

УДК 628.316.12:66.081.3

doi:10.20998/2413-4295.2019.05.22

СОРБЦИЯ МЕДИ И НИКЕЛЯ ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А. П. ХОХОТВА*, К. С. МАСЛЯНКА

кафедра экологии и технологии растительных полимеров, инженерно-химический факультет, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. И. Сикорского», Киев, УКРАИНА
*e-mail: khokhotva@bigmir.net

АННОТАЦИЯ Использование древесных отходов лесной промышленности в качестве источника сырья для производства дешевых углеродистых адсорбентов является перспективной стратегией, которая может помочь решить и проблему утилизации отходов. Известно, что наличие поверхностных функциональных групп усиливает способность углеродных сорбентов адсорбировать ионы металлов из водных растворов. Модификация углеродных сорбентов соединениями фосфора приводит к появлению кислотных свойств и повышению сорбционных свойств по отношению к тяжелым металлам. Из сосновых опилок путем термохимической обработки при 170 °С с предварительной пропиткой растворами активатора карбонизации ортофосфата аммония различных концентраций в присутствии карбамида и без него получен ряд фосфорилированных сорбентов и исследованы их сорбционные свойства по отношению к ионам никеля и меди. При исходных концентрациях Ni^{2+} 100 мг/дм³ и Cu^{2+} 165 мг/дм³, наиболее низкие остаточные концентрации металлов – несколько мг/дм³ – достигались при использовании сорбентов, полученных фосфорилированием в присутствии карбамида при относительно небольшой длительности термообработки. Сорбция сопровождалась снижением pH с 5,38 до 3,5-4,9 для Ni^{2+} и с 5,12 до 3,05-3,82 для Cu^{2+} . При извлечении Cu^{2+} модельные растворы подкислялись более заметно, чем при сорбции Ni^{2+} , что может в определенной степени свидетельствовать об изменении баланса механизмов фиксации металлов поверхностными группами сорбентов – катионный обмен и комплексообразование. По изменению концентрации металлов и pH была вычислена доля меди и никеля, извлекаемая из растворов по механизму ионного обмена. Она была наименьшей – 0,07% – при сорбции Ni^{2+} и наибольшей – 25% – при сорбции Cu^{2+} , возрастала при увеличении содержания $(NH_4)_3PO_4$ в пропиточном растворе и при увеличении длительности карбонизации. Очевидно, следствием длительной термообработки является более глубокое окисление лигноцеллюлозного материала и разрушение части активных сорбционных центров, которые фиксируют ионы тяжелых металлов по механизму хелатообразования. В совокупности оба процесса приводили к росту поверхностной концентрации карбоксильных катионообменных групп.

Ключевые слова: сосновые опилки; фосфорилирование; фосфат аммония; карбамид; медь; никель; адсорбция

SORPTION OF COPPER AND NICKEL BY PHOSPHORYLATED SORBENTS IN STATIC CONDITIONS

О. КХОКХОТВА, К. МАСЛЯНКА

Department of Ecology and Plant Polymers Technology, Faculty of Chemical Engineering, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, UKRAINE

ABSTRACT Pollution by heavy metal ions are one of the main anthropogenic threat to the nature as they do not decay, are stable in the environment and can accumulate along food chains. Not-sufficiently treated industrial waste waters are the primary source of such pollution. Application of wood waste from forestry industry as a source of raw material for production of cheap carbonaceous adsorbents is a promising strategy, which can help to solve also the waste utilization problem. It is known that the presence of surface functional groups enforces the capability of carbon sorbents to adsorb metal ions from aqueous solutions. The modification of carbon sorbents with phosphorus compounds leads to the creation of acidic properties and increase of sorption properties to heavy metals. Heteroatoms of phosphorus can be introduced into the carbon structure by modification of hydrocarbon raw material both before carbonization and into ready carbon adsorbent. A series of phosphorylated sorbents was obtained from pine sawdust by thermochemical treatment at 170 °C with preliminary impregnation by ammonium orthophosphate (carbonization activator) solutions of various concentrations in the presence of urea and without it. Their sorption properties with respect to nickel and copper ions were studied. The lowest residual concentrations of metals at the level of few mg/l were achieved using sorbents obtained by phosphorylation in the presence of urea with a relatively short duration of heat treatment. Sorption was accompanied by a decrease in pH. With Cu^{2+} , model solutions were more acidified than in case of Ni^{2+} sorption, which may to some extent indicate a change in the balance of metal fixation mechanisms by surface groups of sorbents – cation exchange and complexation. The change of protons and metal ions concentration was used to calculate the proportion of copper and nickel, extracted from solutions by the cation exchange mechanism. It was the smallest - 0.07% - for Ni^{2+} and reached 25% during the sorption of Cu^{2+} and increased more in the case of sorbents with a long carbonation time. Obviously, the result of long-term heat treatment is a deeper oxidation of lignocellulosic material and the destruction of part of the active sorption centers, which fix heavy metal ions by the chelation mechanism. Together, both processes led to an increase in the surface concentration of carboxyl cation-exchange groups.

Keywords: pine sawdust; phosphorylation; ammonium phosphate; urea; copper; nickel; adsorption.

Введение

Загрязнение природных вод тяжелыми металлами является сегодня одной из основных

экологических проблем. Они не разлагаются в окружающей среде, способны к миграции и накоплению в трофических цепях. Удаление ионов

тяжелых металлов из сточных вод важно для защиты здоровья населения. Основным источником поступления тяжелых металлов в окружающую среду являются недостаточно очищенные промышленные сточные воды многих отраслей: гальванических производств, горно-обогатительных комбинатов, производства удобрений, пестицидов, обработки стали, кожи [1]. Таким образом, удаление тяжелых металлов из сточных вод и их рекуперация имеет важное значение для защиты окружающей среды.

Адсорбция является одним из методов, наиболее широко используемым для удаления загрязнителей из промышленных сточных вод, а активированный уголь – наиболее применяемым адсорбентом для очистки воды с низким содержанием загрязняющего компонента.

Применение дешевых адсорбентов, экономически целесообразных для очистки загрязненных вод, удаления ионов тяжелых металлов, играет важную роль при проведении сорбционных процессов. Использование отходов переработки древесины в качестве исходного сырья для создания дешевых углеродных адсорбентов является перспективной стратегией, которая позволяет решать проблемы утилизации отходов. Высокая себестоимость активированного угля побуждает к поиску и использованию новых разновидностей дешевого сырья для получения углеродных сорбентов. Для решения существующей проблемы современные исследования фокусируются на создании и использовании новых, более дешевых сорбционных материалов. Актуальным является поиск относительно дешевого, экономически оправданного сырья, что позволяет получать уголь с характеристиками, превосходящими характеристики традиционных адсорбентов [1].

Использование адсорбентов на основе полисахаридов и их производных является большим преимуществом благодаря их возобновляемости, биоразлагаемости и нетоксичности [3-5]. Среди полисахаридов целлюлоза является наиболее распространенным природным полимером и, следовательно, одним из наиболее потенциальных ресурсов для замены абсорбентов на основе синтетических полимеров. В этом отношении целлюлоза и ее производные является сырьем для получения материалов, которые могут быть использованы в качестве дешевых адсорбентов [6-10].

Известно, что наличие поверхностных функциональных групп усиливает способность углеродных адсорбентов поглощать катионы металлов из водных сред [11]. Модифицирование углеродных адсорбентов соединениями фосфора приводит к появлению кислотных свойств и увеличению адсорбционной способности по отношению к катионам металлов [12]. Гетероатомы фосфора могут быть введены в структуру угля как модифицированием углеводородного сырья перед

карбонизацией [13], так и в уже готовый углеродный адсорбент [14].

Цель работы

Фосфорилирование лигноцеллюлозного материала может быть проведено растворами фосфорной кислоты или ее солей различных концентраций, что влияет как на эффективность извлечения ионов тяжелых металлов, так и на внешний вид. Целью работы является получение сорбционного материала на основе древесных опилок с улучшенными сорбционными свойствами путем ее термической обработки с предварительной пропиткой растворами ортофосфата аммония различных концентраций изучение процесса извлечения из модельных растворов ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} .

Методики проведения эксперимента

В исследованиях использовали опилки сосны *Pinus sylvestris*. Для улучшения сорбционных свойств древесных опилок была проведена их модификация растворами $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ с концентрацией 1,5-15% и смесями $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (1,5-15%) + $\text{CO}_2(\text{NH}_2)_2$ (5%). Навески опилок помещали в растворы модификаторов (соотношение опилки: раствор = 1:5, при этом соотношение $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$: m опилок было в диапазоне 0,075 - 0,75) на 6 ч, после чего высушивали при 80 °С, выдерживали в сушильном шкафу при 170 °С в течение 1 или 5 часов, после охлаждения отмывали горячей водой до нейтрального pH и отсутствия фосфатов (по реакции с молибденовой жидкостью), высушивали при 80 °С. Готовые сорбенты держали в эксикаторе.

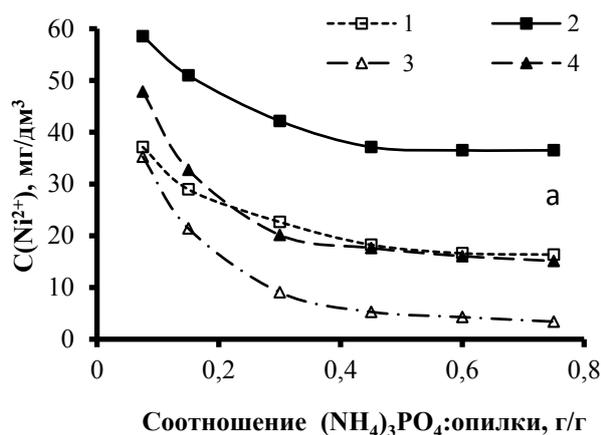
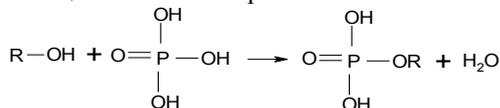
Сорбцию ионов меди и никеля проводили в статических условиях из модельных растворов сульфатных солей объемом 100 см³ навесками сорбентов 1 г при перемешивании магнитной мешалкой в течение 2 часов.

После фильтрования остаточные концентрации Cu^{2+} и Ni^{2+} определяли фотоколориметрическим методом соответственно с диэтилдитиокарбаматом Na и диметилглиоксимом, измеряли pH растворов. На основе полученных данных рассчитывали величину удельного сорбции (мг/г) и извлечение ионов металлов по ионообменному механизму (%).

Обсуждение результатов

При окислении целлюлозы значительно повышается концентрация карбоксильных групп, участвующих в ионообменном процессе. Однако такие сорбенты имеют невысокую сорбционную емкость и эффективно проявляют себя только в разбавленных растворах. Фосфорилирование целлюлозы приводит к образованию в ее структуре одно-, двух- и трёхзамещённых фосфатных групп, которые формируют основной обменно-сорбционный потенциал получаемых материалов. При разложении

фосфата аммония при температурах выше 155 °C образуется фосфорная кислота, которая имеет сильные водоотнимающие свойства, поэтому при большой продолжительности карбонизации сорбенты имели почти черный цвет. Фосфорная кислота также вступает в реакции этерификации с гидроксидными группами целлюлозной сырья.



Фосфатные аммонийные соли, при сопоставимой рыночной стоимости, как активатор карбонизации являются более безопасной альтернативой, чем фосфорная кислота, которая традиционно используется для пропитки природной целлюлозной сырья для получения фосфорсодержащего активированного угля.

Кривые зависимости сорбции Ni²⁺ и Cu²⁺ от соотношения (NH₄)₃PO₄:опилки при фосфорилировании с различной продолжительностью карбонизации показаны на рис. 1.

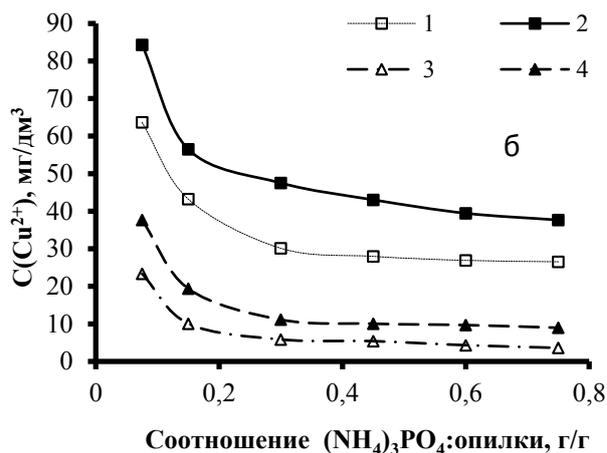


Рис. 1 – Зависимость остаточной концентрации Ni²⁺ (а) и Cu²⁺ (б) от соотношения (NH₄)₃PO₄: опилки при фосфорилировании и от продолжительности карбонизации (C_{нач. (Ni²⁺)} = 100 мг/дм³, C_{нач. (Cu²⁺)} = 165 мг/дм³): 1, 2 - сорбенты получены в присутствии карбамида; 3, 4 - сорбенты получены с добавлением 5% карбамида; 1, 3 - карбонизация 1 ч; 2, 4 - карбонизация 5 ч

Извлечение металлов было лучше при меньшей продолжительности термической обработки. Более низкие концентрации металлов достигались в случае сорбентов, полученных карбонизацией в присутствии карбамида.

В процессе сорбции тяжелых металлов pH снижалась с 5,38 до 3,5-4,9 для Ni²⁺ и с 5,12 до 3,05-3,82 для Cu²⁺ (рис. 2).

В случае сорбентов, полученных при карбонизации в течение 1 ч, снижение pH было меньше. Глубина снижения увеличивалась при росте доли фосфата аммония при карбонизации, а также при увеличении продолжительности карбонизации. В растворах с сорбентами, полученными в присутствии карбамида, снижение pH было меньшим, чем в его отсутствие.

Сравнивая снижение концентраций ионов Cu²⁺ и Ni²⁺ и изменение pH в процессе сорбции, следует отметить, что наибольшая разница наблюдается в случае сорбентов, полученных при низком содержании активатора карбонизации – 0,075 и 0,15. С ростом соотношения активатор:опилки разница концентрации составляла 2-5 мг/дм³. При извлечении Cu²⁺ модельные растворы подкислялись более заметно, чем при сорбции Ni²⁺, что может в

определенной степени свидетельствовать об изменении баланса механизмов фиксации металлов поверхностными группами сорбентов – катионный обмен и комплексообразование.

Сравнивая рост концентрации протонов и снижение концентрации металлов при сорбции можно заметить (табл. 1 и 2), что доля металлов, которая извлекается из растворов на катионообменных центрах, относительно невелика: наиболее низкой она была при сорбции Ni²⁺ - не более 14%, и достигала 25% при сорбции Cu²⁺; она более возрастала в случае сорбентов с длительным временем карбонизации.

Очевидно, следствием длительной термообработки является более глубокое окисление лигноцеллюлозного материала и разрушение части активных сорбционных центров, которые фиксируют ионы тяжелых металлов по механизму хелатообразования. В совокупности оба процесса приводили к росту поверхностной концентрации карбоксильных катионообменных групп. Роль карбамида в реакциях фосфорной кислоты с лигноцеллюлозным материалом заключается в углублении фосфорилирования.

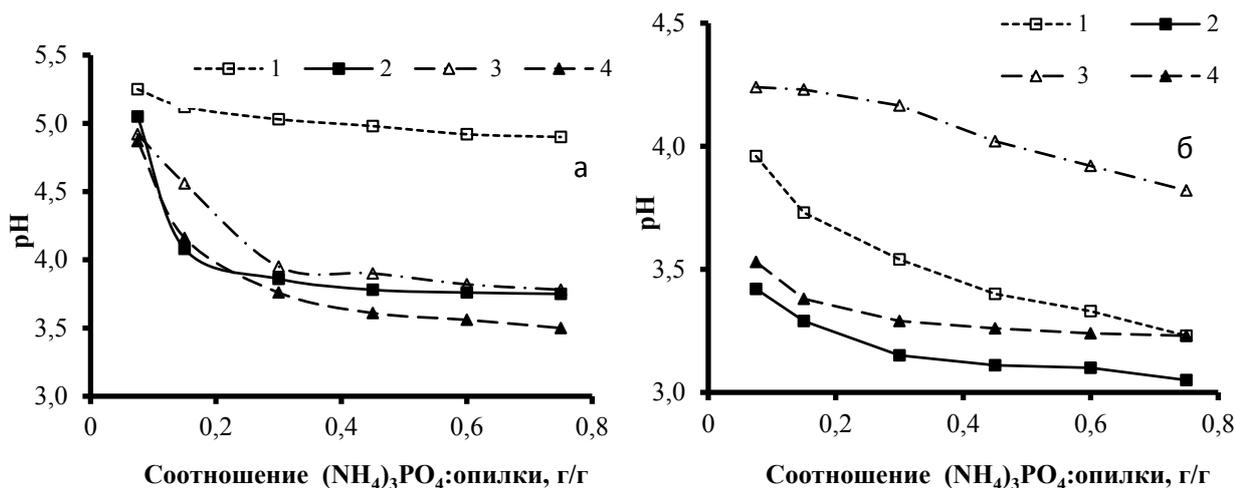


Рис.2 – Снижение рН при сорбции Ni^{2+} (а) и Cu^{2+} (б) от соотношения $(NH_4)_3PO_4$:опилки при фосфорилировании и от продолжительности карбонизации: 1, 2 - сорбенты получены в отсутствие карбамида; 3, 4 - сорбенты получены с добавлением 5% карбамида; 1, 3 - карбонизация 1 ч; 2, 4 - карбонизация 5 ч

Таблица 1 – Изменение доли Cu^{2+} , извлеченной из растворов за счет ионного обмена сорбентами с различной продолжительностью карбонизации

Соотнош. $(NH_4)_3PO_4$: опилки	1 час			5 час		
	$\Delta C(H^+)$, ммоль-экв/дм ³	$\Delta C(Ni^{2+})$ ммоль- экв/дм ³	доля ион. обмена, %	$\Delta C(H^+)$, ммоль- экв/дм ³	$\Delta C(Ni^{2+})$ ммоль- экв/дм ³	доля ион. обмена, %
0.075	0.105	2.65	3.96	0.375	2.00	17.69
0.15	0.181	3.29	5.52	0.508	2.87	18.73
0.3	0.284	3.70	7.67	0.703	3.15	22.30
0.45	0.3.3	3.76	10.45	0.771	3.29	23.43
0.6	0.463	3.80	12.19	0.790	3.40	23.19
0.75	0.584	3.81	15.34	0.886	3.46	25.61
Карбонизация в присутствии 5% карбамида						
0.075	$5.00 \cdot 10^{-2}$	3.91	1.28	0.288	3.46	8.31
0.15	$5.13 \cdot 10^{-2}$	4.32	1.19	0.409	4.03	10.15
0.3	$6.08 \cdot 10^{-2}$	4.46	1.36	0.505	4.29	11.78
0.45	$8.79 \cdot 10^{-2}$	4.47	1.97	0.542	4.32	12.53
0.6	0.113	4.50	2.50	0.568	4.33	13.10
0.75	0.144	4.53	3.18	0.581	4.36	13.34

Таблица 2 – Изменение доли Ni^{2+} , извлеченной из растворов за счет ионного обмена сорбентами с различной продолжительностью карбонизации

Соотнош. $(NH_4)_3PO_4$: опилки	1 час			5 час		
	$\Delta C(H^+)$, ммоль-экв/дм ³	$\Delta C(Ni^{2+})$ ммоль-экв/дм ³	доля ион. обмена, %	$\Delta C(H^+)$, ммоль- экв/дм ³	$\Delta C(Ni^{2+})$ ммоль- экв/дм ³	доля ион. обмена, %
0.075	$1.45 \cdot 10^{-3}$	2.08	0.07	$4.74 \cdot 10^{-3}$	1.35	0.35
0.15	$3.42 \cdot 10^{-3}$	2.36	0.14	$7.90 \cdot 10^{-2}$	1.61	4.90
0.3	$5.16 \cdot 10^{-3}$	2.58	0.20	0.134	1.91	7.00
0.45	$6.30 \cdot 10^{-3}$	2.73	0.23	0.162	2.08	7.76
0.6	$7.85 \cdot 10^{-3}$	2.78	0.28	0.170	2.11	8.06
0.75	$8.42 \cdot 10^{-3}$	2.79	0.30	0.174	2.11	8.25
Карбонизация в присутствии 5% карбамида						
0.075	$7.85 \cdot 10^{-3}$	2.15	0.37	$9.32 \cdot 10^{-3}$	1.72	0.54
0.15	$2.34 \cdot 10^{-2}$	2.62	0.89	$6.50 \cdot 10^{-2}$	2.23	2.91
0.3	0.108	3.04	3.55	0.170	2.66	6.37
0.45	0.122	3.17	3.84	0.241	2.75	8.77
0.6	0.147	3.21	4.59	0.271	2.80	9.68
0.75	0.162	3.24	5.00	0.312	2.84	11.00

Выводы

Исследовано влияние соотношения активатора карбонизации лигноцеллюлозного сырья $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:опилки, а также добавки 5% карбамида в пропиточный раствор фосфата на степень извлечения ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} из модельных растворов. Удельная емкость полученных сорбентов возрастала при росте доли активатора до 9%, после чего менялась мало. Рост продолжительности карбонизации с 1 до 5 часов отрицательно влиял на сорбционные свойства полученных материалов.

С повышением доли $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$:опилки при получении фосфорилированных сорбентов в процессе сорбции металлов рН растворов падало. Снижение рН было меньшим при добавлении карбамида в пропиточный раствор и углублялось при увеличении продолжительности карбонизации. Преобладающим механизмом в извлечении ионов никеля и меди фосфорилированными углеродными сорбентами является хелатообразование.

Список литературы

1. Wang, J. L. Biosorbents for heavy metals removal and their future a review / J. L. Wang, C. Chen // *Biotechnology Advances*. – 2009. – 27 – P. 195-226. – doi:10.1016/j.biotechadv.2008.11.002.
2. Ioannidou, O. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: A review / O. Ioannidou, A. Zabaniotou // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2007. – 11. – P. 1966-2005. – doi: 10.1016/j.rser.2006.03.013.
3. Crini, G. Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment / G. Crini // *Progress in Polymer Science*. – 2005. – 30, 38-70. – doi:10.1016/j.rser.2006.03.013.
4. Pohontu, C. Acrylates and methylcellulose based hydrogels. Synthesis, swelling properties and applications to inclusion and controlled release of bioactive matters / C. Pohontu, M. Popa, J. Desbrieres, L. Verestiuc // *Cellulose Chemistry and Technology*. – 2016. – 50. – P. 609-620.
5. Хохотва, А. П. Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры / А. П. Хохотва // *Химия и технология воды*. – 2010. – 6. – С. 604-612.
6. Božić, D. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust – Kinetics, mechanism and equilibrium of the process / D. Božić, M. Gorgievski, V. Stanković, N. Štrbac, S. Šerbula, N. Petrović // *Ecological Engineering*. – 2013. – 58. – P. 202-206. – doi:10.1016/j.ecoleng.2013.06.033.
7. Goel, N. K. Cellulose based cationic adsorbent fabricated via radiation grafting process for treatment of dyes waste water / N. K. Goel, V. Kumar, N. Misra, L. Varshney // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – 132. – P. 444-451. – doi:10.1016/j.carbpol.2015.06.054.
8. Udoetok, I. A. Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution / I. A. Udoetok, R. M. Dimmick, L. D. Wilson, J. V. Headley // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – 136. – P. 329-340. – doi: 10.1016/j.carbpol.2015.09.032.
9. Hokkanen, S. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity /

- S. Hokkanen, A. Bhatnagar, M. Sillanpaa // *Water research*. – 2016. – 91. – P. 156-173.
10. Sadeek, S. A. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures / S. A. Sadeek, N. A. Negm, H. H. Hefni, M. M. A. Wahab // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2015. – 81. – P. 400-409. – doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031.
11. Ставицкая, С. С. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / С. С. Ставицкая, И. Л. Тарковская, Б. В. Стрелко // *Под ред. В.В. Стрелко*. – К.: Наук, думка, 2008. – С. 88 – 107.
12. Пузий, А. М. Способы получения, структура и физико-химические свойства фосфорилированных углеродных адсорбентов / А. М. Пузий // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2011. – № 5. – С. 265-278.
13. Ставицкая, С. С. Адсорбция ионов меди углеродными адсорбентами, модифицированными фосфорной кислотой при различных температурах / С. С. Ставицкая, В. М. Викарчук, М. Ф. Ковтун, О. И. Поддубная, А. М. Пузий // *Химия и технология воды*. – 2014. – т. 36, № 3. – С. 203-210.
14. Пузий, А. М. Структурно-сорбционные свойства активных углей из кокосового ореха, модифицированных гетероатомами фосфора / А. М. Пузий, С. С. Ставицкая, О. И. Поддубная // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2012. – № 4. – С. 252-256.

References (transliterated)

1. Wang, J. L., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future a review. *Biotechnology Advances*, 2009, 27, 195-226, doi:10.1016/j.biotechadv.2008.11.002.
2. Ioannidou, O., Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11, 1966-2005, doi:10.1016/j.rser.2006.03.013.
3. Crini, G. Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30, 38-70, doi: 10.1016/j.rser.2006.03.013.
4. Pohontu, C., Popa, M., Desbrieres, J., Verestiuc, L. Acrylates and methylcellulose based hydrogels. Synthesis, swelling properties and applications to inclusion and controlled release of bioactive matters. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2016, 50, 609-620.
5. Khokhotva, A. Adsorption of heavy metals by a sorbent based on pine bark. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2010, 32 (6), 336-340.
6. Božić, D., Gorgievski, M., Stanković, V., Štrbac, N., Šerbula, S., Petrović, N. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust. Kinetics, mechanism and equilibrium of the process. *Ecological Engineering*, 2013, 58, 202-206, doi:10.1016/j.ecoleng.2013.06.033.
7. Goel, N., Kumar, V., Misra, N., Varshney, L. Cellulose based cationic adsorbent fabricated via radiation grafting process for treatment of dyes waste water. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 132, 444-451, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.06.054.
8. Udoetok, I., Dimmick, R., Wilson, L., Headley, J. Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorohydrin polymers in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136, 329-340, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.09.032.

9. **Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Sillanpaa, M.** A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water research*, 2016, **91**, 156-173.
10. **Sadeek, S. A.; Negm, N. A.; Hefni, H. H. H.; Wahab, M. M. A.** Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015, **81**, 400-409, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.08.031.
11. **Stavitskaya, S. S., Tarkovskaya, I. L., Strelko, B. V.** Selective sorption and catalysis on active carbons and inorganic ion exchangers. Kyiv. Naukova dumka, 2008, 88-107.
12. **Puziy, A. M.** Sposoby poluchenija, struktura i fiziko-himicheskie svojstva fosforilirovannyh uglerodnyh adsorbentov. *Teoreticheskaja i jeksperimental'naja himija*, 2011, **47** (5), 265-278.
13. **Stavickaja, S. S., Vikarchuk, V. M., Kovtun, M. F., Poddubnaja, O. I., Puzij, A. M.** Adsorbicija ionov medi uglerodnymi adsorbentami, modifitsirovannymi fosfornoj kislotoj pri razlichnyh temperaturah. *Himija i tehnologija vody*, 2014, **36** (3), 203-210.
14. **Puziy, A. M., Stavitskaya, C. C., Poddubnaya, O. I.** Strukturno-sorbtsionnyye svojstva aktivnykh uglej iz kokosovogo orekha, modifitsirovannykh geteroatomov fosfora. *Theoretical and experimental. chemistry*, 2012, **48** (4), 252-256.

Сведения об авторах (About authors)

Хохотва Александр Петрович – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. И. Сикорского», доцент кафедры экологии и технологии растительных полимеров, г. Киев, Украина; ORCID: 0000-0002-2607-9242; e-mail: khokhotva@bigmir.net.

Oleksandr Khokhotva – Ph. D., Docent, Associate Professor, Department of Ecology and Plant Polymers Technology, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-2607-9242; e-mail: khokhotva@bigmir.net.

Маслянка Карина Сергеевна – студентка кафедры экологии и технологии растительных полимеров, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. И. Сикорского», г. Киев, Украина; e-mail: maslianka1@gmail.com.

Karina Maslyanka – student of Department of Ecology and Plant Polymers Technology, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine; e-mail: maslianka1@gmail.com.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Хохотва, А. П. Сорбция меди и никеля фосфорилированными сорбентами в статических условиях / **А. П. Хохотва, К. С. Маслянка** // *Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях.* – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2019. – № 5 (1330). – С. 169-174. – doi:10.20998/2413-4295.2019.05.22.

Please cite this article as:

Khokhotva, O., Maslyanka, K. Sorption of copper and nickel by phosphorylated sorbents in static conditions. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2019, **5** (1330), 169-174, doi:10.20998/2413-4295.2019.05.22.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Хохотва О. П. Сорбція міді й нікелю фосфорильованими сорбентами в статичних умовах / **О. П. Хохотва, К. С. Маслянка** // *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». – 2019. – № 5 (1330). – С. 169-174. – doi:10.20998/2413-4295.2019.05.22.

АНОТАЦІЯ Використання деревних відходів лісової промисловості як джерела сировини для виробництва дешевих вуглецевих адсорбентів є перспективною стратегією, яка може допомогти вирішити і проблему утилізації відходів. Відомо, що наявність поверхневих функціональних груп посилює здатність вуглецевих сорбентів адсорбувати іони металів з водних розчинів. Модифікація вуглецевих сорбентів сполуками фосфору призводить до появи у них кислотних властивостей і підвищення сорбційних властивостей по відношенню до важких металів. З основи тирси термохімічною обробкою за 170 °С з попереднім просоченням розчинами активатора карбонізації ортофосфату амонію різних концентрацій в присутності карбаміду і без нього отримано ряд фосфорильованих сорбентів і досліджено їх сорбційні властивості по відношенню до іонів нікелю та міді. За вихідних концентрацій Ni^{2+} 100 мг/дм³ і Cu^{2+} 165 мг/дм³, найнижчі залишкові концентрації металів – кілька мг/дм³ – досягалися при використанні сорбентів, отриманих фосфорильованням у присутності карбаміду за відносно невеликої тривалості термообробки. Сорбція супроводжувалася зниженням рН з 5,38 до 3,5-4,9 для Ni^{2+} і з 5,12 до 3,05-3,82 для Cu^{2+} . Під час вилучення Cu^{2+} модельні розчини подкислювалися помітніше, ніж при сорбції Ni^{2+} , що може певною мірою свідчити про зміну балансу механізмів фіксації металів поверхневими групами сорбентів – катіонний обмін і комплексоутворення. За зміною концентрації металів і рН була обчислена частка міді і нікелю, яка вилучалася із розчинів за механізмом іонного обміну. Вона була найменшою – 0,07% – при сорбції Ni^{2+} і найбільшою – 25% – при сорбції Cu^{2+} , зростала при збільшенні вмісту $(NH_4)_3PO_4$ в просочувальному розчині і при збільшенні тривалості карбонізації. Очевидно, наслідком тривалої термообробки є більш глибоке окислення лігноцелюлозного матеріалу і руйнування частини активних сорбційних центрів, які фіксують іони важких металів за механізмом хелатування. В сукупності обидва процеси приводили до зростання поверхневої концентрації карбоксильних катіонообмінних груп.

Ключові слова: деревна тирса; фосфорильовання; фосфат амонію; карбамід; мідь; нікель; адсорбція

Поступила (received) 15.02.2019