

УДК 628.316.12: 66.081.3

doi:10.20998/2413-4295.2018.09.36

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОСФОРИЛЬОВАНОГО СОРБЕНТУ ПРИ ВИЛУЧЕННІ ІОНІВ Cu(II) В ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ЖОРСТКОСТІ

О. П. ХОХОТВА*, П. В. ЛИШТВА

кафедра екології та технології рослинних полімерів, інженерно-хімічний факультет, Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, УКРАЇНА

*e-mail: khokhotva@bigmir.net

АНОТАЦІЯ Отримано фосфоровмісний вуглецевий сорбент карбонізацією соснової тирси, просякнутої розчинами $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ або сумішшю $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ і карбаміду. Кінетика сорбції найкраще описується рівнянням псевдо-другого порядку. Ізотерми сорбції, отримані для фосфоровмісного сорбенту в H^+ - і Na^+ -формах, а також необробленої соснової тирси, описуються рівнянням Ленгмюра. Сорбент у Na^+ -формі мав значення сорбційної ємності 20,6 мг/г – найвище серед досліджених сорбентів, найнижче – у необробленої тирси – 7,7 мг/г. Досліджено ефективність отриманих матеріалів при вилученні іонів міді з однокомпонентних розчинів та у присутності іонів кальцію.

Ключові слова: соснова тирса; фосфорилування; важкі метали; адсорбція; кінетика; ізотерми; солі жорсткості.

INVESTIGATION OF SORPTION PROPERTIES OF PHOSPHORYLATED SORBENT AT THE REMOVAL OF Cu(II) IONS IN THE PRESENCE OF HARDNESS SALTS

О. КХОКХОТВА*, П. ЛЫШТВА¹

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

ABSTRACT Activated carbon has been used in water treatment technologies for many decades on a final stage of treatment process. It is well-known, however that activated carbon is an expensive material. Although any carbonaceous material with high carbon content and low ash is feasible for the production of activated carbon, in practice a limited number of carbon precursors exist as the principal sources, i.e. wood, coal and coconut shells. Agricultural by-products are potentially attractive feedstock because they are highly available and renewable raw materials and generated as low-cost byproducts. The research has been focused on the utilization of locally available biomass materials for the production of carbons with good adsorbing properties. Phosphorus-containing carbon sorbent was synthesized by carbonization of pine sawdust, soaked in 10% $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ solution or a mixture of $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ and carbamide. The effect of contact time on the efficiency of Cu(II) sorption by the obtained material from the model aqueous solutions was investigated. The equilibrium in the system sorbent-sorbate was reached in 1.5 hours, though half of the copper content was absorbed during the first 30 minutes. Experimental data were processed according to the pseudo-first pseudo-second-order kinetic models. Sorption of copper by phosphorylated carbon sorbent derived from pine sawdust from aqueous solutions was quite fast. Kinetics of the copper ions sorption was best described by pseudo-second order kinetic model. Sorption isotherms obtained for phosphorus-containing sorbent in H^+ - and Na^+ -forms, as well as the original untreated pine sawdust, had a maximum of sorption and can be well described by Langmuir equation. During the sorption process pH of solutions fell to 3,2-3,5. Sorbent in Na-form had maximum sorption capacity 20,6 mg/g – the highest value among the studied sorbents, the lowest one was in case of untreated sawdust – 7,7 mg/g. Efficiency of copper ions removal was investigated in the presence of Ca^{2+} .

Keywords: pine sawdust; phosphorylation; heavy metals; adsorption; kinetics; isotherms; hardness salts.

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], можна використовувати для видалення з води іонів важких металів. Активоване вугілля отримують піролізом

сировини – зокрема, деревини, шкаралупи кокосового горіха, бітуму.

Останнім часом все більша увага приділяється фосфоровмісним катіонообмінникам, до особливостей яких відноситься висока спорідненість поглинутих важких металів до фосфорильного кисню. Вихідні матеріали просочують піролітичними добавками, найчастіше з яких застосовують фосфорну кислоту [2-5] для збільшення пористості, міцності, сорбційної здатності, виходу вугілля, зниження температури карбонізації. В результаті карбонізації у присутності активатора в структуру вуглецевої поверхні впроваджуються гетероатоми фосфору, що призводить до суттєвого покращення сорбційних властивостей вуглецю внаслідок зростання кількості кислотних поверхневих груп [6, 7].

Для створення фосфоровмісних сорбентів особливий інтерес представляє використання природних целюлозовмісних матеріалів. Великі запаси, поновлюваність, невисока вартість, прийнятна ємність по токсикантам, можливість утилізації, а в окремих випадках і регенерації таких природних сорбентів роблять їх використання в промисловості економічно доцільним. У літературі є ряд робіт [8, 9], присвячених окисленню і фосфорилюванню целюлози для надання їй іонообмінних властивостей по відношенню до катіонів ряду металів у водних розчинах. Дослідники таких матеріалів вважають, що при окисленні целюлози, виділеної з рослин, значно підвищується концентрація карбоксильних груп, що беруть участь в іонообмінному процесі. Однак такі сорбенти мають невисоку сорбційну ємність і ефективно виявляють себе лише в дуже розведених розчинах. Фосфорилювання целюлози призводить до включення в її структуру однієї, двох, трьох фосфатних груп, які і формують основний обмінно-сорбційний потенціал одержуваних матеріалів.

У літературі опубліковано мало відомостей, що стосуються хімічної модифікації самої деревини та інших целюлозовмісних природних матеріалів, а також лігніну як складової частини деревини, з метою отримання сорбційних матеріалів [10-13]. Проте використання таких сорбентів для практичних цілей ефективніше з ряду причин: 1), отримання сорбентів на основі тільки чистої целюлози, як це пропонується в ряді робіт, досить дороге, оскільки вимагає окремих технологічних стадій виділення целюлози з деревини; 2) деревна тирса є відходом деревообробних виробництв, має зручну для іонітів форму, велику кількість функціональних груп як в структурі целюлози, так і лігніну, що є центрами прищеплення функціональних іонообмінних груп; 3) має низьку вартість. Дані про хімічну модифікацію деревини з метою надання їй іонообмінних властивостей і про механізм сорбції катіонів в структурі такого сорбенту у публікаціях практично відсутні.

Мета роботи

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. Метою роботи є отримання фосфоровмісного сорбційного матеріалу на основі соснової тирси із застосуванням $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ в якості активатора карбонізації, дослідження сорбції іонів міді з монокомпонентних розчинів та у присутності солей кальцію.

Методика експерименту

Вихідною 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 °С і витримували при 170 °С протягом 1 годин. Після охолодження зразки відмивали гарячою дистильованою водою до нейтральної рН і відсутності фосфатів у промивних водах, висушували і зберігали в ексікаторі.

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 [14], а також вимірювали рН. На основі отриманих даних розраховували величини питомої сорбції (мг/г).

Для дослідження кінетики сорбції наважку отриманого вуглецевого матеріалу 1 г поміщали у модельні розчини CuSO_4 об'ємом 350 см³ з концентрацією 166 мг/дм³ і перемішували при сталій температурі 20 °С на магнітній мішалці, відбираючи проби через певні проміжки часу, у яких після фільтрування визначали залишкову концентрацію Cu(II) . Отримані дані були проаналізовані на відповідність кінетичним моделям псевдо-першого (Лагергрена) (1) та псевдо-другого порядку (2), які у лінійній формі мають вигляд:

$$\ln(q_{\max} - q_t) = \ln q_{\max} - k_1 t, \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{\max}^2} + \frac{1}{q_{\max}} t, \quad (2)$$

де q_t – кількість міді, адсорбованої в момент часу t , мг/г; q_{\max} – максимальна величина адсорбції йону металу, мг/г; k_1 – константа Лагергрена швидкості реакції псевдо-першого порядку, хв⁻¹; k_2 – константа швидкості реакції псевдо-другого порядку, г/(мг·хв).

Для побудови ізотерми сорбції наважки отриманого вуглецевого матеріалу по 1 г поміщали у модельні розчини CuSO_4 об'ємом 100 см³ з різними концентраціями Cu(II) у діапазоні 100-2500 мг/дм³ і перемішували протягом 2 год на магнітних мішалках, після чого розчини фільтрували і визначали залишкову концентрацію Cu(II) у фільтраті, а також вимірювали рН. На основі отриманих даних розраховували величини питомої сорбції (мг/г), будували ізотерми адсорбції Cu(II) . Параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха сорбції Cu(II) розраховували з відповідних графічних залежностей у лінійній формі (3) і (4) відповідно.

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{K_L a_m} \frac{1}{C_p} + \frac{1}{a_m}, \quad (3)$$

$$\lg a = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_p, \quad (4)$$

де a – величина адсорбції, мг/г; a_m – гранична величина адсорбції в моношарі, мг/г; C_p – рівноважна

концентрація металу, мг/дм^3 ; K_L – константа рівняння Ленгмюра; K_F – константа рівняння Фрейндліха; n – константа інтенсивності сорбції, пов'язана з неоднорідністю енергії системи й розміром сорбованих часток.

Обговорення результатів

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

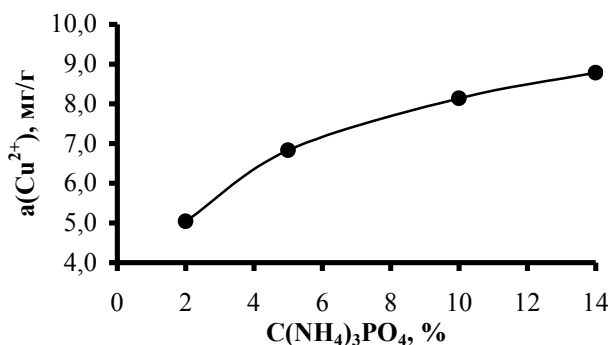


Рис. 1 – Вплив концентрації $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ при карбонізації соснової тирси на величину питомої сорбції Cu^{2+} ($C_{\text{поч.}} = 137 \text{ мг/дм}^3$)

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 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Рівновага у системі сорбент-сорбат встановлювалася через 1,5 год з початку перемішування фаз, при цьому половина вмісту міді вилучалася протягом перших 30 хв (рис. 2).

На першій стадії відбувається іонний обмін, при якому слабкі кислоти фосфатні групи виконують катіонообмінні функції. Дисоціація таких груп досить ефективно протікає до рН 3,5-4,2 і супроводжується швидким іонним обміном. На кривих сорбції це відображається у значному зниженні рН розчину в перші хвилини сорбції. Однак по мірі підкислення розчину дисоціація фосфорнокислих функціональних груп утруднюється і процес обміну іонів наближається до рівноважного стану. Йони водню залишаються в приповерхневому шарі і ускладнюють відщеплення кожного наступного протона від ще непродисоційованих груп Р-О-Н, процес сорбції

Cu(II) загальмовується. Це відображається у вигляді більш пологої ділянки на кривій сорбції. Кожен елементарний акт іонізації груп Р-О-Н призводить до ще більшого накопичення заряджених частинок на поверхні сорбенту і, відповідно, до уповільнення процесу іонного обміну.

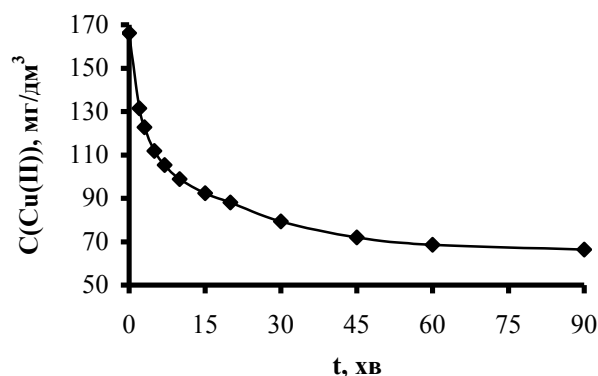


Рис. 2 – Залежність залишкової концентрації Cu(II) від часу сорбції

Неоднорідність структури сорбенту – нерегулярне розташування гідрокси-, фосфатних та інших кисневмісних груп на поверхні карбонізованої деревини, здатних впливати на ступінь дисоціації кислотних груп – обумовлюється наявністю у складі деревини лігніну. У слабкокислотних і нейтральних розчинах функціональна група дисоційована переважно по I ступені. Можна припустити, що у слабкокислих розчинах функціональні групи -ОН, Р-ОН також можуть утворювати з сорбованим катіоном координаційні зв'язки, міцність яких буде залежати від природи катіона. Утворення зв'язків у таких комплексах відбувається за рахунок йонної взаємодії іонів металу з іонізованими гідроксогрупами Р-ОН і координаційної – за рахунок фосфорильного кисню Р=О. На міцність таких комплексів, їх стійкість істотно впливають кислотність середовища, природа матеріалу, іонна сила розчину. Крім того, не слід виключати можливість комплексоутворення у водних розчинах і гідроліз сорбованих іонів металів.

Рівняння (1) і (2) у графічному вигляді показані на рис. 3 і 4. Сорбція Cu(II) на карбонізованому фосфоровмісному сорбенті краще описується кінетичною моделлю псевдо-другого порядку, що в свою чергу свідчить про певну частку хемосорбції, яка супроводжує процес вилучення міді з розчину. Розрахована величина максимальної питомої ємності найближча до експериментально отриманого значення. Початкова швидкість сорбції $h = 2,33 \text{ мг/(г·хв)}$.

Розраховані параметри моделей зведено у табл.1.

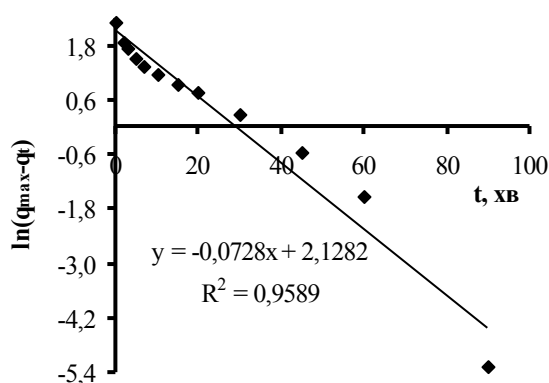


Рис. 3 – Кінетична модель псевдо-першого порядку

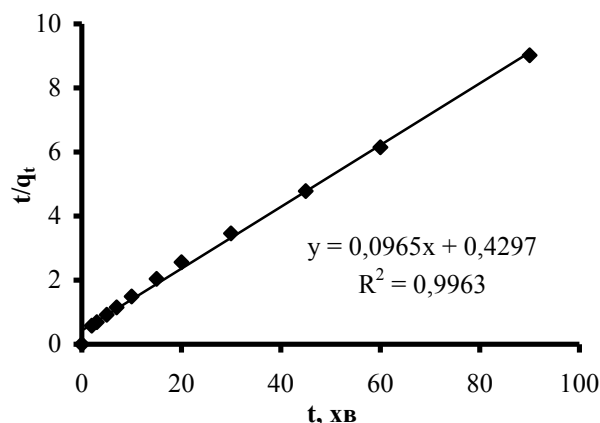


Рис. 4 – Кінетична модель псевдо-другого порядку

Таблиця 1 – Параметри кінетичних моделей псевдо-першого і псевдо-другого порядків для сорбції іонів Cu(II) фосфоромісним вуглецевим сорбентом

$q_{\text{експ}}$, мг/г	Кінетична модель						
	псевдо-першого порядку			псевдо-другого порядку			
	k_1 , хв ⁻¹	$q_{\text{модель}}$, мг/г	R^2	k_2 , г/(мг·хв)	$q_{\text{модель}}$, мг/г	h , мг/(г·хв)	R^2
9,97	0,0728	8,40	0,959	0,0217	10,36	2,33	0,996

Оскільки фосфорильований сорбент, як було вказано вище, проявляє катіонообмінні властивості, після відмивання до нейтрального рН він знаходиться в H^+ -формі. Частина отриманого сорбенту витримували у 10%-му розчині NaCl для переведення у Na^+ -форму, після чого відмивали і висушували.

Ізотерми адсорбції Cu(II) на фосфорильованому сорбенті в H^+ - і Na^+ -формах представлені на рис. 5. Для порівняння наведено ізотерму сорбції Cu(II) на необробленій сосновій тирсі. Ізотерми мають Ленгмюрівський вигляд, розраховані параметри ізотерм наведені у табл. 2.

Найкраща кореляція експериментальних даних з моделлю Ленгмюра – коефіцієнт детермінації $R^2 > 0,95$ і розраховані значення максимальної сорбційної ємності близькі до експериментально отриманих.

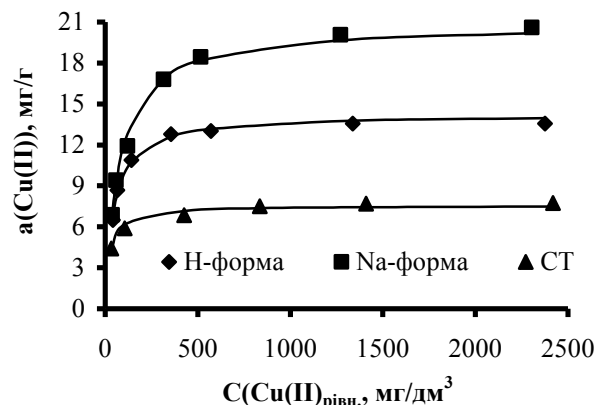


Рис. 5 – Ізотерми адсорбції Cu(II) карбонізованим фосфоромісним сорбентом в H^+ - і Na^+ -формах та необробленою сосною тирсою (СТ)

Таблиця 2 – Параметри ізотерм сорбції Cu(II) на фосфоромісному сорбенті та необробленій тирсі сосни

Сорбент	a_m експерим, мг/г	Ізотерма					
		Ленгмюра			Фрейндліха		
		K_L	a_m , мг/г	R^2	$1/n$	K_F	R^2
сорбент у H^+ -формі	13,56	0,0214	14,25	0,9923	0,1664	1338,75	0,8106
сорбент у Na^+ -формі	20,61	0,0133	20,83	0,9943	0,2611	550,94	0,9053
необроблена тирса	7,75	0,0424	7,56	0,9778	0,1296	1232,54	0,9319

Сорбційна ємність необробленої тирси обумовлена наявністю як іонообмінних центрів карбоксильних і фенольних кислотних груп, так і присутністю відносно невеликої кількості гетероатомів нітрогену, які здатні утворювати з металами координаційні зв'язки. З іншого боку, під час сорбції на необробленій тирсі у розчин виділялися поліфенольні сполуки, які надавали очищуваному

розчину світло-жовтого забарвлення і внаслідок комплексоутворення з Cu(II) сприяли десорбції вилученої з розчину міді. У той же час під час карбонізації в присутності фосфату амонію або фосфорної кислоти частково обвуглювалися полімерні компоненти вихідного матеріалу, вносилися як фосфатні кислотні центри, так і створювалися додаткові центри комплексоутворення,

що сумарно призводило до зростання сорбційної ємності. Сорбент в у H^+ -формі в процесі сорбції виділяв протони, рН знижувалася до 3,2-3,5 і падіння рН не було пропорційним зниженню концентрації $Cu(II)$, що свідчить про відносно невеликий вклад іонного обміну у процесах вилучення міді з водних розчинів фосфорильованим сорбентом. Фосфорильований вуглецевий сорбент у Na^+ -формі мав найвище значення сорбційної ємності серед досліджених сорбентів, оскільки зниження рН в процесі сорбції було не великим і у системі був практично відсутній зворотній конкуруючий процес заміщення сорбованої міді виділеними протонами.

Традиційно для фосфорильовання деревини використовують ортофосфору кислоту у суміші з

карбамідом для зниження деструктивної дії кислоти на лігноцелюлозний матеріал [15]. Тому частину наважок соснової тирси було модифіковано сумішшю 10%-го $(NH_4)_3PO_4$ та 5%-го карбаміду і випробувано сорбційні властивості отриманого вуглецевого матеріалу. Кожну порцію фосфорильованого сорбенту ділили навпіл і одну з половин переводили у Na^+ -форму. Таким чином отримали ряд сорбентів, отриманих фосфорильованням 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 наведені у табл. 3.

Таблиця 3 – Порівняння сорбційних властивостей зразків фосфорильованого сорбенту в H^+ - і Na^+ -формі.

№	Модифікатор	Форма	$C(Cu(II))_{поч.}$, мг/дм ³	рН _{поч.}	рН _{кін.}	а, мг/г
1	10%-й $(NH_4)_3PO_4$	H^+	153	5,43	3,37	8,86
2		Na^+			3,98	9,76
3	10%-й $(NH_4)_3PO_4$ + 5%-й карбамід	H^+			3,66	9,58
4		Na^+			4,73	10,66

При переході з H^+ -форми в Na^+ -форму питома сорбція дещо зростала при одночасному меншому падінні величини рН. Присутність карбаміду під час модифікації також позитивно впливала 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 комплексонометричним титруванням при рН=12 з мурексидом. Результати наведені у табл. 2.

Таблиця 4 – Вилучення іонів $Cu(II)$ фосфорильованим вуглецевим сорбентом в H^+ - і Na^+ -формі в присутності іонів Ca^{2+} ($C_{поч.} = 970$ мг/дм³).

№	Модифікатор	Форма	$C(Cu(II))_{поч.}$, мг/дм ³	рН _{поч.}	рН _{кін.}	$C(Ca^{2+})_{зал.}$, мг/дм ³	а, мг/г
1	10%-й $(NH_4)_3PO_4$	H^+	150	5,98	3,21	920	7,66
2		Na^+			3,33	900	8,38
3	10%-й $(NH_4)_3PO_4$ + 5%-й карбамід	H^+			3,22	920	8,29
4		Na^+			3,95	890	9,11

Порівнюючи дані у табл. 3 і 4 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 $Cu(II)$ 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 $(NH_4)_3PO_4$, при сорбції міді зі 100 см³ модельного розчину з початковою концентрацією 137 мг/дм³ було вилучено 8,13 мг іонів міді, а при наступному її контакті з 20 см³ дистильованої води протягом тижня при періодичному струшуванні у

розчин перейшло лише 2,3 мкг, що становить 0,03% від адсорбованої кількості.

Висновки

Сорбція міді фосфорильованим вуглецевим сорбентом, отриманим з соснової тирси, з водних розчинів відбувається досить швидко. Кінетика процесу вилучення іонів міді найкраще описується рівняння псевдо-другого порядку. Ізотерми адсорбції міді фосфорильованим вуглецевим сорбентом мають чіткий максимум насичення і описуються моделлю Ленгмюра. Найбільша сорбційна ємність у сорбенту в Na^+ -формі, найменша у необробленої соснової тирси, з якої виготовляли сорбент.

Основним механізмом у вилученні іонів міді є фосфорильованим вуглецевим сорбентом є хелатоутворення за донорно-акцепторним механізмом з неподіленними 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 $\text{Cu}(\text{II})$ 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 // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* – 1998. – № 72. – P. 255 – 263. – doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199807)72:3<255::AID-JCTB890>3.0.CO;2-P.
3. Aggarwal, P. The Production of Active Carbon from Corn Cob by Chemical Activation / P. Aggarwal, D. Dollimore // *Thermal Analysis*. – 1997. – № 50. – P. 525 – 531. – doi: 10.1007/BF01979025.
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. – doi: 10.1016/S0927-7757(00)00682-8.
5. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin / A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, Juan M. D. Tascón // *Carbon*. – 2005. – № 43 (14). – P. 2857 – 2868. – doi: 10.1016/j.carbon.2005.06.014.
6. Пузий, А. М. Способы получения, структура и физико-химические свойства фосфорилированных 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. Tascón // *Novel Carbon Adsorbents*. – Amsterdam: Elsevier, 2012. – P. 245 – 267.

8. Байклз, Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. – М.: Наука, 1974. 504 с.
9. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – М-Л: Изд-во академии НАУК СССР, 1962, 711 с.
10. 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.
11. Хмылко, Л. И. Сорбенты на основе лигнина и целлюлозосодержащих материалов / Л. И. Хмылко, С. Е. Орехова // *Свиридовские чтения*: сб. ст. – 2012. – Вып. 8. – С. 232-239.
12. Highly acidic phosphorus-containing porous carbons: synthesis and physicochemical properties / N. D. Lysenko, P. S. Yaremov, M. V. Ovcharova, V. G. Ilyin // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Volume 47, Issue 7. – pp. 3089–3095. – doi:10.1007/s10853-011-6142-z.
13. Vykov, G. L. A sorbent based on phosphorylated lignin / G. L. Vykov, B. G. Ershov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2010. – Volume 83, Issue 2. – pp. 316–319. – doi:10.1134/S1070427210020254.
14. Хохотва, О. П. Видалення з води іонів міді модифікованим феритним сорбентом / О. П. Хохотва, Ю. І. Аветісян // *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки*. – 2014. – № 23. – С. 133 – 136.
15. 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 // *Журнал прикладной химии*. – 2000. – т. 10. – С. 1585 – 1589.

Bibliography (transliterated)

1. Gimaeva, A. R., Valinurova, Je. R., Kudasheva, F. H., Igdavletova, D. K. Sorbcija ionov tzhzhelyh metallov iz vody aktivirovannymi uglerodnymi adsorbentami, *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*, 2011, T.P, № 3, 350 – 356.
2. Toles, C. A., Marshall, W. E., Johns, M. M. Phosphoric Acid Activation of Nutshells for Metal and Organic Remediation: Process Optimization, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, № 72, 255 – 263.
3. Aggarwal, P., Dollimore, D. The Production of Active Carbon from Corn Cob by Chemical Activation, *Thermal Anal*, 1997, № 50, 525 – 531.
4. Abdel-Nasser, A., Hendavy, E. I., Samra, E., Girgis, B. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 2001, № 180, 209 – 221.
5. Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martinez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón, J. M. D. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, 2005, № 43 (14), 2857 – 2868.
6. Puziy, A. M. Sposoby poluchenija, struktura i fiziko-himicheskie svojstva fosforilirovannyh uglerodnyh adsorbentov *Teoreticheskaja i jeksperimental'naja himija*, 2011, V. 47, № 5, 265 – 278.
7. Puziy, A. M., Tascón, J. M. D. Adsorption by phosphorus-containing carbon *Novel Carbon Adsorbents*, Amsterdam: Elsevier, 2012, P. 245 – 267.
8. Bikales, M., Segal, L. Celljuloza i ee proizvodnye. M.: Nauka, 1974. 504 p.

9. **Nikitin, N. I.** Himija drevesiny i celljulozy. M-L: Izd-vo akademii nauk SSSR, 1962, 711.
10. **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, V. **36**, № 3, 203-210.
11. **Hmylko, L. I., Orehova, E.** Sorbenty na osnove lignina i celljulozosoderzhashchih materialov. *Sviridovskie chtenija: sb. st.*, 2012, **8**, 232-239.
12. **Lysenko, N. D., Yaremov, P., Ovcharova, M. V., Ilyin, V. G.** Highly acidic phosphorus-containing porous carbons: synthesis and physicochemical propertie. *Journal of Materials Science*, 2012, **47**, 7, 3089–3095.
13. **Bykov, G. L., Ershov, B. G.** A sorbent based on phosphorylated lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010, **83**, 2, 316–319.
14. **Khokhotva, O. P., Avetisyan, Y. I.** Vydalennya z vody ioniv midi modyfikovanym ferytnym sorbentom, *Problemy vodopostachannya, vodovidvedennya ta hidravliki*, 2014, **23**, 133 – 136.
15. **Luneva, K. N., Petrovskaja, L. I., Rekashova, N. I.** Termicheskie prevrashhenija sistemy $H_3PO_4-CO(NH_2)_2$. *Zhurnal prikladnoj himii*, 2000, **10**, 1585 – 1589.

Відомості про авторів (About authors)

Хохотва Олександр Петрович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів; м. Київ, Україна; e-mail: khokhotva@bigmir.net.

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

Лиштва Павло Валерійович - студент кафедри екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", м. Київ, Україна; e-mail: pavell95ua@yahoo.com.

Pavlo Lyshtva – student of Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine; e-mail: pavell95ua@yahoo.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Хохотва, О. П. Дослідження властивостей фосфорильованого сорбенту при вилученні іонів Cu(II) в присутності солей жорсткості / **О. П. Хохотва, П. В. Лиштва** // *Вісник НТУ «ХПІ»*, Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2018. – № 9 (1285). – С. 256-262. – doi:10.20998/2413-4295.2018.09.36.

Please cite this article as:

Khokhotva, O., Lyshtva, P. Investigation of sorption properties of phosphorylated sorbent at the removal of Cu(II) ions in the presence of hardness salts. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, **9** (1285), 256-262, doi:10.20998/2413-4295.2018.09.36.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Хохотва, А. П. Исследование свойств фосфорилированного сорбента при извлечении ионов Cu(II) в присутствии солей жесткости / **А. П. Хохотва, П. В. Лиштва** // *Вестник НТУ «ХПИ»*, Серія: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2018. – № 9 (1285). – С. 256-262. – doi:10.20998/2413-4295.2018.09.36.

АННОТАЦИЯ Получен фосфорсодержащий сорбент карбонизацией сосновых опилок, пропитанных растворами $(NH_4)_3PO_4$ или смесью $(NH_4)_3PO_4$ и карбамида. Кинетика сорбции лучше всего описывается уравнением псевдо-второго порядка. Изотермы сорбции, полученные для фосфорсодержащих сорбентов в H^+ и Na^+ -формах, а также необработанных сосновых опилок, описываются уравнением Ленгмюра. Сорбент в Na^+ -форме имел значение сорбционной емкости 20,6 мг/г – самое высокое среди исследованных сорбентов, самое низкое – у необработанной опилок – 7,7 мг/г. Исследована эффективность полученных материалов при извлечении ионов меди из однокомпонентных растворов и в присутствии ионов кальция.

Ключевые слова: сосновые опилки; фосфорилирование; тяжелые металлы; адсорбция; кинетика; изотермы; соли жесткости.

Надійшла (received) 07.03.2018