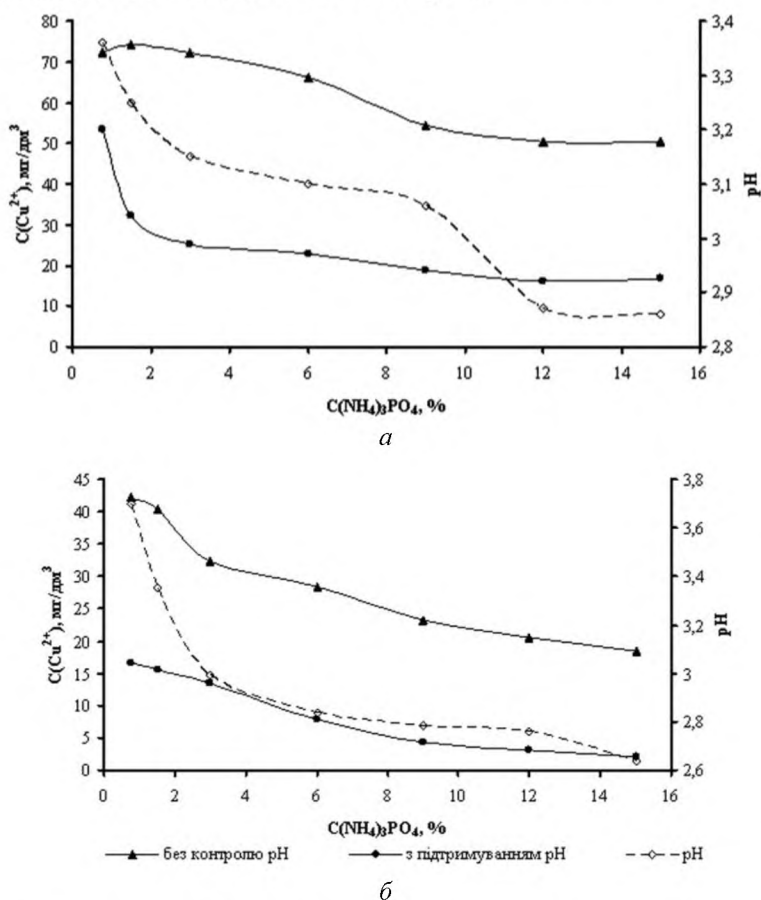


Рис. 1 – Залежність залишкової концентрації іонів Cu^{2+} від концентрації модифікатора під час сорбування фосфорильованою сосною тирсою без (а) і в присутності (б) карбаміду (5 %)

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. Лунева К. Н. Термические превращения системы $H_3PO_4-CO(NH_2)_2$ / К. Н. Лунева, Л. И. Петровская, Н. И. Рекашова // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 10. – С. 1585–1589.

Надійшла до редакції 05.10.2015

Khokhotva O. P., Shostak A. R.

SORPTION OF Cu^{2+} FROM WATER BY PHOSPHORYLATED PINE SAWDUST

Wastewater containing heavy metal ions in low concentrations pose a problem because there are difficult for treatment. Ion exchange purification of water is inefficient and uneconomical because of the presence of other dissolved salts, particularly hardness ions. Sorption extraction of metals from wastewater received fairly widespread due to the high efficiency and no secondary pollution. Using sawdust for sorption of heavy metal ions from wastewater are the subject of many studies. This natural material is formed in large quantities as waste and has a low cost. Wood sawdust is able to be used as sorbent due to the presence of lignin in its composition. Due to the presence of phenolic, carboxyl and hydroxyl functional groups in the composition of sawdust, heavy metal cations are bound. The lim-

iting factor in the use of sawdust for cleaning the wash water is its low absorption properties. The aim of the research was to obtain a sorption material based on sawdust with improved sorption properties by treating them with ammonium salts. The paper is devoted to the synthesis and investigation of sorption properties of materials, obtained by treatment of pine sawdust by ammonia solutions, ammonium salts of hydrochloric, sulfuric and phosphoric acids (also in presence of carbamide) at room temperature and heat-treated after impregnation.

It is found that ammonia did not have a significant impact on the sorption properties of the sawdust, in contrast to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. The lower residual concentrations of Cu^{2+} were achieved if sawdust soaking was followed by heating. Depending on the concentration of ammonium phosphate and sulfate, obtained sawdust contained black particles or was completely black, probably due to wood charring because drying of soaked sawdust was accompanied by thermal decomposition of ammonium salts leading to formation of acidic salts (hydrosulfates, hydrophosphate, dihydrophosphate) and phosphoric acid that had dehydrating properties. The ammonium salts, when heated to 160 °C, were partially or completely decomposed to phosphoric acid and acidic salts, sawdust which impart ion exchange properties to sawdust.

During sorption of Cu^{2+} from CuSO_4 solution with increasing concentration of and $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, taken for modifications, specific sorption capacity also increased from 1.3 to 2.4 mg/g, while pH decreased from initial 4.94 to the values 3.36–2.86. Lowering the pH was greater the higher the concentration of modifier. At low concentrations of modifier, due to ion exchange, about half the copper was removed and this proportion increases to 92 % with the increase of concentrations of ammonium phosphate in modifying solution. Another possible mechanism for copper fixing from solution is a complex formation of phosphorus-containing functional groups, which are embedded in lignin during phosphorylation.

Carrying out the sorption of Cu^{2+} by sawdust, treated and $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ under the same conditions, but maintaining constant pH in the range of 4.5–5, specific sorption has almost doubled and, from a certain concentration of modifier – 9 %, little changed with growth the concentration of the latter. Therefore, in the next series of experiments with a mixture of sawdust was modified by and $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ with the same concentration and 5 %-urea, and tested its absorption properties without maintaining the pH and maintaining it at 4,5–5 during sorption. In similar final pH values, the application of pine sawdust, phosphorylated in the presence of urea, allowed to achieve significantly lower residual concentrations.

Keywords: pine sawdust, adsorption, heavy metals, ammonium phosphate, urea, phosphorylation.

References

1. Bajklz, N. and Segal, L. (1974), *Celluloza i ee proizvodnye* [Cellulose and its derivatives], Nauka, Moscow, USSR.
 2. Nikitin, V.M., Obolenskaja, A.V. and Shhegolev, V.N. (1978), *Himija drevesiny i celljulozy* [Wood and cellulose chemistry], Lesnaja promyshlennost', Moscow, USSR.
 3. Luneva, K.N., Petrovskaja, L.I. and Rehashova, N.I. (2000), “Thermal conversion of systems $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--CO}(\text{NH}_2)_2$ ”, *Zhurnal prikladnoj himii*, vol. 10, pp. 1585–1589.
-