

ПРОБЛЕМИ БЕЗПЕЧНОСТІ ТОВАРІВ

УДК 544.723.21:628.1

**Олександр ПУЗІЙ,
Богдан ПАСАЛЬСЬКИЙ,
Надія ЧИКУН**

ФОСФОРОВМІСНІ ВУГЛЕЦЕВІ СОРБЕНТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДИ

Розроблені фосфоровмісні сорбенти з відходів сільськогосподарської продукції (качанів кукурудзи та фруктових кісточок) є селективними та достатньо ефективними при адсорбції іонів важких металів із водних розчинів. Висока хімічна стійкість і велика адсорбційна ємність фосфоровмісного вугілля зумовлює його перспективність для очистки води від іонів важких металів і підготовки питної води, а також у вирішенні проблеми утилізації відходів сільського господарства.

Ключові слова: сорбція, модифікування вугілля, фосфоровмісні вуглецеві сорбенти, очистка води, фосфорилування, побічні продукти переробки сільськогосподарської продукції, солі важких металів.

Пузий А., Пасальский Б., Чикун Н. Фосфорсодержащие углеродные сорбенты для очистки воды. Разработанные фосфорсодержащие сорбенты из отходов сельскохозяйственной продукции (початков кукурузы и фруктовых косточек) являются селективными и достаточно эффективными при адсорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов. Высокая химическая стойкость и большая адсорбционная емкость фосфорсодержащего угля обуславливает его перспективность при очистке воды от ионов тяжелых металлов и подготовке питьевой воды, а также в решении проблемы утилизации отходов сельского хозяйства.

Ключевые слова: сорбция, модифицирование угля, фосфорсодержащие углеродные сорбенты, очистка воды, фосфорилирование, побочные продукты переработки сельскохозяйственной продукции, соли тяжелых металлов.

Постановка проблеми. Сорбція є одним із найпоширеніших методів очистки води. Сорбційні матеріали застосовують залежно від забруднювачів. Сорбент має здатність до взаємодії та зв'язується із сорбатом (забруднювачем) шляхом адсорбції, абсорбції, йонного обміну та комплексоутворення. Відповідно сорбенти поділяються на

абсорбенти, адсорбенти, йоннообмінні матеріали, комплексоутворюючі реагенти та комбіновані системи [1].

Йонообмінні матеріали (смоли) використовують для пом'якшення та знесолення води в харчовій, фармацевтичній промисловості, теплоенергетиці, для розділення та очищення речовин у хімічній промисловості, для поділу та виділення кольорових і рідкісних металів у гідрометалургії, при очищенні зворотних і стічних вод тощо [2]. Оскільки йонообмінні смоли є нерозчинними високомолекулярними сполуками з функціональними йоногенними групами, то вони здатні вступати в реакції обміну з йонами розчину. Деякі типи йонообмінників мають здатність вступати в реакції комплексоутворення, окиснення-відновлення, а також проявляють здатність до фізичної сорбції низки сполук.

Найбільш поширеним катіонітом минулого тисячоліття було сульфовугілля. Сучасна хімічна промисловість пропонує великий вибір йонообмінних смол, які уможливають істотно поліпшити якість очистки води, наприклад, смоли на основі співполімерів стиролу й дивінілбензолу, такі як катіоніти КУ-2-8, КУ-23 та аніоніт АВ-17-8. Спрямований синтез йонообмінних смол дає змогу створювати матеріали із заданими технологічними характеристиками. Йонообмінні методи очищення води використовують при необхідності досягнення дуже низьких концентрацій забруднюючих йонів або повного знесолення води [2].

Із інших сорбентів для очистки води використовують адсорбенти, які відрізняються від інших груп високою ефективністю, значною питомою поверхнею та можливістю зв'язувати велику кількість речовин [3]. Як тонкопористі адсорбенти найчастіше застосовують деревне вугілля, тваринне (кісткове) вугілля, силікагель, природні силікати, алюмогель і алюмосилікагель. Природа адсорбенту впливає на зв'язування сорбату. Силікагелі широко використовують при осушенні газів, рідин, вони поглинають пари багатьох органічних речовин і застосовуються в інших галузях [4].

З метою очистки різних систем одними з перших у практику сорбції введено вуглецеві сорбенти. Деревне вугілля застосовували ще в Стародавньому Єгипті з 1550 р. до н. е. в медичних цілях, у Фінікії – для очищення питної води. У XVIII ст. відкрито здатність деревного вугілля очищати різні рідини й поглинати деякі гази. Спочатку вуглецеві сорбенти (переважно деревне і кісткове активоване вугілля) застосовували в харчовій промисловості й виноробстві для очищення рідин, а також у медицині [5].

Вуглецеві матеріали отримували термічною обробкою деревини, потім – кам'яного вугілля. Тепер їх виготовляють майже з усіх видів вуглецевої сировини: деревини й целюлози, кам'яного й бурого вугілля, торфу, нафтового та кам'яновугільного пеків, синтетичних

полімерних матеріалів, рідких і газоподібних вуглеводнів, органічних відходів. Кращі сорти вугілля для адсорбції отримують із шкаралупи кокосових горіхів і абрикосових кісточок [5].

Вугілля, одержане карбонізацією вуглецевої сировини без додавання речовин-активаторів – вугілля-сирець, має порівняно невелику адсорбційну здатність, оскільки його питома поверхня невелика, і пори заповнені переважно смолами та продуктами неповного згорання, що утворюються при піролізі. Активування вугілля полягає в термічній обробці, в результаті якої його питома поверхня збільшується, при цьому продукти неповного згорання частково згорають і випаровуються. Для уникнення великих втрат внаслідок вигорання термічну обробку вугілля проводять в атмосфері водяної пари або карбон (IV) оксиду (при 750–950 °С). Органічні речовини, які містяться у вугіллі (а частково й саме вугілля), реагують із водяною парою і карбон (IV) оксидом, утворюючи CO і H₂. Оскільки ці процеси ендотермічні, активування легко зупинити на стадії згорання продуктів неповного піролізу без істотного вигорання основної частини вугілля [5].

Активоване вугілля є неселективним адсорбентом, тому для підвищення селективності використовують різноманітні способи модифікування, що призводить до його подорожчання. Актуальним є одержання й модифікування вугілля в одну стадію із відходів переробки сільськогосподарської або деревообробної (лігнін) сировини.

Мета роботи – систематизація результатів сучасних наукових досліджень щодо розробки нових модифікованих адсорбентів на основі побічних продуктів переробки сільськогосподарської сировини та застосування їх для очистки води від солей важких металів Феруму й Купруму.

Матеріали та методи. Для дослідження використано адсорбенти, одержані методом хімічного активування фосфорною кислотою полімерної сировини (співполімер стиролу та дивінілбензолу) SP 800/1 і лігніно-целюлозних матеріалів (відходів переробки сільськогосподарської продукції – качанів кукурудзи та фруктових кісточок) ССР 425-750; ССР 425. Дослідження адсорбції проведено з розчинів із солями Феруму та Купруму методами спектрофотометрії та йодометрії відповідно [6].

Результати дослідження. Звичайне активоване вугілля є активною речовиною, здатною до взаємодії з киснем повітря та іншими окисниками [7]. Окиснення в рідкій фазі здійснюють низкою реагентів (HNO₃, H₂O₂, KMnO₄). За рахунок утворення багатьох основних і кислотних груп на поверхні окисненого вугілля його сорбційні та інші властивості можуть істотно відрізнятись від неокисненого.

Модифіковане Нітрогеном вугілля отримують з нітрогеновмісних природних речовин або полімерів, обробкою вугілля нітрогеновмісними реагентами [8; 9]. Вугілля також здатне взаємодіяти з хлором, бромом і фтором.

Іншим способом впливу на властивості вуглецевих адсорбентів є фосфорилування, тобто процес приєднання до якого-небудь суб-

страту залишків фосфатної чи іншої фосфоровмісної кислоти або їх похідного, наприклад кислого естеру. Фосфорильоване вугілля можна отримати карбонізацією вуглецевої сировини (попередньо фосфорильованої або у суміші з фосфорильовальним агентом), а також фосфорильованням готового вуглецевого матеріалу. Найпоширеніший спосіб отримання високопористого вугілля – термообробка вуглецевмісної сировини в присутності фосфорної кислоти (хімічне активування фосфатною кислотою) [10].

Увага дослідників переважно спрямована на процесі формування пористої структури вугілля із різної сировини, а фосфорильовання його та вплив фосфатних сполук на властивості отриманих адсорбентів практично не вивчалися. Хоча відомо, що механізм активування фосфатною кислотою включає утворення поперечних зв'язок між фрагментами молекул вуглецевої сировини за рахунок утворення фосфатних і поліфосфатних зв'язків [11].

Як сировину використовують бітумінозне вугілля, деревину, епоксидну смолу, поліакрилонітрил, конопляне волокно, оброблені фосфатною кислотою.

У ході систематичного дослідження взаємодії фосфатної кислоти з різними сировинними матеріалами (полімери, фруктова кісточка) показано, що карбонізацією вуглецевої сировини в присутності фосфатної кислоти можна отримати вугілля, що містить 7–9 % Фосфору [12]. Причому підвищення температури обробки до 800 °С приводить до зростання концентрації Фосфору та зменшення його вмісту при подальшому підвищенні температури. Дані аналізу показали, що основною формою фосфоровмісних сполук є конденсовані фосфати, приєднані до карбонового каркасу зв'язком С–О–Р. Фосфорильоване вугілля отримано також із амінованого та фосфорильованого співполімеру стиролу та дивінілбензолу. Таке вугілля містить 9.5 % Фосфору. Наявність конденсованих фосфатів у структурі фосфорильованого вугілля визначає специфічні властивості, які відрізняють їх від інших вуглецевих адсорбентів. Фосфорильоване вугілля характеризується підвищеною гідрофільністю, більшою здатністю до обміну катіонів і значною сорбційною здатністю щодо йонів металів.

В Інституті сорбції та проблем ендоекології НАНУ розроблено фосфоровмісні вуглецеві матеріали (сорбенти) з регульованими експлуатаційними характеристиками [12]. Показано, що додавання фосфатної кислоти при карбонізації всіх використаних типів вуглецевої сировини сприяє розвитку поруватості вугілля в області мікропор і пляшкоподібних мезопор із переважним розміром горловини 3.1–3.4 нм. Найбільший розвиток поруватості спостерігається для фосфоровмісного вугілля, яке отримують при 900–1000 °С із полімерної сировини (співполімер стиролу й дивінілбензолу) та при 400 °С з лігніноцелюлозної сировини (відходів сільськогосподарської продукції – качанів кукурудзи та фруктових кісточок). Зростання кількості доданої

фосфорної кислоти та використання повітря при карбонізації сприяють розвитку поруватості вугілля. При активуванні водяною парою вугілля, одержаного без фосфатної кислоти, розвиток мезопор із розміром 3.1–3.4 нм не відбувається.

Відомо, що фосфоровмісне вугілля має кислотний характер і тому проявляє здатність до обміну катіонів.

У Київському національному торговельно-економічному університеті проведено дослідження сорбції йонів Феруму та Купруму із модельних розчинів солей зазначених вище важких металів фосфоровмісними адсорбентами, результати яких представлено на *рис. 1* і *2*.

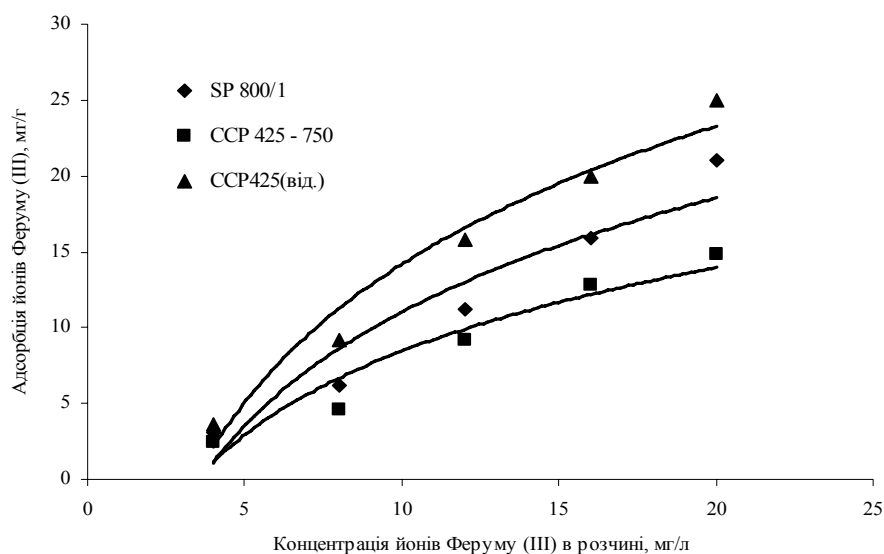


Рис. 1. Залежність адсорбції йонів Феруму (III) від концентрації в розчині

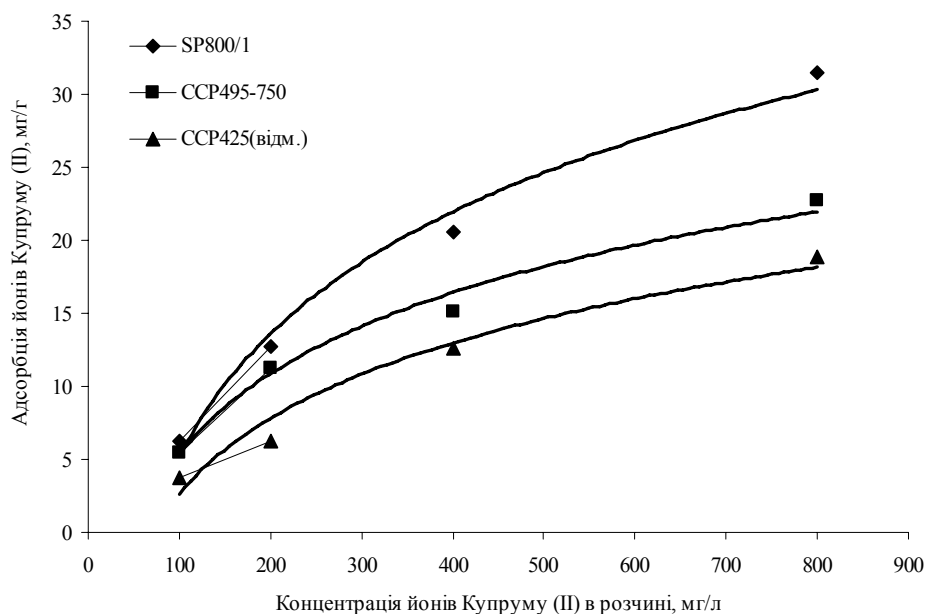


Рис. 2. Залежність адсорбції йонів Купруму (II) від концентрації в розчині

Результати дослідження свідчать про високу адсорбційну здатність усіх зразків адсорбентів, які є ефективнішими при вилученні із розчину йонів Феруму (ІІ).

Дослідження адсорбції йонів важких металів з водних розчинів у динамічному режимі показало, що об'єм очищеної води до проскакування в 1.4–2.2 раза більший, а загальна ємність у 1.3–2.3 раза вища, ніж у карбоксильного катіоніту КБ-4 та сульфокатіоніту КУ-23.

Висновки. Розроблені фосфоровмісні сорбенти порівняно з активованим вугіллям є селективними й достатньо ефективними при адсорбції йонів важких металів із водних розчинів, при цьому вони мають переваги перед йонообмінними матеріалами в динамічному режимі. Висока хімічна стійкість і велика адсорбційна ємність фосфоровмісного вугілля зумовлює його перспективність для очистки води від йонів важких металів і підготовки питної води.

Фосфоровмісні сорбенти можна одержувати із відходів сільськогосподарської продукції (качанів кукурудзи та фруктових кісточок) і деревообробної промисловості (лігніну), що приводить до їх здешевлення та вирішення проблеми утилізації відходів виробництва.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды / А. Д. Смирнов. — Л. : Химия, 1982. — 168 с.
2. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен / Ю. А. Кокотов. — Л. : Химия, 1980. — 152 с.
3. Беляев А. П. Физическая и коллоидная химия : учебник / А. П. Беляев, К. И. Евстратова, В. И. Кучук. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2008. — 704 с.
4. Неймарк И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. — К. : Наукова думка, 1973. — 202 с.
5. Березкин В. И. Введение в физическую адсорбцию и технологию углеродных адсорбентов / В. И. Березкин. — СПб. : Изд-во "Виктория плюс", 2013. — 409 с.
6. Кореман Я. И. Практикум по аналитической химии / Я. И. Кореман. — Воронеж : Изд-во Воронежского ун-та, 1989. — 225 с.
7. Тарковская И. А. Окисленный уголь / И. А. Тарковская. — К. : Наукова думка, 1981. — 200 с.
8. Plaza M. G. Ammoxidation of carbon materials for CO₂ capture / M. G. Plaza, F. Rubiera, J. J. Pis et al. // Appl. Surface Sci. — 2010. — Vol. 256, N 22. — P. 6843—6849.
9. Лоскутов А. И. Получение и исследование свойств азотсодержащих активных углей : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. хим. наук / А. И. Лоскутов. — Л., 1968.
10. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. — Л. : Химия, 1984. — 216 с.
11. Jagtoyen M. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation / M. Jagtoyen, F. Derbyshire // Carbon. — 1998. — Vol. 36, N 7/8. — P. 1085—1097.

12. Пузій О. М. Гетероатоми фосфору в хімії вуглецевих адсорбентів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра хім. наук : спец. 02.00.04 / Олександр Михайлович Пузій ; Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України. — К., 2011.

Стаття надійшла до редакції 15.01.2014.

Puziy A., Pasalskiy B., Chykun N. Phosphorus-containing carbon sorbents for water purification.

Background. Activated carbon is a non-selective adsorbent. Therefore to increase of selectivity different modifications are used which leads to increasing production costs. Topical is one-pot preparation and modification of carbons from agricultural or wood processing (lignin) waste materials. Purpose – review of modern research on developing new modified adsorbents based on agricultural waste materials and their use for purification of water from the heavy metals ions - iron and copper.

Material and methods. Carbon sorbents were prepared by chemical activation with phosphoric acid of polymer (copolymer of styrene and divinyl benzene) and lignocellulosic precursors (waste of the processing of agricultural products – corn and fruit stones). Iron and copper adsorption was investigated from aqueous solutions using method spectrophotometry and iodometry, respectively.

Results. Phosphorus-containing carbon materials (sorbents) with adjustable performance were obtained by chemical activation with phosphoric acid of polymer (copolymer of styrene and divinyl benzene) and lignocellulosic precursor materials (by-products of the processing of agricultural products – corn cobs, and fruit stones) at 400 °C. Increasing the number of added phosphoric acid and the use of air during the carbonization of carbon enhanced development of microporosity and mesoporosity having bottle like shape with preferred size of the neck 3.1–3.4 nm. Steam activation without addition of phosphoric acid does not lead to the development of mesopores with size 3.1–3.4 nm.

The studies of iron ions and copper sorption by phosphorus-containing carbon adsorbents showed their high adsorption ability and advantage over ion exchange materials in adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions in a dynamic mode.

Conclusion. Developed phosphorus-containing carbon sorbents are selective and effective for adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions. The sorbents are superior to ion exchange materials for adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions in a dynamic mode. High chemical resistance and high adsorption capacity of phosphorus-containing carbons makes them promising for water purification from heavy metal ions and drinking water. Phosphorus-containing carbon sorbents can be obtained from the by-products of agricultural (corn and fruit stones) and wood industry (lignin), which leads to the reduction of production costs and solving the problem of waste disposal.

Keywords: sorption, carbon modification, phosphorus-containing carbon sorbents, water purification, phosphorylation; agricultural by-products, salts of heavy metals.

REFERENCES

1. Smirnov A. D. Sorbcionnaja ochistka vody / A. D. Smirnov. — L. : Himija, 1982. — 168 s.
2. Kokotov Ju. A. Ionity i ionnyj obmen / Ju. A. Kokotov. — L. : Himija, 1980. — 152 s.
3. Beljaev A. P. Fizicheskaja i kolloidnaja himija : uchebnik / A. P. Beljaev, K. I. Evstratova, V. I. Kuchuk. — M. : GJeOTAR-Media, 2008. — 704 s.
4. Nejmark I. E. Silikagel', ego poluchenie, svojstva i primenenie / I. E. Nejmark, R. Ju. Shejnfajn. — K. : Naukova dumka, 1973. — 202 s.

5. *Berezkin V. I.* Vvedenie v fizicheskiju adsorbciju i tehnologiju uglerodnyh adsorbentov / V. I. Berezkin. — SPb. : Izd-vo "Viktorija pljus", 2013. — 409 s.
6. *Koreman Ja. I.* Praktikum po analiticheskoj himii / Ja. I. Koreman. — Voronezh : Izd-vo Voronezhskogo un-ta, 1989. — 225 s.
7. *Tarkovskaja I. A.* Okislennyj ugol' / I. A. Tarkovskaja. — K. : Naukova dumka, 1981. — 200 s.
8. *Plaza M. G.* Amoxidation of carbon materials for CO₂ capture / M. G. Plaza, F. Rubiera, J. J. Pis et al. // *Arrl. Surface Sci.* — 2010. — Vol. 256, N 22. — P. 6843—6849.
9. *Loskutov A. I.* Poluchenie i issledovanie svojstv azotsoderzhashhjih aktivnyh uglej : avtoref. dis. na soiskanie nauch. stepeni kand. him. nauk / A. I. Loskutov. — L., 1968.
10. *Kinle X.* Aktivnye ugli i ih promyshlennoe primenenie / X. Kinle, Je. Bader. — L. : Himija, 1984. — 216 s.
11. *Jagtoyen M.* Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation / M. Jagtoyen, F. Derbyshire // *Carbon.* — 1998. — Vol. 36, N 7/8. — P. 1085—1097.
12. *Puzij O. M.* Geteroatomy fosforu v himii' vuglecevyh adsorbentiv : avtoref. dys. na zdobuttja nauk. stupenja d-ra him. nauk : spec. 02.00.04 / Oleksandr Myhajlovych Puzij ; Instytut sorbcii' ta problem endoekologii' NAN Ukrai'ny. — K., 2011.