

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ГОРДА РУСЛАНА ВІКТОРІВНА**

УДК 544.723.5:546.9+661.183

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**СОРБЦІЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ ТА  
ФІТОСОРБЕНТІВ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ТІОСЕЧОВИННИМИ  
ГРУПАМИ**

Спеціальність: 02.00.11 – колоїдна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Р.В. Горда

Науковий керівник: Трохимчук Анатолій Костянтинович, доктор хімічних наук

Київ – 2018

## АНОТАЦІЯ

*Горда Р.В.* Сорбція благородних металів на поверхні силікагелю та фітосорбентів з прищепленими тіосечовинними групами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія (102 – Хімія). – Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ, 2018.

Дисертаційна робота присвячена розробці методів синтезу нових сорбентів на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси шляхом хімічного модифікування з одержанням прищеплених до їх поверхні тіосечовинних груп з використанням економічно прийнятних і екологічно безпечних технологій їх отримання; встановленню колоїдно-хімічних закономірностей сорбції благородних та перехідних металів із модельних та технологічних розчинів; розробці способів вилучення з них благородних металів (БМ) та методик їх визначення, які базуються на використанні отриманих сорбційних матеріалів.

Вперше на підставі систематичного дослідження колоїдно-хімічних закономірностей сорбції науково обґрунтовано та експериментально доведено доцільність та високу ефективність використання фітосорбентів для вилучення БМ.

Сучасними експериментальними методами дослідження вивчено поверхню сорбентів (ІЧ-спектроскопія, дериватографія, термічний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна сорбція-десорбція азоту) та за їх допомогою підтверджено хімічний характер взаємодії молекули тіосечовини з поверхневими групами носія, визначено питому площу поверхні та пористість. Отримані дані дозволили встановити механізми сорбційних процесів.

Вивчено оптимальні умови сорбції БМ на запропонованих сорбентах. Встановлено, що всі БМ кількісно (на 99 %) вилучаються в кислій області. Час встановлення сорбційної рівноваги на силікагелі, хімічно модифікованому

тіосечовинними групами (ТСС) складає 15 хв, тоді як, на поверхні кристалічної целюлози (КЦТ) та тирси (фітосорбент), хімічно модифікованих тіосечовиною, максимальний ступінь вилучення досягається при часі сорбції 24 год. При нагріванні сорбція проходить за 1 год.

Розглянуто можливість використання КЦТ, для вилучення БМ з технологічних розчинів у динамічному режимі. Показано, що КЦТ є перспективним сорбентом для вилучення БМ, проте, той факт, що час встановлення сорбційної рівноваги є високим, обмежує можливість його промислового застосування для вилучення металів у динамічному режимі.

Встановлено, що перехідні метали вилучаються на досліджених сорбентах в області  $pH = 1$  і вище, в той час, як БМ сорбуються кількісно в кислих розчинах. Це дозволяє проводити селективну сорбцію БМ. Кількісна сорбція  $Hg(II)$  проходить при  $pH 3$  і вище, що дозволяє відділити її від БМ.

Описано кінетичні закономірності сорбції БМ на поверхні фітосорбенту за допомогою двох кінетичних моделей: псевдопершого та псевдодругого порядку. Встановлено, що експериментальні кінетичні дані найкраще описуються за допомогою моделі псевдодругого порядку з деяким вкладом моделі псевдопершого порядку в області високих концентрацій, що може бути зумовлено вкладом внутрішньої дифузії.

Ізотерми сорбції БМ на поверхні фітосорбенту оброблено за допомогою адсорбційних моделей Ленгмюра та Фрейндліха. Показано, що модель Ленгмюра найкраще описує отримані криві, що свідчить про однорідність енергетичних центрів на поверхні сорбенту та про взаємодію сорбат-сорбент.

Відсутність власного забарвлення ТСС, та здатність  $Pd(II)$ ,  $Rh(III)$  та  $Ru(IV)$  утворювати забарвлені комплексні сполуки з молекулами тіосечовини дозволили розробити сорбційно-кольорометричну та тест-методику визначення зазначених металів. Аналогічні методики розроблено і для  $Hg(II)$  використовуючи її забарвлений комплекс з тіокетоном Міхлера на поверхні ТСС.

Запропоновано способи концентрування БМ за допомогою фітосорбенту: шляхом сорбції-десорбції з отриманням висококонцентрованого десорбату або шляхом озолування сорбенту з адсорбованим металом з наступним отриманням відновленого металу у вигляді порошку.

**Ключові слова:** сорбція, благородні та перехідні метали, сорбенти з прищепленими тіосечовинними групами, кінетика сорбції, ізотерми сорбції, методики визначення та вилучення.

## ABSTRACT

*Horda R.V.* Sorption of noble metals on the surface of silica gel and phytosorbents with grafted thiourea groups.– Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for the degree of a candidate of chemical sciences (doctor of philosophy) in specialty 02.00.11 – colloidal chemistry (102 – Chemistry). – F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to the development of methods for the synthesis of new sorbents based on silica gel, crystalline cellulose and pine (*Pinus sylvestris*) sawdust by chemical modification with the obtaining of thiourea groups that have been grafted to their surface using economically acceptable and environmentally safe technologies for their obtaining; colloid-chemical laws establishment of noble and transition metals sorption from model and technological solutions; determination methods elaboration of noble metals (NM) from them and their determination methods based on the use of obtained sorption materials.

For the first time, based on systematic study of sorption colloid chemical patterns, the feasibility and high efficiency of phytosorbents use for the NM extraction have been scientifically substantiated and experimentally proved.

Sorbents surface has been studied by modern experimental research methods (IR spectroscopy, derivatization, thermal analysis, scanning electron microscopy, low temperature sorption-desorption of nitrogen) and their chemical interaction

characteristics of the thiourea molecule with the surface groups of the carrier, the area of specific surface area and porosity were determined. Obtained data allowed establishing mechanisms of sorption processes.

Optimum conditions of NM sorption on the proposed sorbents are studied. It is established that all NM are quantitatively (99%) removed in the acidic area. The time for the determination of sorption equilibrium on silica gel, chemically modified by thiourea groups (ThS) is 15 minutes, whereas on the surface of crystalline cellulose (CCTh) and pine sawdus (phytosorbent) chemically modified with thiourea, the maximum degree of extraction is achieved with a sorption time of 24 hours. When heated, sorption takes 1 hour.

The possibility of using CCTh for the NM removal from technological solutions in a dynamic mode is considered. It is shown that CCTh is a promising sorbent for the NM removal, however, the fact that the time of sorption equilibrium establishing is high, limits the possibility of its industrial using for the extraction of metals in a dynamic regime.

It has been established that transition metals are extracted on the investigated sorbents in the pH range = 1 and higher, while NM are quantitatively extracted in acid solutions. This allows for selective NM sorption. The quantitative sorption of Hg(II) passes at pH 3 and above, which allows it to be separated from NM.

The kinetic patterns of NM sorption on the surface of the phytosorbent are described using two kinetic models: pseudo-first and pseudo-second order. It is established that experimental kinetic data are best described using a pseudo-second order model with some contribution of the pseudo-first order model in the area of high concentrations, which may be due to the contribution of internal diffusion.

Isotherms of NM sorption on the surface of the phytosorbent have been treated using adsorption models of Langmuir and Freundlich. It is shown that the Langmuir model best describes the obtained curves, which shows the homogeneity of energy centers on the sorbent surface and interaction between sorbate and sorbent.

The lack of the own color ThS, and the ability of Pd(II), Rh(III) and Ru(IV) to form colored complex compounds with thiourea molecules allowed to develop

sorption-colorimetric and test methods for the determination of these metals. Similar techniques have been developed for Hg(II) using its colored complex with Michler's thioketone on the surface of the ThS.

The methods of NM concentrating on the phytosorbent are proposed: by sorption-desorption to obtain a highly concentrated desorbate or by calcination of a sorbent with adsorbed metal, followed by the production of a reduced metal in the form of a powder.

**Key words:** sorption, noble and transition metals, sorbents with grafted thiourea groups, sorption kinetics, sorption isotherms, methods for determination and extraction.

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Трохимчук А.К. Закономірності сорбції благородних металів на поверхні силікагелів з прищепленими пропілтіосечовинними групами / А.К. Трохимчук, О.А. Циганович, **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук, О.А. Беда // Укр. хім. журн. – 2012. –Т. 78, №10.– с. 3-9.
2. Трохимчук А.К. Силікагелі, хімічно модифіковані тіосечовинними групами, для вилучення та визначення мікрокількостей ртуті / А.К. Трохимчук, Н.В. Гудима, **Р.В. Горда** // Вісник КНУ імені Тараса Шевченка. – № 1 (49). – 2013. – с 24-26.
3. **Горда Р.В.** Кольорометричне визначення Pd (II), Rh (III), Ru (IV) на поверхні силікагелю модифікованого тіосечовинними групами / **Р.В. Горда**, А.К. Трохимчук, О.В. Легенчук // Вісник КНУ імені Тараса Шевченка. – № 1 (50). – 2014. – с. 41-43.
4. **Горда Р.В.** Колоїдно-хімічні закономірності сорбції паладію (II) на фітосорбенті / **Р.В. Горда**, О.А. Циганович // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – № 2 (54). – 2017. – с. 64-66.
5. Losev V.N. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea group / V.N.

Losev, E.V. Elsufiev, O.V. Buyko, A.K. Trofimchuk, **R.V. Horda**, O.V. Legenchuk // Hydrometallurgy. – 2018. – 176.– P. 118-128.

6. Трофимчук А.К. Применение силикагеля, химически модифицированного пропилтиомочевинными группами для определения благородных металлов / А.К. Трофимчук, Е.А. Цыганович, **Р.В. Горда** // IX научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего востока». – Красноярск. – 8-13 октября 2012. – С.187.

7. Трохимчук А.К. Сорбція паладію (II) на поверхні фітосорбенту хімічно модифікованого тіосечовинними групами / А.К. Трохимчук, **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук // XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013». – 26-29 травня 2013. – Т8.

8. Лосев В.Н. Серосодержащий фитосорбент для извлечения платиновых металлов из техногенных вод / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, О.В. Буйко, А.К. Трофимчук, **Р.В. Горда**, А.В. Легенчук // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Красноярск. – 7-12 октября 2013. – С. 149.

9. **Горда Р.В.** Сорбційно-кольорометричне визначення Ru (IV) та Rh (III) на поверхні силікагелю хімічно модифікованого тіосечовинними групами / **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук, А.Я. Грицьків // Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2014. – Київ. – Україна. – 9-12 червня 2014. – С. 88.

10. **Горда Р.В.** Сорбенти, хімічно модифіковані похідними тіосечовини, для вилучення благородних металів / **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук, А.К. Трохимчук // XV наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2015». – 24-27 травня 2015. – У31.

11. **Horda R.V.** Fitosorbent grafted with thiourea molecules for selective extraction of noble metals from solutions / **R.V. Horda**, А.К. Trokhymchuk // II Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and Sorption Processes and Technologies”. – Kyiv. – December 2-4, 2015. – P.87.

12. **Горда Р.В.** Перспективи технологічного та аналітичного використання сорбентів з прищепленими тіосечовинними групами / **Р.В. Горда**, О.В.

Легенчук, А.К. Трохимчук // XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». – Одеса. – 17-20 травня 2016. – С.100.

13. **Горда Р.В.** Сорбція благородних металів на поверхні сорбентів різної природи, хімічно модифікованих тіосечовинними групами / **Р.В. Горда**, О.В. Легенчук, А.К. Трохимчук // XVIII Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ. – 17-19 травня 2017. – С. 50.

14. **Горда Р.В.** Використання сорбентів, хімічно модифікованих похідними тіосечовини, для визначення благородних металів / **Р.В. Горда** // XVI наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2017». – 28-31 травня 2017. – ТЗ.

15. **R.V. Horda.** Sorption of noble metals on surface silica gel and phytosorbents with chemical grafted thiourea groups / **R.V. Horda**, А.К. Trofimchuk, О.В. Legenchuk // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні». – 23-24 травня 2018.



## ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ .....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	11
ВСТУП.....	12
РОЗДІЛ 1 .....	18
СОРБЕНТИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ.....	18
1.1 Силікагелі, хімічно модифіковані сірковмісними групами для вилучення та визначення металів.....	20
1.2 Біо- та фітосорбенти. Їх використання для вилучення металів.....	26
Висновки до Розділу 1 .....	47
РОЗДІЛ 2 .....	48
МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	48
2.1. Синтез та ідентифікація сорбентів .....	48
2.2. Приготування робочих розчинів та використані прилади.....	54
2.3. Методики експериментальних досліджень процесів сорбції досліджуваних металів .....	57
РОЗДІЛ 3 .....	62
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ СИНТЕЗОВАНИХ СОРБЕНТІВ .....	62
3.1. ІЧ-спектроскопія .....	62
3.2 Термодесорбція.....	63
3.3. Диференційний термічний аналіз.....	64
3.4. Скануюча електронна мікроскопія.....	68
3.5 Низькотемпературна адсорбція азоту .....	70
РОЗДІЛ 4 .....	74
ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ ТСС .....	74
4.1 Сорбція Pd(II) на ТСС та ТССОк.....	74
4.2 Сорбція Au(III, I) на ТСС та ТССОк .....	80
4.3 Сорбція Pt(IV) на поверхні ТСС .....	85

4.4 Сорбція Ru(IV) та Rh(III) на ТСС.....	86
4.5 Сорбція перехідних металів і Hg(II), Bi(III), Se(IV) та As(V) на поверхні ТСС90	
4.6 Визначення Pd(II) та Pt(IV) у каталізаторах за допомогою ТСС .....	92
Висновки до Розділу 4 .....	94
РОЗДІЛ 5 .....	95
СОРБЦІЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ ФІТОСОРБЕНТУ .....	95
5.1 Вплив кислотності середовища на вилучення БМ фітосорбентом.....	95
5.2. Залежність ступеня вилучення БМ фітосорбентом від часу .....	96
5.3 Сорбційна ємність фітосорбенту за БМ.....	101
5.4 Сорбція перехідних металів фітосорбентом.....	109
Висновки до Розділу 5 .....	112
РОЗДІЛ 6 .....	113
ЗАСТОСУВАННЯ ФІТОСОРБЕНТУ ТА КЦТ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ .....	113
6.1 Сорбція Pd(II), Au(III) та Pt(IV) КЦТ у динамічному режимі .....	113
6.2 Сорбція – десорбція БМ фітосорбентом .....	120
Висновки до Розділу 6 .....	123
ВИСНОВКИ.....	124
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	126

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БМ – благородні метали

ТСС – силікагель, модифікований тіосечовинними групами

КЦТ – кристалічна целюлоза, модифікована тіосечовинними групами

ХМК – хімічно модифікований кремнезем

ХМС – хімічно модифікований силікагель

МПС – силікагель, модифікований меркаптопропільними групами

ГДК – гранично допустима концентрація

БПТС – силікагель, модифікований бензоїлпропілтіосечовинними групами

ФПТС – силікагель, модифікований фенілпропілтіосечовинними групами

АПТС – силікагель, модифікований N-аліл-N-пропілтіосечовинними групами

ФРЛ – рисове лушпиння з закріпленими фосфатними групами

КМХ – карбоксиметилхітозан

ТССОк – силікагель, модифікований тіосечовинними групами окиснений

СДВ – спектри дифузного відбиття

ЕПР – електронно- парамагнітний резонанс

DTA – диференціальний термічний аналіз

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасні технології одержання та переробки відходів благородних металів все більше направлені на їх вилучення з технологічних розчинів, в яких БМ знаходяться у низьких концентраціях на фоні високого вмісту супутніх елементів. Використання для цих цілей екстракційних методів, чи відновлення їх з наступним осадженням або електролізом, є не рентабельним і часто взагалі не можливим. Більш прийнятним вирішенням цієї задачі є сорбційне концентрування сполук БМ на поверхні неорганічних носіїв, модифікованих комплексоутворюючими сполуками.

Значна кількість наукових робіт присвячена вивченню сорбційних властивостей силікагелів, хімічно модифікованих похідними тіосечовини по відношенню до золота та платиноїдів. Зазначені матеріали відрізняються високою селективністю та швидкістю встановлення сорбційної рівноваги, можливістю десорбції металу з поверхні чи безпосереднім його визначенням на поверхні сорбенту. Проте синтез більшості таких сорбентів є коштовним, довготривалим і потребує використання токсичних органічних розчинників. Такі сорбенти виявляють селективність що до вилучення БМ, але через високу собівартість та низьку сорбційну ємність знайшли застосування лише в аналітичній хімії.

Останнім часом все більш поширеним стає використання, як сорбентів матеріалів біоколоїдного походження, зокрема, активного вугілля, хітину та ін., які є доступними, дешевими та екологічно безпечними. Проте їх застосування обмежене і може бути суттєво змінене внаслідок хімічного модифікування органічними сполуками, які розширюють їх сорбційну здатність та селективність і можливість практичного використання. Одержанню та вивченню сорбентів на основі органічних матриць, модифікованих сірковмісними групами, в тому числі похідними тіосечовини, приділено ще мало уваги, особливо з боку систематичного вивчення їх неорганічних, колоїдно-хімічних і поверхневих властивостей.

Таким чином актуальним є розробка методів синтезу нових сорбентів на основі силікагелю, тирси та кристалічної целюлози з ковалентно зв'язаними тіосечовинними групами, які б вирізнялися легкістю отримання поряд з високою сорбційною ємністю та селективністю по відношенню до БМ. Вказані дослідження відкривають нові можливості використання таких сорбентів в технологічних процесах, а також визначенні мікрокількостей золота та металів платинової групи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами відомчих тем лабораторії аналітичних досліджень та хімічного аналізу (відділу колоїдної технології природних систем), а з 2016 року – відділу функціональних гідрогелів Інституту біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України («Структурно-функціональні ефекти взаємодії мінеральних колоїдів з біологічними системами різних рівнів організації», № держреєстрації 0111U002574, роки виконання 2011 – 2013; «Фізико-хімічні та біологічні механізми впливу ультрадисперсних мінеральних фаз на біологічні системи», № держреєстрації 0113U005847, роки виконання 2014 – 2016; «Фізико-хімічні та біохімічні механізми взаємодій в природних і синтетичних біологічних системах: нові підходи для потреб ветеринарії та охорони навколишнього середовища», № держреєстрації 0117U004043, роки виконання 2017 – 2021).

**Мета та задачі дослідження.** Дослідити методи синтезу та колоїдно-хімічні властивості економічно прийнятних і екологічно безпечних сорбентів на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифікованих тіосечовиною; встановлення колоїдно-хімічних закономірностей сорбції благородних та перехідних металів із складних технологічних розчинів, а також розробка методик визначення або технологічного вилучення БМ, які базуються на використанні отриманих сорбційних матеріалів.

Для досягнення мети поставлено та вирішено наступні завдання:

- розробити колоїдно-хімічні методи синтезу нових біологічних сорбентів для вилучення БМ;

- визначити вплив основних параметрів сорбції (часу сорбції, рН розчинів, температури) на ефективність вилучення БМ з розчинів розробленими сорбентами;
- провести обробку експериментально одержаних даних за допомогою колоїдно-хімічних моделей хімічної кінетики;
- вивчити сорбцію БМ у рівноважних умовах і провести обробку отриманих результатів за допомогою адсорбційних моделей Ленгмюра та Фрейндліха;
- визначити умови десорбції БМ з поверхні сорбентів з метою їх концентрування та повторного використання сорбентів;
- розробити на основі створених сорбентів прості та доступні методики визначення або технологічного вилучення БМ.

**Об'єкт дослідження.** Колоїдно-хімічні властивості сорбентів на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифікованих тіосечовиною, які застосовуються для визначення або технологічного вилучення БМ.

**Предмет дослідження.** Процеси сорбції Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(III), Au(III) на поверхні сорбентів із прищепленими фрагментами тіосечовини.

**Методи дослідження.** ІЧ-спектроскопія, термодесорбція, дериватографія, скануюча електронна мікроскопія, метод капілярної конденсації азоту, адсорбційна спектроскопія розчинів у видимому оптичному діапазоні, атомно-абсорбційна спектроскопія розчинів та атомно-емісійна спектрометрія з використанням індуктивно зв'язаної плазми, спектроскопія дифузного відбиття, рентгенофлуоресцентна спектроскопія, кольориметрія, гравіметрія, титриметрія.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

– вперше застосовано колоїдно-хімічні підходи для систематичного дослідження синтезу та вивчення сорбційних властивостей силікагелю, хімічно модифікованого тіосечовинними групами по відношенню до процесів визначення та вилучення БМ;

– вивчено оптимальні умови сорбції Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Au(III) на ТСС та встановлено, що процес сорбції БМ відрізняється високим часом встановлення хімічної рівноваги та високою сорбційною ємністю у порівнянні з раніше відомими сорбентами;

– відсутність власного забарвлення модифікованого силікагелю та здатність БМ утворювати з тіосечовиною стійкі забарвлені комплекси дозволило розробити сорбційно-кольорометричні та тест-методи визначення металів;

– вивчено колоїдно-хімічні властивості кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифікованих тіосечовинними групами стосовно Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV) та Au(III);

– встановлено, що обидва сорбенти мають подібні сорбційні властивості та відрізняються високою спорідненістю до Pd(II). Інші БМ зазначеними сорбентами вилучаються кількісно, але з дещо нижчою сорбційною ємністю;

– показано, що кінетичні характеристики сорбції БМ обумовлені колоїдно-хімічними властивостями сорбенту, складом та рН розчину сорбату, температурою;

– доведено підпорядкованість кінетичних даних моделям хімічної кінетики псевдодругого порядку з вкладом кінетичної моделі псевдопершого порядку;

– порівняно експериментальні ізотерми сорбції з відповідними моделями та встановлено, що всі ізотерми сорбції найкраще описуються моделлю Ленгмюра;

– встановлено оптимальні умови синтезу сорбентів;

– показано залежність концентрації прищеплених груп від температури проведення синтезу. Найвищі її результати отримані при температурі синтезу 155 – 160 °С на соснових породах дерева;

– досліджено сорбцію Pd(II), Pt(IV) та Au(III) в динамічному режимі на поверхні кристалічної целюлози з прищепленою тіосечовиною. Встановлено,

що такому вилученню не заважають надлишки  $\text{Cu(II)}$  та суміші перехідних металів;

– розглянуто можливість концентрування БМ шляхом десорбції їх з поверхні сорбенту 10 % розчином тіосечовини. Отримані результати свідчать про перспективність застосування орґано-мінеральних сорбентів, модифікованих тіосечовиною в хімічній технології, для розробки ефективних способів вилучення БМ з відходів виробництва.

– розроблено методику вилучення  $\text{Pd(II)}$  та  $\text{Au(III)}$  у порошкоподібному вигляді шляхом озолування сорбенту на поверхні разом з металом.

**Практичне значення отриманих результатів.** Показано, що силікагель, хімічно модифікований тіосечовинними групами, є перспективним сорбентом для концентрування БМ з подальшим їх визначенням. Кристалічну целюлозу та тирсу доцільно використовувати для відокремлення золота та металів платинової групи від інших компонентів з технологічних розчинів з подальшим їх вилученням у металічному вигляді чи в концентраті після десорбції.

**Особистий внесок здобувача.** Постановку мети та задач дисертаційної роботи, а також обговорення отриманих результатів проведено спільно з науковим керівником – д.х.н., с.н.с. Трохимчуком А.К. Особистий внесок дисертанта полягає у пошуку та аналізі літератури, плануванні та проведенні експериментів, обробці та інтерпретації отриманих даних та їх обговоренні, оформленні отриманих матеріалів у вигляді наукових статей та написанні дисертаційної роботи.

Розробку методик та умов синтезу сорбентів проведено за участю м.н.с. Легенчука О.В. (Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України); дослідження поверхні фітосорбенту (термічний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, ІЧ-спектроскопія) та інтерпретацію отриманих результатів виконано разом із співробітниками наукового центру «Кристал», Красноярськ, Росія к.х.н., с.н.с., Єлсуфьєва Є.В., к.х.н., с.н.с. Буйко О.В., під керівництвом д.х.н., проф. Лосева В.М.; дослідження поверхні силікагелю (ІЧ-спектроскопія, дериватографія, термодесорбція) здійснено в Київському національному



університеті імені Тараса Шевченка, інтерпретацію результатів термодесорбції здійснювали разом з к.х.н. Бедою О.А.; дослідження питомої площі поверхні сорбентів методом низькотемпературної сорбції-десорбції азоту проведено в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України спільно з с.н.с. Дударко О.А.

Результати досліджень, виконаних у співавторстві, отримані за участю автора на усіх етапах роботи.

### **Апробація результатів дисертації.**

Матеріали дисертаційної роботи представлені на ІХ науковій конференції «Аналитика Сибири и Дальнего востока» (Красноярськ, 2012), XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, 2013), XX Міжнародній Черняївській конференції по хімії, аналітиці та технології платинових металів (Красноярськ, 2013), Київській конференції з аналітичної хімії: «Сучасні тенденції» (Київ, 2014), XV науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2015» (Львів, 2015), II Україно-Польській науковій конференції «Membrane and Sorption Processes and Technologies» (Київ, 2015), XVIII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2016), XVIII Міжнародній конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2017), XVI науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, 2017), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 2018).

**Публікації.** Зміст роботи викладено у 5 наукових статтях, опублікованих у фахових журналах, 10 тезах доповідей на Українських та Міжнародних конференціях.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація складається із анотацій, вступу, 6 розділів, висновків і переліку посилань. Повний обсяг роботи становить 137 сторінок машинописного тексту, включаючи 10 таблиць та 58 рисунків. Бібліографічний список включає 103 найменування.

## РОЗДІЛ 1

### СОРБЕНТИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ

В результаті діяльності хімічних підприємств та металургійних заводів утворюються стічні води, які містять значні кількості токсичних металів і слідові кількості БМ. Для їх вилучення та подальшого використання запропоновані різні методи. Одним з найбільш перспективних являється метод сорбційного концентрування.

Сорбційні методи виділення [1], розділення та концентрування речовин широко застосовуються у хімічній та гідрометалургійній технології. Висока ефективність сорбційних процесів у поєднанні з технологічністю забезпечує відповідним методам пріоритетний розвиток. Сорбційні процеси в значних масштабах використовують в аналітичній хімії, особливо при визначенні мікрокількостей хімічних сполук. Концентрування мікрокомпонентів при їх визначенні звертаються перш за все у тих випадках, коли чутливість методів прямого визначення цих компонентів є недостатньою. Також процес концентрування є зручний тим, що дозволяє вводити внутрішні стандарти. Тому методи концентрування відіграють важливу роль у сучасній аналітичній хімії. Особливо цікавим є динамічний варіант цього методу, який позбавляє необхідності розділення фаз, після концентрування і відкриває можливість автоматизації всього циклу аналізу, включаючи стадію пробопідготовки.

З використанням сорбційного концентрування розроблені комбіновані та гібридні методи аналізу об'єктів навколишнього середовища, промислових, геологічних та біологічних об'єктів. В той же час актуальним залишається пошук і створення нових сорбентів із заданими властивостями для вирішення технологічних і аналітичних задач кількісного вилучення речовин із різноманітних об'єктів. Особлива увага в цьому аспекті приділяється створенню сорбентів для ефективного вилучення БМ з розчинів низької концентрації.

Одними з найперспективніших сорбентів для концентрування є сорбенти, які вилучають благородні метали шляхом комплексоутворення. Комплексоутворюючі сорбенти [2] містять функціональні групи, здатні утворювати з сорбованими іонами металів координаційні сполуки, в тому числі й хелатні комплекси.

Для того, щоб отримати комплексоутворюючий сорбент із заданими сорбційними характеристиками, необхідно врахувати спорідненість комплексоутворювача до БМ.

Перш за все це стосується органополімерних сорбентів, що містять різні функціональні групи, які дозволяють вилучати БМ за рахунок комплексоутворення і (чи) іонного обміну [3 – 7]. Сорбенти з аміногрупами, що вилучають аніонні комплекси БМ і комплексоутворюючі сорбенти, які містять у своєму складі донорні атоми азоту та сірки, мають відносно високу сорбційну ємність, проте їх суттєвим недоліком є явище набухання.

Значно менший час встановлення сорбційної рівноваги потрібний при сорбції БМ органополімерними сорбентами волокнистої структури [8 – 10]. Такі сорбенти мають меншу сорбційну ємність у порівнянні з гранульованими органополімерними сорбентами та не завжди є зручними для використання в технологічних процесах.

Селективність сорбції при використанні комплексоутворюючих сорбентів визначається природою функціональних груп, здатних утворювати з певним елементом, чи групою елементів стійкі комплекси. Для концентрування БМ найбільш доцільно використання сорбентів з сірковмісними комплексоутворюючими групами, наприклад групами тіосечовини чи її похідних.

Із сірковмісних сорбентів, що випускаються промислово для концентрування БМ найбільш відомі сорбенти марок Lewatit TP-214 і Purolite S-940 з групами похідних тіосечовини [11 – 15]. Дані сорбенти характеризуються досить високою сорбційною ємністю по БМ, але тривалим часом встановлення сорбційної рівноваги, що обумовлено дифузійними

процесами. Це створює значні труднощі десорбції БМ. Як правило, кількісне відокремлення БМ від сорбенту можливе тільки при спалюванні. Це в значній мірі обмежує можливості практичного застосування органополімерних сорбентів.

Цих недоліків позбавлені хімічно модифіковані кремнеземи, які володіють індивідуальністю модифікатора та властивостями  $\text{SiO}_2$ , як твердого тіла. Оскільки ковалентне зв'язування органічних лігандів відбувається в них лише на поверхні, то вони мають високу швидкість масообміну і їм притаманна, як правило, легкість десорбції. Крім того, хімічно модифіковані кремнеземи (ХМК) характеризуються високою термічною і радіаційною стійкістю та механічною міцністю. Вони є незамінними у рідинній та газовій хроматографії.

Використання хімічно модифікованих силікагелів (ХМС) з прищепленими сірковмісними групами для вилучення та визначення металів розглянуто нижче.

### **1.1 Силікагелі, хімічно модифіковані сірковмісними групами для вилучення та визначення металів**

Вивченню сорбційних властивостей ХМС приділяється значна увага.

Сорбція БМ, як правило, проходить з розчинів, що містять макрокількості перехідних металів, серед яких на першому місці знаходиться  $\text{Cu(II)}$ , яка має близькі до БМ властивості.

Досліджено [16] закономірності сорбції  $\text{Cu(II)}$  силікагелями, хімічно модифікованими меркаптопропільними або дипропільдисульфідними групами. Розглянуто можливість утворення на їх поверхні змішанолігандних комплексів  $\text{Cu(I)}$  з прищепленими сірковмісними групами та тіокетоном Міхлера. Дослідження сорбційних властивостей силікагелів, хімічно модифікованих меркаптопропільними та дипропільдисульфідними групами є цікавим з тієї точки зору, що  $\text{Cu(II)}$  здатна до окисно-відновних процесів і виявляє подібні хімічні властивості до  $\text{Au(III)}$  і  $\text{Ag(I)}$ . Встановлено, що силікагель, хімічно

модифікований меркаптопропілними групами кількісно вилучає  $\text{Cu(II)}$  з хлоридних та нітратних розчинів (рН 2 – 7). Максимальний ступінь вилучення  $\text{Cu(II)}$  силікагелем, хімічно модифікованим дипропілдисульфідними групами досягається при рН розчину 6 – 7 та не перевищує 50 %. Встановлено, що у поверхневих комплексах з меркаптопропілними групами  $\text{Cu}$  знаходиться в ступені окиснення +1, а в комплексах з дипропілдисульфідними групами в ступені окиснення +2. На поверхні меркаптопропілсилікагелю утворюються координаційно ненасичені комплекси  $\text{Cu(I)}$ , кількість утворення, яких залежить від кількості закріплених на поверхні силікагелю функціональних груп. Поверхневі комплекси  $\text{Cu(I)}$  здатні координувати молекули тіокетону Міхлера з водно-етанольних розчинів з утворенням на поверхні інтенсивно забарвлених у червоний колір різнолігандних комплексів  $\text{Cu(I)}$ . Склад таких комплексів підтверджений за допомогою спектроскопії дифузного відбиття.

Робота [17] присвячена розробці методики низькотемпературного сорбційно-люмінесцентного визначення  $\text{Cu(II)}$  в природних і техногенних водах з використанням силікагелю, хімічно модифікованого  $N$ -(1,3,4-тіадиазол-2-тіол)- $N'$ -пропілсечовинними групами. Визначено, що силікагель, хімічно модифікований  $N$ -(1,3,4-тіадиазол-2-тіол)- $N'$ -пропілсечовинними групами, кількісно вилучає іони  $\text{Cu(II)}$  з розчинів рН 4 – 6. Час встановлення сорбційної рівноваги становить 5 хв. При опроміненні ультрафіолетовим світлом охолодженого до 77 К сорбенту в його фазі виникає жовто-оранжева люмінесценція поверхневих комплексів  $\text{Cu(II)}$ , яка використана, як аналітичний сигнал при розробці її низькотемпературного сорбційно-люмінесцентного визначення. Нижня межа визначення складає 0,3 мкг / 0,1 г сорбенту. Градувальний графік лінійний до 50 мкг / 0,1 г сорбенту. Визначенню  $\text{Cu(II)}$  не заважають  $10^4$ -кратні кількості іонів  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ , 300-кратні надлишки  $\text{Fe(III)}$ . Дана методика використана при визначенні  $\text{Cu(II)}$  в природних і техногенних водах.

Контроль за вмістом іонів токсичних металів –  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  та інших елементів у стічних і природних водах на рівні гранично

допустимих концентрацій з використанням силікагелю з хімічно закріпленими на поверхні  $\gamma$ -меркаптопропільними групами (МПС) розглянуто в [18]. Зазначені метали вилучаються в широкому концентраційному інтервалі при рН 6 – 9, як в статичному, так і динамічному режимі. Вивчено взаємний вплив іонів Pb(II), Cd(II) та Zn(II) при сорбційно-рентгено-флуоресцентному визначенні їх мікрокількостей з попереднім їх концентруванням на МПС.

В значній кількості робіт розглядаються процеси сорбції БМ на ХМС з ковалентно зв'язаними молекулами тіосечовини та її похідних. Зокрема у [19] вивчено особливості взаємодії тіосечовини та її похідних із іонами Au(III). При контакті іонів металу з тіосечовиною спочатку Au(III) відновлюється до Au(I) при цьому компоненти взаємодіють у співвідношенні 1:1, а потім ще дві молекули тіосечовини витрачаються на утворення комплексу з Au(I). Тому найбільш відомою є комплексна сполука Au(III) з тіосечовиною у співвідношенні 1:3.

Іони Ag(I), як і інші БМ, утворюють міцні комплекси з тіосечовиною складу метал : ліганд 1:3 [20].

Розроблено [21] спосіб концентрування і подальшого сорбційно-люмінесцентного визначення Au(III), Ag(I) і Pt(II) з використанням силікагелю, хімічно модифікованого N-(1,3,4-тіадіазол-2-тіол)-N'-пропілсечовинними групами, що містять тіонну і тіольну сірку. Встановлено, що на поверхні даного сорбенту кількісного вилучення Au(III) вдається досягти з розчинів в діапазоні 6 М HCl – рН 8, Ag(I) вилучається з розчинів нітратної кислоти в діапазоні 6 М HNO<sub>3</sub> – рН 8 та 1 – 2 М HCl при 20 °С. Час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 15 хв. Максимального ступеня вилучення Pt(II) вдається досягти за кімнатної температури з розчинів в діапазоні 4 М HCl – рН 8 за 20 хв, тоді як для кількісного вилучення Pt(IV) необхідне її попереднє відновлення до Pt(II). Інтенсивна жовто-оранжева люмінесценція поверхневих комплексів при 77 К та УФ опроміненні використана при розробці методик низькотемпературного сорбційно-люмінесцентного визначення Au(III), Ag(I) і Pt(II). Межі виявлення металів складають 0,15 мкг для Au(III), 0,1 мкг для Ag(I) та 0,05 мкг Pt(II) на 0,1

г сорбенту. Градувальний графік лінійний до 50 мкг для Au(III) і Ag(I), і до 80 мкг для Pt(II) на 0,1 сорбенту. Розроблені методики перевірені при визначенні Au(III) в золотовмісних концентратах і продуктах їх технологічної переробки, Pt(II) в алюмоплатинових каталізаторах.

Для низькотемпературного сорбційно-люмінесцентного визначення Pt(II, IV) запропоновані силікагелі, хімічно модифіковані N-аліл- N'-пропілтіосечовиною [22]. При сорбції Pt(II) і Pt(IV) на поверхні сорбентів утворюються координаційні сполуки, що люмінесціюють при 77 К і опроміненні УФ-світлом. Спектри люмінесценції комплексів Pt(II) з похідними тіосечовини, ковалентно закріпленими на поверхні кремнезему є широкою безструктурною смугою з максимумом при 585 нм. При використанні сорбенту з групами N-аліл- N'-пропілтіосечовини межа визначення Pt(II) складає 0,1 мкг на 0,1 г сорбенту. Градувальний графік лінійний до 50 мкг / 0,1 г. Встановлено, що визначенню Pt(II) за даною методикою не заважають сольовий фон, 100-кратні надлишки кольорових металів та 5-кратні надлишки інших БМ. Заважаючий вплив проявляють лише Bi(III), Pd(II) та Cu(II).

Досліджена порівняльна сорбція Au(III) із водних розчинів на поверхні силікагелів, хімічно модифікованих амінопропільними, діамінодиетилпропільними, меркаптопропільними і дипропілдисульфідними групами, а також різними похідними тіосечовини [23]. Встановлено, що найбільш ефективними для сорбційного концентрування і подальшого визначення мікрокількостей Au(III) є силікагелі з прищепленими меркаптопропільними групами та похідними тіосечовини.

Сорбент з хімічно закріпленими на поверхні силікагелю N-пропіл-N'-[1-(2-тіобензтіазол)-2,2',2''-трихлоретил] тіосечовинними групами використано для відокремлення мікрокількостей Au(III) від супутніх кольорових і платинових металів з його наступним визначенням [24]. Сорбція Au(III) відбувається за комплексоутворюючим механізмом шляхом координації іонів металу з атомами азоту та тіоефірної сірки прищепленого ліганду. Відмінність у ступенях сорбції Au(III) і перехідних металів дозволяє визначати Au(III) у присутності 1000-

кратних кількостей Cu(II), Co(II), Ni(II) і 100-кратних кількостей Fe(III). Також встановлено, що 100-кратні кількості Pt(IV) і 50-кратні кількості Pd(II) не впливають на повноту вилучення Au(III). На основі проведених досліджень розроблена методика сорбційно-атомно-абсорбційного визначення Au(III) в золотовмісних породах.

Розглянуті процеси сорбції Pt(IV) з кислих розчинів на кремнеземах з ковалентно закріпленими молекулами N-пропіл-N-бензоїл (феніл, алліл)тіосечовини, N-пропіл-N'-(1-діетилтіокарбамід-2,2,2-трихлоретил)сечовини, N-пропіл-N'-[1-(2-тіобензтіазол)-2,2',2''-хлоретил]сечовини [25]. Найкращі експлуатаційні характеристики по відношенню до Pt(IV) серед цих синтезованих ХМК мають сорбенти з іммобілізованими на поверхні молекулами N-пропіл-N'-аллілтіосечовини. Вивчено вплив ультразвуку та присутності тіосечовини у вихідних розчинах на процеси вилучення мікрокількостей Pt(IV) на даному сорбенті. Виявлені особливості комплексоутворення на поверхні дозволяють розширити аналітичні можливості хімічно модифікованих кремнеземів. А враховуючи високу селективність сорбенту з прищепленими N-пропіл-N'-аллілтіосечовинними групами по відношенню до БМ у кислих розчинах можна запропонувати його використання для одночасного аналізу мікрокількостей Pt(IV), Pd(II), Au(III) та Ag(I) у складних, за своїм хімічним складом, розчинах методом сорбційно-рентгенофлуоресцентного аналізу.

Запропонована [26] методика сорбційно-атомно-абсорбційного визначення мікрокількостей Au(III) у технологічних розчинах з використанням силікагелю з ковалентно зв'язаними з поверхнею молекулами N-алліл- N-пропілтіосечовини. Проведення сорбційного концентрування Au(III) на поверхні сорбенту по селективності, ступеню вилучення та швидкості встановлення сорбційної рівноваги не поступається, а в ряді випадків і переважає відомі екстракційні методи концентрування Au(III). Легкість десорбції невеликими об'ємами тіосечовини підтверджує ефективність запропонованої методики.



Для вибіркового концентрування паладію (II) в присутності кольорових та платинових металів використано силікагелі, модифіковані N-бензоіл- N'-пропілтіосечовинними (БПТС), N-феніл- N'-пропілтіосечовинними (ФПТС) та N-аліл- N'-пропілтіосечовинними (АПТС) групами в рН та кислій областях [27]. Всі сорбенти мають подібні селективні властивості по відношенню до іонів Pd(II), Pt(II, IV), Au(III), Hg(II) та Ag(I). Найбільш перспективним для вилучення іонів Pd(II) є використання АПТС. Запропоновано методику сорбційно-фотометричного визначення Pd(II) при  $10^3$ - $10^4$ -кратному надлишку кольорових металів та Fe(III).

Сорбція Ag(I) на поверхні кремнеземів з прищепленими похідними тіосечовини кількісно проходить в кислій області [28]. Максимальний ступінь десорбції Ag(I) досягається при використанні 2 – 6 % розчину тіосечовини. На основі цього запропонований метод сорбційно-атомно-абсорбційного визначення Ag(I) у розчинах після кислотного розкладу гірських порід.

Сорбційні властивості кремнезему з ковалентно зв'язаними з поверхнею N-пропіл-N'-[1-(2-тіобензтіазол)-2,2',2''-трихлоретил]сечовинними групами по відношенню до Ag(I) розглянуті в [29]. Встановлено, що різні умови сорбції Ag(I) та іонів кольорових і благородних металів дозволяють визначати Ag(I) у присутності 1000-кратних кількостей Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II,III), Zn(II), Cd(II), Pb(II), 100-кратних кількостей Pt(IV) і 50-кратних кількостей Pd(II). На основі проведених досліджень розроблена методика сорбційно-атомно-абсорбційного визначення Ag(I).

Запропоновано визначення Pt(IV) [30] за допомогою мезопористого силікагелю, модифікованого тіольними групами. Отриманий сорбент має розвинену площу поверхні та високу спорідненість до Pt(IV). Так, сорбційна ємність за Pt(IV) складає 1,14 ммоль/г. Присутність іонів перехідних металів знижує сорбційну ємність на 40 %. Доцільність використання отриманого сорбційного матеріалу для аналітичного визначення Pt(IV) було підтверджено визначенням Pt(IV) в геологічних зразках, після її попереднього концентрування.

Слід відмітити, що не дивлячись на значне застосування силікагелів, хімічно модифікованих сірковмісними групами, зокрема похідними тіосечовини для концентрування та вилучення БМ з розчинів з подальшим їх визначенням є в значній мірі обмеженим внаслідок високої вартості таких сорбентів. Саме тому, в останні роки, значна увага приділяється створенню біо- та фітосорбентів і вивченню їх сорбційних властивостей.

## **1.2 Біо- та фітосорбенти. Їх використання для вилучення металів**

У основі біосорбції лежать процеси взаємодії іонів металів з поверхневими структурами клітин, їх метаболітів і екзополімерів. До біосорбентів відносяться різні біологічно активні клітини, як живі, так і відмерлі – бактерії, водорості, рослини, гриби і т.д. Вони поведуть себе аналогічно фізико-хімічним поверхнево-активним речовинам, таким як іонообмінні смоли, природні цеоліти, гідроксоапатити, тощо.

Сорбцію розрізняють активну та пасивну. Активна сорбція проходить за рахунок процесів метаболізму – під час якого відбувається включення металу в структуру клітини. При цьому швидкість іонного обміну є досить низькою. Пасивна сорбція проходить на поверхні клітини і пояснюється фізико-хімічними взаємодіями іонів металів з іонообмінними групами мембран клітини. При цьому цей процес проходить за кілька годин [31].

Отримання нового нетоксичного біосорбенту на основі морських водоростів виду *Cystoseira barbata* і фероціанідів перехідних металів для вилучення Cs(I) із води розглянуто в [32]. Вивчені сорбційні властивості отриманого біосорбенту та його селективність по відношенню до іонів Cs(I) в присутності підвищених концентрацій іонів K(I) і Na(I), отримані результати показали, що ступінь сорбції Cs(I) починає знижуватися коли концентрація K(I) чи Na(I), перевищує вихідну концентрацію Cs(I) у 40 разів. Визначені рівноважні характеристики сорбційного процесу і константи рівняння Ленгмюра, які свідчать, що біосорбент приготовлений на основі *Cystoseira barbata* і фероціанідів перехідних металів вирізняється високою сорбційною ємністю і селективністю по відношенню до іонів Cs(I) у присутності іонів K(I)

чи Na(I) . Отриманий композиційний сорбент є ефективним для очистки питної води у місцях можливих забруднень оточуючого середовища радіонуклідами Cs(I).

Можливість використання молочнокислих бактерій роду *Lactobacillus*, як перспективного біосорбенту для вилучення важких металів розглянута в [33]. Дослідження здатності лактобактерій адсорбувати важкі метали (зокрема Cu , Cd, Pb) показало, що даний процес не залежить від часу експозиції і стану клітин (живі чи мертві). Адсорбційна здатність залежить лише від концентрації відповідного металу в середовищі культивування. Встановлена досить висока здатність адсорбувати важкі метали розробленою композицією на основі лактобактерій, що дозволяє запропонувати отриманий сорбент для використання у якості адсорбенту важких металів з організму людини.

Поряд з використанням бактерій, та створених на їх основі сорбентів, значна увага приділяється створенню фітосорбентів. До них відносять всі види сорбентів, матрицею у яких є рослинна сировина, у тому числі і активне вугілля отримане із деревини, шкарлупи кокосового горіху, тощо; а також буряковий жом, лушпиння (рисове, ячмінне, та ін.), деревина, хімічно модифіковані органічними та неорганічними лігандами.

До переваг фітосорбентів можна віднести наступне:

- 1) можливість використання місцевої сировини у регіоні виробництва сорбенту і, як наслідок, відсутність сировинного обмеження;
- 2) дешевизну – оскільки використовуються відходи, які не утилізуються, чи мають низьку собівартість;
- 3) високу сорбційну здатність;
- 4) низьку зольність при спалюванні (4 – 5%), що обумовлює низьку кількість відходів.

На основі тирси, хімічно модифікованої фосфорнокислими групами синтезовано фітосорбент 728 та вивчено його сорбційні характеристики [34]. Сорбційна ємність такого сорбенту по відношенню до благородних металів є досить високою у порівнянні з більшістю сорбентів різної природи

запропонованих для вилучення благородних металів. Проте час встановлення сорбційної рівноваги є досить низьким, а сорбція відбувається лише при нагріванні, що обмежує перспективи його застосування у промисловості.

Досліджено сорбційні властивості обробленого фосфатом (ФРЛ) та не обробленого рисового лушпиння відносно іонів Ni(II), Zn(II), Cd(II) та Cr(VI) [35]. Показано, що Ni(II) та Cd(II) кількісно вилучаються, при використанні у якості сорбенту ФРЛ, тоді як на немодифікованому рисовому лушпинні їх кількісного вилучення не спостерігається. Сорбція Cd(II) залежить від часу контакту фаз, концентрації, температури, маси сорбенту та рН розчину і повніше проходить в динамічному режимі. Сорбція для інших зазначених іонів є кількісною і в статичному режимі. Константи Ленгмюра та термодинамічні параметри були розраховані при різних температурах для кожного з іонів на поверхні обох сорбентів. Результати досліджень показали можливість використання ФРЛ для вилучення Cd(II) з стічних вод.

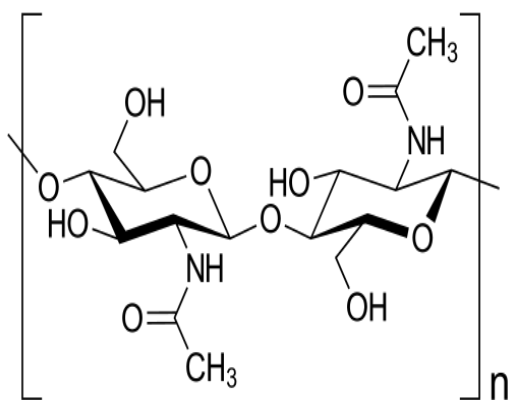
Розглянуто [36] сорбцію Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) та Pb(II) з розчинів у діапазоні концентрацій 5 – 25 мг/см<sup>3</sup> на поверхні висушених бананових та апельсинових шкірок (які використані у якості дешевого сорбційного матеріалу) при 30 °С. При порівнянні умов сорбції – сорбційна ємність знижується у порядку Pb(II) > Ni(II) > Zn(II) > Cu(II) > Co(II) на обох сорбентах. Ізотерми сорбції найкраще описуються рівнянням Фрейндліха. Сорбційна ємність підвищується з підвищенням рН та досягає максимуму при рН > 7, яке встановлюється при різних дзета потенціалах. На поверхні обох сорбентів спостерігається кількісне вилучення іонів металів, що робить бананові та апельсинові шкірки перспективними для подальшого вилучення мікрокількостей перехідних металів, зокрема Pb(II) спорідненість до якого виявилася найбільшою.

Проведена порівняльна оцінка сорбційної здатності іонітів, вугілля та біосорбентів (на основі відходів від виробництва різних антибіотиків – фузидину, леворину, неоміцину, гентаміцину, еритроміцину, лінкоміцину, ристоміцину та пеніциліну) по відношенню до срібла [37]. Сорбційна ємність

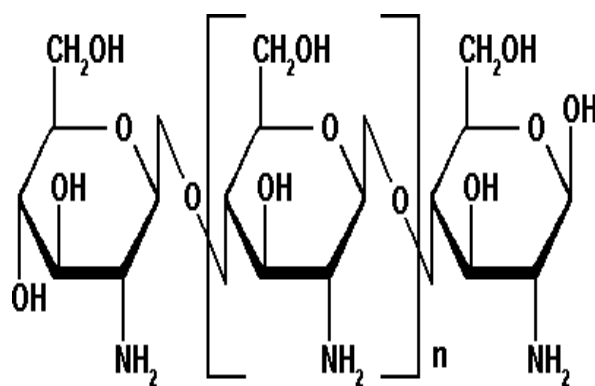
по сріблу у іонообмінних смол та вугілля дещо вища, ніж у біосорбентів, але невисока вартість сировини для біосорбентів (в 5 – 10 раз нижче) робить їх застосування більш перспективним. Показано, що біомаса після насичення сріблом здатна відновлювати свою ємність по сріблу через кілька днів витримки, що дозволяє використати її повторно. А ще вона має вищу динамічну ємність ніж смоли та вугілля. Розроблена і досліджена технологічна схема вилучення срібла біомасою лінкоміцину із промислових розчинів. На основі технологічної схеми була розроблена та досліджена в промислових умовах нова сорбційна колона.

#### *Сорбенти на основі хітину та хітозану*

Ще однією перспективною сировиною для створення фітосорбентів є хітозан, в основі якого лежить хітин, та безпосередньо сам хітин. Хітин є азотовмісним полісахаридом схожим за своєю будовою на целюлозу. Його використання в промисловості та медицині давно відоме і знаходить численні підтвердження в літературі [38, 39]. Зокрема його використовували, як біосорбент для виведення токсинів з організму. З розвитком сорбційного концентрування науковці звернули увагу на хітин і хітозан (похідне хітину), як на матрицю для створення нових сорбентів модифікованих різними лігандами.



Хітин



Хітозан

Зокрема авторами [40] досліджено хітин, який здатний сорбувати аніонні тіосульфатні комплекси срібла при рН 2,2 за 5 хв. Розмір частинок впливає на сорбційну ємність. Максимальна сорбційна ємність для хітину порошку та хітину пластівців складала 4,37 та 3,61 мг Ag/г, відповідно. Високі концентрації

тіосульфату значно впливають на сорбцію тіосульфату срібла, тому що утворюють стійкий розчинний комплекс. На механізм сорбції срібла було вивчено вплив рН розчинів, часу контакту фаз, швидкості перемішування, концентрації тіосульфату. Досліджено ізотерми сорбції та десорбції. Результати вказують, що сорбція тіосульфату срібла відбувається по двох механізмах: електростатичної взаємодії між протонованим хітином та аніонним сріблом, і ковалентно координованим зв'язком між одною парою електронів нітрогену чи кисню та срібла. Адсорбоване срібло кількісно десорбується 3 М тіосульфатом натрію.

Pd(II) [41] кількісно вилучається з розбавлених кислих розчинів за допомогою модифікованого хітозану з прищепленими сірковмісними групами (тіосечовина, рубеанова кислота). Порівняння ізотерм та кінетики сорбції цих двох похідних з хітозаном, модифікованим глутаровим альдегідом показало, що хітозан, модифікований рубеановою кислотою є більш ефективним для вилучення Pd(II) з кислих розчинів. Сорбційна ємність хітозану модифікованого рубеановою кислотою не залежить від розміру частинок. Ізотерми сорбції описуються рівнянням Ленгмюра. Підвищення температури розчину має незначний ефект на проходження сорбції. Розмір частинок сорбенту не значно впливає на кінетику сорбції. Таким чином, запропонований сорбент на основі хітозану, модифікованого рубеановою кислотою можна вважати ефективним для вилучення Pd(II).

Синтезовано [42] хітозан модифікований глутаровим альдегідом, хітозан модифікований похідними тіосечовини та хітозан модифікований похідними рубеанової кислоти. Показано, що використані сорбенти є ефективними для вилучення Pt(IV) та Pd(II) з однокомпонентних слабо кислих розчинів. Авторами досліджено різні умови вилучення аніонів цих металів із суміші на зазначених сорбентах. Сорбція Pd(II) є менш чутливою до присутності Pt(IV) ніж навпаки: максимальна сорбційна ємність менше знижується для Pd(II) ніж для Pt(IV) в присутності конкуруючих аніонів (метали знаходяться у вигляді хлороацидокомплексів). Ізотерма сорбції має простий вигляд ізотерми

Ленгмюра для Pd(II) (виходить на насичення при малому залишку Pd(II)), тоді як у випадку сорбції Pt(IV) на ізотермах видно значний спад сорбційної ємності при вищих залишках концентрації Pt(IV), які зростають зі збільшенням концентрації Pd(II). Хітозан, модифікований похідними рубеанової кислоти є більш селективним для Pd(II), ніж для Pt(IV) у порівнянні з іншими сорбентами на основі хітозану. Попередні дослідження кінетики конкуруючої сорбції у статичних та динамічних умовах для хітозану, модифікованого похідними рубеанової кислоти підтверджують більшу спорідненість сорбенту до Pd(II) ніж до Pt(IV).

Сорбенти [43] на основі хітозану, були синтезовані шляхом прищеплення сульфурвмісних груп. Досліджено ізотерми сорбції Au(III) при різних рН, для того, щоб встановити оптимальне значення рН при фіксованій концентрації металу. Ізотерми сорбції залежать від форми Au(III) в розчині. Введення сульфурвмісних комплексоутворюючих груп забезпечує подвійну здатність полімеру: хелатуючу та іонообмінну. Кінетика сорбції залежить від кількості та типу використаного сорбенту.

Можливість використання монодисперсних наночасточок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> покритих хітозаном з середнім діаметром 13,5 нм і масовою часткою хітозану 4,92 %, як аніонного магнітного наноадсорбенту для вилучення йонів Au(III) з водних розчинів розглянуто в [44]. Було встановлено, що іони Au(III) швидко та кількісно адсорбуються, а сорбційна ємність підвищується зі зниженням рН через протонування аміногруп хітозану. Адсорбційні дані описуються рівнянням Ленгмюра з максимальною сорбційною ємністю 59,52 мг/г (1210 мг/г відносно маси хітозану) та константою рівноваги адсорбції Ленгмюра 0,066 дм<sup>3</sup>/мг. З експериментальних даних кінетики та термодинаміки сорбції іонів Au(III) встановлено, що адсорбційний процес описується кінетичною моделлю псевдодругого порядку. Крім того, час встановлення сорбційної рівноваги значно коротший ніж при використанні мікро-розмірного сорбенту завдяки більшій площі поверхні.

Сорбція іонів Pd(II) та Pt(IV) при слідових кількостях на перехресно-зшитих при опроміненні карбоксиметилхітину та карбоксиметилхітозану розглянута в [45]. Максимальна сорбційна ємність для Pd(II) складає 2,679 та 1,053 мг/г сухого гелю, а для Pt(IV) – 2,513 та 1,155 мг/г сухого гелю для карбоксиметилхітину та карбоксиметилхітозану, відповідно. Утримуюча здатність для Pd(II) становила 0,45 та 0,06; для Pt(IV) 0,25 та 0,11 мекв/г для карбоксиметилхітину та карбоксиметилхітозану. Це показує, що адсорбція для іонів Pd(II) та Pt(IV) на обох гідрогелях залежить від концентрації хлоридних та нітратних іонів. Десорбція розчинами HCl і HNO<sub>3</sub> підтверджує, що сорбція підкорюється халатному механізму а не іонообмінному. SEM-EDX спектроскопія показує, що Pd(II) та Pt(IV) були однорідно розподілені у всіх частинах гідрогелевої матриці. Методом диференційної скануючої калориметрії показано зниження температури руйнування полімеру після сорбції іонів Pd(II) та Pt(IV). Припускають, що метали зумовлюють зниження стабільності цілісної структури полімеру.

Використано [46] перехресно зшиту смолу хітозану, хімічно модифіковану L-лізином для сорбції Pt(IV), Pd(II) та Au(III) з водних розчинів. Дослідження сорбції в статичних умовах були проведені при різній концентрації металу, різному часі контакту фаз, рН та температурі. Максимальна сорбційна ємність спостерігалася при рН 1 для Pt(IV), при рН 2 для Pd(II) та Au(III). Експериментальні дані найкраще інтерпретуються з використанням ізотерми Ленгмюра, максимальна сорбційна ємність становить 129,26 мг/г для Pt(IV), 109,47 мг/г для Pd(II) та 70,34 мг/г для Au(III). Кінетичні дані перевірялись з використанням кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядку. Кінетичні дані краще корелюють з кінетичною моделлю псевдодругого порядку. Це означає, що у процесі хімічної сорбції лімітуючою є друга стадія. Термодинамічні параметри, такі як вільна енергія Гіббса, ентальпія, ентропія розраховані за допомогою рівняння Вант-Гоффа. Термодинамічні дослідження показують, що адсорбційні процеси є самовільної



і екзотермічної природи. Максимальний ступінь десорбції іонів БМ досягався при використанні 0,7 М тіосечовини в 2 М HCl.

Два типи композитних адсорбентів на основі бавовняних волокон з хітозаном були використані для адсорбції іонів Au(III) з водних розчинів [47]. Кінетика адсорбції іонів Au(III) на обох волокнах описується моделлю реакції псевдодругого порядку. Дані ізотерми сорбції Au(III) на поверхні обох волокон описуються лінійними та нелінійними методами ізотерм Фрейндліха, Ленгмюра та Редліха-Петерсона. Результати підтвердили, що і лінійні, і нелінійні форми трьох вищезгаданих моделей можуть бути використані для опису адсорбції Au(III) на поверхні обох волокон та передбачення параметрів ізотерм. Лінійна модель Ленгмюра та нелінійні моделі Ленгмюра та Редліха-Петерсона найкраще підходять для опису експериментальних даних. Ізотерма Редліха-Петерсона це окремий випадок ізотерми Ленгмюра коли константа  $g$  ізотерми Редліха-Петерсона дорівнює одиниці. Дослідження селективності адсорбції показало, що обидва волокна показують високу спорідненість до Au(III) в розчині та 100% селективність для Au(III) в присутності надлишку Ni(II), Cd(II), Zn(II), Co(II) та Mn(II).

Мембрани отримані через перехресну зшивку хітозану (CS), PVA та суміші хітозан/PVA з використанням глутарового альдегіду, як зшиваючого агента розглянуті в [48]. Інфрачервона спектроскопія з Фур'є перетворенням використана для підтвердження утворення мембран. Порівняння з неіоновоїсними мембранами, Ag(I)-вмісні CS та CS/PVA мають вищі: ступінь вилучення, сорбційну ємність та селективність для іонів Ag(I). З підвищення вмісту Ag(I) ступінь вилучення складає близько ~20% ( з 77,8 до 94,4 мг/г) та ~50% ( з 83,9 до 125 мг/г).

Розглянуто [49] використання бактеріального ізоляту, який є чутливим до магнітного поля у якості біосорбенту для вилучення Au(III) зі стічних вод. Процес та механізм біосорбції досліджені у кількох аспектах, включаючи поверхневе комплексоутворення, іонний обмін, електростатичне притягання та окисно-відновні реакції. Експериментальні дані підтверджують швидке

очищення стічних вод за допомогою бактерій від іонів Au(III). Результати показують, що роль іонного обміну є другорядною у процесі біосорбції. Як адсорбенти, вивчено хімічно модифіковані та немодифіковані біомаси, встановлено, що функціональні групи (включаючи карбоксильні, гідроксильні та фосфорильні, що присутні на стінці клітини) є основою для процесу біосорбції. Аналіз за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показав, що на поверхні біомаси відбулося відновлення Au(III) до Au(I) та Au(0). Підсумовуючи дані наведені вище була побудована двостадійна модель: (1) в електричному полі заряджені клітини притягували іони металу. Це процес фізичної адсорбції багатомолекулярного шару; (2) іони металу проникали на поверхню клітини у вигляді хелатів чи комплексів з функціональними групами, за допомогою іонного обміну та реакцій відновлення.

Проведено оцінку використання в синтезі і стабілізації каталітичних наночастинок карбоксиметилхітозану (КМХ) [50]. Відомо про здатність хітозану зв'язуватися з іонами металів та прикріпленими наночастинами металів. КМХ має вищу хелатуючу здатність ніж хітозан, що забезпечує потенційну можливість для покращення каталітичних та іммобілізаційних якостей. Наночастинок Pt, Au та Ag синтезовані і на КМХ і на хітозані. Розмір частинок, морфологія та агрегація були досліджені за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Комплексоутворення наночастинок вивчено за допомогою Фур'є ІЧ-спектроскопії. Однорідний розподіл наночастинок спостерігався для обох полімерів; про те для КМХ спостерігався вищий ступінь агрегації. Це вказує на те, що карбоксильні групи не змінюють формації наночастинок.

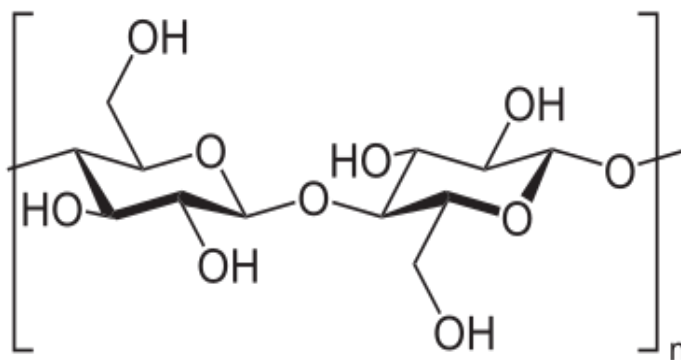
Досліджено сорбцію Au(III), Pt(IV) та Pd(II) на зшитій смолі хітозану модифікованій гліцином [51]. Вивчені параметри включають вплив: рН, часу контакту фаз, іонної сили та вихідних концентрацій іонів металів. Оптимальне значення рН для адсорбції Au(III), Pt(IV) та Pd(II) знаходиться в діапазоні від 1,0 до 4,0, а максимум вилучення знаходиться при рН 2,0 для зазначених металів. Результати отримані дослідженням сорбційної рівноваги описуються

різними моделями сорбції такими, як Фрейндліха та Ленгмюра з оцінкою параметрів моделей. Максимальна сорбційна ємність для Au(III), Pt(IV) та Pd(II) становила 169,98, 122,47 та 120,39 мг/г відповідно. Кінетичні дані були протестовані з використанням кінетичних моделей псевдопершого порядку чи псевдодругого порядку та моделлю внутрішньої дифузії. Кореляція результатів з кінетичною моделлю псевдодругого порядку свідчить про те, що дана модель найкраще описує поведінку Au(III), Pt(IV) та Pd(II) на поверхні смоли зшитого хітозану, модифікованого гліцином. Різні концентрації розчинів хлоридної кислоти, тіосечовини та тіосечовини – хлоридної кислоти досліджені при десорбції адсорбованих БМ з поверхні смоли зшитого хітозану, модифікованого гліцином. Встановлено, що розчин 0,7 М тіосечовини в 2 М HCl ефективно десорбує Au(III), Pt(IV) та Pd(II) з поверхні сорбенту. Прищеплення гліцину на смолу зшитого хітозану підтверджено за допомогою ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням та скануючою електронною мікроскопією.

Синтезовано [52] новий гідрогель на основі хітозану хімічно модифікованого 2,5-димеркапто-1,3,4-тіодіазолом. Його структура досліджена елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією з Фур'є перетворенням. Було встановлено, що сорбційна ємність залежить від рН розчину, оптимальним значенням рН було 3,0 для Au(III) і 2,0 для Pt(IV) та Pd(II). Сорбційні ємності при насиченні складали 198,5 мг/г для Au(III) 16,2 та 13,8 мг/г для Pd(II) та Pt(IV) відповідно. Результати показали, що ізотерми адсорбції для Pd(II) та Pt(IV) найкраще описуються за допомогою рівняння Ленгмюра. Кінетичні дослідження адсорбції показали, що кінетичні дані добре корелюють з моделлю псевдодругого порядку. Сорбент має більш високу спорідненість до Au(III), Pd(II) та Pt(IV) у системах співіснування, що містять Cu(II), Fe(III), Cd(II), Ni(II), Mg(II) та Zn(II). Досліджено процес десорбції з використанням різних реагентів (гідроксид натрію, хлоридна кислота, тіосечовина) і встановлено, що найкращий ефект був отриманий при використанні розчину тіосечовини.

## Сорбенти на основі целюлози та тирси

Останнім часом розглядаються різноманітні перспективи застосування фітоматеріалів (природних полімерів). Серед різних реакційно здатних полімерів широко вивчається целюлоза, як полімер з відомими позитивними характеристиками: біорозклад, не токсичність, міцність, доступність, термічна і механічна стабільність, тощо.



Целюлоза

Природні властивості целюлози можуть бути покращені шляхом модифікування, серед яких найкращим є хімічне модифікування. У статті оглядового характеру [53] розглянуто загальні властивості целюлози, різні методи біологічної, хімічної, фізичної, фізико-хімічної екстракції для її вилучення з лігноцелюлозної біомаси, методи очищення та відбілювання екстрагованої целюлози та методи її модифікації. Перспективи використання модифікованих целюлозних співполімерів для сорбційного вилучення перехідних металів. Розглянуто фактори, які впливають на процес сорбції: ступінь модифікування поверхні, час контакту фаз, температура, рН, вплив супутніх іонів металів, концентрація металу, маса сорбенту, іонна сила розчину, тощо. Показано застосування моделей адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна, Дубініна-Радускевича та Редліха-Петерсона, а також кінетичних моделей псевдопершого порядку, псевдодругого порядку та моделі внутрішньочастинкової дифузії, які є корисними для опису параметрів сорбції іонів перехідних металів та для встановлення механізму сорбції. Розглянуто можливість десорбції вилучених іонів металів та можливість регенерації модифікованих целюлозних біосорбентів.

Ефективний та екологічно чистий адсорбент на основі целюлози з цукрового очерету створений для вилучення Pb(II), Cu(II) та Zn(II) з водних розчинів розглянуто в [54]. Досліджено вплив початкової концентрації металу у розчині та температури на сорбційну здатність біoadсорбенту. Ізотерми адсорбції показали, що адсорбція Pb(II), Cu(II) та Zn(II) найкраще описується моделлю Ленгмюра. Максимальна сорбційна ємність становила 558,9, 446,2 та 363,3 мг/г відповідно для однокомпонентної системи. Ізотерми сорбції у бінарних системах теж найкраще описуються конкурентоздатною моделлю Ленгмюра. Тривимірне зображення поверхні сорбції бінарних систем показало, що наявність Pb(II) знижує кількість вилучення Cu(II) та не впливає на вилучення Zn(II). За результатами SEM-EDAX аналізу встановлено, що сорбція іонів металів відбувається переважно за рахунок координації, іонного обміну та електростатичної асоціації.

Розглянуто можливість [55] вилучення іонів Cu(II) та Pb(II) з різних за складом водних розчинів за допомогою нових перехреснозшитих листів оксиду графену, отриманого шляхом модифікованої екстракції целюлози. Целюлоза була екстрагована з мангрового дерева, з подальшим прищепленням акриламідів та іммобілізацією етилендіаміну для процесу перехресного зшивання. Перехресні листові графенові оксиди ідентифікували за допомогою FT-IR, SEM та XRD. Вивчено оптимальні умови адсорбції іонів металів на поверхні створеного сорбенту. Ізотерми адсорбції проаналізовано за допомогою адсорбційних моделей Ленгмюра та Фрейндліха. Сорбційна ємність за Cu(II) та Pb(II) становила 46,39 і 183,48 мг/г відповідно. Розглянуто можливість застосування сорбенту для вилучення іонів металів Cu(II) та Pb(II) із технологічних вод із застосуванням мікроколонної технології.

Створено сорбент [56] на основі волокон карбоксиметилцелюлози перехресно зшитих епіхлоргідрином, який має гарні кінетичні властивості. Показано, що даний сорбент має тонку волокнисту форму (діаметр – 20 – 90 мкм) з грубою та пористою поверхнею, що є важливим для сорбції. Як модель двовалентного важкого металу для оцінки сорбційних властивостей створеного

сорбенту було вибрано Cd(II). Сорбційні властивості вивчалися в статичному та динамічному режимах. Дослідження впливу рН показало, що рН 6 є найбільш оптимальним для сорбції Cd(II). Максимальна сорбційна ємність становила  $150,60 \pm 10,47$  мг/г. Встановлення сорбційної рівноваги – 2 хв. Динамічна сорбційна ємність є вищою ніж на аніонообмінних смолах Amberlite IRC 86 та Amberlite IR 120H, які використовувалися як порівняльні сорбенти.

Одержано волокнисті адсорбенти [57] карбоксиметилуванням відходів текстильних волокон та досліджено їх сорбційні властивості по відношенню до Cd(II) і порівняно їх з адсорбентами Dowex Mac-3. Створені сорбенти позначали ланцюгами карбоксиметилцелюлози-ліоцелю (СМС-LS) та переплетеними полотнами карбоксиметилцелюлози-ліоцелю (СМС-LF). Дослідження кінетики та ізотерм сорбції показали, що СМС-LS має гарні кінетичні властивості з високими константами сорбції та перспективою застосування в динамічній сорбції. Для такого ж об'єму колонки сорбція на СМС-LS відбувається на 70% тоді, як на Dowex Mac-3 лише ~ 57 %. 100 %-вої десорбції вдається досягти використовуючи 0,1 М ЕДТА або HCl. Тому в даній роботі пропонується спосіб переробки відходів волокон в адсорбенти з подальшим використанням їх для очистки забруднених важкими металами стічних вод.

Досліджено [58] сорбційні та десорбційні властивості термочутливого кополімеру на основі целюлози з прищепленим полі -(N-ізопропілакриламідом) по відношенню до іонів Cu(II), Pb(II), Ni(II) та Cd(II) за різної температури. Лаурил сульфат натрію та додецилтриметиламоній хлорид, які взаємодіють з важкими металами, було вибрано у якості екстрагентів та вивчено їх вплив на сорбційну ємність целюлозного кополімеру. Процеси адсорбції (50 °C) та десорбції (10 °C) проводилися зі зміною температури. Експериментальні кінетичні дані найкраще описуються за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку, а внутрішньочастинкова дифузія не має значного впливу на швидкість сорбції. У неконкурентному середовищі адсорбція іонів важких металів відбувалася у порядку Cd(II) > Cu(II) > Ni(II) у присутності

лаурил сульфату натрію. Тоді як, у присутності додецилтриметиламоній хлориду спостерігався інший порядок  $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Pb(II)}$ .

Вивчено сорбційні властивості сорбенту [59] на основі гідроксоетилцелюлози, модифікованої сукцинатом натрію по відношенню до іонів важких металів з водних розчинів. Експериментальні дані сорбції іонів металів найкраще описуються за допомогою ізотерми адсорбції Ленгмюра, кінетичної моделі псевдодругого порядку та моделі іонного обміну. Максимальна сорбційна ємність для сорбції іонів важких металів з водних розчинів, розрахована за моделлю ізотерми Ленгмюра, становила 1000, 909,09, 666,6, 588 і 500 мг/г для  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$ , відповідно. Конкурентна сорбція цих іонів важких металів була проведена шляхом моделювання гальванічних розчинів та ядерних стічних вод. Негативні значення  $\Delta G^\circ$  та  $\Delta H^\circ$  вказують на спонтанну та екзотермічну природу сорбції. Проведено регенерацію сорбенту протягом 5 циклів без значного зниження сорбційної ємності.

Нановолокнисті мембрани ацетату целюлози [60] отримували шляхом електропрядіння, підсиленого термічно-механічним обпалюванням, внаслідок чого нановолокна перетворювалися на целюлозне нановолокно. Подальшою модифікацією поверхні перетворювали целюлозне нановолокно на іонообмінні мембрани. Поліакрилова кислота була прищеплена до поверхні окремих нановолокон, які були модифіковані полігліцидилметакрилатом. Дослідження пропускної та іонообмінної здатності  $\text{Cd(II)}$  проведено для мембран, створених з використанням різної за молекулярною масою поліакрилової кислоти, яка була прищеплена у середовищі різних органічних розчинників. Встановлено, що проникність мембран сильно залежить від молекулярної маси поліакрилової кислоти внаслідок набухання ланцюга у воді. В той час, як іонообмінна здатність по відношенню до  $\text{Cd(II)}$  не залежить від молекулярної маси. Визначено, що розчинники, які використовувалися при прищепленні поліакрилової кислоти є основним фактором для досягнення високої іонообмінної здатності  $\text{Cd(II)}$ , яка зростає з підвищенням якості розчинника.

Ізотерми сорбції, при постійному значенні рН, добре описуються моделлю адсорбції Ленгмюра, максимальна іонообмінна ємність перевищує 160 мг/г і є вищою порівняно з іншими відомими іонообмінними мембранами. Вивчено вплив іонів Na(I) та Ca(II) на вилучення іонів Cd(II) та підтверджено, що такі мембрани є селективними для вилучення Cd(II) і можуть бути запропоновані для комерційного застосування.

Аерогель [61] нановолокнистої целюлози з прищепленими співполімерами полі (метакрилової та малеїнової кислот), синтезований шляхом радикальної полімеризації у водному розчині з використанням реагенту Фентона і використаний, як адсорбент для вилучення важких металів з водних розчинів. Максимального ступеня вилучення (> 95 %) вдається досягти для Pb(II), Cd(II), Zn(II) і Ni(II), при їх концентрації у розчині нижче 10 ppm та від 90 до 60 % при їх концентрації вище 10 ppm. Ступінь десорбції сорбованого металу понад 98 % досягається при використанні ЕДТА, а подальше промивання дозволяє повторно використовувати аерогель без зниження сорбційної ємності. Зроблено висновок, що аерогель може бути використаний, як високопродуктивний і багаторазовий сорбційний матеріал для вилучення важких металів з технологічних розчинів.

Недорогі сорбенти, отримані з багатих природних ресурсів, промислових побічних продуктів або відходів, вважаються одним з найбільш перспективних нових матеріалів для вилучення важких металів. У [62] було використано наноцелюлозу з пшеничної соломи, як біосорбент для видалення Pb(II) з водних розчинів після попередніх нанофібриляції та сульфонування. Вивчено вплив первинної концентрації Pb(II), часу сорбції та рН розчину, а також порівняно дані ізотерм сорбції з класичними моделями ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха. Pb(II) ефективно адсорбується (1,2 ммоль/г) з модельного розчину сульфованою целюлозою, розмір якої станов від 5 до 50 нм, а вміст сульфонової кислоти – 0,45 ммоль/г. Адсорбційну здатність сульфованої целюлози порівнянно з адсорбційними властивостями комерційних адсорбентів. Адсорбція Pb(II) нанофібрильованою та сульфованою целюлозами



відповідає моделі ізотерми адсорбції Ленгмюра та відрізняється гарними кінетичними даними. Таким чином, нанофібрильована та сульфована целюлози є перспективними природними альтернативами для вилучення металів з водних розчинів.

Досліджено [63] сорбційні властивості для целюлози, екстрагованої з сизального волокна та целюлози з прищепленою акриловою кислотою по відношенню до  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$ . Розглянуто вплив кількості сорбенту, часу контакту фаз та рН розчину на сорбційну ємність. Адсорбція збільшується зі збільшенням часу контакту фаз та кількості сорбенту. Встановлено, що оптимальне значення рН = 5 для вилучення  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$  екстрагованою целюлозою та целюлозою з прищепленою акриловою кислотою. Дані адсорбції описували за допомогою ізотерм адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Експериментальні результати сорбції  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$  на обох сорбентах найкраще описуються адсорбційною моделлю Фрейндліха. Кінетика сорбції описується кінетичною моделлю псевдодругого порядку. З отриманих даних зроблено висновок, що целюлозні адсорбенти є ефективними для вилучення  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Ni(II)}$  з водних розчинів.

Основним завданням авторів роботи [64] було створення сорбенту на основі целюлози шляхом прищеплення полі(гліцидилметакрилату) до целюлози та подальшої її модифікації хелатними молекулами імінодіоцтової кислоти для вилучення  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  та  $\text{Cu(II)}$  з водних розчинів. Модифікування целюлози з прищепленим полі(гліцидилметакрилатом) імінодіоцтовою кислотою відбувалося у водних розчинах за м'яких умов. Одержано ефективний пористий адсорбент із визначеними властивостями. Будову та ступінь полімеризації підтверджено за допомогою ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням та елементний аналіз. Сорбційна ємність становила 53,4, 52, 69,6 мг/г для  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  відповідно. Такі значення можуть свідчити про перспективу застосування створеного адсорбенту для вилучення іонів токсичних металів з водних розчинів.

У роботі [65] йдеться про новий наноадсорбент для вилучення іонів важких металів. Спочатку гідролізом з бавовни отримували нанокристали целюлози. Потім нанокристали целюлози хімічно модифікували янтарним ангідридом. Також був отриманий натрій наноадсорбент шляхом обробки нанокристалів целюлози модифікованих янтарним ангідридом водним розчином бікарбонату натрію. Вивчено сорбційні властивості обох наносорбентів по відношенню до Pb(II) та Cd(II). Досліджено вплив часу контакту фаз, рН, початкової концентрації металів у розчині, вплив супутніх іонів та можливість регенерації сорбентів. Час сорбційної рівноваги для Pb(II) та Cd(II) досягається протягом 150 хв на наноадсорбенті і 5 хв на натрій наноадсорбенті. Сорбційна ємність збільшується з підвищенням рН. Ізотерми адсорбції найкраще описуються адсорбційною моделлю Ленгмюра. Максимальна сорбційна ємність на наноадсорбенті та натрій наноадсорбенті для Pb(II) та Cd(II) становила 367,6 мг /г, 259,7 мг/г і 465,1 мг/г, 344,8 мг/г відповідно. Обидва сорбенти мають високу селективність та стійкість при сорбції супутніх іонів для вилучення Pb(II). Натрій наноадсорбент можна ефективно регенерувати насиченим розчином натрій хлориду без зниження сорбційної ємності.

Тирсу деревини папайї розглянуто, як новий біосорбент [66] для вилучення важких металів. При контакті з розчином Cu(II), Cd(II) та Zn(II) з тирси деревини папайї, при часі контакту фаз у термостаті 60 хвилин, ступінь вилучення металів становив 97,8, 94,9 і 66,8% відповідно. Найбільш ефективно сорбція проходить при рН 5. Біосорбція іонів металів збільшується, коли зменшується відношення кількості металу до кількості біомаси і навпаки. Збільшення початкової концентрації іонів металу було пов'язане з різким збільшенням біосорбції при менших концентраціях, поступово досягаючи плато при більш високих концентраціях металів. При рівновазі спорідненість ошурок деревини папайї до сорбованих металів знаходиться в наступному порядку Cu(II) > Cd(II) > Zn(II), і залишається сталою при дослідженні зміни різних параметрів. Ізотерми сорбції найкраще описуються моделлю ізотерми адсорбції

Ленгмюра з коефіцієнтом регресії 0,99 ( $r^2$ ) для всіх металів. Модель ізотерми адсорбції Фрейндліха була прийнятною, але коефіцієнт кореляції мав значно нижчі значення. Дослідження кінетики біосорбції показали, що дані найкраще описуються кінетичною моделлю псевдодругого порядку, коли  $r^2$  становить 0,99. Модель псевдопершого порядку не застосовувалася до отриманих кінетичних даних. Метали сорбовані тирсою деревини папайї повністю десорбуються 0,1 н HCl. Під час повторення сорбції-десорбції протягом п'яти циклів не було виявлено втрат ефективності вилучення Cu(II) та Cd(II) з їхніх розчинів. Результати свідчать про перспективу використання тирси деревини папайї для вилучення важких металів з розчинів та очистки стічних вод, забруднених важкими металами.

Тирса з листяних м'яких порід та хвойних м'яких порід проявляє певну адсорбційну здатність до іонів важких металів [67]. Їх адсорбційні властивості можуть бути збільшені шляхом попередньої обробки розчином гідроксиду натрію. Адсорбційні властивості адсорбентів, що містять луг, були вищими, ніж для не модифікованих, від 2,5 до 5 разів для іонів Cu(II) та приблизно в 15 раз для іонів Zn(II). Також для модифікації може бути використаний розчин карбонату натрію, проте він є менш ефективним ніж розчин гідроксиду натрію. 1% розчину гідроксиду натрію досить, щоб підвищити сорбційні властивості для тирси хвойних деревних порід. Встановлено, адсорбція відбувається, як за рахунок іонного обміну, так і за рахунок мікроосадження металу у вигляді гідроксидів. У той же час, вилуговування органічних речовин з модифікованої тирси м'яких деревних порід є меншим, ніж для не модифікованих, приблизно на 7 % для тополі та 23 % для ялини. Отримані таким чином біосорбенти можуть бути використані для вилучення важких металів.

Отримано наномагнітний целюлозний гібрид [68] осадженням целюлози в присутності суміші Fe(II)/Fe(III). До отриманого гібридного матеріалу було прищеплено аміногрупи шляхом послідовної обробки гліцидилметакрилатом та тетраетиленпентааміном. Поверхню утвореного сорбенту вивчали за допомогою ІЧ-спектросkopії з Фур'є перетворенням, дериватографії та адсорбції

азоту. Сорбційна ємність на досліджуваному сорбенті становила 2, 1,5 та 1,2 ммоль/г для Hg(II), Cu(II) та Ag(I), відповідно. Адсорбент відрізняється гарними кінетичними даними для адсорбції усіх трьох іонів металів. Регенерацію сорбенту проводили підкисленим розчином тіосечовини.

Бавовняні волокна [69] природної целюлози були спочатку модифіковані шляхом прищеплення кополімеру поліакрилонітрилу, а потім шляхом закріплення фрагментів фенілтіосемікарбазиду для отримання хелатних волокон. Поверхню отриманого сорбенту було охарактеризовано інструментальними методами, такими як: SEM, FTIR, EDX та XRD. Отриманий сорбент був використаний для вилучення та екстракції іонів Au(III), Pd(II) та Ag(I) з їх водних розчинів. Кінетичні дані найкраще описуються за допомогою кінетичної моделі псевдодругого порядку. Ізотерми адсорбції свідчать, що адсорбція проходить за моделлю Ленгмюра. Максимальна сорбційна ємність становила для Au(III), Pd(II) та Ag(I) 198,31, 87,43 і 71,14 мг/г відповідно.

Зола тирси використана, як альтернативний сорбент для концентрування золота із золотовмісних шламів [70]. Максимальна сорбційна ємність Au(III) на золі тирси промитої водопровідною водою при 20, 30, 40 та 60 °C становила 8,68, 7,79, 7,44 та 7,25 мг Au(III)/г сорбенту відповідно, тоді як активоване вугілля дає результати 76,78, 60,95, 56,13 та 51,90 мг Au(III)/г сорбенту відповідно. Деіонізована вода при 100 °C здатна елюювати сорбоване Au(III) на 71 %. Ефект підвищення температури води до 30, 60 та 100 °C передбачає, що механізм адсорбції переважно фізичний. Негативне значення зміни ентальпії та вільної енергії вказує на екзотермічний та спонтанний процес, відповідно. Позитивне значення змін ентропії вказує на підвищення невпорядкованості системи. Перевагами використання золи тирси є очистка та одержання золота з його адсорбатів.

Розроблена [71] екологічна технологія для вилучення золота за допомогою целюлози, модифікованої таурином з водних розчинів. Сорбція, з подальшим відновленням, запропонована, як метод для перетворення іонного Au(III) в Au(0). Сферичні наночастинки золота (середній розмір 5 нм) були

досліджені у гелі з вбудованими наночастинками. Лімітуюча швидкість хімічної реакції найкраще описується у відповідності до параметрів: термодинамічних (ендотермічних процесів), кінетичних кривих (псевдодругого порядку) та ізотерми (34.5 мг/г сорбційна ємність Ленгмюра). Кислотність (рН 2 – 6) та конкуруючі важкі метали (Cd(II), Co(II), Cr(IV), Ni(III) та As (V)) показали мінімальний вплив. Відновлення Au(III) змінюється при підвищенні іонної сили (NaCl). Комплексує агент (тіосечовина в кислому розчині) десорбує 86 % іонного Au(III), а технологія піро-кристалізації дозволяє отримати 90 % металічного золота. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії зафіксовано металічне золото на поверхні целюлози, модифікованої таурином, яке утримується на поверхні за допомогою сорбційно-відновного механізму. Важливу характеристику целюлози, модифікованої таурином – здатність концентрувати золото в різних формах можна розглядати, як керований метод, який застосовується у водному середовищі.

Сорбційну здатність пористого карбону отриманого шляхом карбонізації з агро-відходів, таких як рисове лушпиння та ячмінна солома розглянуто в [72]. Для оцінки сорбції благородних та кольорових металів з їх розчинів на поверхні пористого карбону досліджено вплив концентрації хлоридної кислоти, концентрації іонів металів та часу контакту фаз. Карбон отриманий з рисового лушпиння виявився більш селективним для Au(III) та інертним до Pt(IV), Pd(II) та інших кольорових металів. Карбон отриманий з ячмінної соломи сорбував усі три іони благородних металів, але був інертним до іонів кольорових металів таких, як Cu(II), Fe(III) та Ni(II). Максимальна сорбційна ємність для карбону з рисового лушпиння по Au(III) складала 0,76 моль/кг та максимальна сорбційна ємність для карбону з ячмінної соломи за Au(III), Pt(IV), Pd(II) була 1,47; 0,39; 0,64 моль/кг відповідно. Ефективність вилучення благородних металів з промислових розчинів була також протестована і карбон з ячмінної соломи виявився більш ефективним та селективним для цільового вилучення БМ в присутності надлишку іонів перехідних металів. Карбон з рисового лушпиння

та ячмінної соломи є альтернативою для комерційно доступного активованого вугілля, оскільки він є більш селективним та ефективним і з низькими виробничими витратами.

Композит [73] на основі лігніну, PANI-EHL, був отриманий простим способом при гідролізі лігніну і аніліну. Досліджено вплив початкового значення рН, концентрації біосорбенту, часу сорбції та початкових концентрацій адсорбату на біосорбцію іонів Au(III) на композиті PANI-EHL. Результати показують, що біосорбент має високий показник сорбції по відношенню до іонів Au(III). Композит PANI-EHL вилучає іони Au(III) з концентрацією нижче 2 ммоль/л на 100%. Максимальна біосорбційна ємність та ступінь вилучення іонів Au(III) складала 4193 мг/г та 70.9%, відповідно, при концентрації іонів Au(III) 20 ммоль/л при 30 °C. Крім того, встановлено, що біосорбція іонів Au(III) відбувається за окисно-відновним механізмом, що підтверджують дані РФА, скануючої електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням та УФ-спектроскопії. Кінетика сорбції та рівноважні дані найкраще описуються кінетичною моделлю псевдодругого порядку та моделлю ізотерми Фрейндліха, відповідно для біосорбційних процесів іонів Au(III).

## Висновки до Розділу 1

З аналізу літературних даних можна зробити висновок, що для селективного та ефективного концентрування благородних металів найкраще підходять кремнеземи, хімічно модифіковані похідними тіосечовини. В зв'язку з тим, що сорбенти з прищепленими молекулами тіосечовини і її похідних є високоефективними при сорбції БМ.

Сорбенти на основі природних матеріалів є більш дешевими та доступними, проте більшість із них відрізняється низькою сорбційною ємністю та характеризуються поганою селективністю.

На стадії сорбції металів у кислому середовищі кількісне вилучення благородних металів легко досягається шляхом використання комплексоутворюючих сорбентів, що містять тіосечовинні групи.

В зв'язку з цим актуальною є розробка сорбентів на основі природних матеріалів хімічно модифікованих тіосечовинними групами, які б відрізнялися простотою синтезу, дешевизною сировини та високою селективністю і сорбційною ємністю по відношенню до благородних металів.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

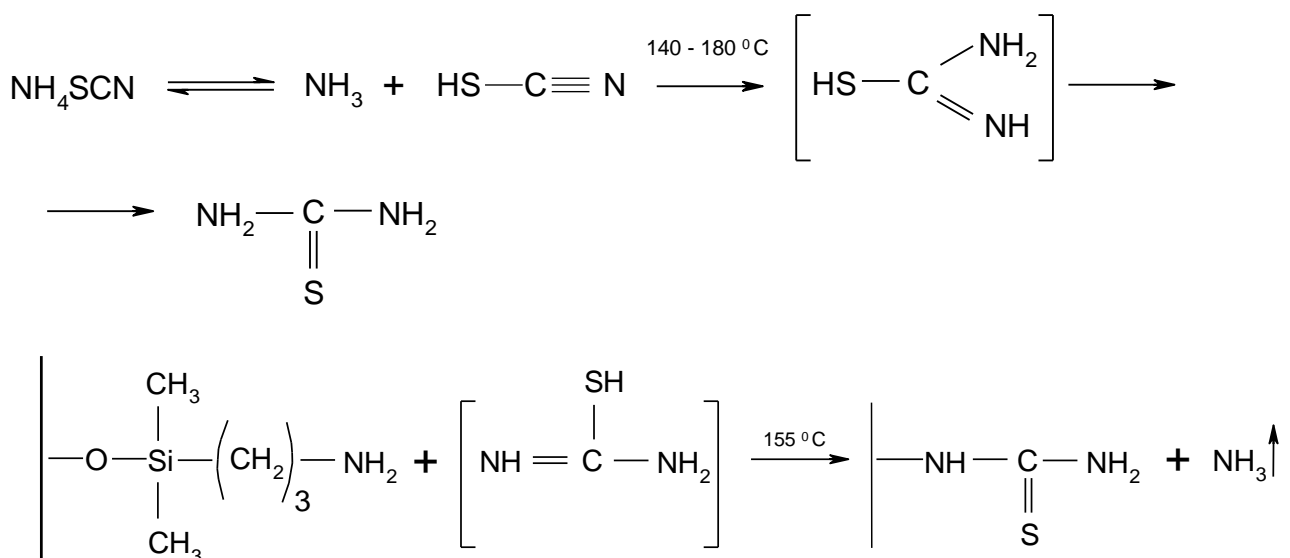
#### 2.1. Синтез та ідентифікація сорбентів

У роботі були використані сорбенти з прищепленими похідними тіосечовини: на основі силікагелю – пропілтіосечовинний сорбент (ТСС) та на основі тирси (фітосорбент) і кристалічної целюлози (КЦТ).

Для одержання пропілтіосечовинного сорбенту використовували  $\gamma$ -амінопропілсилікагель ( $\gamma$ -АПС, силікагель “Silica 60”,  $S_{\text{пит}}=260 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{\text{пор}}=12 \text{ нм}$ ), який був синтезований у водному середовищі згідно [74]. Процес синтезу проводили наступним чином: до 100 г  $\gamma$ -АПС ( $C_L = 0.5 \text{ ммоль/г}$ ) додавали 500  $\text{см}^3$  розчину 7,6 г роданіду амонію в октиловому спирті (х.ч.), і витримували при перемішуванні при  $160^\circ\text{C}$  протягом 1 год. Одержаний пропілтіосечовинний сорбент відмивали в апараті Сокслета спочатку етиловим спиртом, а потім водою, та висушували у вакуумі.

#### Схема 2.1

Синтез пропілтіосечовинного сорбенту:

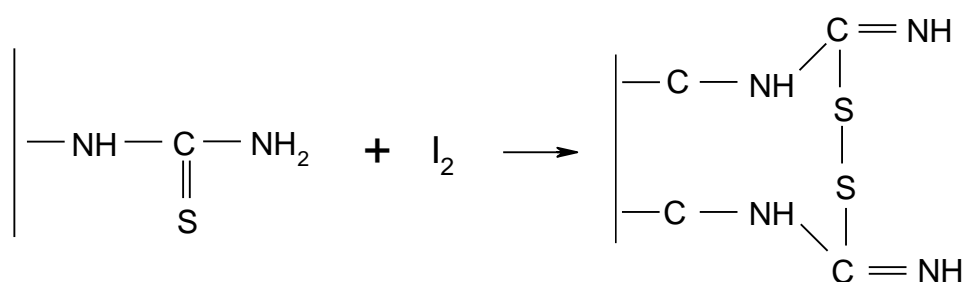




Відомо, що метали платинової групи у вищих ступенях окиснення здатні відновлюватися молекулою тіосечовини до нижчих ступенів окиснення. Для підтвердження цього факту синтезовано сорбент на основі силікагелю з прищепленими тіосечовинними групами з подальшим його окисненням розчином йоду з утворенням дисульфідних груп. (Схема 2.2). Кількість прищеплених груп встановлена аргентометричним титруванням складає  $0,35 \pm 0,05$  ммоль/г.

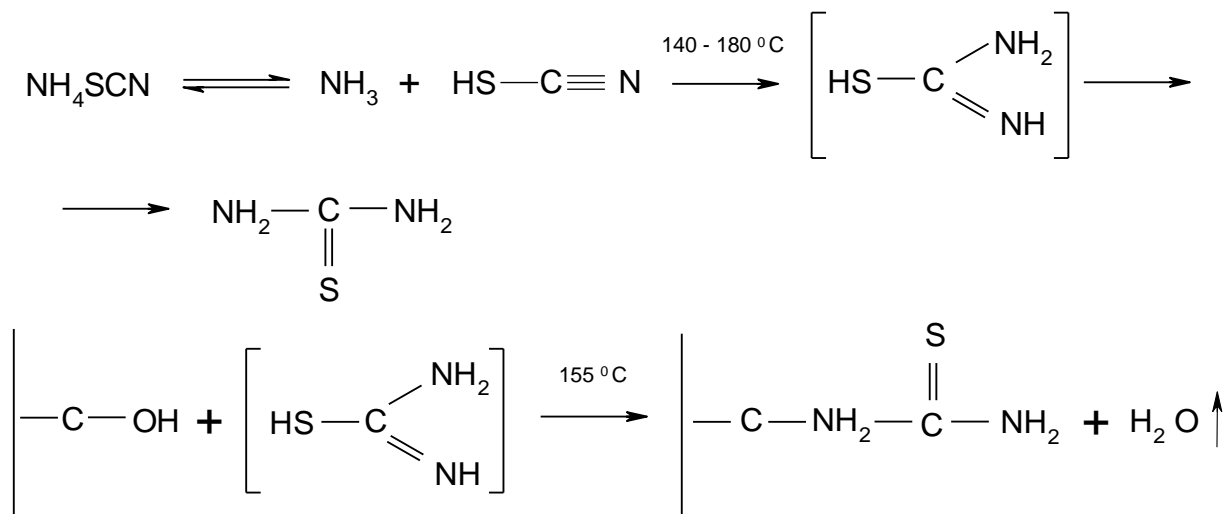
### Схема 2.2

Синтез пропілсечовинного окисненого сорбенту (ТССОк):



Синтез сорбенту на основі тирси проводили наступним чином: попередньо просушену тирсу, соснових порід дерева, пропитували насиченим розчином роданіду амонію, віджимали від надлишку розчину і висушували у сушильній шафі при температурі близько 100 °С. Повітряно суху тирсу нагрівали до температури 160 °С та витримували при цій температурі протягом 30 – 40 хв. Потім отриманий сорбент відмивали у апараті Сокслета протягом 12 год., після чого висушували у сушильній шафі при 100 °С (Схема 2.3).

Синтез створення пропілтіосечовинного сорбенту на основі тирси:



Для підтвердження вибраного температурного режиму нами був проведений ряд синтезів за різної температури та визначено сорбційну ємність створеного сорбенту (таблиця 2.1).

Таблиця 2.1

Залежність концентрації прищеплених груп на тирсі від температури синтезу ( $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$ ,  $\tau_{\text{сорб}} = 1 \text{ год}$ ,  $V_{\text{AgNO}_3} = 25 \text{ см}^3$ ,  $C_{\text{AgNO}_3} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ )

$t, ^\circ\text{C}$ (при якій проводили синтез)	Концентрація прищеплених груп, ммоль/г (аргентометричне титрування)
120	0,34
140	0,6
155	0,65
160	1,1
165	0,95
170	0,8

Такі залежності можна пояснити тим, що температура плавлення роданіду амонію  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , тому за нижчих температур реакція йде надто повільно, що зумовлює низьку сорбційну ємність [75]. А при підвищенні температури вище  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  починається розклад тіосечовини, внаслідок чого також відбувається зниження сорбційної ємності, що і спостерігаємо із залежності наведеної на графіку (рис. 1).

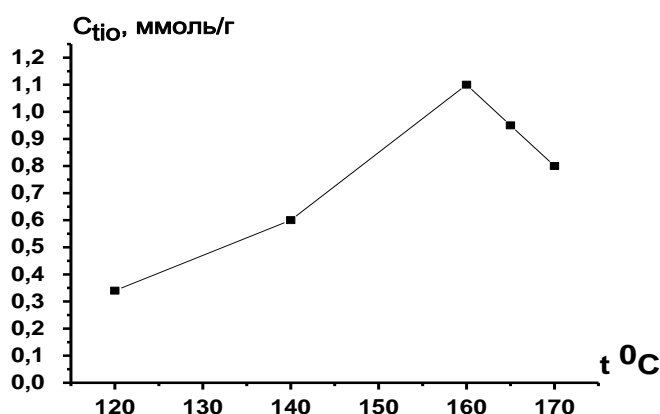
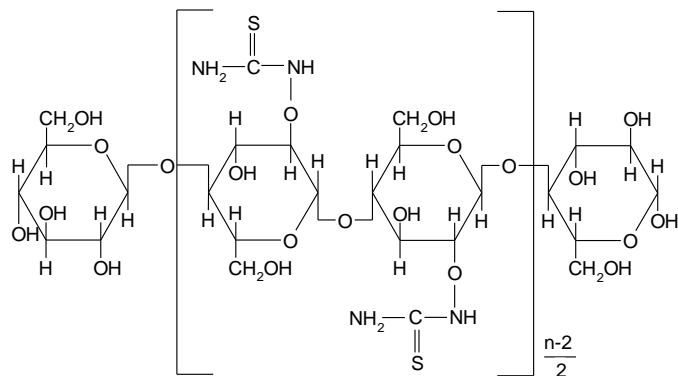


Рис.1 Залежність концентрації прищеплених груп на тирсі від температури синтезу ( $m_{\text{сорб}} = 0,1\text{ г}$ ,  $\tau_{\text{сорб}} = 1\text{ год}$ ,  $V_{\text{AgNO}_3} = 25\text{ см}^3$ ,  $C_{\text{AgNO}_3} = 0,1\text{ моль/дм}^3$ )

Для підтвердження того що модифікування відбувається по молекулі целюлози, яка є основою деревних ошурок, був проведений синтез з використанням кристалічної целюлози. До  $100\text{ г}$  кристалічної целюлози фірми «MERCCK» з розміром частинок  $20\text{--}60\text{ }\mu\text{m}$  додавали  $500\text{ см}^3$  розчину  $165\text{ г}$  роданіду амонію в октиловому спирті (х.ч.). Суміш витримували при  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  та перемішуванні протягом  $1\text{ год}$ . Одержаний сорбент відмивали в апараті Сокслета спочатку етиловим спиртом, а потім водою, та висушували у вакуумі.

Отриманий продукт можливої структури :



Концентрацію прищеплених груп визначали двома методами: гравіметричним аналізом на сірку (ТСС) та аргентометричним титруванням для усіх сорбентів, обидва методи дали близькі результати.

#### *Аргентометричне титрування*

Наважку сорбенту масою 0,1 г заливали певним об'ємом розчину нітрату срібла з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Перемішували протягом 1 години, сорбент відділяли від рівноважного розчину фільтруванням, та титрували аліквоту рівноважного розчину 0,1 М розчином NH<sub>4</sub>SCN в присутності індикатору – залізо-амонійних галунів до появи червоного забарвлення. Концентрацію прищеплених поверхневих груп (ммоль/г) розраховували за формулою [76]:

$$C_L = (V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3} - V_{NH_4SCN} \cdot C_{NH_4SCN})/m, \quad (2.1)$$

де  $C_L$  – концентрація прищеплених тіосечовинних груп;  $V_{AgNO_3}$  – об'єм аліквоти розчину нітрату срібла;  $C_{AgNO_3}$  – концентрація нітрату срібла координованого;  $V_{NH_4SCN}$  – об'єм роданіду амонію витраченого на титрування;  $C_{NH_4SCN}$  – концентрація роданіду амонію;  $m$  – маса сорбенту.

Концентрація прищеплених груп становить 0,5 ммоль/г для пропілтіосечовинного сорбенту та 1,7 і 0,9 ммоль/г для тирси та кристалічної целюлози відповідно.

#### *Гравіметричний аналіз на сірку*

Концентрацію прищеплених поверхневих груп пропілтіосечовинного сорбенту визначали за допомогою гравіметричного елементного аналізу на сірку згідно наступної методики [77]:

1. Точну наважку сорбенту ( $\approx 2$  г) висипають у кварцову чашку Петрі, додають приблизно  $100 \text{ см}^3$  дистильованої води. Ставлять на водяну баню, додають  $5 - 7 \text{ см}^3$  40% КОН або NaOH, нагрівають протягом 30 хв до повного розчинення сорбенту.
2. Окиснення бромною водою прищеплених груп. У розчин додають надлишок бромної води порціями по  $5 \text{ см}^3$  до пожовтіння розчину (всього  $50 \text{ см}^3$ ). Розчин нагрівають із збереженням жовтого забарвлення протягом 30 хв. Дають охолонути і додають  $10 - 15 \text{ см}^3$  концентрованої HCl для утворення гелю кремнієвої кислоти.
3. З метою перетворення гелю кремнієвої кислоти у форму, що підлягає фільтруванню, розчин висушують досуха на водяній бані. Далі сухий порошок обробляють  $15-20 \text{ см}^3$  концентрованої HCl. Залишають на 15 хв для розчинення солей і додають  $50 \text{ см}^3$  гарячої води. Фільтрують крізь фільтр з білою стрічкою, промивають  $100 \text{ см}^3$  гарячої води. Осад кремнієвої кислоти відкидають, вся сірка переходить у фільтрат у вигляді сульфат-іону.
4. Фільтрат з іонами сірки випарюють до  $100 \text{ см}^3$ , до гарячого розчину по краплям при постійному перемішуванні додають  $50 \text{ см}^3$  6 % гарячого розчину  $\text{BaCl}_2$ . Далі стакан з осадом залишають на 2-3 години і фільтрують через фільтр з синьою стрічкою, промиваючи осад на фільтрі 6 – 8 разів холодною водою.
5. Фільтр з осадом висушують, вміщують у фарфоровий тигель і прожарюють у муфельній печі при  $800-900^\circ\text{C}$  з доступом повітря.

Розрахунок кількості прищеплених функціональних груп здійснювався відповідно до формули :

$$N, \text{ ммоль/г} = \frac{10P_s}{A_s n_s}, \quad (2.2)$$

де  $A_s$  – відносна атомна маса сірки,  $P_s$  – масовий вміст сірки, %,  $n_s$  – число атомів сірки у прищепленій молекулі.

Концентрація прищеплених пропілтіосечовинних груп, визначена гравіметричним аналізом на сірку, становить  $0,5 \pm 0,01$  ммоль/г.

## 2.2. Приготування робочих розчинів та використані прилади

Вихідні розчини Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(IV), Ru(IV) готували розчиненням точних наважок комерційних препаратів PdCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O, K<sub>4</sub>[Ru<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>], K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>], H[AuCl<sub>4</sub>] (Fluka) кваліфікації "х.ч." у HCl певної концентрації [78].

Вихідний розчин Ag(I) (2 мг/см<sup>3</sup>) готували розчиненням точної наважки AgNO<sub>3</sub> ("х.ч.") в 1М HNO<sub>3</sub>. Точну концентрацію розчину нітрату срібла визначали за методом Мора [81].

Вихідні розчини Cu(II) одержували розчиненням точної наважки CuSO<sub>4</sub> (х.ч.) в 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Розчини Pb(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) необхідної концентрації готували розведенням стандартних розчинів з концентрацією 1 мг/см<sup>3</sup> в 1 М HNO<sub>3</sub>, виготовлених СКТБ Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України.

Робочі розчини Bi(III) з концентрацією 1 мг/см<sup>3</sup> готували шляхом розчинення точної наважки солі Bi(III) в концентрованій HCl, переносили в колбу на 100 см<sup>3</sup> та доводили до мітки дистильованою водою.

Робочі розчини Se(IV) готували послідовним розведенням аліквотних частин вихідного розчину (650 мкг/см<sup>3</sup>), отриманого розчиненням точно взятої наважки H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> в дистильованій воді.

Робочі розчини As(V) готували з еталонного зразка з концентрацією 1 мг/см<sup>3</sup>. Розчини з меншими концентраціями готували розбавленням дистильованою водою.

Вихідний розчин Hg(II) (30,35 мг/см<sup>3</sup>) готували шляхом розчинення точної наважки металічної Hg в концентрованій HNO<sub>3</sub>. Точну концентрацію розчину Hg(II) встановлювали титриметрично по фіксанальному розчину KSCN [79].

Робочі розчини з нижчими концентраціями металів одержували розведенням стандартних розчинів дистильованою водою.

Розчини Au(I) та Pt(II) одержували відновленням вихідних розчинів 10 % - им водним розчином гідроксиламіну хлориду (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · HCl).

Розчини тіосечовини готували розчиненням точної наважки попередньо перекристалізованої тіосечовини марки "х.ч." в 1 М НСІ.

Розчин хлориду олова (II) 10%-ий готували розчиненням точної наважки відповідної солі в концентрованій НСІ при помірному нагріванні у присутності металічного олова [80].

Вихідний 50 %-ий водно-етанольний розчин тіокетону Міхлера ( $0,4 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) готували розчиненням точно взятої наважки в етанолі при перемішуванні на магнітній мішалці з наступним розведенням дистильованою водою.

Вміст металів у рівноважних розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі «Сатурн-3-П1» з використанням повітряно-ацетиленової суміші, та атомно-емісійним методом з індуктивно зв'язаною плазмою на спектрометрі «ICAP 6500 DUO».

Концентрацію Pd(II) у рівноважних розчинах визначали спектрофотометрично по забарвленню тіосечовинних комплексів у слабкислому середовищі за допомогою приладу КФК-2 з використанням квадратних кювет ( $l=1$  см) при  $\lambda=400$  нм [81].

Концентрацію Pt(IV) у рівноважних розчинах визначали спектрофотометрично по забарвленню оловохлоридних комплексів у кислому середовищі за допомогою приладу КФК-2 з використанням квадратних кювет ( $l=1$  см) при  $\lambda=440$  нм [82].

Спектри дифузного відбиття (СДВ) в ультрафіолетовій та видимій областях реєстрували на спектрофотометрі Perkin-Elmer Lambda Bio 35 з інтегруючою сферою Labsphere RSA-PR-20.

ІЧ-спектри силікагелю та кристалічної целюлози, хімічно модифікованих тіосечовинними групами одержували на «Spectrum BX, FT-IR System, Perkin Elmer».

Мас-спектри одержували на мас-спектрометрі MX7304A, «Селмі», м. Суми, Україна.

Дериватограми одержували на дериватографі DTG-60H виробник Shimadzu, Японія.

Термічний аналіз проводили на синхронному термічному аналізаторі STA 449 C (Netzsch, Германія), сумісному з ІЧ-Фур'є спектрометром Nicolet 380 з TGA/FT-IR інтерфейсом для аналізу газової фази. Комплекс дозволяє отримувати дані диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) і термогравіметрії (ТГ), а також склад виділеної газової фази. Із отриманих ІЧ-спектрів будували температурну залежність оптичної густини для газів, які виділилися. Нагрівання зразка проводили в платиновому тиглі от 30 до 760 °С зі швидкістю 10 °С/хв, продувку повітрям здійснювали зі швидкістю 50 см<sup>3</sup>/хв.

Електронно-мікроскопічні дослідження проводили у зворотно-відображених електронах за допомогою низьковакуумного скануючого електронного мікроскопа ТМ-3000 (Hitachi, Японія) з вбудованим енергодисперсійним спектрометром і системою мікрорентгено-спектрального аналізу Qantax-70 (Bruker, Германія). SEM зображення отримували в зворотно-відображених електронах при прискорюючій напрузі 15 кВ.

Спектри ЕПР реєстрували на приладі Alexsys 580 (Bruker, Германія).

ІЧ-спектри фітосорбенту реєстрували в діапазоні 400 – 4000 см<sup>-1</sup>, з розширенням 4 см<sup>-1</sup> на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet 6700 (Thermo scientific, США) з приставкою SmartOrbit.

Питому поверхню отриманих сорбентів знаходили за даними ізотерм низькотемпературної сорбції-десорбції азоту отриманих на сорбтометрі KELVIN 1042. Розподіл пор за розмірами (для ТСС) визначали за ізотермами десорбції за допомогою ВЛН моделі.

Сканування забарвлених зразків з адсорбованими БМ здійснювали за допомогою офісного сканера HP Officejet 5610 All-in-One на білому фоні в режимі 300 dpi. Визначення кольориметричних характеристик одержаних зображень і визначення яскравості R-, G-, B- каналів виконували в графічному редакторі «Adobe Photoshop CS3». Для цього в графічному редакторі виділяли овальну ділянку на відсканованому зображенні зразка та використовуючи



команду у стрічці меню "фільтр" усереднювали значення яскравості і зчитували його середнє значення для кожного із трьох каналів. Дану процедуру повторювали для кожного зразка шкали кольоровості. Математичну обробку результатів здійснювали в редакторі OriginPro 7.5. В процесі обробки будували залежності яскравості для кожного з трьох каналів від концентрації БМ у розчині та знаходили апроксимуючу функцію для кожної залежності.

Початкові та рівноважні значення рН розчинів до та після сорбції контролювали рН-метром-мілівольтметром рН-150М зі скляним електродом.

### **2.3. Методики експериментальних досліджень процесів сорбції досліджуваних металів**

Дослідження процесів сорбції благородних та перехідних металів на поверхні сорбентів з прищепленими молекулами тіосечовини проводили в статичному та динамічному режимах. Встановлення оптимальних умов сорбції проводили в статичному режимі. Сорбція на ТСС та тирсі проводилася, як при нагріванні так і за кімнатної температури.

У статичних умовах сорбцію всіх досліджуваних елементів проводили у такій послідовності: в мірні колби певного об'єму вносили зазначену кількість розчинів металів. Необхідне значення рН створювали додаванням розчинів 0,1 М НСІ та 0,1 М NaOH. В контактні колби вносили наважки сорбенту, додавали приготовані розчини. Контактували протягом певного часу при постійному перемішуванні. Після цього сорбент відфільтровували від розчину та проводили дослідження рівноважних розчинів і твердої фази. В статичному режимі були встановлені оптимальні умови сорбції: діапазон рН розчинів для кількісного вилучення металів, час встановлення сорбційної рівноваги; сорбційна ємність сорбентів по відношенню до того чи іншого елемента.

Ступінь сорбції (R, %) елементів на досліджуваних сорбентах знаходили за формулою:

$$R, \% = \left( C_0 - C_p / C_0 \right) \cdot 100\% , \quad (2.3)$$

де  $C_0$  та  $C_p$  – вихідна та рівноважна концентрації іонів у розчині, моль/дм<sup>3</sup>.

Сорбційну ємність сорбенту ( $A$ , ммоль/г) по відношенню до досліджуваного елементу знаходили за формулою:

$$A = (C_0 - C_p) \cdot \left( 10^3 \cdot \frac{V}{m} \right), \quad (2.4)$$

де  $C_0$  та  $C_p$  – вихідна та рівноважна концентрації іонів у розчині, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – об'єм досліджуваного розчину, дм<sup>3</sup>;  $m$  – маса сорбенту, г.

Коефіцієнт розподілу елементу між рідкою та твердою фазами ( $D$ , см<sup>3</sup>/г) знаходили за формулою:

$$D = \left( R/100 - R \right) \cdot \left( V/m \right), \quad (2.5)$$

де  $R$  – ступінь сорбції, %;  $V$  – об'єм досліджуваного розчину, дм<sup>3</sup>;  $m$  – маса сорбенту, г.

Для оцінки точності отриманих експериментальних даних при розробці методики сорбційно-кольорометричного визначення металів використовували статистичні методи обробки результатів.

Кількість визначень ( $n$ ) у середньому дорівнювала 3 при статистичній вірогідності  $P=0,95$ . Для оцінки точності розраховували відносне стандартне відхилення за наступною формулою:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}, \quad (2.6)$$

де  $S$  – стандартне відхилення

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.7)$$

де  $x_i$  – поточне значення величини, а  $\bar{x}$  – середнє арифметичне значення величини.

Кінетичні дані по сорбції металу на фітосорбенті аналізували у відповідності з кінетичними моделями псевдопершого і псевдодругого порядку [83, 84].

Кінетичне рівняння псевдопершого порядку:

$$\log(A - A_t) = \log A - k_1 \cdot t, \quad (2.8)$$

де  $k_1$  – константа швидкості сорбції моделі псевдопершого порядку;  $A$  та  $A_t$  – сорбційна ємність в стані рівноваги та в момент часу  $t$  відповідно.

Кінетичне рівняння псевдодругого порядку:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A^2} + \frac{1}{A^2} t, \quad (2.9)$$

де  $k_2$  – константа швидкості сорбції моделі псевдодругого порядку;  $A$  та  $A_t$  – сорбційна ємність в стані рівноваги та в момент часу  $t$  відповідно.

Ізотерми сорбції БМ проаналізовані в рамках моделей Ленгмюра та Фрейндліха. Рівняння Ленгмюра має вигляд:

$$\frac{C_p}{A_t} = \frac{1}{AK_L} + \frac{C_p}{A}, \quad (2.10)$$

де  $C_p$  – рівноважна концентрація металу в розчині,  $K_L$  – константа Ленгмюра,  $A$  та  $A_t$  – сорбційна ємність в стані рівноваги та в момент часу  $t$  відповідно.

Рівняння Фрейндліха:

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} C_p, \quad (2.11)$$

де  $C_p$  – рівноважна концентрація металу в розчині,  $K_F$  і  $1/n$  – константи ізотерми Фрейндліха,  $A$  – сорбційна ємність.

Сорбцію в динамічному режимі проводили, прокачуючи розчин за допомогою перистальтичного насосу через колонку, діаметром 2 см, заповнену сорбентом масою 1 г при різній об'ємній швидкості (2,5 та 12,5 см<sup>3</sup>/хв.).

Динамічну ємність до проскоку (ДЕпр) розраховували за наступною формулою:

$$\text{ДЕпр} = C_0 \cdot V_{\text{пр}} / m_{\text{сорб}}, \quad (2.12)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація металу в розчині, мкг/см<sup>3</sup>;  $V_{пр}$  – об'єм при якому відбувся проскок, см<sup>3</sup>;  $m_{сорб}$  – маса сорбенту, г.

Повну динамічну ємність знаходили шляхом насичення сорбенту металом, до того часу, поки вміст досліджуваних металів на виході із колонки не ставав рівним його вмісту у вихідному розчині.

Математичну обробку кінетичних кривих сорбції здійснювали за рівнянням Томаса:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_p} - 1\right) = k_T q \frac{m}{v} - C_0 k_T t, \quad (2.13)$$

де  $C_0$  – початкова концентрація металу в розчині, мкг/см<sup>3</sup>;  $C_p$  – рівноважна концентрація металу в розчині, мкг/см<sup>3</sup>;  $k_T$  – константа Томаса, см<sup>3</sup>/хв\*мг;  $m$  – маса сорбенту, г;  $v$  – об'ємна швидкість, см<sup>3</sup>/хв;  $t$  – час проходження розчину, хв.

#### *Залежність ступеню сорбції від рН розчину та концентрації кислоти*

В мірні колби об'ємом 25 см<sup>3</sup> вносили розчини з певним вмістом досліджуваного елемента. Величину рН регулювали внесенням певної кількості розчинів 0,1 М хлоридної та 0,1 М гідроксиду натрію, приготованих з фіксанальних розчинів. В контактні колби вносили наважки сорбенту (0,1 г) та контактували з приготованими розчинами при перемішуванні протягом певного часу. Розчини відокремлювали від твердої фази фільтруванням, контролювали рівноважні значення рН та встановлювали рівноважні концентрації елементів в водній фазі методами зазначеними вище.

Розраховували повноту сорбції за різницею початкового та рівноважного вмісту елементів у водній фазі.

#### *Швидкість встановлення сорбційної рівноваги*

В контактні колби вносили наважки сорбенту (0,1 г), додавали розчини об'ємом 25 см<sup>3</sup> з певним вмістом досліджуваних елементів в оптимальному середовищі. Контакт фаз проводили протягом певного проміжку часу при перемішуванні. Розчини відокремлювали від твердої фази фільтруванням та встановлювали рівноважні концентрації елементів в водній фазі. Розраховували

повноту сорбції за різницею початкового та рівноважного вмісту елементів у водній фазі.

#### *Ізотерми сорбції*

В контактні колби вносили наважки сорбенту (0,1 г) з визначеною концентрацією прищеплених груп, додавали 25 см<sup>3</sup> водного розчину з оптимальним значенням рН чи концентрації кислоти та різною кількістю досліджуваного металу. Сорбент з розчином контактували впродовж часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги при перемішуванні. Розчин відфільтровували від твердої фази та встановлювали в ньому рівноважну концентрацію елементу фотометричним чи атомно-абсорбційним методом.

#### *Синтез різнолігандних комплексів на поверхні ТСС*

Зразки ТСС, які містили сорбовані метали, промивали дистильованою водою до рН 5 – 7, додавали 5 см<sup>3</sup> 4·10<sup>-3</sup> М розчин тіокетону Міхлера в 50% розчині етанолу в воді та інтенсивно перемішували протягом 20 хв. Розчин відділяли від твердої фази фільтруванням.

#### *Методи дослідження комплексоутворення на поверхні ТСС*

Приготування шкали кольоровості: в мірні колби вводили стандартний розчин визначуваного компонента та розбавляли 0,1 М хлоридною кислотою до об'єму 25 см<sup>3</sup>. Вносили точну наважку сорбенту та контактували протягом 1 години. Відділяли розчин декантацією, а забарвлений сорбент висушували, відскановували та знімали СДВ.

## РОЗДІЛ 3

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ СИНТЕЗОВАНИХ СОРБЕНТІВ

#### 3.1. ІЧ-спектроскопія

Аналіз результатів ІЧ-спектру сорбенту ТСС показав наявність в ньому смуг поглинання валентних коливань зв'язку C=S в області  $1200 - 1050 \text{ см}^{-1}$ , зв'язку N-H в області  $3400 \text{ см}^{-1}$  та деформаційних коливань зв'язку N-H в області  $1620 - 1520 \text{ см}^{-1}$ , що підтверджує хімічний характер взаємодії роданіду амонію з поверхнею активованого силікагелю.

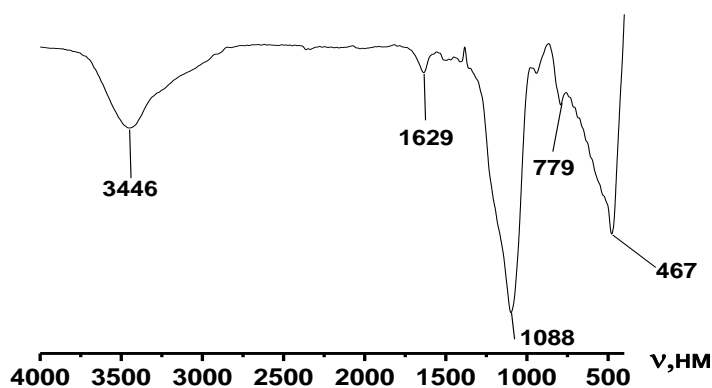


Рис. 2. ІЧ-спектр хімічно модифікованого силікагелю з прищепленими тіосечовинними групами

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено тирсу до і після модифікування. Для рослинних матеріалів до складу яких входить целюлоза характерні наступні смуги (рис. 3):  $3600 - 3000 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{OH}$  і  $-\text{NH}_2$ ),  $3000$  і  $2800 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{CH}-$  і  $-\text{CH}_2-$ ),  $1660$  і  $1600 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{NH}_2$  і  $-\text{C}=\text{O}$ ),  $1430$  і  $1320 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ),  $1380 \text{ см}^{-1}$  (кутове коливання  $-\text{CH}-$  в  $-\text{CHOH}-$ ),  $1160 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ),  $1080 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{O}-$ ). На ІЧ-спектрі фітосорбенту спостерігаємо піки в області  $2300 \text{ см}^{-1}$  та  $490 \text{ см}^{-1}$ , які можуть відповідати наступним коливанням  $-\text{N}-\text{C}=\text{S}$  та  $\text{C}=\text{S}$  присутнім у

молекулі тіосечовини, що свідчить про хімічний характер взаємодії молекули тіосечовини з тирсою [85].

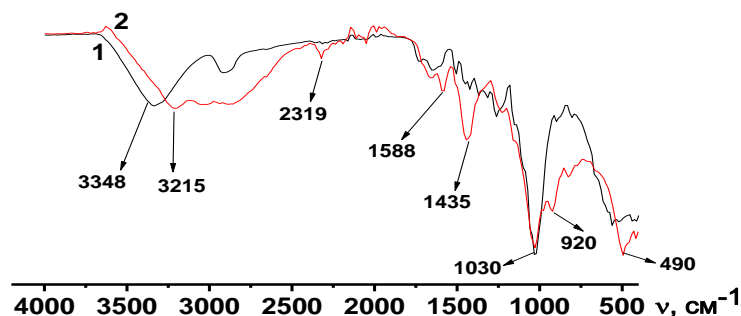


Рис. 3. ІЧ-спектри тирси (1) та фітосорбенту (2)

### 3.2 Термодесорбція

Поверхню ТСС досліджували методом програмованої термодесорбції (ТД) з мас-спектрометричним аналізом десорбованих частинок. Термодесорбційні дослідження проводилися при лінійному нагріванні зразка зі швидкістю 14 К/хв у вакуумованій до  $10^{-4}$  Па кварцовій ампулі, з'єднаній з однополярним квадрупольним мас-спектрометром. Під час нагрівання знімалися мас-спектри електронного удару газової фази над зразком в інтервалі  $m/z$  10-200. Під час нагрівання знімалися мас-спектри електронного удару газової фази над зразком в інтервалі  $m/z$  10-200. Термодесорбційні криві для кожного значення  $m/z$  представлені у вигляді залежностей «інтенсивність піку у мас-спектрі - температура» (Рис 4).

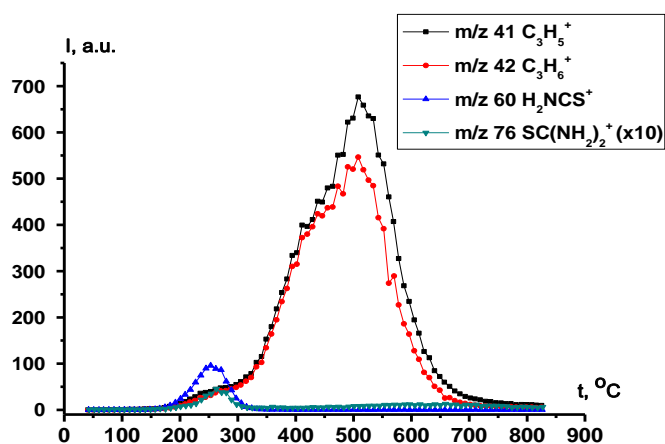


Рис. 4. Термодесорбційні криві для  $m/z$  60 ( $\text{H}_2\text{NCS}^+$ ),  $m/z$  76 ( $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}^+$ ),  $m/z$  41 ( $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ),  $m/z$  42 ( $\text{C}_3\text{H}_6^+$ ).

Згідно з одержаними результатами до  $160\text{ }^\circ\text{C}$  не відбувається жодних процесів. Починаючи з цієї температури та досить інтенсивно – з  $200\text{ }^\circ\text{C}$  проходять термодесорбційні процеси. При цьому відщеплення сірковмісних продуктів закінчується вже при  $300 - 310\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2\text{NCS}^+$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) тоді, як відщеплення вуглеводневих компонентів з модифікованої поверхні йде практично до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  з максимумом швидкості при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Таким чином, прищеплені до поверхні ТСС пропілтіосечовинні групи є термічно стійкими аж до  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , а далі зазнають поетапного розкладу. Причому спочатку, в інтервалі  $200 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ , в основному проходить відщеплення кінцевих тіосечовинних груп, а в значно жорсткіших умовах – руйнується залишок вуглеводневого ланцюга, безпосередньо зв'язаного з поверхнею силікагелю.

### 3.3. Диференційний термічний аналіз

Поверхню силікагелю досліджували диференційним термічним аналізом. Для цього зразок нагрівали у алюмінієвому тиглі в діапазоні температур від  $30$  до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  при пропусканні повітря зі швидкістю  $100\text{ см}^3/\text{хв}$ , як зразок порівняння використовували оксид алюмінію масою  $20\text{ мг}$ . Маса наважки зразка складала  $12\text{ мг}$ . Швидкість зміни температури складала  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . На рис. 5 наведено дериватограму не модифікованого силікагелю на якій можемо спостерігати поступове зниження маси з підвищенням температури, що пов'язане з відщепленням води у температурному діапазоні  $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  та подальшим поступовим відщепленням гідроксильних груп, які знаходяться на поверхні силікагелю. На кривій ДТА (рис. 6) не спостерігається максимумів. На відміну від не модифікованого, силікагель з прищепленими тіосечовинними групами має декілька плато на кривій зниження маси, що зумовлюється відщепленням води ( $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) та відщепленням органічної складової ( $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) і подальшим відщепленням гідроксильних груп, що зображено монотонним



зниженням маси. На кривій ДТА для силікагелю з прищепленими тіосечовинними групами починаючи з 160 °С спостерігаємо мало інтенсивний (ендотермічний) тепловий ефект, обумовлений відщепленням продуктів деструкції модифікованої поверхні. З 250 °С набуває розвитку і при 300 °С сягає максимуму інтенсивний процес протилежної полярності (екзотермічний), вочевидь пов'язаний з окисненням продуктів деструкції і подальшою термоокиснювальною деструкцією залишків структури модифікатора. На рис. 6 наведено дериватограму силікагелю з дисульфідними групами, як видно з кривої максимум знаходиться в області 335 °С, що зумовлюється наявністю на поверхні силікагелю прищеплених дисульфідних груп, які мають дещо вищу термічну стійкість у порівнянні з молекулами тіосечовини.

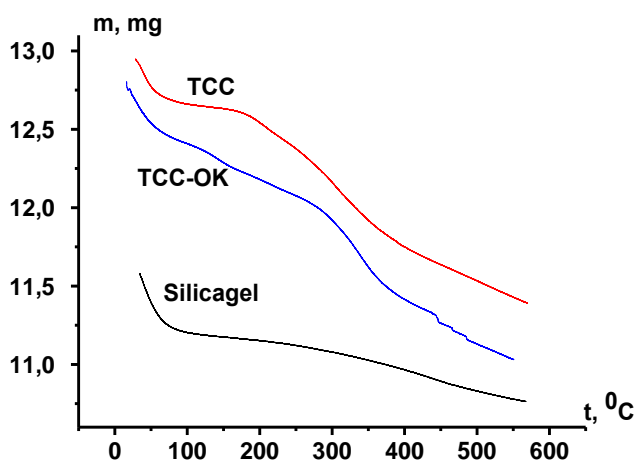


Рис. 5. GT – криві зміни маси від температури

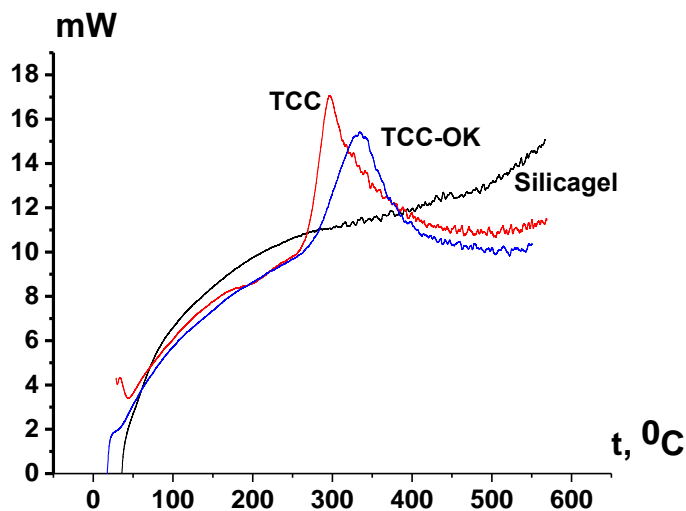


Рис. 6. Криві DTA – зміна ентальпії від температури

При дослідженні фітосорбенту методом ТГА-ДСК із синхронним термічним аналізатором STA 449 С (Netzsch, Германія), сумісним з ІЧ-Фур'є спектрометром Nicolet 380 з TGA/FT-IR інтерфейсом для аналізу газової фази показано, що нагрівання фітосорбенту в діапазоні температур 25 – 170 °С приводить до виділення вологи і зменшення маси на 5,1 %. При подальшому нагріванні зразка відбувається розклад органічних сполук, які входять до складу проби (рис. 7.а). При температурі 282,91 °С наявний ендотермічний пік, який може бути пов'язаний з процесом піролізу органічної основи проби. В діапазоні температур 260 – 380 °С виділяються: вода, сірководень, діоксид сірки, починає виділятися аміак, вуглекислий газ, роданід-іон, ізоціаніста кислота і відбувається втрата маси – 26,5 %. При 450 – 570 °С проходить активне згорання органічної основи зразка з виділенням вуглекислого газу (максимум при 523,9 °С) і відбувається втрата маси – 57,1 %.

При нагріванні зразка не модифікованої тирси в діапазоні температур 25 – 130 °С відбувається виділення вологи і зменшення маси на 3.2 % (рис. 7.б). При подальшому збільшенні температури відбувається розклад органічної основи проби з виділенням тепла і втратою маси у дві стадії: перша – екзотермічний ефект з максимумом при 364,24 °С супроводжується втратою маси 69,8%. Основними продуктами розкладу є: вода, формалін, вуглекислий газ та оцтова кислота. Друга – екзотермічний ефект з максимумом при 483,22

°C супроводжується втратою маси 22,6 % (основним продуктом горіння є вуглекислий газ). Таким чином, на першій стадії відбувається розклад органічних сполук, а на другій стадії відбувається згорання вуглецевого продукту піролізу.

При нагріванні не модифікованої тирси в газовій фазі відсутні сполуки, що містять сірку, які присутні у газовій фазі при термічному розкладі фітосорбенту.

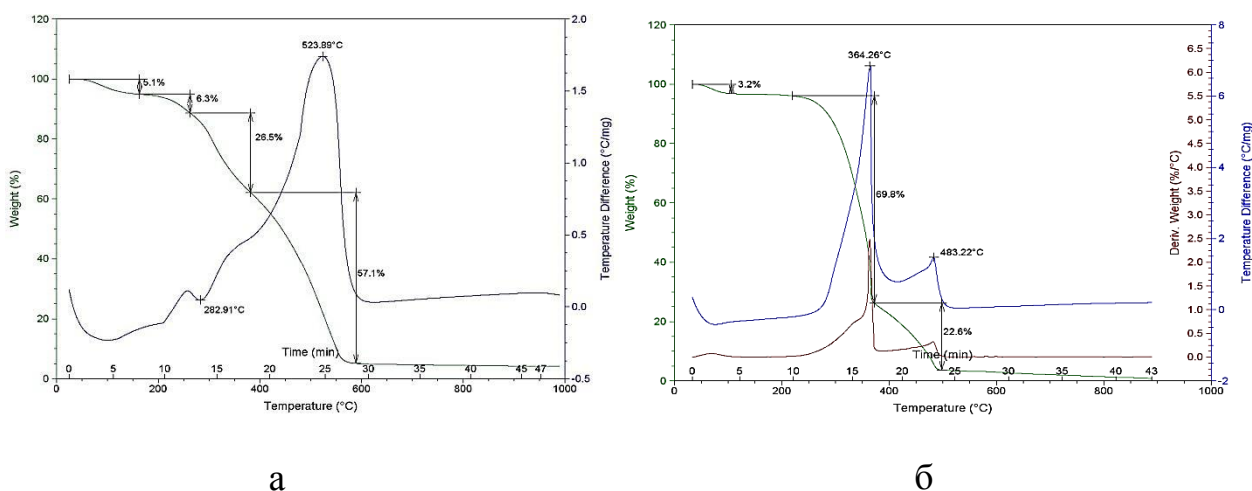


Рис. 7. ТГА і ДСК фітосорбенту (а) та не модифікованої тирси (б)

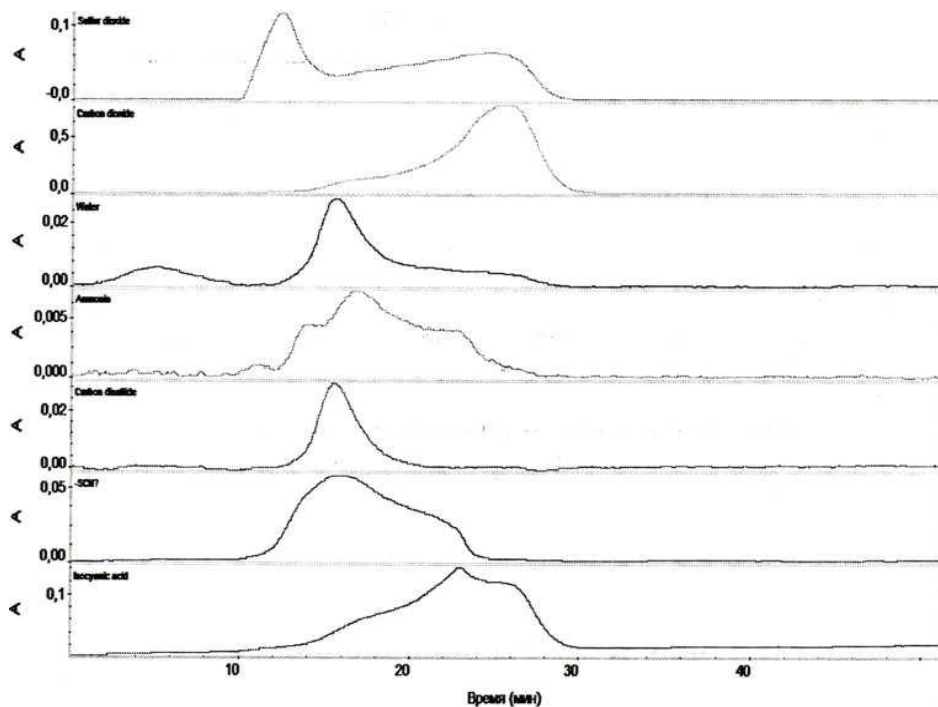


Рис. 8. Час виходу газоподібних продуктів розкладу фітосорбенту

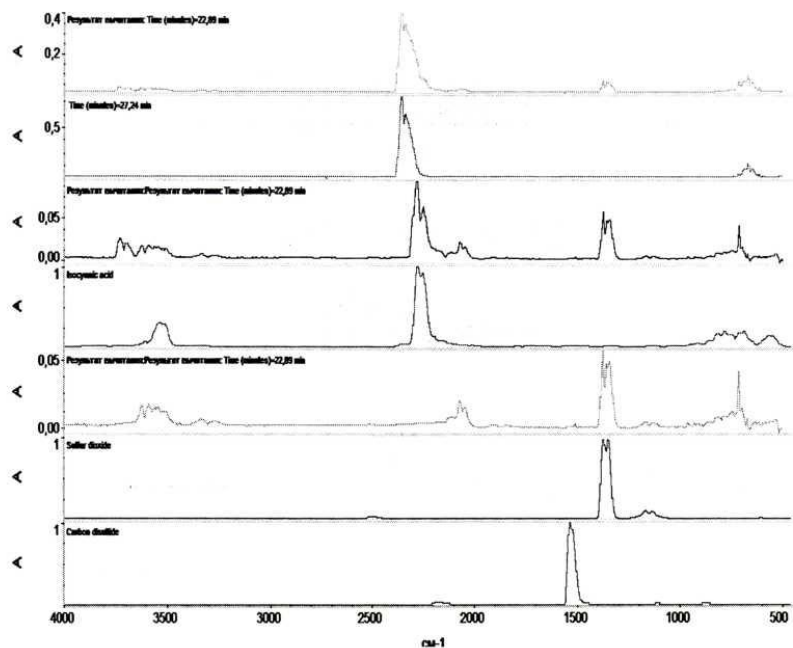


Рис. 9. ІЧ-спектри газоподібних продуктів розкладу фітосорбенту

### 3.4. Скануюча електронна мікроскопія

Вивчення поверхні отриманого фітосорбенту проводили за допомогою SEM. Із отриманого зображення частинок тирси (рис. 10 а,б) видно, що тирса має розгалужену сітку мікроскопічних каналів, зріз яких являє сітчасту структуру. За рахунок макропористої поверхні деревини можна припустити, що отримані матеріали будуть мати високу сорбційну ємність. На поверхні модифікованої тирси спостерігається утворення елементної сірки у вигляді октаедричних кристалів чи рівномірним покриттям поверхні тирси. Наявність сірки на поверхні зумовлюється, тим, що побічною реакцією розкладу роданіду амонію є утворення елементної сірки, але цей процес не призводить до погіршення сорбційних властивостей.

Методом мікрорентгеноспектрального аналізу досліджено розподіл Pd(II) та Ru(IV) після їх сорбції фітосорбентом на ділянках, де відсутні утворення кристалічної сірки та безпосередньо на ділянках з елементною сіркою та кристалами сірки. Як видно, із діаграм розподілу елементів, наведених на рис. 10, на поверхні покритій елементною сіркою і кристалах елементної сірки

відсутні сигнали Pd(II) та Ru(IV). На ділянках вільних від елементної сірки спостерігаються сигнали від Pd(II) та Ru(IV), що свідчить про координацію Pd(II) та Ru(IV) з ковалентно закріпленою на поверхні тирси тіосечовиною.

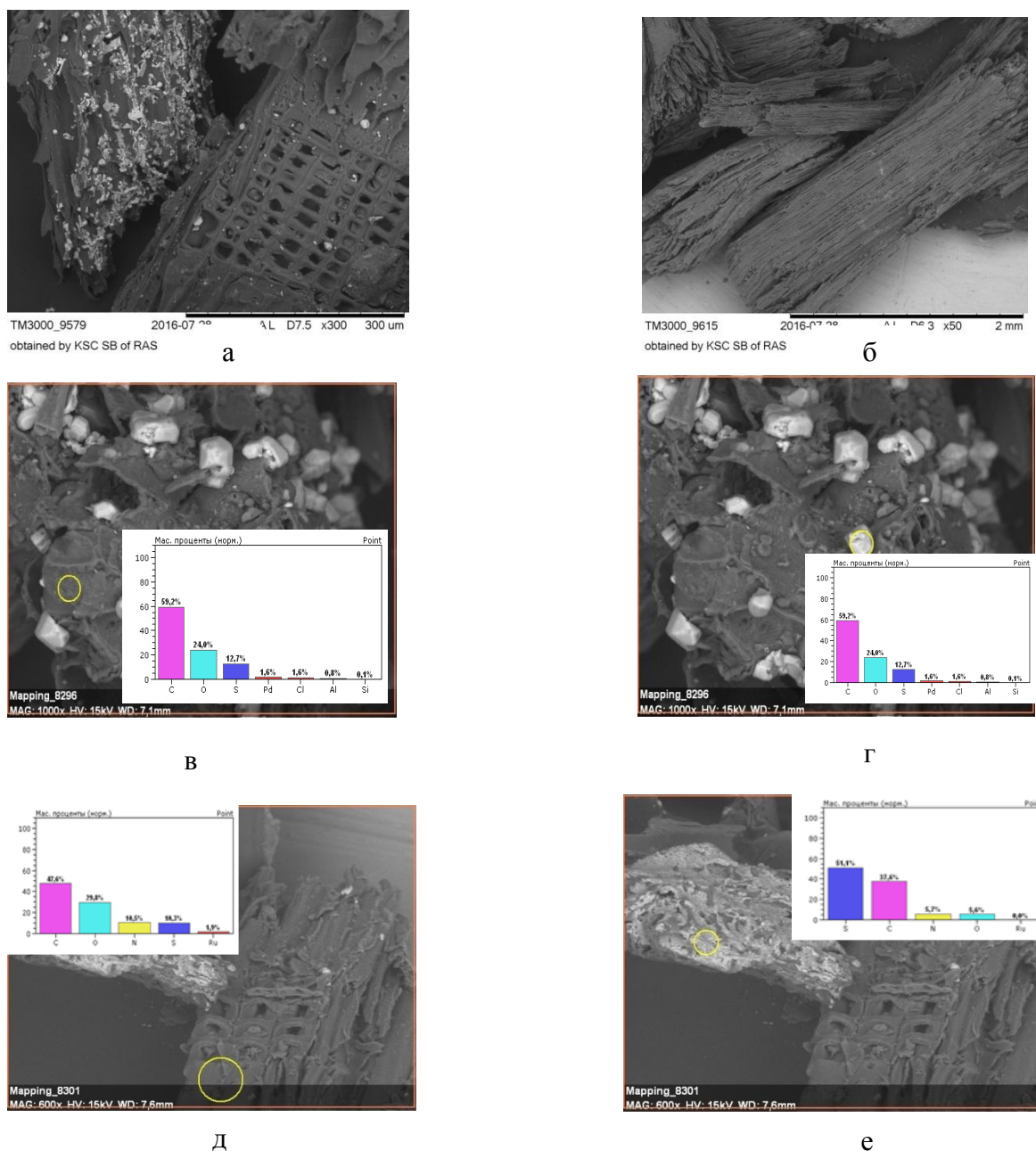


Рис. 10. SEM зображення фітосорбенту до сорбції металів (а,б), після сорбції паладію (II) (в,г), рутенію (IV) (д,е) з діаграмами розподілу елементів.

### 3.5 Низькотемпературна адсорбція азоту

Для визначення питомої площі поверхні та розміру пор були проведені дослідження низькотемпературної сорбції-десорбції азоту на поверхні досліджуваних сорбентів.

Отримана ізотерма сорбції-десорбції азоту на поверхні ТСС може бути віднесена до IV типу ізотерм за класифікацією С. Бранауера, Л. Демінга, У. Демінга, Е. Теллера (БДДТ) [86]. Такий тип ізотерм характеризується наявністю петлі гістерезису та відповідає капілярній конденсації, яка проходить в мезопорах. Наявність петлі гістерезису зумовлена тим, що сорбція та десорбція відбуваються по різних механізмах. При заповненні пор спочатку відбувається адсорбція на стінках пор. В деякий момент часу товщина адсорбованого шару досягає критичного значення і відбувається повне заповнення пори рідиною. Сконденсувавшись у капілярах рідина утворює у вході в пору ввігнутий меніск з поверхні якого і відбувається випаровування рідини при зниженні тиску газу. Оскільки форма меніску ввігнута, то пар виявляється насиченим при більш низькому тиску, ніж над плоскою поверхнею. Відповідно, ізотерма десорбції зміщується в область меншого відносного тиску.

За класифікацією Де Бера [87] за формою петлі гістерезису поділяють на 5 типів в залежності від форми пор. З вигляду кривої на рис. 11 можна припустити, що на поверхні ТСС переважатимуть пори щілиноподібної форми.

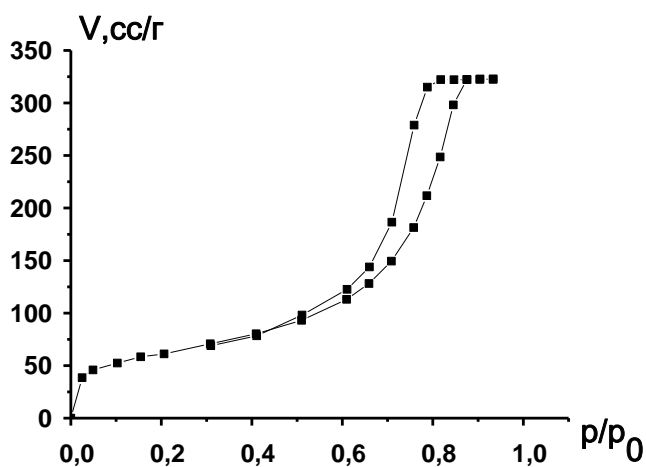


Рис. 11. Ізотерми сорбції-десорбції азоту ТСС.

Використовуючи метод Баррета-Джойнера-Халенди (ВДЖ) можна встановити розподіл пор за розмірами (рис.12).

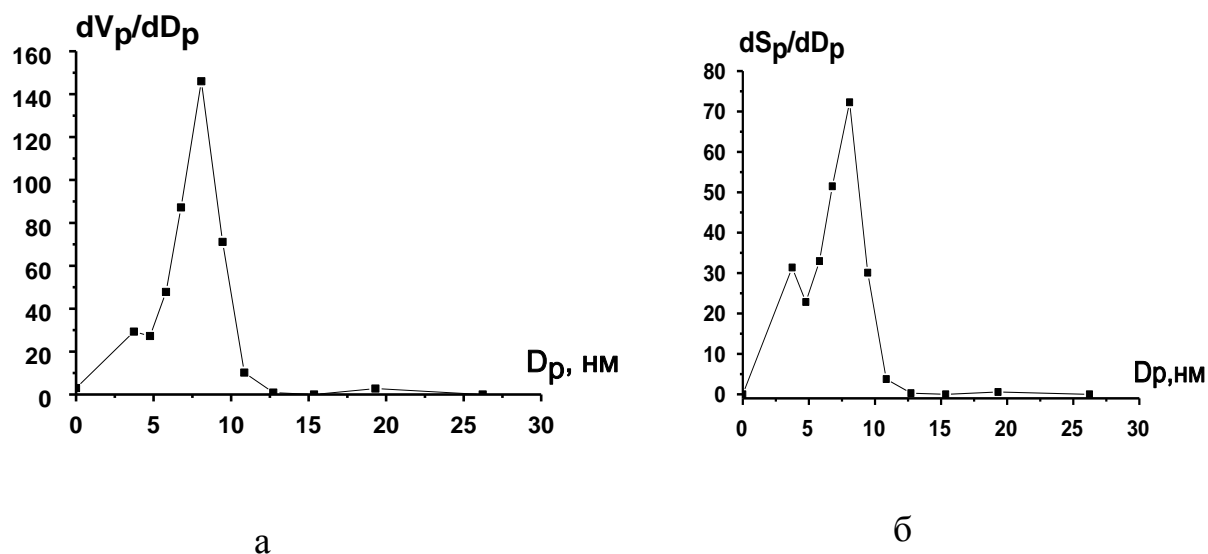


Рис. 12. Розподіл пор за розмірами на поверхні ТСС (а – перша похідна від об'єму пор, б – перша похідна від загальної площі пор).

Виходячи з отриманих даних, можна стверджувати, що силікагель, хімічно модифікований тіосечовинними групами, має досить розвинену площу поверхні ( $218 \text{ м}^2/\text{г}$ ) розраховану за методом ВЕТ із ізотерми сорбції азоту, та є мезопористим сорбентом з діаметром пор близько 10 нм.

Ізотерми сорбції-десорбції азоту на поверхні кристалічної целюлози та тирси, хімічно модифікованих тіосечовинними групами є ізотермами II типу за класифікацією БДДТ. Такий тип ізотерм характерний для макропористих сорбентів.

Питома площа поверхні розрахована за методом БЕТ для КЦТ складає  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для фітосорбенту  $18 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис. 13).

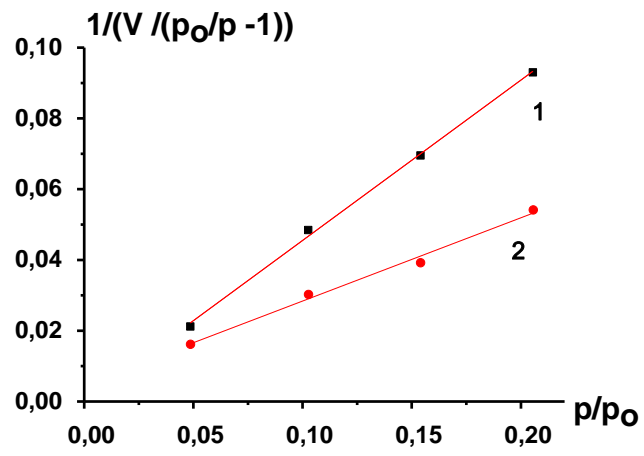


Рис. 13. Лінійна залежність рівняння БЕТ для сорбентів (1 – КЦТ, 2 – фітосорбент).



### Висновки до Розділу 3

З використанням сучасних методів дослідження (ІЧ-спектроскопії, термодесорбції, дериватографії та скануючої електронної мікроскопії) вивчено поверхневі явища, які супроводжують хімічну модифікацію синтезованих сорбентів. Отримані результати підтверджують хімічний характер взаємодії тіосечовини з поверхневими групами досліджених носіїв. Дані скануючої електронної мікроскопії свідчать не лише про наявність закріплених фрагментів тіосечовини на поверхні деревних ошурок, а й про координацію металу до тіосечовини.

Досліджено питому площу поверхні створених сорбентів. Силікагель, хімічно модифікований тіосечовинними групами має розвинену поверхню (218 м<sup>2</sup>/г) та є мезопористим. Тоді як кристалічна целюлоза та деревні ошурки, хімічно модифіковані тіосечовинними групами мають не велику питому площу поверхні та є макропористими.

Отримані відомості є важливими для подальшого вивчення колоїдно-хімічних особливостей сорбційного вилучення благородних металів з розчинів та для науково обґрунтованого моделювання механізму сорбції.

## РОЗДІЛ 4

### ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ ТСС

Як було зазначено у літературному огляді, сорбенти на основі кремнезему з прищепленими похідними тіосечовини (N-пропіл-N'-аліл-, N-пропіл-N'-феніл-, N-пропіл-N'-бензоїлтіосечовина та інші) ефективно та селективно вилучають БМ з розчинів. Розташування функціональних груп на поверхні силікагелю забезпечує високі швидкості встановлення сорбційної рівноваги та легкість елюювання сорбованого елемента. З використанням таких сорбентів було розроблено сорбційно-атомно-абсорбційні та сорбційно-фотометричні методики визначення БМ в геологічних та виробничих матеріалах [88].

Залежність вилучення металів від кислотності середовища є однією з основних характеристик процесу сорбції з розчинів. А саме, чим більш стійкий комплекс метал утворює з функціональними групами сорбенту, тим з більш кислих розчинів проходить його сорбція [89].

У даному розділі вивчено основні параметри сорбції БМ на поверхні силікагелю, хімічно модифікованого тіосечовинними групами.

#### 4.1 Сорбція Pd(II) на ТСС та ТССОк

Сорбція Pd(II) вивчалася у широкому інтервалі кислотності від 2 М HCl до рН 8. Як видно з рис. 14 кількісне вилучення Pd(II) відбувається у межах 0,1 М HCl – рН 5. Час встановлення сорбційної рівноваги на поверхні зазначених сорбентів не перевищує 10–15 хв. (Рис.15).

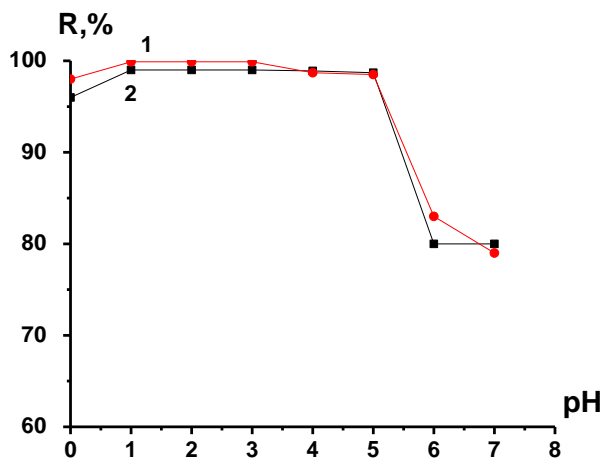


Рис. 14. Залежність ступеню сорбції Pd(II) на ТССОк (1) та ТСС (2) від рН середовища ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>,  $C_{\text{Pd}^{2+}} = 5$  мкг/см<sup>3</sup>,  $\tilde{t} = 30$  хв)

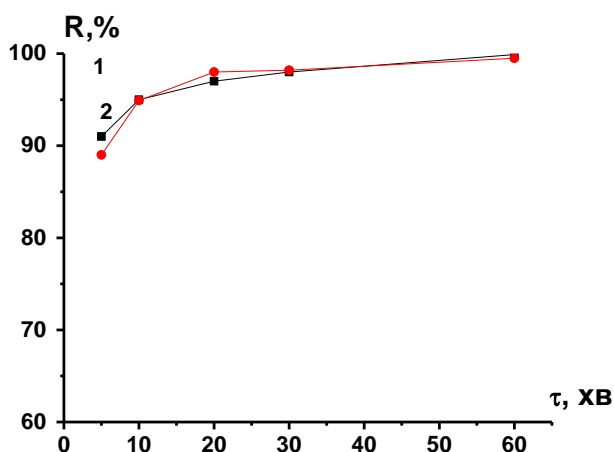


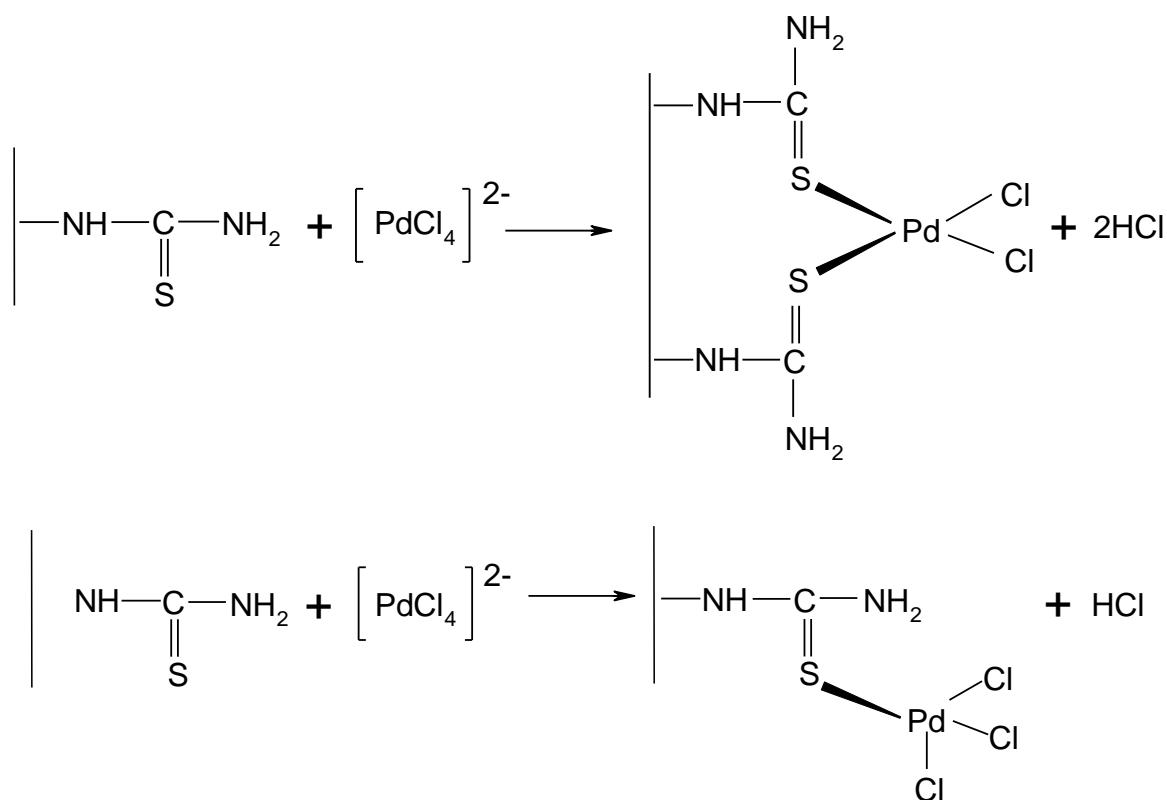
Рис. 15. Залежність ступеню сорбції Pd(II) на ТСС (1) та ТССОк (2) від часу ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>,  $C_{\text{Pd}^{2+}} = 5$  мкг/см<sup>3</sup>, 0,1 М НСІ)

На рис 16. наведено ізотерму сорбції Pd(II) на поверхні ТСС, яка може бути віднесена до Н2-типу і обумовлена наявністю специфічної взаємодії між іонами металу та поверхнею сорбенту. Сорбційна ємність за Pd(II) становить 0,75 ммоль/г. Кількість прищеплених груп встановлена гравіметричним аналізом на сірку складає  $\sim 0,5$  ммоль/г, що відповідає утворенню комплексів з мольним співвідношенням  $C_L : C_{\text{Pd}^{2+}} = 1 : 1,5$  при максимальному заповненні поверхні сорбенту металом. При  $C_L > C_{\text{Pd}^{2+}}$  (область Генрі) в процесі сорбції на поверхні утворюються комплекси зі співвідношенням  $C_L : C_{\text{Pd}^{2+}} = 2 : 1$ . Зі

збільшенням концентрації Pd(II) у розчині відбувається одночасне утворення комплексів складу  $C_L : C_{Pd^{2+}} = 1 : 1$ . Утворення комплексів різного складу у фазі сорбенту можна пояснити “острівковим” заповненням поверхні прищепленими функціональними групами [90]. Підтвердженням тому, що утворюються комплекси саме такого складу можуть слугувати результати одержані на попередній партії сорбенту з нижчою сорбційною ємністю, але зі збереженням такого ж співвідношення  $C_L : C_{Pd^{2+}}$ . Процеси утворення комплексів при різних співвідношеннях  $C_L : C_{Pd^{2+}}$  можна зобразити наступними схемами:

#### Схема 4.4.

Утворення комплексу Pd(II) з прищепленою молекулою тіосечовини.



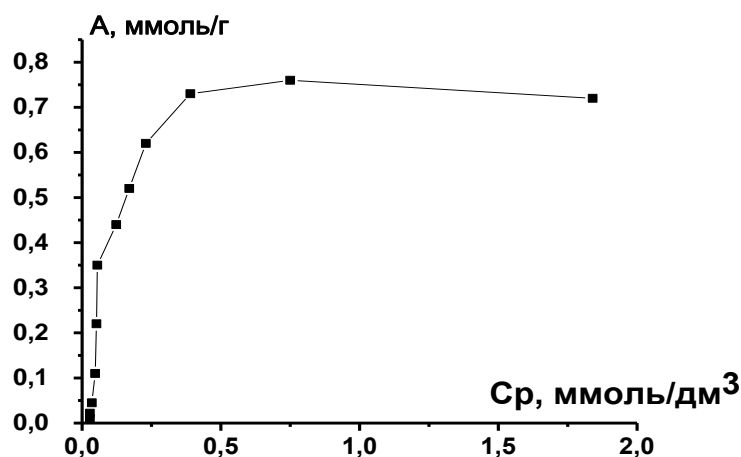


Рис 16. Ізотерма сорбції Pd(II) на ТСС ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>, 0,1М НСІ,  $\tilde{t} = 30$  хв).

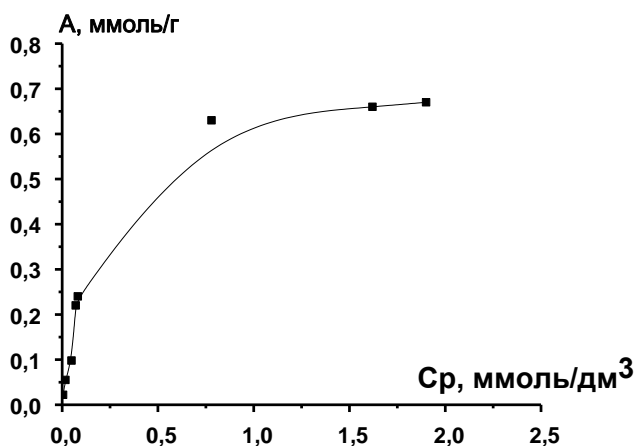


Рис 17. Ізотерма сорбції Pd(II) на ТССОк ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>, 0,1М НСІ,  $\tilde{t} = 30$  хв).

Як видно з рис. 17 сорбційна ємність за Pd(II) на ТССОк становить 0,6 ммоль/г, що вдвічі перевищує кількість прищеплених груп, це може бути зумовлено координуванням Pd(II) не лише по атому сірки, а й по атому азоту.

Під час сорбції Pd(II) поверхня ТСС забарвлюється у жовтий колір, що є характерним для тіосечовинних комплексів Pd(II) в розчині. Цей ефект може бути використаний в розробці сорбційно-фотометричного способу визначення Pd(II) в фазі сорбенту з використанням спектроскопії дифузного відбиття.

Спектр поглинання адсорбату представляє собою смугу, розташовану на межі видимої та УФ області (рис. 18). Максимум розташований при 400 нм, який при збільшенні концентрації металу батохромно зсувається на 20 нм. Для концентрації Pd(II), вище 0,5 мг/0,1г ТСС спостерігається плече при 490-500 нм. В тіосечовинних комплексах Pd(II) на поверхні ТСС реалізується координація ліганду через атом сірки аналогічно розчинам, смуги в СДВ (представлений діапазон) мають наступне віднесення:  $\lambda_{\max} = 400 - 420$  нм, плече в області 500 нм – d-d переходи металу ( $^1A_{1g} - ^1E_g$ ,  $^1A_{1g} - ^1A_{2g}$ ) для площинного чотирьохкоординатного комплексу. Зв'язок реалізується за рахунок переносу електронної густини однієї з еквівалентних гібридних  $sp^x$ -орбіталей, що локалізовані на атомі сірки, на атом металу ( $\sigma$  донорно-акцепторний зв'язок). При збільшенні вмісту Pd(II) в фазі сорбенту забарвлення поверхні змінюється від жовтого до оранжево-коричневого, що підтверджує утворення декількох типів комплексів.

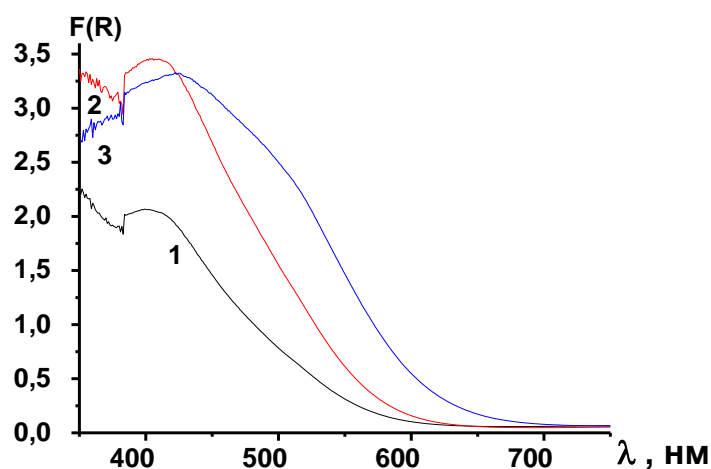


Рис. 18. Спектри дифузного відбиття адсорбатів Pd(II) на ТСС (pH=1,  $V=25 \text{ см}^3$ ,  $\tilde{\nu}=30$  хв; 1 – 0.25, 2 – 0.5, 3 – 1.25 /0.1 г ТСС)

Для використання ТСС у сорбційно-атомно-абсорбційному методі визначальною є можливість кількісного елюювання сорбованого компоненту. Для десорбції Pd(II) найбільш доцільно використовувати розчин тіосечовини.

На рис. 19 подано вплив концентрації тіосечовини на ступінь десорбції Pd(II). Максимальна десорбція досягається 5 – 10% розчином тіосечовини в 1М HCl. Оптимальна область кислотності розчину тіосечовини, при якому ступінь десорбції досягає 95 – 99%, складає 0,1 – 2 М HCl. Одержаний під час елюювання розчин має жовте забарвлення тіосечовинного комплексу Pd(II) і може бути використаний для визначення Pd(II) відомою фотометричною методикою безпосередньо в елюаті.

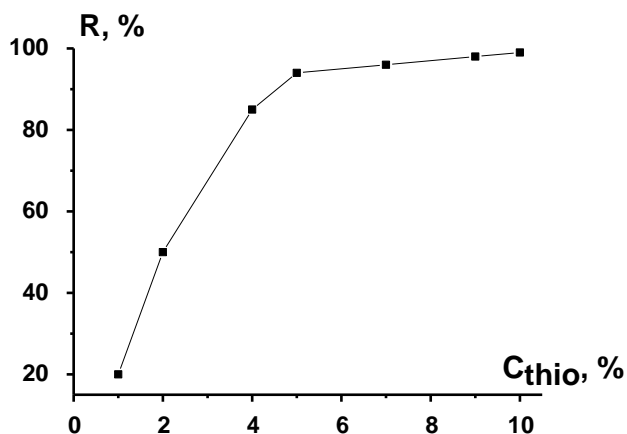


Рис. 19. Залежність ступеню десорбції Pd(II) від концентрації тіосечовини

Як уже зазначалося Pd(II) забарвлює поверхню ТСС у жовтий колір. Це дозволило використати забарвлені адсорбати для розробки кольориметричної методики визначення Pd(II) у фазі сорбенту з використанням офісного сканеру та програми цифрової обробки зображень «Adobe Photoshop CS3». Калібрувальний графік будували у координатах «канал кольоровості – концентрація металу». Для координати кольоровості, яка змінюється найбільше, для Pd(II) це – В- координата (синя область спектру), дана залежність носить експоненціальний характер (рис. 20)

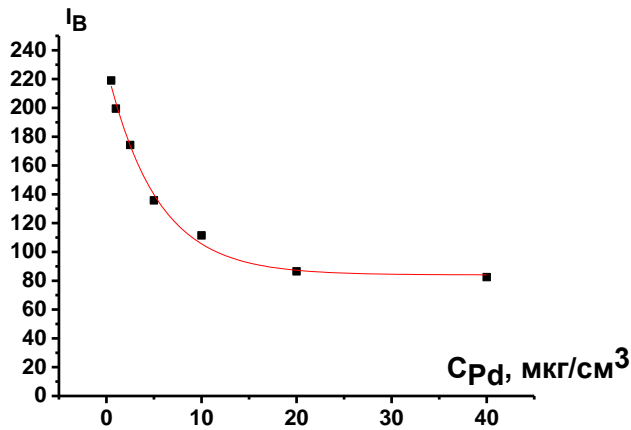


Рис. 20. Залежність інтенсивності координати кольоровості В від концентрації Pd(II).

За даними регресійного експоненціального рівняння розраховуємо вміст металу у невідомому зразку. Нижня межа визначення для даної методики складає  $0,75 \text{ мкг/см}^3$ , що свідчить про переваги використання кольорометрії у порівнянні зі спектроскопією дифузного відбиття, оскільки даний метод підходить для кількісного визначення.

На поверхні ТССОк утворюються адсорбати забарвлені у коричневий колір, але як візуальної, так і кольорометричної залежності не спостерігається, тому даний метод не може бути використаний для визначення вмісту Pd(II) на поверхні даного сорбенту.

#### 4.2 Сорбція Au(III, I) на ТСС та ТССОк

При вивченні сорбції Au(III) на поверхні ТСС та ТССОк в залежності від рН розчину встановлено, що найбільша повнота вилучення металу досягається в області  $0,1 \text{ М НСІ} - \text{рН } 2$ , така залежність від кислотності середовища є характерною для Au(III), оскільки саме в цій області утворюються комплекси з молекулою тіосечовини (рис. 21).



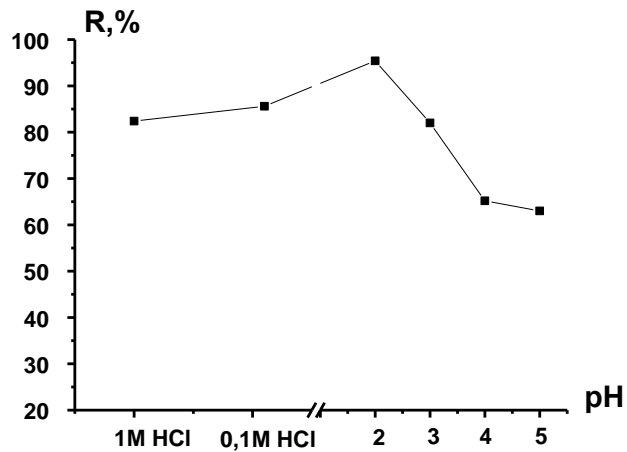


Рис. 21. Залежність ступеню сорбції Au(III) на ТСС від рН середовища ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1 \text{ г}$ ,  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $C_{\text{Au}} = 5 \text{ мкг/см}^3$ ,  $\tilde{t} = 30 \text{ хв}$ )

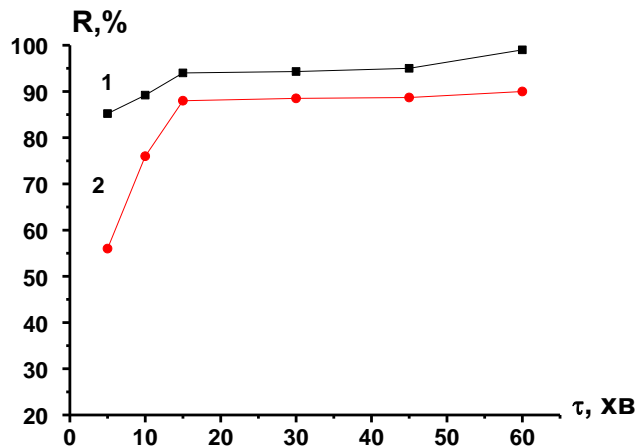


Рис. 22. Залежність ступеню сорбції Au(III) на ТССОк (1) та ТСС (2) від часу ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1 \text{ г}$ ,  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $C_{\text{Au}} = 5 \text{ мкг/см}^3$ ,  $\text{pH} = 1$ )

Як видно з рис. 22 встановлення сорбційної рівноваги для обох сорбентів досягається за однаковий час. Ізотерма сорбції на ТССОк (рис. 23) є ізотермою 2Н-типу, що обумовлено наявністю специфічної взаємодії між іонами металу та поверхнею сорбенту. Сорбційна ємність по Au(III) визначена з горизонтальної ділянки становить 0,12 ммоль/г, що відповідає співвідношенню  $C_L : C_{\text{Au}} = 3:1$ , тобто в області Генрі можливе координування одного іону металу до двох лігандів, а при великих концентраціях Au(III) в розчині відбувається

максимальне заповнення поверхні металом і, можливо, реалізується співвідношення  $C_L:C_{Au} = 1:1$  та  $1:2$ .

На відміну від ТССОк на поверхні ТСС кількісної сорбції Au(III) не досягається, тому ізотерма має дещо інший вигляд (рис. 24), хоча також є ізотермою 2Н-типу. Сорбційна ємність по Au(III) складає 0,075 ммоль/г. Такі відмінності у сорбційних ємностях можуть бути зумовлені проходженням окисно-відновних процесів, внаслідок яких відбувається відновлення Au(III) до Au(I), а потім – сорбція Au(I) на не окиснених тіосечовинних групах, тому і сорбційна ємність на ТСС дещо нижча, порівняно з окисненим сорбентом.

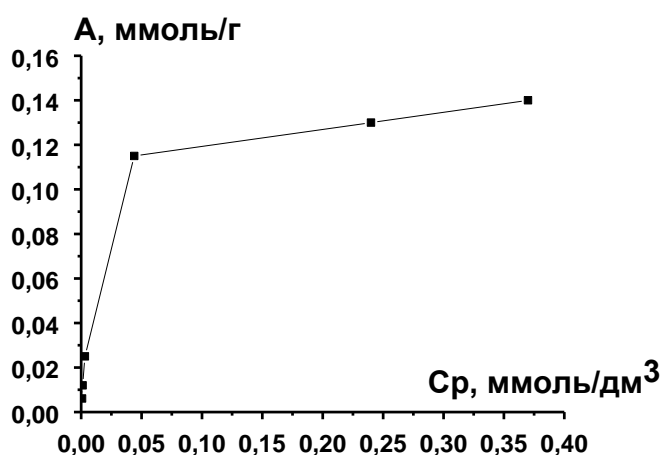


Рис. 23. Ізотерма сорбції Au(III) на ТССОк ( $m_{\text{сорб.}} = 0,1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>,  $0,1$  М НСІ,  $\tilde{t} = 30$  хв).

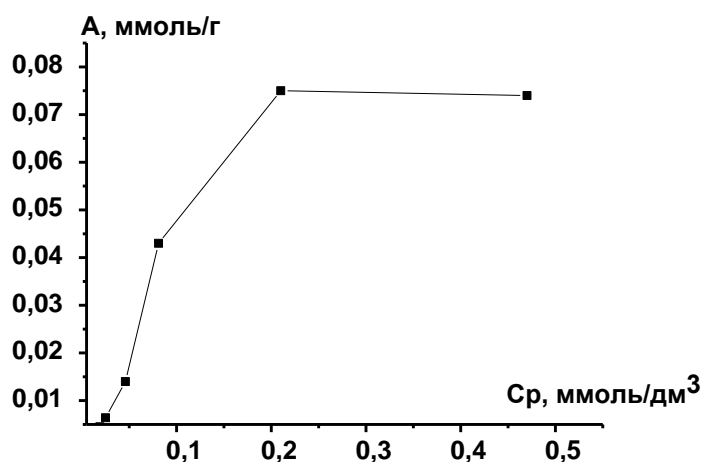


Рис. 24. Ізотерма сорбції Au(III) на ТСС ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>, 0,1 М НСІ,  $\bar{t} = 30$  хв).

Для підтвердження проходження окисно-відновних процесів, нами також було досліджено сорбцію Au(I), отриманого шляхом додавання 10% розчину гідроксил аміну до розчину Au(III), на поверхні ТСС та ТССОк. Встановлено, що на поверхні ТССОк Au(I) не сорбується, а відновлюється до металічного Au утворюючи колоїдний розчин.

На поверхні ТСС сорбція Au(I) відбувається із значно вищим ступенем сорбції ніж Au(III). Ізотерма сорбції має експоненційно зростаючий вигляд (рис.25). Сорбційна ємність за Au(I) складає 0,06 ммоль/г.

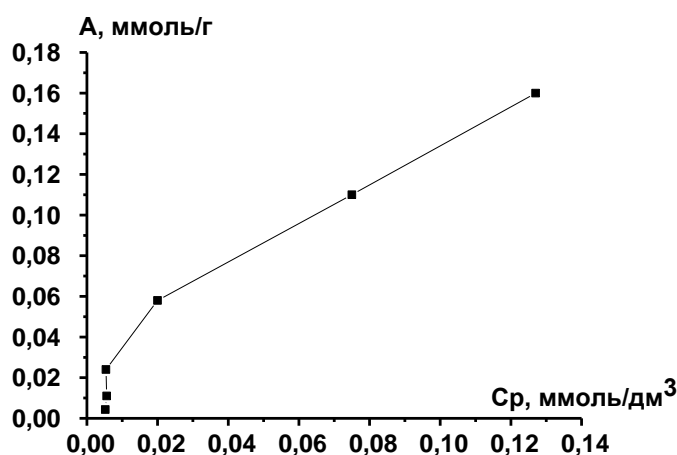


Рис. 25. Ізотерма сорбції Au(I) на ТСС ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>, 0,1 М НСІ,  $\bar{t} = 30$  хв).

Повторна сорбція Au(III) на поверхні ТСС відбувається на 80 %, що дозволяє багаторазове використання сорбенту.

Відомо, що тіокетон Міхлера [91] є досить селективним і чутливим реагентом на Au(I) з яким він у розчині утворює яскраво забарвлені комплекси типу  $[M(\text{TKM})_n(\text{Solv})_{6-n}]^{2+}$  та  $[M(\text{TKM})_n(\text{Solv})_{3-n}]^+$ . Для підтвердження проходження окисно-відновних процесів були зняті спектри дифузного відбиття (СДВ) адсорбатів Au(I) на поверхні ТСС оброблених водно-спиртовим розчином тіокетону Міхлера та чистого сорбенту. Іони Au(III) в розчинах

відновлюються ТКМ до Au(I) з утворенням дисульфиду ТКМ ( $\lambda_{\max} = 640$  нм). Відсутність цього максимуму в спектрах дифузного відбиття (рис. 26) адсорбатів Au-ТСС-ТКМ, що мають яскраве червоно-фіолетове забарвлення, і наявність максимуму з  $\lambda_{\max} = 530$  нм, аналогічного для спектрів поглинання комплексу  $[\text{Au}(\text{ТКМ})(\text{Solv})_3]^+$ , свідчить також на користь знаходження Au(I) на поверхні ТСС і утворення поверхневого різнолігандного комплексу з ТКМ. Як видно з рис. 26, при збільшенні концентрації сорбованого Au(I) інтенсивність забарвлення збільшується, хоча положення максимуму при цьому не змінюється, що вказує на постійність складу поверхневих комплексів.

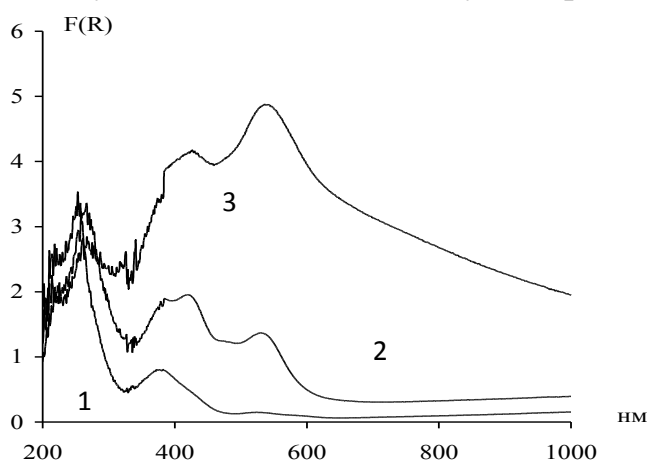


Рис. 26. Спектри дифузного відбиття адсорбатів Au(III) на ТСС, оброблених ТКМ (1 – ТКМ, 2 –  $m_{\text{Au}} = 0,5$  мг/0,1 г ТСС, 3 –  $m_{\text{Au}} = 1,25$  мг/0,1 г ТСС, фон – 0.1 М HCl,  $V = 25$  см<sup>3</sup>)

Оскільки адсорбати Au(III) не мають власного забарвлення то використання кольориметричного методу аналізу є неможливим. При наступній обробці поверхні сорбенту з металом різними барвниками (тіокетон Міхлера, сульфодитизон, пірокатехіновий фіолетовий) не має чіткої залежності інтенсивності забарвлення від концентрації металу на поверхні, як візуального так і кольориметричного.

### 4.3 Сорбція Pt(IV) на поверхні ТСС

Pt(IV), як і інші БМ, утворює стійкі тіосечовинні комплекси в області від 1 М НСІ до рН 2. Час встановлення сорбційної рівноваги складає 5 хв, така особливість у порівнянні з комплексоутворенням Pt(IV) у розчині, ймовірно зумовлена розвиненою поверхнею силікагелю та "доступним" розташуванням функціональних груп на його поверхні.

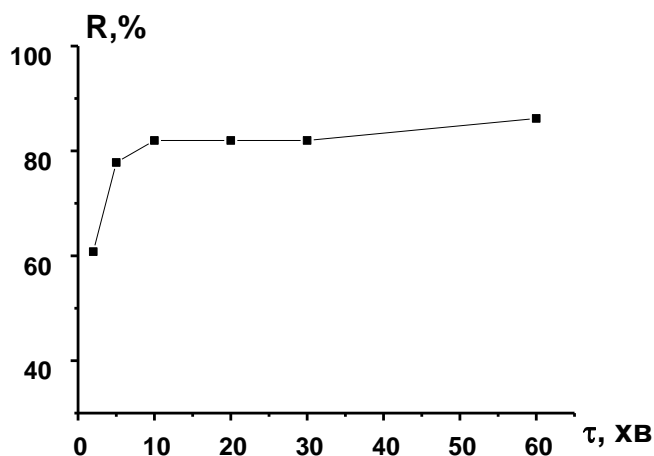


Рис. 27. Залежність ступеню сорбції Pt(IV) на ТСС від часу ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1 \text{ г}$ ,  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $C_{\text{Pt}} = 5 \text{ мкг/см}^3$ ,  $\text{pH} = 1$ )

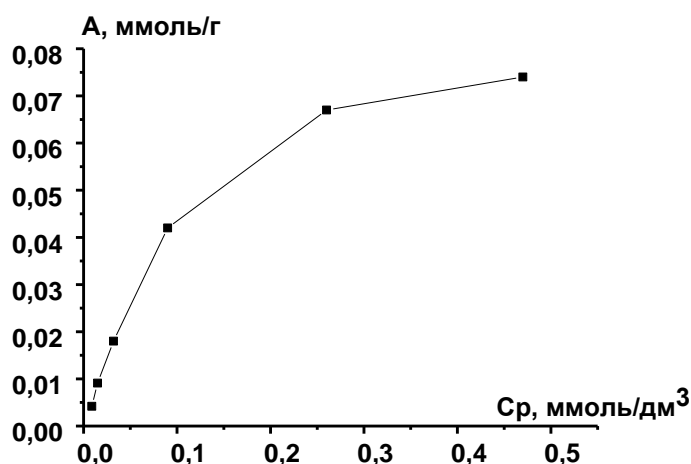


Рис. 28. Ізотерма сорбції Pt(IV) на поверхні ТСС ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1 \text{ г}$ ,  $V = 25 \text{ см}^3$ ,  $\tau = 30 \text{ хв}$ ,  $\text{pH} = 1$ )

Сорбційна ємність за Pt(IV) на поверхні ТСС визначена з горизонтальної ділянки ізотерми сорбції становить 0,071 ммоль/г.

Оскільки у технологічних розчинах Pt(IV) часто знаходиться не лише в хлоридних розчинах, а й у сульфатних, то доцільним було вивчити сорбцію платини з сірчано-кислих розчинів. Як видно, з рис. 29 сорбційна ємність за Pt(IV) становить 0,08 ммоль/г, хоча сорбція у області низьких концентрацій є дещо нижчою.

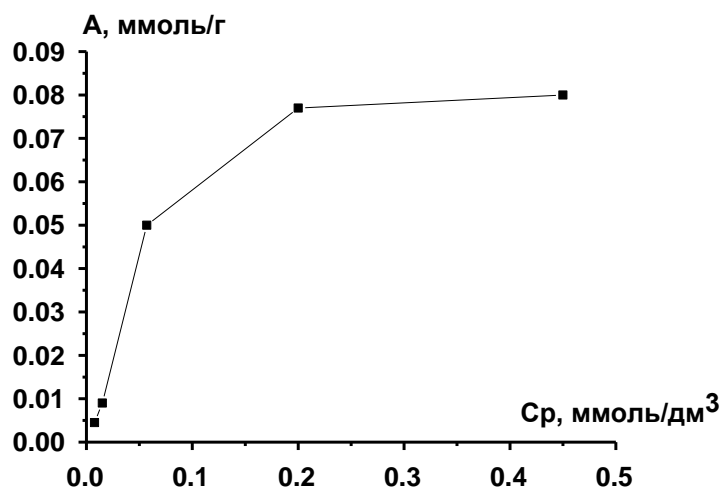


Рис. 29. Ізотерма сорбції Pt(IV) на поверхні ТСС ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>,  $\tilde{t} = 30$  хв, рН = 1 (0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>))

Адсорбати Pt(IV) забарвлені у жовтий колір проте чіткої залежності забарвлення від концентрації металу на поверхні не спостерігається.

#### 4.4 Сорбція Ru(IV) та Rh(III) на ТСС

Максимальне вилучення Ru(IV) на поверхні ТСС досягається за 1,5 год при нагріванні (рис 30). Залежність ступеню сорбції від рН середовища показує, що сорбційна рівновага досягається в області 6 – 1 М HCl (рис 31).

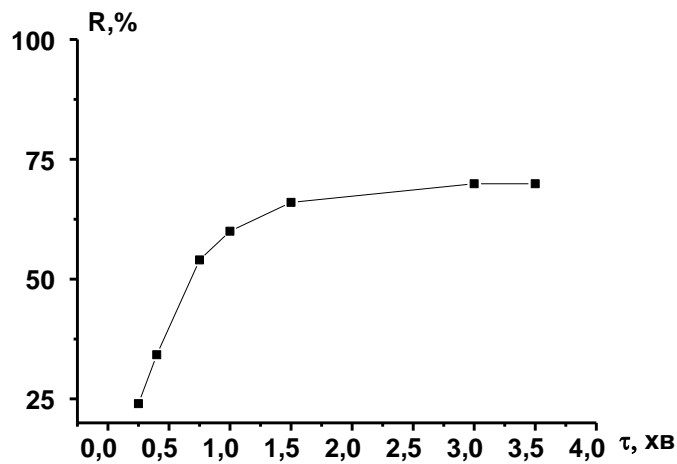


Рис. 30. Залежність ступеню сорбції Ru(IV) на поверхні ТСС від часу ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>,  $C_{\text{Ru}} = 5$  мкг/см<sup>3</sup>, 2 М НСІ,  $T = 95^{\circ}$  С)

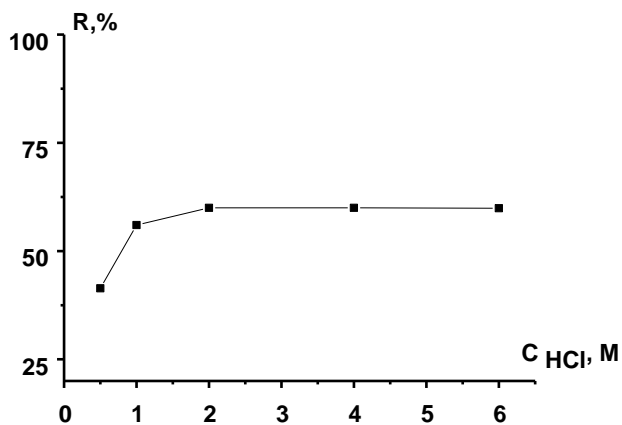


Рис. 31. Залежність ступеню вилучення Ru(IV) на поверхні ТСС від концентрації хлоридної кислоти ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>,  $C_{\text{Ru}} = 5$  мкг/см<sup>3</sup>,  $\tilde{t} = 2,5$  год,  $T = 95^{\circ}$  С)

Сорбційна ємність за Ru(IV) складає 0,018 ммоль/г, проте ізотерма сорбції має ступінчастий вигляд, що може бути зумовлено проходженням окисно-відновних процесів та зниженням ступеня окиснення Ru(IV) (Рис. 32).

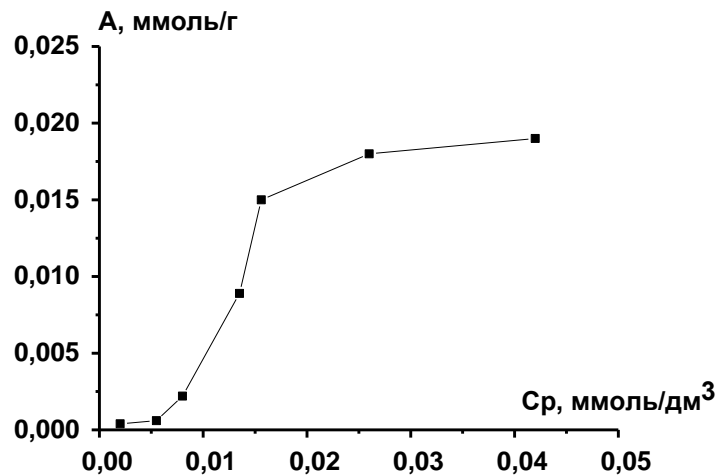


Рис. 32. Ізотерма сорбції Ru(IV) на поверхні ТСС ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V=25$  см<sup>3</sup>,  $\tau = 2,5$  год,  $T = 95^{\circ}$  С, 2 М НСl)

Як відомо з літературних даних, Ru(IV) з молекулою тіосечовини утворює комплекси забарвлені у сіро-синій колір [21]. Таке ж явище спостерігається і на поверхні сорбенту, що дозволило розробити сорбційно-кольорометричну методику для визначення Ru(IV) у фазі сорбенту.

Аналогічна методика була розроблена і для Rh(III), ступінь сорбції якого не перевищує 50% (сорбційна ємність за Rh(III) складає 0,011 ммоль/), проте зі збільшенням концентрації металу збільшується інтенсивність забарвлення поверхні, що дозволяє кольорометрично визначати даний метал за допомогою ТСС на напівкількісному рівні. Експоненційні залежності координат кольоровості від концентрації металу наведені на рис . 33, 34. За допомогою кольорометричного визначення можна визначити концентрацію металу в межах 1 – 15 мкг/см<sup>3</sup>. Нижня межа визначення становить 10 мкг/1 г сорбенту. Дану методику було перевірено методом "введено-знайдено", отримані результати є задовільними для напівкількісного визначення металів (таблиця 4.2).



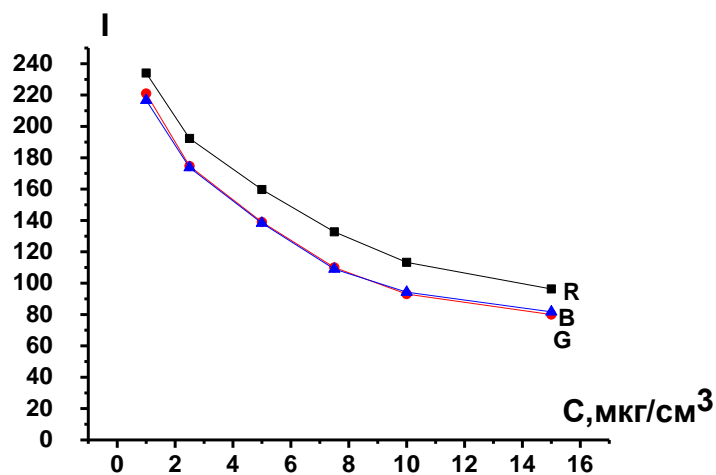


Рис 33. Залежність координат кольоровості від концентрації Ru(IV)

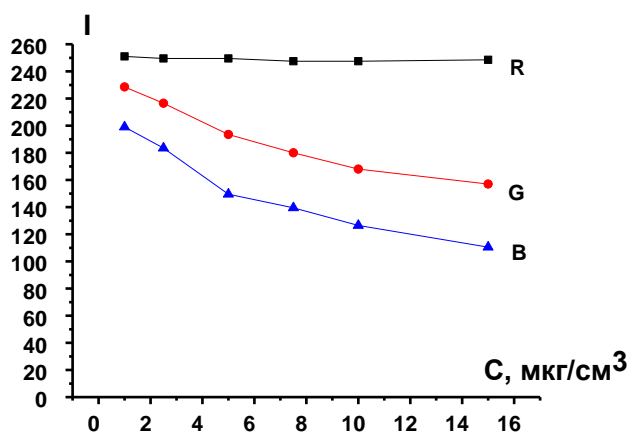


Рис 34. Залежність координат кольоровості від концентрації Rh(III).

**Таблиця 4.2.**

Результати визначення Rh(III) та Ru(IV) в модельних розчинах методом «введено-знайдено» (мкг/см³) (n = 3, P = 0,95)

Визначуваний компонент	Введено, мкг/см³	Знайдено, мкг/см³	Sr
Rh(III)	6,5	6,9	0,08
Ru(IV)	6	5,7	0,1

Спектри дифузного відбиття адсорбатів Rh(III) та Ru(IV) на поверхні ТСС не дають лінійної залежності розміщення максимумів в залежності від концентрації металу на поверхні.

#### 4.5 Сорбція перехідних металів і Hg(II), Bi(III), Se(IV) та As(V) на поверхні ТСС

Для визначення оптимальних умов селективного вилучення БМ необхідним є дослідження заважаючого впливу іонів супутніх перехідних металів. Досліджено умови сорбції іонів перехідних металів: Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Pb(II) та Fe(III) на поверхні пропілтіосечовинного сорбенту. Залежності ступенів сорбції вказаних металів на ТСС від рН розчинів представлено на рис. 35.

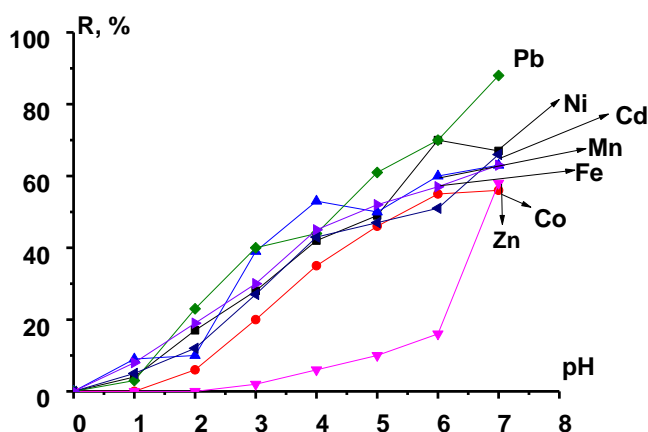


Рис. 35. Залежність ступеню сорбції перехідних металів на ТСС від рН середовища ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $C_{\text{Me}} = 10$  мкг/см<sup>3</sup>,  $V = 25$  см<sup>3</sup>,  $\tau = 30$  хв).

Як видно, з представлених залежностей, сорбція досліджуваних перехідних металів на ТСС відбувається при рН 6 – 8, що обумовлює ефективне відокремлення БМ, вилучення яких проводять з кислих розчинів, від перехідних.

Hg(II) в статичному режимі вилучається ТСС на 85 % за 5 – 10 хв при рН 3 – 8, при чому ступінь вилучення зростає зі збільшенням концентрації металу в розчині. Сорбційна ємність становить 0,13 ммоль/г. Такі сорбційні дані

можуть бути зумовлені проходженням окисно-відновних процесів внаслідок яких половина молекул тіосечовини витрачається на відновлення Hg(II) до Hg(I) [92]. Для Hg(II) на поверхні ТСС було розроблено сорбційно-кольорометричну методику визначення. Для цього поверхню сорбенту з адсорбованим металом обробляли спиртовим розчином тіокетону Міхлера, внаслідок чого вона набувала вишнево-малинового кольору. Вимірювали інтенсивність кольорової характеристики та будували залежність від концентрації. Нижня межа визначення складає 0,5 мкг/см<sup>3</sup>.

Відомо, що Bi(III), Se(IV) та As(V) з молекулою тіосечовини утворюють у розчинах стійкі комплекси різного хімічного складу [93 –95]. Зважаючи на той факт, що ці елементи є супутніми БМ у технологічних розчинах та рудах, актуальним було вивчення їх сорбційних характеристик на поверхні ТСС.

Сорбція Bi(III) на поверхні ТСС характеризується досить високою швидкістю встановлення сорбційної рівноваги, проте кількісного вилучення не спостерігається, максимальний ступінь вилучення досягається при контактуванні фаз протягом 20 хв (рис. 36). Нагрівання не впливає на повноту вилучення та час встановлення сорбційної рівноваги, ступінь вилучення Bi(III) ~ 50 % досягається протягом 5 хв нагрівання і залишається незмінним навіть після години нагрівання.

Швидкість встановлення сорбційної рівноваги для Se(IV) на поверхні ТСС досягається за 1,5 год при нагріванні. Без нагрівання максимальний ступінь вилучення не перевищує 30 % навіть за час сорбції 5 годин.

Сорбції As(V) за кімнатної температури на поверхні ТСС практично не відбувається, тоді як при нагріванні швидкість встановлення сорбційної рівноваги досягається за 2 хв і максимальний ступінь вилучення не змінюється протягом години.

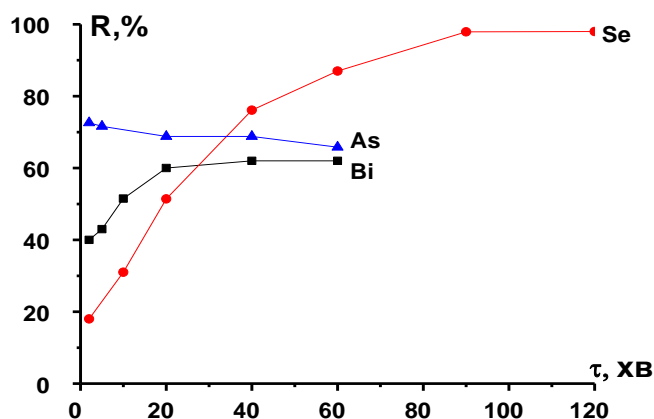


Рис. 36. Залежність ступеню сорбції металів від часу на поверхні ТСС ( $m_{\text{сорб.}} = 0.1$  г,  $V_{\text{р-ну}} = 25$  см<sup>3</sup>, ( $C_{\text{Bi}^{3+}} = 10$  мкг/см<sup>3</sup>, рН ~1), ( $C_{\text{Se}^{4+}} = 5$  мкг/см<sup>3</sup>, рН ~1,  $T = 95$  °С), ( $C_{\text{As}^{5+}} = 5$  мкг/см<sup>3</sup>, рН – 5,5,  $T = 95$  °С)).

Враховуючи, що Bi(III), Se(IV) та As(V) мають досить високий час встановлення сорбційної рівноваги та низький ступінь вилучення, то їх присутність у розчині не буде заважати кількісному вилученню БМ, не зважаючи на той факт, що Bi(III) та Se(IV) вилучаються у кислому середовищі.

#### 4.6 Визначення Pd(II) та Pt(IV) у каталізаторах за допомогою ТСС

На основі вищенаведених досліджень було проведено сорбційно-фотометричне визначення Pt(IV) та Pd(II) в алюмоплатиновому та алюмопаладієвому каталізаторах. Для цього перетерту точну наважку каталізатору обробляли 20 см<sup>3</sup> суміші 3:1 концентрованих кислот HCl:HNO<sub>3</sub> і розчиняли при нагріванні. Після розчинення розчин упарювали до 2-3 см<sup>3</sup>, додавали 10 см<sup>3</sup> конц. HCl і знову упарювали (до сухого залишку), після чого розчиняли в 50 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Осад відфільтровували, розчин кількісно переносили у колбу на 100 см<sup>3</sup> та доводили до мітки водою [26]. Аліквотну частину розчину поміщали в колбу на 25 см<sup>3</sup>, доводили до мітки 0,1 М HCl і контактували з 0,1 г ТСС протягом 10 хв. Після чого визначали вміст Pd(II) та Pt(IV) у рівноважних розчинах прямими фотометричними методами [82, 87] та на поверхні сорбенту за допомогою сорбційно-рентгенофлуоресцентного методу та сорбційно-

фотометричного з використанням СДВ. Результати досліджень наведено у таблиці 4.3.

**Таблиця 4.3.**

Результати визначення Pd(II) та Pt(IV) (%) в зразках алюмоплатинового та алюмопаладієвого каталізатору (n =3, P = 0,95)

Метал	Сорбційно-фотометричний метод з використанням СДВ	Сорбційно-рентгенофлуоресцентний метод	Пряме фотометричне визначення Pt зі SnCl <sub>2</sub> (Pd – з Thio)
Pt	0,347±0,07	0,34±0,07	0,35±0,08
Pd	0,22±0,04	0,21±0,02	0,21±0,03

## Висновки до Розділу 4

Встановлено, що всі БМ вилучаються в кислій області на силікагелі, хімічно модифікованому тіосечовинними групами. Час встановлення сорбційної рівноваги для Pd(II), Au(III) та Pt(IV) не перевищує 15 хвилин, тоді як максимального ступеня вилучення Rh(III) та Ru(IV) вдається досягти лише при нагріванні протягом 1,5 год.

Підтверджено проходження окисно-відновних процесів, на прикладі Au(III) шляхом його сорбції на окисленій формі сорбенту.

Сорбційна ємність Pd(II) на ТСС є значно вищою за сорбційну ємність інших металів, що, ймовірно, зумовлено високою стійкістю тіосечовинних комплексів цього елемента та відсутністю окисно-відновних процесів.

Вивчено вплив супутніх елементів (перехідних металів, а також Hg(II), Bi(III), Se(IV) та As(V)) на процес сорбції БМ. Результати досліджень показують, що зазначені елементи вилучаються в нейтральному середовищі, що дозволяє з легкістю відділити їх від БМ.

Здатність Pd(II), Rh(III) та Ru(IV) утворювати забарвлені комплекси з прищепленими молекулами тіосечовини дозволила розробити сорбційно-кольорометричні та тест - методики визначення цих металів.

## РОЗДІЛ 5

### СОРБЦІЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ ФІТОСОРБЕНТУ

У результаті діяльності афінажних заводів утворюється значна кількість технологічних розчинів, які містять мікрокількості БМ. Для вилучення БМ з метою їх подальшого повернення у виробництво найбільш ефективним є метод сорбційного концентрування. Силікагель хімічно модифікований тіосечовинними групами, хоч і є перспективним сорбентом для вилучення золота та металів платинової групи, проте його використання в промисловості обмежується високою вартістю реагентів при його отриманні, довготривалим синтезом та використанням токсичних розчинників у процесі синтезу.

Тому, метою нашого дослідження, була розробка способу синтезу фітосорбенту створеного на основі тирси з ковалентно зв'язаними тіосечовинними групами. Вивчення його сорбційних властивостей по відношенню до БМ і створення способу вилучення золота та металів платинової групи з технологічних розчинів із подальшою можливістю повернення їх у виробництво.

#### 5.1 Вплив кислотності середовища на вилучення БМ фітосорбентом

Практичну цінність представляють сорбенти здатні вилучати БМ з кислих розчинів. Тому доцільно було вивчити вплив кислотності середовища на сорбцію БМ.

Метали платинової групи [96] утворюють стійкі хлоридні комплекси в діапазоні кислотності від 4 М HCl до рН 6, при подальшому підвищенні рН розчину відбувається їх гідроліз з переходом в аква- та гідроксокомплекси, а в деяких випадках і в нерозчинні гідроксиди. Саме тому кількісне вилучення Pd(II) та Pt(II, IV) фітосорбентом (рис. 37) досягається в області 4 М HCl – рН 2. Для Rh(III), на відміну від інших платинових металів, залежність від кислотності середовища має два максимуми в області 3 – 1 М HCl та рН 5 – 7, що обумовлено існуванням двох типів комплексів: хлоридних у кислій області

та хлороаквакомплексів у нейтральному середовищі. Ступінь вилучення Ru(IV) на фітосорбенті також залежить від кислотності розчину з якого проводиться сорбція. З 6 – 2 М HCl досягається кількісне вилучення Ru(IV). Зниження концентрації HCl з 2 до 0,1 моль/дм<sup>3</sup> призводить до зменшення ступеню сорбції Ru(IV), а при подальшому збільшенні рН розчинів ступінь вилучення знову зростає до 90%. Така особливість зумовлюється тим, що відбувається гідроліз стійкого хлоридного комплексу Ru з утворенням менш реакційно здатних гідроксокомплексів, які при подальшому підвищенні рН переходять в аквакомплекси.

Сорбція Au(III) [26] відбувається з 4 М HCl до рН 2, далі ступінь вилучення починає спадати, така особливість зумовлена тим, що після рН > 3 починають утворюватися гідроксиди Au(III).

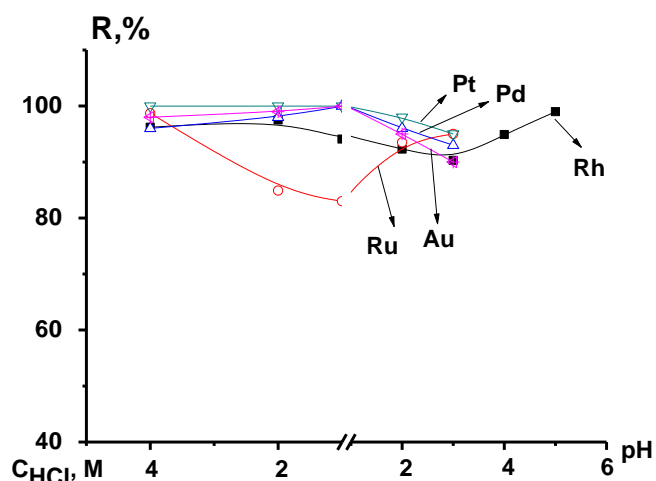


Рис. 37. Залежність ступеня вилучення БМ від кислотності середовища фітосорбентом ( $C_{Me} = 20$  мкг/см<sup>3</sup>,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>,  $\tilde{t}_{сорб}$  (Pd, Pt, Au) = 24 год,  $T = 25^{\circ}C$ ;  $\tilde{t}_{сорб}$  (Ru, Rh) = 7,5 год,  $T = 95^{\circ}C$ ).

## 5.2. Залежність ступеня вилучення БМ фітосорбентом від часу

Хлорокомплекси БМ поділяються на кінетично лабільні в реакціях заміщення лігандів – Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Au(III) та кінетично інертні – Rh(III), Ru(III), Ru(IV). Взаємодія кінетично лабільних комплексів з S-вмісними лігандами відбувається протягом малого часу і за кімнатної температури, а



взаємодія кінетично інертних комплексів – лише при підвищеній температурі або протягом тривалого часу за кімнатної температури.

Час встановлення сорбційної рівноваги залежить не лише від хімічної стабільності комплексу металу, а й від вихідної концентрації металу у розчині. При концентрації Pd(II) від 1 до 10 мкг/см<sup>3</sup> час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 30 хв (рис. 38). При концентрації Pd(II) від 500 до 1000 мкг/см<sup>3</sup> значна кількість металу вилучається за перших 30 хв, а далі спостерігається поступове зростання ступеня вилучення металу з часом. Аналогічна залежність зміни ступеня вилучення від часу контакту фаз спостерігається і для Pt(II) (рис. 39 а). При сорбції Pt(IV) в області високих концентрацій (від 500 до 1000 мкг/см<sup>3</sup>) не вдається досягти кількісного вилучення металу фітосорбентом навіть за 6 год (рис. 39.б). Такі залежності зміни ступеня вилучення від концентрації, на нашу думку, можуть бути зумовлені наявністю на поверхні сорбенту легко- та важко- доступних груп. При високих концентраціях іонів БМ після того, як заповнюються легкодоступні групи, відбувається взаємодія з важкодоступними групами, що й призводить до збільшення часу встановлення сорбційної рівноваги.

Підвищення температури до 95 °С сприяє зменшенню часу контакту фаз до 60 хв для досягнення кількісного вилучення (99%) Pt(IV). Ефект зниження часу встановлення сорбційної рівноваги при підвищенні температури спостерігається і для Pd(II) та Pt(II) в області високих концентрацій, що ймовірно, зумовлюється підвищенням активності хлоридних комплексів при нагріванні.

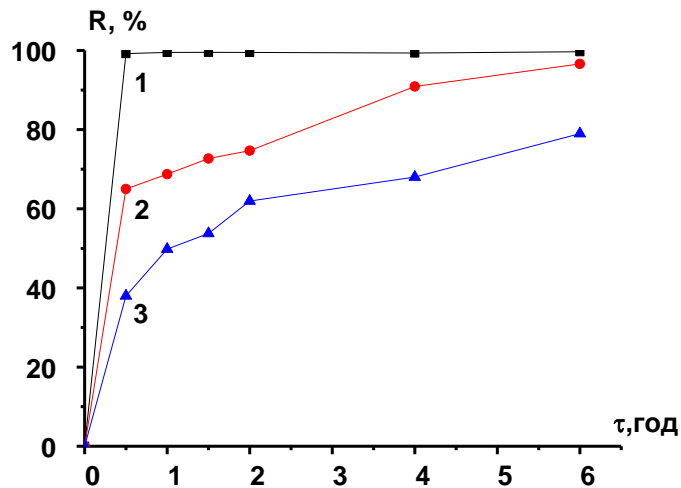


Рис. 38. Залежність ступеня вилучення Pd(II) фітосорбентом від часу контакту фаз при різній вихідній концентрації металу в розчині ( $C_{Pd}$ , мкг/см<sup>3</sup>: 10 (1), 450 (2), 940 (3); 0.1 г сорбенту,  $V=10$  см<sup>3</sup>, 1 М НСІ,  $T, ^\circ\text{C}$ : 20).

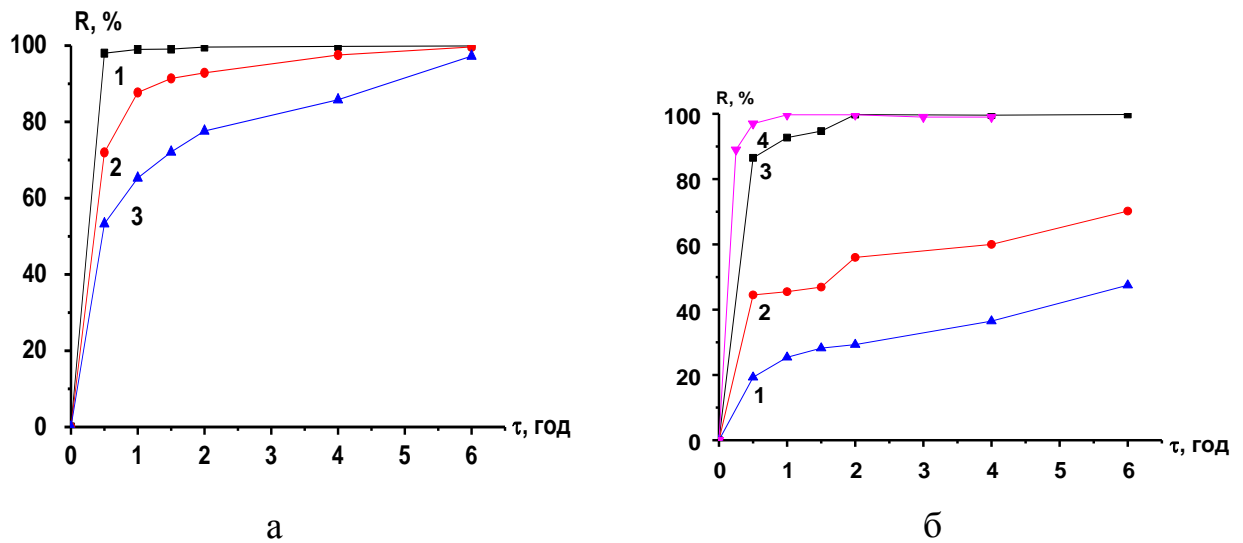


Рис. 39. Залежність ступеня вилучення Pt(II) (а) та Pt(IV) (б) фітосорбентом від часу контакту фаз при різній вихідній концентрації металу в розчині (а.  $C_{Pt}$ , мкг/см<sup>3</sup>: 10 (1), 350 (2), 690 (3); 0.1 г сорбенту,  $V=10$  см<sup>3</sup>, 1 М НСІ,  $T, ^\circ\text{C}$ : 20); б.  $C_{Pt}$ , мкг/см<sup>3</sup>: 10 (1), 490 (2), 905 (3), 510 (4); 0.1 г сорбенту,  $V=10$  см<sup>3</sup>, 1 М НСІ,  $T, ^\circ\text{C}$ : 20 (1-3), 95 (4)).

Як зазначалося вище, здатність Ru(IV) та Rh(III) до заміщення лігандів зростає з підвищенням температури, саме тому максимальний ступінь

вилучення цих металів досягається лише при нагріванні протягом тривалого часу (рис. 40) [97, 98].

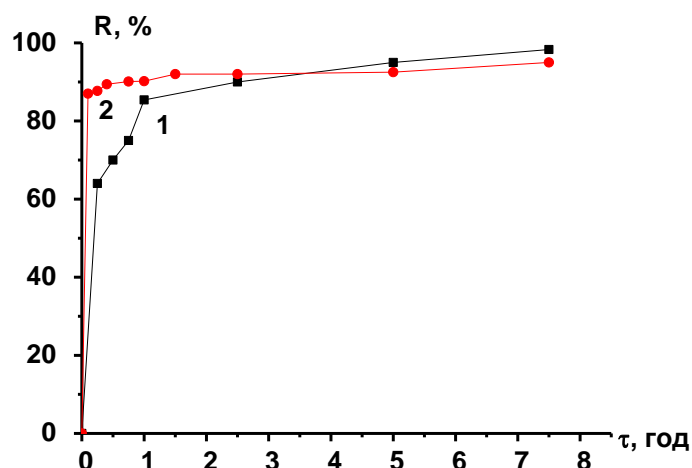


Рис. 40. Залежність ступеня вилучення Ru(IV) (1) та Rh(III) (2) фітосорбентом від часу контакту фаз ( $C_{Me}$  мкг/см<sup>3</sup>: 10; 0.1 г сорбенту,  $V = 25$  см<sup>3</sup>, 1 М НСІ,  $T, ^\circ\text{C}$ : 95).

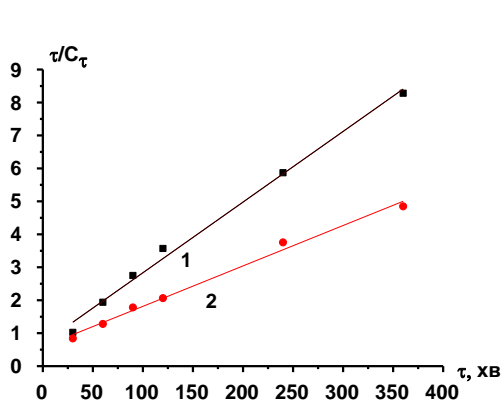
Час встановлення сорбційної рівноваги для Au(III) є таким же, як і для Pd(II): максимальний ступінь вилучення досягається за кілька годин, а при нагріванні сорбційна рівновага встановлюється за 60 хв.

Експериментальні дані кінетичних залежностей Pd(II) та Pt(II, IV) при різних концентраціях оброблені за допомогою двох кінетичних моделей: реакцій псевдопершого та псевдодругого порядку. Із даних представлених у таблиці 5.4, видно, що всі кінетичні залежності найкраще описуються моделлю псевдодругого порядку, про що свідчать коефіцієнти кореляції. Лінійні залежності отримані з експериментальних даних по рівнянню псевдодругого порядку представлені на рис. 41 (а, б, в).

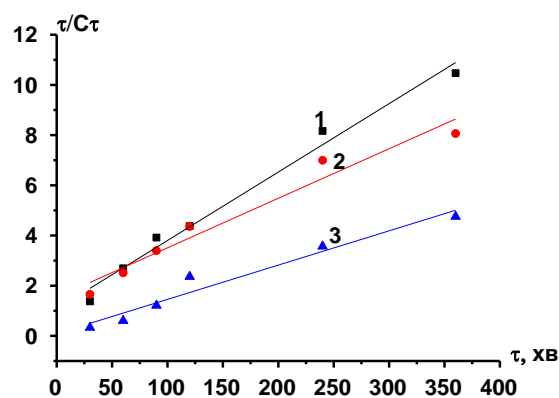
Таблиця 5.4.

Результати обробки кінетичних кривих сорбції БМ фітосорбентом моделями хімічної кінетики

Іон металу	Кінетична модель						
	Псевдоперший порядок			Псевдодругий порядок			
	$k_1, \text{хв}^{-1}$	$R^2$	$q_e \text{ роз, мг/г}$	$k_2, \text{мг/г*хв}$	$R^2$	$q_e \text{ роз, мг/г}$	$q_e \text{ експ, мг/г}$
<b>Pd(II)</b> (10 мг/см <sup>3</sup> )	0,0016	0,3937	1,22	5,52	1	1,21	1
450 мг/см <sup>3</sup>	0,0073	0,9845	16,4	0,0006	0,9939	46,7	45
940 мг/см <sup>3</sup>	0,003	0,9603	59,5	0,0123	0,9919	97,1	94
<b>Pt(IV)</b> (10 мг/см <sup>3</sup> )	0,0122	0,6242	0,55	0,21	0,9998	1,07	1
450 мг/см <sup>3</sup>	0,0019	0,9566	26,44	0,0004	0,985	30,77	45
940 мг/см <sup>3</sup>	0,0012	0,9757	74,64	0,00007	0,9585	42,92	94
450 мг/см <sup>3</sup> (90 °С)	0,0093	0,5076	19	0,016	0,9999	49,5	45
<b>Pt(II)</b> (10 мг/см <sup>3</sup> )	0,0085	0,9195	0,624	1,45	1	1,08	1
450 мг/см <sup>3</sup>	0,0125	0,9679	30,92	0,0025	0,9999	47,6	45
940 мг/см <sup>3</sup>	0,0079	0,9473	59,21	0,0004	0,9945	75,8	94



а



б

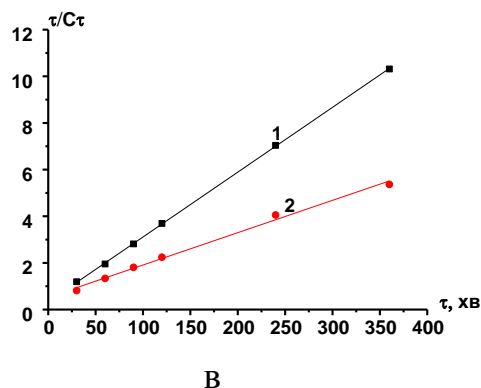


Рис. 41. Кінетичні криві сорбції різних концентрацій Pd(II) та Pt(II, IV) фітосорбентом в координатах для рівняння псевдодругого порядку.

За моделлю псевдодругого порядку швидкість процесу визначається швидкістю стадії хімічної взаємодії між сорбатом та сорбентом, проте в області високих концентрацій, хоч кінетичні криві і лінеаризуються найкраще в координатах рівняння псевдодругого порядку, коефіцієнти кореляції за рівнянням псевдопершого першого порядку є близькими до 1. Така особливість може свідчити про те, що в області низьких концентрацій лімітуючою стадією є хімічна взаємодія між іоном металу та функціональною групою сорбенту. Тоді як в областях високих концентрацій свій вклад вносить ще й внутрішня дифузія [99].

### 5.3 Сорбційна ємність фітосорбенту за БМ

Кінетичний вплив проявляється і на ізотермах сорбції. Так сорбційна ємність за Pd(II) визначена з горизонтальної ділянки ізотерми сорбції при часі контакту фаз 30 хв, становить 0,3 ммоль/г, зі збільшенням часу встановлення сорбційної рівноваги до 48 год спостерігаємо підвищення сорбційної ємності до 1,2 ммоль/г. Нагрівання дозволяє не лише покращити кінетику сорбції, а й збільшити кількість вилученого металу, так при сорбції Pd(II) фітосорбентом при нагріванні його сорбційна ємність зростає на 0,5 ммоль/г і становить 1,7 ммоль/г (рис. 42.).

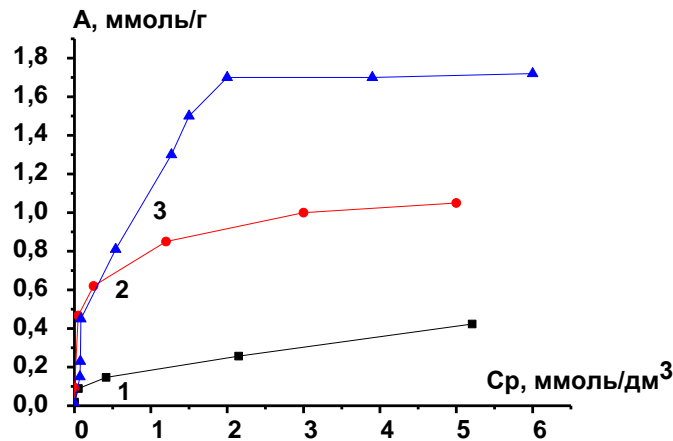


Рис. 42. Ізотерми сорбції Pd(II) при різному часі контакту фаз: 30 хв (1), 48 год (2), 1 год (при нагріванні),  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г, 1 М НСІ.

Відомо, що деревина складається з целюлози (~ 70% від загальної маси), геміцелюлози, лігніну та інших органічних сполук. Для підтвердження факту взаємодії целюлози з тіосечовиною побудовано ізотеру сорбції Pd(II) на поверхні кристалічної целюлози, хімічно модифікованої тіосечовинними групами. Характер ізотерми, як і значення сорбційної ємності, є близькими до отриманих на поверхні фітосорбенту (рис. 43.).

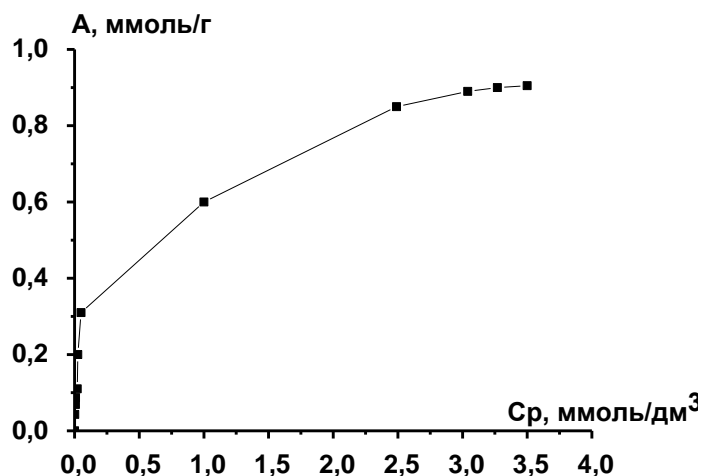
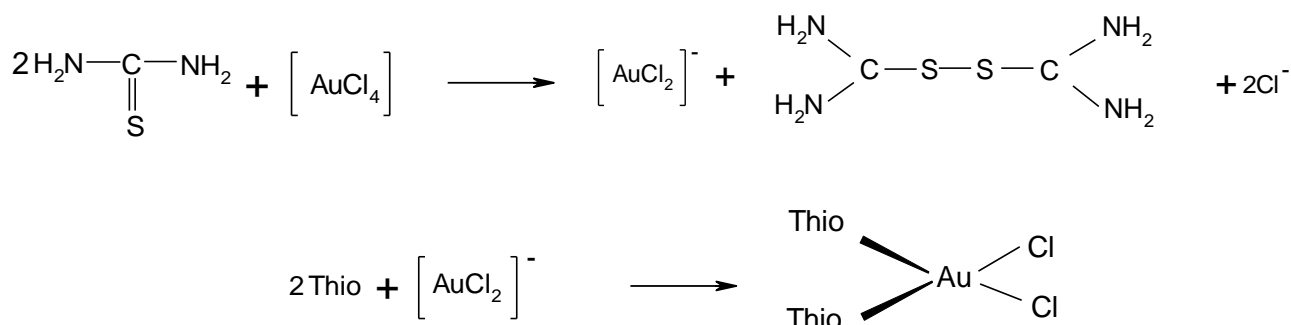


Рис. 43. Ізотерна сорбції Pd(II) на КЦТ, час контакту фаз 48 год:  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г, 1 М НСІ.

З літературних даних відомо [100], що Au(III) відновлюється молекулою тіосечовини до Au(I), а тіосечовина окиснюється до дитіосечовини. Після проходження окисно-відновного процесу відбувається комплексоутворення з утворенням комплексу Au(I) з двома молекулами тіосечовини. Даний процес можна зобразити наступною схемою.

Схема 5.6.

**Схема комплексоутворення золота на фітосорбенті**



Сорбційна ємність по Au(III) на фітосорбенті визначена з горизонтальної ділянки ізотерми становить 0,3 ммоль/г, і є майже в 4 рази нижчою за концентрацію прищеплених груп, що корелює з проходженням окисно-відновних процесів (рис. 44.).

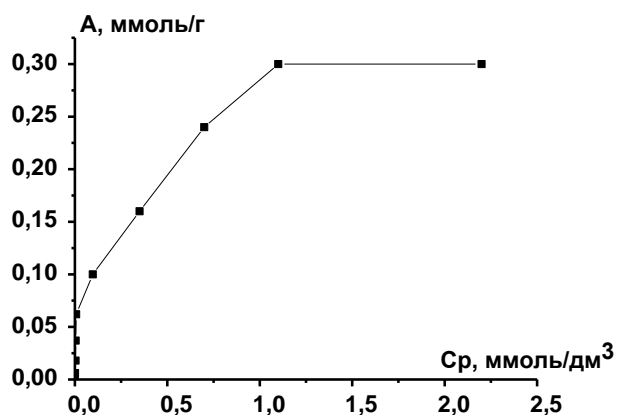


Рис. 44. Ізотерма сорбції Au(III) на поверхні фітосорбенту:  $\bar{t} = 48$  год,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г, 1 М HCl.

Також для підтвердження думки про відновлення Au була побудована ізотерма сорбції Au(I), попередньо відновленого у розчині, фітосорбентом.

Сорбційна ємність визначена з горизонтальної ділянки сорбції за Au(I) становить 0,5 ммоль/г, тобто, як і очікувалося, є майже вдвічі вищою за сорбційну ємність по Au(III) (рис. 45.)

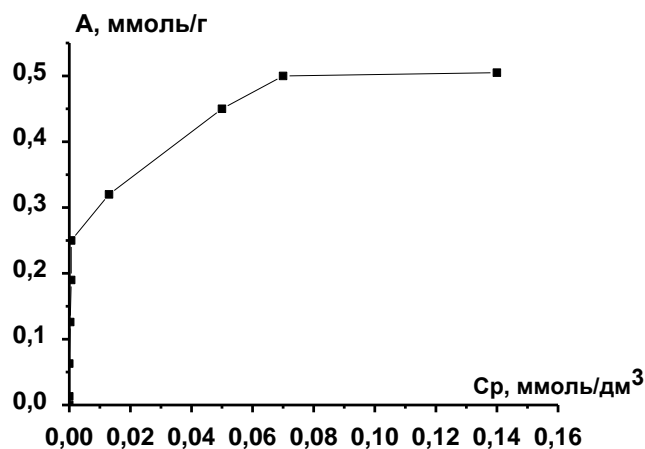


Рис. 45. Ізотерма сорбції Au(I) на поверхні фітосорбенту:  $\bar{t} = 48$  год,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г, 1 М HCl.

Як уже було зазначено вище, Pt, Rh та Ru утворюють хімічно стійкі комплекси, тому реакції заміщення лігандів найкраще відбуваються при нагріванні.

Для Pt(IV), як і для Au(III) відбувається проходження окисно-відновних процесів при контакті з молекулою тіосечовини. Підтвердженням цьому є те, що сорбційна ємність по Pt(II) становить 1 ммоль/г, а для Pt(IV) 0,75 ммоль/г. Менше виражений вплив окисно-відновних процесів на сорбційну ємність Pt(IV) у порівнянні із Au(III) може бути зумовлений її здатністю утворювати стійкі комплекси з дитіосечовинними групами [101]. (Рис. 46.).



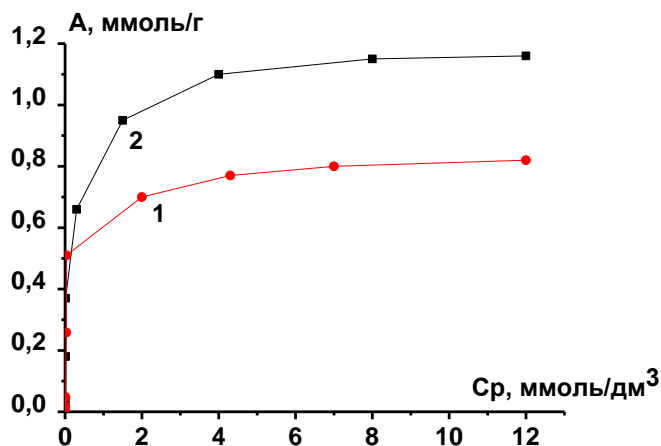


Рис. 46. Ізотерми сорбції Pt(IV) (1) та Pt(II) (2) фітосорбентом:  $\bar{t} = 1$  год,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $1 \text{ M HCl}$ ,  $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$

У процесі взаємодію Ru(IV) з молекулою тіосечовини відбувається його відновлення до Ru(III). Для підтвердження ступеня окиснення Ru на поверхні фітосорбенту були зняті ЕПР спектри. У ЕПР спектрі зразка фітосорбенту після сорбції Ru(IV) спостерігається вузький інтенсивний сигнал з  $g = 2,004$  обумовлений відносно стабільними радикальними центрами фенокисьного типу, які утворюються при окисненні природних органічних речовин і анізотропні сигнали, що мають значення  $g_z = 2,309$ ,  $g_y = 2,109$ ,  $g_x = 1,9$ . Параметри даного анізотропного сигналу обумовлені парамагнітними центрами ромбічної анізотропії і віднесені до низько спінового стану Ru(III). Аналогічні значення  $g$  – фактора зареєстровані для реберного ізомеру комплексу Ru(III) з тіосечовиною наступного складу  $[\text{Ru}(\text{Thio})_3\text{Cl}_3]$ . На рис. 47. представлено ЕПР спектр отриманий після вирахування з нього спектру вихідного зразку фітосорбенту.

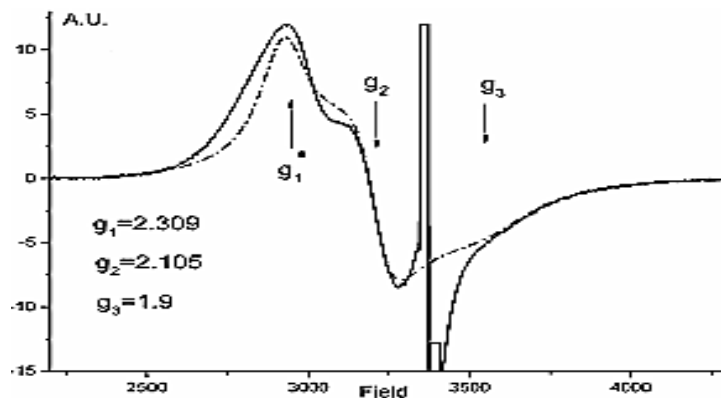


Рис. 47. Спектр ЕПР зразка фітосорбенту з сорбованим на його поверхні Ru(IV) (суцільна лінія) та після вирахування з нього спектру вихідного зразку фітосорбенту (пунктирна лінія).

Сорбційна ємність за Ru(IV) визначена з горизонтальної ділянки становить 0,38 ммоль/г (рис.48.). Таке значення підтверджується проходженням окисно-відновних процесів та тим, що Ru утворює комплекс з тіосечовиною, як 1:3.

Відомо [21], що Rh(III) у розчині з молекулою тіосечовини утворює комплекси різного складу в яких співвідношення метал : ліганд становить від 1:3 до 1:6. Ймовірно, саме цим фактором зумовлена низька сорбційна ємність Rh(III) на фітосорбенті (0,25 ммоль/г) у порівнянні з іншими платиновими металами (рис. 48.)

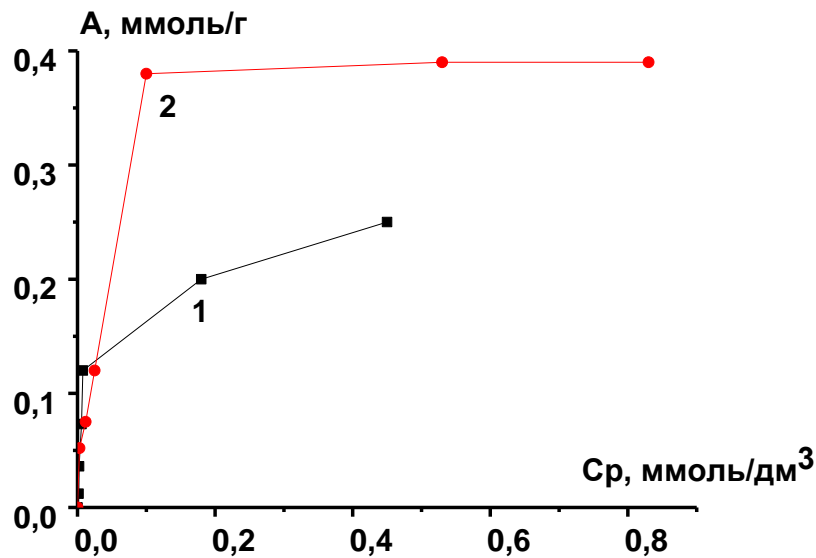


Рис. 48. Ізотерми сорбції Ru(IV) (1) та Rh(III) (2) фітосорбентом:  $\tilde{t} = 1$  год,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г, 1 М НСІ,  $T = 95$  °С.

Всі отримані експериментально ізотерми сорбції можна віднести до Н2-типу за класифікацією Гільса [102]. Ізотерми Н-типу характерні для сорбційних процесів, які відзначаються великою спорідненістю адсорбату до адсорбенту та надзвичайно сильною адсорбцією, яка призводить до утворення хімічних сполук на поверхні сорбенту. Це може слугувати підтвердженням процесу комплексоутворення між іонами БМ та молекулами тіосечовини, ковалентно зв'язаної з поверхнею тирси.

Експериментальні ізотерми сорбції були проаналізовані в рамках моделей Ленгмюра та Фрейндліха. Для моделі Фрейндліха експериментальні точки не лягають на пряму лінію, а коефіцієнт кореляції не перевищує 0,8 (Рис. 49 б). Це свідчить про те, що дана модель не може бути використана для опису отриманих ізотерм сорбції (таблиця 5.7). При застосуванні математичної моделі Ленгмюра коефіцієнт кореляції становить 0,99 (Рис. 49 а). Ймовірно, це свідчить про те, що всі сорбційні центри на поверхні фітосорбенту є енергетично однорідними та відбувається лише взаємодія між сорбатом та сорбентом. Відповідно, модель Ленгмюра найкраще підходить для опису

процесу сорбції БМ фітосорбентом та не суперечить літературним даним про характер взаємодії БМ з тіосечовиною.

**Таблиця 5.7.**

Результати обробки експериментальних ізотерм сорбції БМ фітосорбентом за допомогою сорбційних рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха

Метал	Модель Ленгмюра		Модель Фрейндліха	
	$K_L, \text{см}^3/\text{ммоль}$	$R^2$	$K_F$	$R^2$
паладій (II)	5,15	0,9989	1,02	0,734
платина (II)	6,2	0,9993	0,63	0,8143
платина (IV)	8,78	0,9991	2,71	0,4972
рутений (IV)	36,6	0,9956	0,53	0,8977
родій (III)	56,9	0,9905	0,45	0,7635
золото (III)	8,67	0,9798	0,27	0,9088
золото (I)	492,5	0,9966	0,11	0,1194

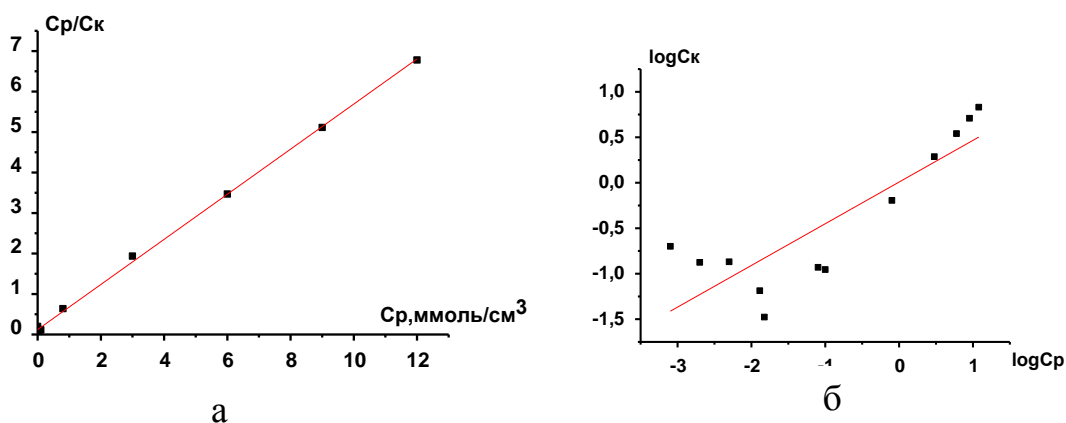


Рис. 49. Ізотерма сорбції Pd(II) фітосорбентом в координатах рівнянь Ленгмюра (а) та Фрейндліха (б)

## 5.4 Сорбція перехідних металів фітосорбентом

БМ знаходяться в технологічних розчинах і техногенних водах на фоні значних кількостей перехідних металів та інших супутніх компонентів. Тому було досліджено сорбційну здатність фітосорбенту по відношенню до Co(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) в статичних умовах в діапазоні 4 М НСІ – рН 9. Як видно із рис. 50, сорбція іонів перехідних металів спостерігається при рН > 5, що дозволяє таким чином розділяти благородні та перехідні метали. Лужні та лужноземельні метали фітосорбентом не вилучаються у всьому дослідженому діапазоні рН.

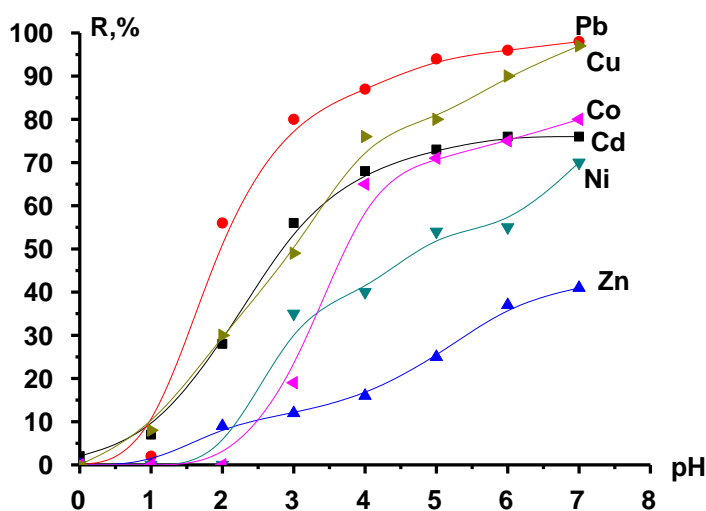


Рис. 50. Залежність ступеня вилучення перехідних металів від кислотності середовища фітосорбентом ( $C_{Me} = 10$  мкг/см<sup>3</sup>,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V = 25$  см<sup>3</sup>,  $\tilde{t}_{сорб} = 24$  год,  $T = 25^{\circ}C$ ).

Різниця у області вилучення між благородними та перехідними металами дозволяє вибірково виділяти мікрокількості золота та металів платинової групи зі складних за вмістом технологічних розчинів. Підтвердженням цього є експериментальні дані представлені в таблиці 5.8 по сорбції БМ з 1 М розчину НСІ у присутності 20-кратного надлишку Cu по відношенню до загальної концентрації БМ.

Таблиця 5.8.

Результати сорбційного вилучення БМ фітосорбентом з модельних розчинів

Іон	Концентрація металів у вихідному розчині, (мкг/см <sup>3</sup> )	Концентрація (мкг/см <sup>3</sup> ) металів у розчині після сорбції (ступінь вилучення, %)	
		T = 25°C (без перемішування), $\bar{t}$ = 24 год	T = 95°C (перемішування), $\bar{t}$ = 6 год
Au (III)	20,00	< 0,01(>99,9%)	< 0,01(>99,9%)
Pd (II)	20,00	< 0,01(>99,9%)	< 0,01(>99,9%)
Pt (IV)	20,00	< 0,01(>99,9%)	< 0,01(>99,9%)
Rh (III)	20,00	7,28 (63,6%)	0,04 (98%)
Ru (IV)	5,00	3,12 (37,6%)	< 0,01(>99,9%)

Такі ж результати кількісного вилучення БМ отримані нами при сорбції суміші благородних (Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(IV), Ru(IV)) та перехідних (Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Zn(II)) в 1 М НСІ при температурі 95 °С. Вихідна концентрація кожного компонента складала 100 мкг/см<sup>3</sup> для благородних металів та 10 мкг/см<sup>3</sup> для перехідних. Встановлено, що при такому надлишку перехідних БМ вилучаються на 99%.

Досліджено сорбцію благородних металів із технологічних розчинів одного з заводів кольорових металів, який містив по 10 мг/дм<sup>3</sup> БМ (Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(IV), Ru(IV)) та в мг/дм<sup>3</sup>: Co(II) – 3, Cu(II) – 20, Fe(III) – 20, Mn(II) – 70, Ni(II) – 60, Zn(II) – 2. Як видно із рис. 51 іони платинових металів та золота, за виключенням Rh та Ru, кількісно вилучаються фітосорбентом в широкому діапазоні HCl. Rh та Ru вилучаються на рівні 80%.

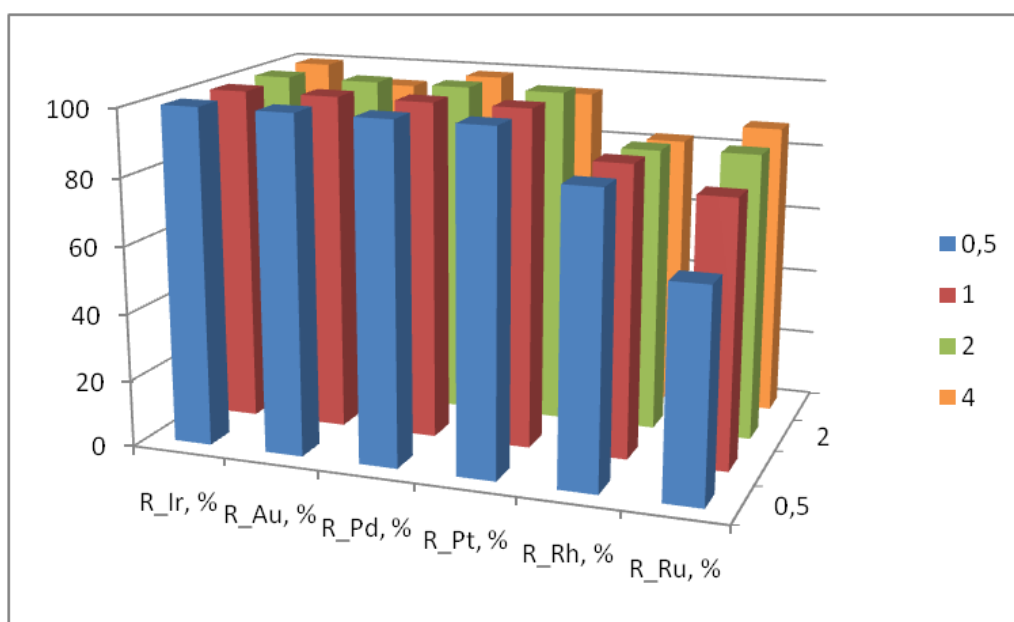


Рис. 51. Залежність ступеню вилучення благородних металів при надлишку перехідних за різної кислотності середовища (0,5, 1, 2, 4 М HCl).

## Висновки до Розділу 5

Досліджено кінетичні умови вилучення БМ. Pd(II) та Au(III) кількісно вилучаються протягом 6 год, тоді як кількісного вилучення Pt(IV), Rh(III) та Ru(IV) не вдається досягти навіть за 48 год. Нагрівання до 90 °С підвищує швидкість встановлення сорбційної рівноваги до 1 години та підвищує ступінь вилучення Pt(IV), Rh(III) та Ru(IV) до 99%.

Вивчено оптимальну область рН для вилучення БМ. Встановлено, що всі БМ вилучаються в кислій області (4 М HCl – рН 2) на відміну від перехідних металів, максимальний ступінь вилучення яких починається з рН 6.

Побудовано та описано ізотерми сорбції за допомогою сорбційних моделей. З отриманих результатів видно, що сорбційна ємність для Pd(II) є найвищою, проте для всіх інших металів платинової групи теж має досить високі значення в порівнянні з відомими сорбентами.

Вивчено сорбцію Pd(II) на КЦТ та показано, що ізотерма має такий же характер, як і на поверхні фітосорбенту, а сорбційна ємність майже не відрізняється, що може слугувати підтвердженням того, що модифікування тирси відбувається саме по молекулі целюлози.

Розглянуто вплив перехідних металів на сорбцію БМ та встановлено, що значний їх надлишок не заважає кількісному вилученню БМ.



## РОЗДІЛ 6

### ЗАСТОСУВАННЯ ФІТОСОРБЕНТУ ТА КЦТ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

Для визначення та вилучення малих кількостей БМ з руд, промислових розчинів та відпрацьованих каталізаторів перспективним методом є сорбційне концентрування. Таке концентрування найкраще здійснювати у динамічному режимі оскільки це значно спростило б технологічний процес позбавляючи його багатостадійності, знизило б витрати сорбенту та дозволило б поліпшити його кінетичні характеристики.

У даному розділі розглянуто можливість застосування фітосорбенту для концентрування БМ з подальшим їх поверненням у технологічний процес. При цьому можливі два варіанти такого повернення:

- шляхом озолювання фітосорбенту з адсорбованим металом на поверхні з подальшим отриманням концентрату БМ у вигляді металічних порошоків;
- отриманням десорбатів з високими концентраціями БМ.

#### 6.1 Сорбція Pd(II), Au(III) та Pt(IV) КЦТ у динамічному режимі

Оскільки сорбція в статичному режимі є довготривалою в часі, то доцільним було вивчення динамічних умов сорбції на КЦТ для обґрунтування перспектив його технологічного застосування. Досліджено сорбцію Pd(II), Au(III) та Pt(IV), як елементів, кількісне вилучення яких, досягається за звичайних умов.

Залежності відносної концентрації  $C_p/C_0$  для Pd(II) від пропущеного об'єму розчину  $V$ , при швидкості пропускання 2,5 та 12,5 см<sup>3</sup>/хв проілюстровано на рис. 52.

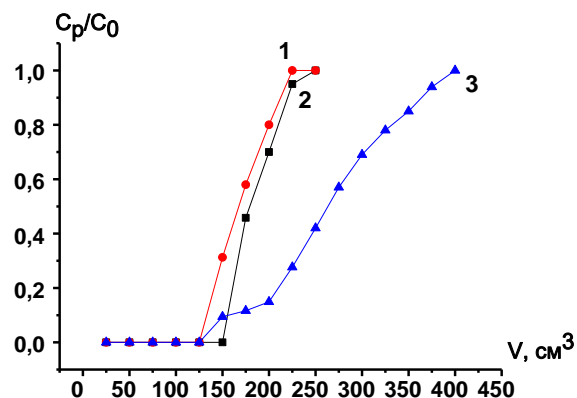


Рис. 52. Залежність відносної концентрації  $C_p/C_0$  для Pd(II) від пропущеного об'єму розчину  $V$ ,  $\text{cm}^3$  при швидкості пропускання 2,5 (2) та 12,5 (1)  $\text{cm}^3/\text{хв}$  та при нагріванні до  $80^\circ\text{C}$  (3).

Всі криві мають S-подібний вигляд, на початковій ділянці коли сорбент ще не заповнений металом і є велика кількість доступних поверхневих груп відбувається кількісна сорбція металу. Після того, як заповнюються легкодоступні поверхневі групи сорбенту, спостерігається «проскок» металу в розчин, що обумовлено стеричними факторами, оскільки на його сорбцію впливає не лише взаємодія між металом та сорбентом, а й процеси внутрішньої дифузії (вертикальна ділянка кривої), після того, як заповнюються всі тіосечовинні групи сорбенту крива виходить на плато.

Зі збільшенням швидкості пропускання розчину через сорбент крива стає більш крутою (рис.52 (1)), інтервал часу, як для проскоку, так і для повного насичення сорбенту металом зменшується, об'єм розчину, що пройшов через колонку знижується.

Нагрівання розчину до  $80^\circ\text{C}$  не впливає на динамічне вилучення Pd(II), оскільки час проходження розчину через колонку є значно нижчим за час встановлення сорбційної рівноваги при нагріванні (рис. 52 (3)).

Динамічна сорбційна ємність до проскоку становить 17,5 мг/г та 15 мг/г при швидкості пропускання 2,5 та 12,5  $\text{cm}^3/\text{хв}$  відповідно. Повна сорбційна ємність за Pd(II) становить 18,5 мг/г (0,17 ммоль/г) при швидкості пропускання 2,5  $\text{cm}^3/\text{хв}$  та 16 мг/г (0,15 ммоль/г).

Важливою характеристикою сорбенту є його регенерація – для цього було проведено десорбцію Pd(II) 10 % розчином тіосечовини в 1 М НСІ, подальшу відмивку сорбенту кислотою та дистильованою водою, по стадійно, та проведено повторну сорбцію Pd(II). Динамічна ємність до проскоку становила 14,5 мг/г. Такі дані дозволяють говорити про можливість кількаразового використання сорбенту.

Залежність відносної концентрації Au(III) від пропущеного об'єму розчину крізь сорбент, як і у випадку з Pd(II), є S-подібною (рис. 53).

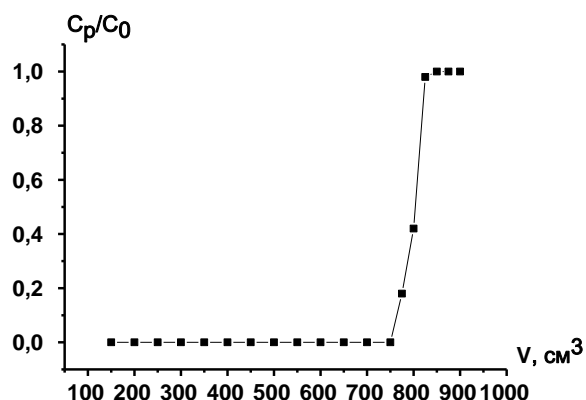


Рис. 53. Залежність відносної концентрації  $C_p/C_0$  для Au(III) від пропущеного об'єму розчину  $V, \text{см}^3$  при швидкості пропускання  $12,5 \text{ см}^3/\text{хв}$ .

Динамічна сорбційна ємність до проскоку становить 38,75 мг/г. Повна динамічна сорбційна ємність становить 39,3 мг/г (0,2 ммоль/г).

Сполуки Pt(IV) відрізняються хімічною інертністю поряд з їх високою лабільністю у реакціях комплексоутворення, як уже зазначалося вище. (рис. 54).

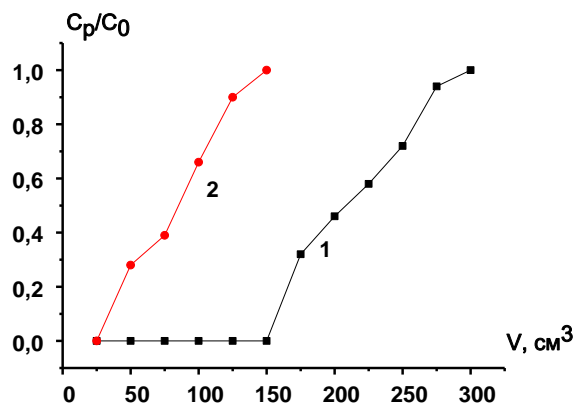


Рис. 54. Залежність відносної концентрації  $C_p/C_0$  для Pt(IV) від пропущеного об'єму розчину  $V$ ,  $\text{cm}^3$  при швидкості пропускання 2,5 (1) та 12,5 (2)  $\text{cm}^3/\text{хв}$ .

Як видно з рис. 54 сорбція Pt(IV), як і очікувалося, має чітку залежність від швидкості проходження розчину через колонку. При збільшенні швидкості пропускання «проскок» відбувається вже при проходженні першої порції розчину через колонку, це свідчить про те, що не встигає пройти дифузія та відбулися взаємодія між іоном металу та прищепленими тіосечовинними групами. Динамічна сорбційна ємність до проскоку становить 8,75 мг/г. Повна динамічна ємність – 10 мг/г (0,05 ммоль/г).

Оскільки у технологічних розчинах найчастіше Cu(II) знаходиться в надлишку по відношенню до БМ, то доцільним було вивчити вплив іонів Cu(II) на повноту вилучення Au(III) та Pd(II). Сорбцію проводили при одночасному вмісті у розчині металу та Cu(II) у мольному співвідношенні 1:50, відповідно. Динамічна сорбційна ємність до проскоку по Au(III) становить 15 мг/г, по Pd(II) 12,5 мг/г. Оскільки Cu(II) у розчинах з молекулою тіосечовини утворює комплекси різного складу та бере участь у окисно-відновних процесах, то можна припустити, що й на поверхні відбувається часткове комплексоутворення і хоча комплекси Au(III) є стійкішими, але за рахунок невеликого часу сорбції Au(III) не встигає витіснити Cu(II) і за рахунок цього відбувається зниження сорбційної ємності [100]. У випадку з Pd(II)

спостерігаємо незначне зниження сорбційної ємності, що може бути зумовлено його низькими кінетичними властивостями під час динамічної сорбції (рис. 55.).

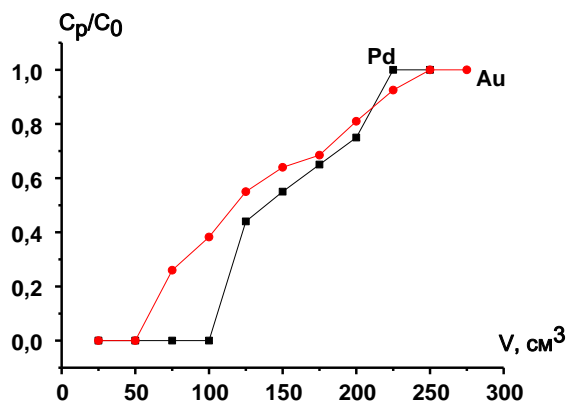


Рис. 55. Залежність відносної концентрації від об'єму пропускання для Pd(II) та Au(III) при 50-кратному мольному надлишку Cu(II)

Вивчено по стадійну сорбцію Cu(II) та Pd(II) чи Au(III). Для цього через колонку заповнену сорбентом прокачували розчин Cu(II), концентрація в якому відповідала 50-кратному мольному надлишку по відношенню до БМ. Потім сорбент відмивали 3-ма порціями дистильованої води та проводили сорбцію БМ. Динамічна сорбційна ємність до проскоку становить 20 мг/г для Au (III) та 10 мг/г для Pd(II). Деяке зниження сорбційної ємності при по стадійній сорбції може бути зумовлене, частковою взаємодією іонів Cu(II) з тіосечовинними групами з подальшим їх окисненням (Рис. 56).

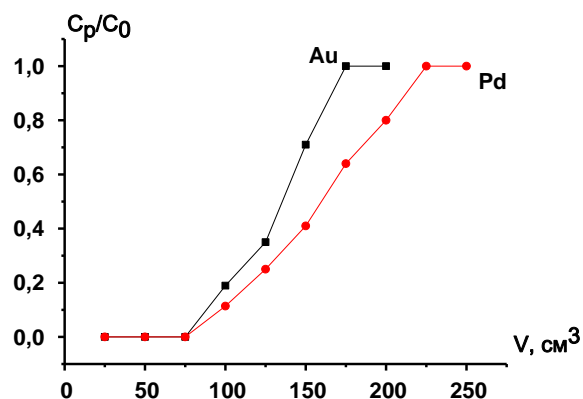


Рис. 56. Залежність відносної концентрації від об'єму розчину при по стадійній сорбції Cu(II) та Pd(II) чи Au(III).

Кінетичні експериментальні дані оброблені за допомогою моделі Томаса, яка є найбільш загальною та найчастіше використовується, як метод теоретичної оцінки роботи колонки [103]. Вона пов'язує концентрацію на виході з колонки зі швидкістю пропускання розчину. Хоча в лінійну залежність швидкість безпосередньо не входить, але відображається через час сорбції, який дорівнює пропущеному об'єму розділеному на швидкість пропускання розчину (рис. 57). Модель Томаса досить коректно описує процеси сорбції, для яких справедливі ізотерми Ленгмюра, а кінетика сорбції відповідає кінетичній моделі псевдодругого порядку.

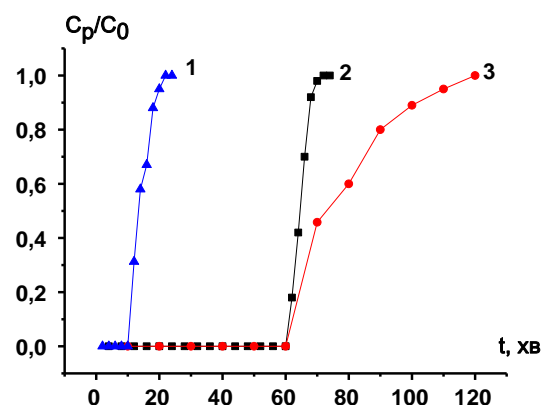


Рис. 57. Залежність відносної концентрації від часу пропускання розчину для Au(III) (2), та Pd(II) (1,  $v=12,5 \text{ cm}^3/\text{хв}$ , 3,  $v=2,5 \text{ cm}^3/\text{хв}$ ).

Як видно з таблиці 6.9 експериментально отримані значення повної динамічної ємності та розрахованої за рівнянням (q) гарно корелюють між собою, що підтверджує доцільність використання моделі Томаса для опису нашої системи. Також спостерігаємо, на прикладі Pd(II), що величина  $k_T$  підвищується, а значення q знижується зі збільшенням швидкості потоку розчину (від 2,5 до 12,5  $\text{cm}^3/\text{хв}$ ). Даний факт може вказувати на те, що швидкість сорбції визначається швидкістю масопереносу між твердою та рідкою фазами.

**Таблиця. 6.9**

Кінетичні параметри рівняння Томаса для динамічних систем

Метал	Константа Томаса $k_T, \text{cm}^3/\text{хв} \cdot \text{мг}$	Максимальна кількість сорбованого металу q, мг/г		Коефіцієнт детермінації, $R^2$
		теорет.	практ.	
Au(III), $v=12,5 \text{ cm}^3/\text{хв}$	0,014	39	39,3	0,9957
Pd(II), $v=2,5$ $\text{cm}^3/\text{хв}$	0,00079	18,3	18,5	0,9952
Pd(II), $v=12,5$ $\text{cm}^3/\text{хв}$	0,0046	17,18	16	0,9816

Отримані результати оптимальних умов динамічного вилучення Pd(II), Au(III), Pt(IV) свідчать про можливість використання кристалічної целюлози, хімічно модифікованої тіосечовинними групами для концентрування Pd(II) та Au(III) з розчинів, в тому числі і технологічних, при підборі оптимальної швидкості пропускання розчину через колонку.

## 6.2 Сорбція – десорбція БМ фітосорбентом

В статичному режимі кількісна десорбція Au, Pd і Pt з фітосорбенту досягається при використанні 10 см<sup>3</sup> 10%-го розчину тіосечовини в 1 М НСІ за кімнатної температури, а Rh і Ru при 50 °С та часі контакту фаз 20 хв. При пропусканні через колонку за кімнатної температури 10 %-го розчину тіосечовини в 1 М НСІ та швидкості потоку десорбуючого розчину 1 см<sup>3</sup>/хв досягається кількісна (98 – 99 %) десорбція Au, Pd і Pt. Ступінь десорбції Rh та Ru не перевищує 30 %. Використання гарячого (50 °С) 10 %-го розчину тіосечовини в 1 М НСІ дозволяє досягти 95 – 98% ступеню десорбції Rh та Ru з фітосорбенту при швидкості потоку десорбуючого розчину 1 см<sup>3</sup>/хв. В таких умовах досягається кількісна десорбція Au, Pd та Pt.

Використання фітосорбенту для отримання десорбатів з високим вмістом благородних металів проводили на технологічних розчинах афінажного підприємства. Технологічні розчини містили мікрокількості БМ (0.02 – 12 мкг/см<sup>3</sup>) (таблиця 6.10) та високі концентрації перехідних металів (г/дм<sup>3</sup>: Fe – 15, Zn – 5; мг/л: Cu – 30; Ni – 60; Co – 3; Cr – 1; Pb – 0.1; Mn – 30,) та аніонів (г/дм<sup>3</sup>: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 18, Cl<sup>-</sup> – 40, F<sup>-</sup> – 5). Благородні метали в технологічних розчинах (рН 1) знаходяться у вигляді хлороаквакомплексів різного складу. Для переведення БМ у хлоридні комплекси до технологічного розчину додавали концентровану НСІ до її концентрації 0,5 – 2 моль/дм<sup>3</sup>.



**Таблиця 6.10.**

Результати визначення концентрації БМ після вилучення фітосорбентом у вихідних технологічних розчинах і десорбатах в динамічному режимі.

Метал	Концентрація металу у вихідному розчині, мкг/см <sup>3</sup>	Концентрація металу в розчині після сорбції, мкг/ см <sup>3</sup>	Концентрація металу в десорбаті, мкг/ см <sup>3</sup>
Pd	12,5±0,3	0,002	1240±35
Pt	0,51±0,2	0,01	50,0±0.3
Rh	0,018±0,001	≤0,001	1,8±0.1
Ru	0,042±0.003	≤0,001	4,1±0.2
Au	0,031±0.002	≤0,001	3,0±0.1

Ступені вилучення БМ із технологічних розчинів та ступінь їх десорбції в динамічному режимі представлені в таблиці 10. Як видно з отриманих результатів, досягається кількісна сорбція – десорбція БМ фітосорбентом. В процесі десорбції концентрація БМ в десорбаті збільшується в 100 раз у порівнянні з концентрацією у вихідному розчині.

Експериментально підтверджена можливість використання фітосорбенту для виділення і повернення БМ у виробництво у вигляді металевого порошку на прикладі вилучення Pd(II) і Au(III). Сорбцію хлоридних комплексів металів проводили пропусканням через колонку, що містила 1 г фітосорбенту, зі швидкістю потоку 1 см<sup>3</sup>/хв. Потім сорбент промивали пропусканням через колонку кількох порцій по 10 см<sup>3</sup> дистильованої води. Фітосорбент вилучали з колонки, поміщали в порцелянові чашки і прокалювали при 600 °С. Після озолування отримували метали у вигляді порошоків (вміст металу в отриманому продукті ~99%), які містили незначні кількості кольорових металів і вуглецю. Отримані порошки металів розчиняється в суміші HCl: HNO<sub>3</sub> (3: 1) без залишку.



Рис. 58. Фотографії порошків після озолування: 1 – фітосорбент, 2 – фітосорбент з сорбованим Au; 3 – фітосорбент з сорбованим Pd

## Висновки до Розділу 6

Вивчено закономірності сорбції у динамічному режимі Pd(II), Au(III) та Pt(IV) на поверхні КЦТ, при різній швидкості пропускання через колонку з сорбентом масою 1 г та висотою сорбенту в колонці 1,5 см, діаметр колонки 2 см. Динамічна сорбційна ємність до проскоку для Pd(II) складає 0,15 ммоль/г, а для Au(III) 0,2 ммоль/г, для Pt(IV) 0,05 ммоль/г.

Досліджено вплив іонів Cu(II) на вилучення Au(III) та Pd(II). Динамічна сорбційна ємність до проскоку у присутності Cu(II) знижується, що, ймовірно, зумовлено кінетичними ускладненнями, які виникають внаслідок конкурентної взаємодії іонів Cu(II) з поверхневими тіосечовинними групами.

Розглянуто можливість концентрування БМ фітосорбентом шляхом сорбції – десорбції. При десорбції БМ гарячим 10 % розчином тіосечовини в 1 М HCl вдається досягнути кількісної десорбції та сконцентрувати БМ в 100 разів у порівнянні з вихідним розчином.

Експериментально підтверджено можливість отримання БМ шляхом озолування сорбенту на поверхні разом з металом при 600 °C.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розроблено новий спосіб синтезу сорбентів, хімічно модифікованих тіосечовинними групами на носіях різної природи, та встановлена на основі даних фізико-хімічних методів будова поверхні сорбентів та механізм сорбції. Досліджено сорбцію благородних та перехідних металів на даних сорбентах в статичному та динамічному режимах. З використанням зазначених сорбційних матеріалів розроблено сорбційно-кольорометричну та тест-методику визначення та вилучення БМ з технологічних розчинів.

1. Розроблено методи синтезу сорбентів з ковалентно зв'язаними з поверхнею тіосечовинними групами на основі силікагелю, кристалічної целюлози та тирси, в основі якого лежить взаємодія аміно-(ТСС) та гідроксогруп з продуктами ізомеризації роданіду амонію. Встановлено, що найвища концентрація прищеплених тіосечовинних груп досягається при температурі синтезу 155 – 160 °С.
2. Встановлено, що на вказаних сорбентах кількісна сорбція БМ відбувається в межах 4 М НСІ – рН 2, тоді як максимальний ступінь вилучення перехідних металів досягається при рН 6 – 8. Це дозволяє вибірково і кількісно відділити БМ від перехідних металів.
3. Фітосорбент, на основі тирси з прищепленими молекулами тіосечовини має високу сорбційну ємність по відношенню до БМ, особливо для Pd(II), сорбційна ємність для якого досягає 1,5 – 1,7 ммоль/г (160 – 180 мг/г). Ізотерми сорбції найкраще підпорядковуються моделі Ленгмюра, що свідчить про хімічну взаємодію між комплексами БМ та сорбентом. Високі сорбційна ємність фітосорбенту по відношенню до БМ та селективність їх сорбції в кислому середовищі дозволяють рекомендувати цей сорбент для вилучення БМ з бідних за їх вмістом технологічних розчинів.

4. Запропоновано способи одержання концентратів БМ шляхом використання в якості елюенту тіосечовини чи отримання порошку металів після озолування сорбенту.
5. Розроблено сорбційно-кольорометричні та тест- методики визначення для Pd(II), Rh(III), Ru(IV) на поверхні ТСС з нижньою межею визначення 0,75; 0,36; 1,31 мкг/см<sup>3</sup> для Pd(II), Rh(III), Ru(IV).
6. Сорбційно-кольорометричну методику було розроблено для визначення Hg(II) на поверхні ТСС з нижньою межею визначення 0,5 мкг/см<sup>3</sup>.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, С.Г. Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – 74 (1). – С. 41 – 66.
2. Мясоедова Г.В. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов / Г.В. Мясоедова, П.Н. Комозин // Журн. неорг. химии. – 1994. – Т. 39, №2. – С. 280 – 288.
3. Sanchez J.M. Synthesised phosphine sulphide-type macroporous polymers for the preconcentration and separation of gold (III) and palladium (II) in a column system / J.M. Sanchez, M. Hidalgo, V. Salvado // Reactive and functional polymers. – 2001. – (49). – P. 215 – 224.
4. Gong B. ICP-AES determination of traces of noble metal ions pre-concentrated and separated on a new polyacrylaminothiourea chelating fiber / B. Gong, Y. Wang // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – (372). – P. 597 – 600.
5. Kavacli C. Selective adsorption and recovery of precious metal ions from geological samples by 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly(p-CMS-DVB) microbeads / C. Kavacli, S. Malci, S.A. Tuncel, B. Salih // Reactive and functional polymers. – 2006. – (66). – P. 275 – 285.
6. Kar-on Leung B. Novel weak base anion exchange resin which is highly selective for the precious metals over base metals / B. Kar-on Leung, M. Hudson // Solv. Extr. Ion Exch. – 1992. – V. 10. №1. – P. 173 – 190.
7. Myasoedova G.V. Sorption of platinum group metals and gold chlorocomplexes by amine polymeric sorbents / G.V. Myasoedova, N.I. Shcherbininci, E.A. Zakhartchenko, S.S. Kolobov et al. // Solv. Extr. Ion Exch. – 1997. – V. 15. №6. – P. 1107 – 1118.
8. Vlasankova R. Solid phase extraction and preconcentration for the determination of trace amounts of platinum group metals in environmental and biotic material a critical review / R. Vlasankova, L. Sommer. // Chemical Papers. – 1999. – 53(3). P. – 200 – 209.

9. Jermakowicz-Bartkowiak D. Preparation, characterization and sorptive properties towards noble metals of the resins from poly(vinylbenzyl chloride) copolymers / Jermakowicz-Bartkowiak D. // *React. Funct. Polym.* – 2005. – V. 62. – P. 115 – 128.
10. Zeytuncu B. Synthesis and adsorption application of in situ Photo-cross-linked electrospun poly(vinyl alcohol)-based nanofiber membranes. / B. Zeytuncu, S. Akman, O. Yucel, M.V. Kahraman // *Water air soil pollut.* – 2015. – 226: 173. – P. 1 – 20.
11. Hubicki Z. A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium(II) complexes from acidic chloride media / Z. Hubicki, A. Wolowicz // *Journal of Hazardous Materials.* – 2009. – 164. – P. 1414 – 1419.
12. Aktas S. Gold uptake from dilute chloride solutions by a Lewatit TP 214 and activated rice husk / S. Aktas, M.H. Morcali // *International Journal of Mineral Processing.* – 2011. – 101. – P. 63 – 70.
13. Won S.W. Recovery of metallic palladium from hydrochloric acid solutions by a combined method of adsorption and incineration / S.W. Won, Y.-S. Yun // *Chemical Engineering Journal.* – 2013. – 218. – P. 303 – 308.
14. Morcali M.H. Comparison of the adsorption by rice hulls and Lewatit TP 214 of platinum from chloroplatinic solution / M.H. Morcali, B. Zeytuncu, O. Yucel // *Journal of the Serbian Chemical Society.* – 2013. – 78. №.6. – P. 811 – 826.
15. Morcali M.H. Sorption of gold from electronic waste solutions by a commercial sorbent / M.H. Morcali, B. Zeytuncu, S. Akman, O. Yucel // *Chemical Engineering Communications.* – 2014. – 201. – P. 1041 – 1053.
16. Лосев В.Н. Закономерности образования смешаннолигандных комплексов меди (I) с меркаптопропильными или дипропилдисульфидными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема и тиокетоном Михлера / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, А.В. Буйко, А.К. Трохимчук, Е.А. Циганович // *Журн. Неорг. Химии.* – 2009. – том 54, №1. – С. 82–86.
17. Лосев В.Н. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,2,3 -тиадиазол-2-тиолов) - N'-пропилмочевинными группами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, С.И. Метелица,

А.К. Трофимчук, И.Н. Бойченко. // Журн. аналит. Химии. – 2009. – том 64, №4, С 360–364.

18. Яновская Е.С. Особенности рентгенофлуорисцентного определения следов токсичных металлов с предыдущим извлечением и концентрированием на силикагеле, химически модифицированным меркаптогруппы / Е.С. Яновская, В.И. Карманов, Н.С. Слободяник. // Журн. аналит. Химии. – 2007. – том 62, №6. – С 611–615.

19. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 258 с.

20. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан – М.: Наука, 1975. – 256 с.

21. Лосев В.Н. Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,2,3-тиадиазол-2-тиолов) - N'-пропилмочевинными группами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, С.И. Метелица, А.К. Трофимчук. // Журн. аналит. химии. – 2009. – т. 64, №9. – С. 926 - 932.

22. Лосев В.Н. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение платины с применением кремнеземов, химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинной и N-фенил-N'-пропилтиомочевинной / В.Н. Лосев, В.Н. Барцев, И.А. Кравцов, А.К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. – 2001. – 56, № 5. – С. 491 - 495.

23. Трофимчук А.К. Сравнительная сорбция золота (III) на химически модифицированных силикагелях / А.К. Трофимчук, Е.Б. Андрианова, А.Я. Грицкив // Укр. хим. журн. – 2004. – 70, № 8. – С. 124 - 128.

24. Дьяченко Н.А. Сорбция золота силикагелем с привитыми N-пропил-N'[1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевинными группами и ее аналитическое использование / Н.А. Дьяченко, А.К. Трофимчук, В.В. Сухан // Журн. аналит. химии. – 1995. – 50, № 8 – С. 842 - 844.



25. Трохимчук А.К. Комплексоутворення Pt (IV) на поверхні кремнеземів із сірковмісними лігандами, іммобілізованими на кремнеземах / А.К. Трохимчук, Е.С. Яновська // Укр. хим. журн. – 2000. – 66, № 4. – С. 67 -71.
26. Лосев В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием силикагеля с привитой N-аллил- N'-пропилтиомочевинной / В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук, С.В. Кузенко // Журн. аналит. химии. – 1997. –52, № 1. –С. 11 - 16.
27. Лосев В.Н. Концентрирование и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Журн. аналит. химии. –2003. – 58, № 7. – С. 692 - 696.
28. Трохимчук А.К. Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення срібла з використанням кремнеземів, модифікованих похідними тіосечовини / А.К. Трохимчук, Е.С. Яновська // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – 2001. – 37, –С. 17 - 19.
29. Дьяченко Н.А. Сорбция серебра силикагелем с привитыми N-пропил- N'-[-1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевинными группами и ее использование в анализе/ Н.А. Дьяченко, В.Б. Ищенко, А.К. Трофимчук, А.Г. Сахно // Журн. анал. химии.– 2000. – Т. 55, №9, –С. 947 – 949.
30. Barczak M. Synthesis and application of thiolated mesoporous silicas for sorption, preconcentration and determination of platinum / M. Barczak, J. Dobrzynska, M. Oszust, E. Skwarek, J. Ostrowski , E. Zie, P. Borowski, R. Dobrowolski // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V. 181. – P. 126 -135.
31. Церцвадзе Л.А. Биосорбция металлов из многокомпонентных бактериальных растворов / Л.А. Церцвадзе, Т.Д. Дзадзамия, Ш.Г. Петриашвили, Д.Г. Чуткерашвили, Е.И. Киркесали, М.В. Фронтасьева, С.С. Павлов, С.Ф. Гундорина // Журн. приклад. биохимия и микробиология. – 2002. – № 34. – С. 1 -16.

32. Пан Л.С. Синтез биосорбентов на основе морских водорослей для извлечения цезия из водных сред / Л.С. Пан, О.И. Бахирева, Е.А. Балабенко, А.И. Аншкенис, В.В. Вольхин // № 149. – С. 143-149.
33. Старовойтова С.О. Молочнокислі бактерії – біосорбенти важких металів / С.О. Старовойтова, Л.Б. Орябінська, В.Ю. Горчаков // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2008. – № 1. – С. 108-116.
34. Величко Б.А. Фитосорбент 728 тяжелых, цветных и драгоценных металлов / Б.А. Величко, Н.У. Венковский, Г.В. Абрамова, Л.А. Шутова. – М: Изд. Российского университета дружбы народов, 2004. – 200 с.
35. Ajmal M. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater / M. Ajmal, R.Ali Khan Rao, S. Anwar, J. Ahmad, R. Ahmad // Bioresource technology. – 2003. – №86. – P. 147-149.
36. Annadural G. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels / G. Annadural, R.S. Juang, D.J. Lee // Water science and technology. – 2002. – V.47. – №1. – P. 185-190.
37. Безрукова Ж.Н. Разработка процесса и технология извлечения серебра из растворов биосорбентами. Автореф. дисс. канд. тех. наук. Москва. – 2006. – 24 с.
38. Balagangadharan K. Chitosan based nanofibers in bone tissue engineering / Balagangadharan K. Dhivya S. Selvamurugan N. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2017. – V.104. – P. 1372-1382.
39. Zia F. Synthesis and characterization of chitosan/curcumin blends based polyurethanes / F. Zia, K.M. Zia, M. Zuber, S. Rehman Sh. Tabasum, S. Sultana // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – V. 92. – P.1074-1081.
40. Songkroah C. Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin / C. Songkroah, W. Nakbanpote, P. Thiravetyan // Process biochemistry. – 2004. – №39. – P. 1553-1559.
41. Guibal E. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption / E. Guibal, N. Von Offenbergy Sweeney, T. Vincent, J.M. Tobin // Reactive & functional polymers. – 2002. - №50. – P. 149-163.

42. Guibal E. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives / E. Guibal, N. Von Offenber Sweeney, M.C. Zikan, T. Vincent, J.M. Tobin // International journal biological macromolecules. – 2001. – №28. – P. 401-408.
43. Arrascue Martha Ly. Gold sorption on chitosan derivatives / M. Ly Arrascue, H. M. Garcia, O. Horna, E. Gusbal // Hydrometallurgy. – 2003. – №71. – P. 191-200.
44. Ramesh A. Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin / A. Ramesh, H. Hasegawa, W. Sugimoto, T. Maki, K. Ueda // Bioresource Technology. – 2008. – Vol. – 99. – P. 3801-3809.
45. Wasikiewicz J. M. Platinum and Palladium Ions Adsorption at the Trace Amounts by Radiation Crosslinked Carboxymethylchitosan and Carboxymethylchitin Hydrogels / J. M. Wasikiewicz, H. Mitomo, N. Seko, M. Tamada, F. Yoshii // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 104. – P. 4015-4023.
46. Fujiwara K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin / K. Fujiwara, A. Ramesh, T. Maki, H. Hasegawa, K. Ueda // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – №146. – P. 39-50.
47. Qu R. Adsorption of Au (III) from aqueous solutions using cotton fiber/chitosan composite adsorbents / R. Qu, C. Sun, M. Wang, C. Ji, Q. Xu, Y. Zhang, C. Wang, H. Chen, P. Yin // Hydrometallurgy. – 2009. – №100. – P. 65-71.
48. Shawky H.A. Synthesis of Ion-Imprinting Chitosan/PVA Crosslinked Membrane for Selective Removal of Ag(I) / H.A. Shawky // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – Vol. 114. – P. 2608-2615.
49. Huiping S. Theoretical and experimental study of Au(III)-containing wastewater treatment using magnetotactic bacteria / S. Huiping, L. Xingang, C. Huaigang, C. Fangqin // Desalination and Water Treatment. – 2013. – Vol. 51. – P. 3864-3870.
50. Laundenslager M.J. Carboxymethyl Chitosan as a Matrix Material for Platinum, Gold, and Silver Nanoparticles / M.J. Laundenslager, J.D. Schiffman, C.L. Schauer // Biomacromolecules. – 2008. – Vol. 9. – P. 2682-2685.

51. He Z-W. Removal and Recovery of Au(III) from Aqueous Solution Using a Low-Cost Lignin-Based Biosorbent / Z.-W. He, L.-H. Yang, Q.-F. Lu // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – Vol. 52. – P. 4103-4108.
52. Li F. Synthesis of Chemically Modified Chitosan with 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazole and Its Adsorption Abilities for Au(III), Pd(II), and Pt(IV) / F. Li, C. Bao, J. Zhang, Q. Sun, W. Kong, X. Han, Y. Wang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Vol. 113. – P. 1604-1610.
53. Kumar R. Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review / R. Kumar, R. Kr. Sharma, // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 232. – P. 62-93.
54. Wang F. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent / F. Wang, Y. Pan, P. Cai, T. Guo, H. Xiao // *Bioresource Technology*. – 2017. – Vol. 241. – P. 482-490.
55. Yakout A. Cross-linked graphene oxide sheets via modified extracted cellulose with high metal adsorption / A. Yakout, R. El-Sokkary, M. A. Shreadah, O. G. Abdel Hamid // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol. 172. – P. 20 - 27.
56. Wei Wei B. Carboxymethyl cellulose fiber as a fast binding and biodegradable adsorbent of heavy metals / B. WeiWei, S. Kim, M.-Hee Song, J.K.Bediako, Y.-Sang Yun // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2015. – Vol. 57. – P. 104 - 110.
57. Kwame J. Conversion of waste textile cellulose fibers into heavy metal adsorbents / J. Kwame, B. WeiWei, Y.-SangYun // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2016. – Vol. 43. – P. 61 - 68.
58. Ozbas Z. The effect of extractant on the removal of heavy metal ions by thermoresponsive cellulose graft copolymer / Z. Ozbas, C. Püren, S.Emine Esen, G. Gurdag, H. Kasgoz // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 4. – P. 1948 - 1954.
59. Abbas A. Design, characterization and evaluation of hydroxyethylcellulose based novel regenerable supersorbent for heavy metal ions uptake and competitive adsorption / A. Abbas, M. Ajaz Hussain, M. Sher, M. Imran Irfan, M. Nawaz Tahir,

- W. Tremel, S. Zajif Hussain, I. Hussain // International Journal of Biological Macromolecules. – 2017. – Vol. 102. – P. 170 - 180.
60. Chitpong N. Polyacid functionalized cellulose nanofiber membranes for removal of heavy metals from impaired waters / N. Chitpong, S. M.Husson // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 523. – P. 418 - 429.
61. Maatar W. Poly(methacrylic acid-co-maleic acid) grafted nanofibrillated cellulose as a reusable novel heavy metal ions adsorbent / W. Maatar, S. Bouf // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Vol. 126. – P. 199 - 207.
62. Suopajärvi T. Lead adsorption with sulfonated wheat pulp nanocelluloses / T. Suopajärvi, H. Liimatainen, M. Karjalainen, H. Upola, J. Niinimäki // Journal of Water Process Engineering. - 2015. – Vol. 5. – P. 136 - 142.
63. Hajeeth T. Removal of Cu(II) and Ni(II) using cellulose extracted from sisal fiber and cellulose-g-acrylic acid copolymer / T. Hajeeth, K. Vijayalakshmi, T. Gomathi, P.N.Sudha // International Journal of Biological Macromolecules. – 2013. – Vol. 62. – P. 59 - 65.
64. Barsbay M. Porous cellulosic adsorbent for the removal of Cd (II), Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous media / M. Barsbay, P. Akkaş Kavaklı, S.Tilki, C. Kavaklı, O. Güven // Radiation Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 142. – P. 70 - 76.
65. Yu X. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals / X. Yu, S. Tong, M. Ge, L. Wu, J. Zuo, Ch. Cao, W. Song // Journal of Environmental Sciences. – 2013. – Vol. 25. – P. 933 - 943.
66. Saeed A. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent / A. Saeed, M. Waheed Akhter, M. Iqbal // Separation and Purification Technology. – 2005. – Vol. 45. – P. 25 - 31.
67. Šćiban M. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water / M. Šćiban, M. Klačnja, B. Škrbić // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 136. – P. 266 - 271.
68. Donia A.M. Preparation and characterization of nano-magnetic cellulose with fast kinetic properties towards the adsorption of some metal ions / A.M. Donia, A.A. Atia, F.I. Abouzayed // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 191. – P. 22 - 30.

69. Monier M. Modification and characterization of cellulose cotton fibers for fast extraction of some precious metal ions / M. Monier, M. A. AkIWael, M. Ali // International Journal of Biological Macromolecules. – 2014. – Vol. 66. – P. 125 - 134.
70. Aworn A. Recovery of gold from gold slag by wood shaving fly ash / A. Aworn, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote // Journal of Colloid and Interface science. – 2005. – №287. – P. 394-400.
71. Dwivedi A.D. Recovery of gold from aqueous solutions by taurine modified cellulose: An adsorptive-reduction pathway / A.D. Dwivedi, S.P. Dubey, S. Hokkanen, R. N. Fallah, M. Sillanpaa // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 255. – P. 97 - 106.
72. Chand R. Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk / R. Chand, T. Watari, K. Inoue, H. Kawakita, H.N. Luitel, D. Parajuli // Minerals Engineering. – 2009. - Vol. 22. – P. 1277-1282.
73. He Z-W. Removal and Recovery of Au(III) from Aqueous Solution Using a Low-Cost Lignin-Based Biosorbent / Z.-W. He, L.-H. Yang, Q.-F. Lu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52. – P. 4103-4108
74. Трохимчук А.К. Закономірності сорбції благородних металів на поверхні силікагелю з прищепленими пропілтіосечовинними групами / А.К.Трохимчук, О.А. Циганович, Р.В. Горда, О.В. Легенчук, О.А. Бєда // Укр. хім. журн. – 2012. – т. 78, № 10. – с. 107 - 111.
75. Нейланд О.Я. Органическая химия / О.Я. Нейланд – М: Высшая школа, 1990. – 751 с.
76. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев – М.:Химия, 1972. – 504 с.
77. Бабко А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий –М.: Высшая школа, 1968. –495 с.
78. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева – М.: Наука, 1972. – 616 с.

79. Сусленникова В.М. Руководство по приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленникова, Е.К. Киселева. – М.: Химия, 1964. – 148 с.
80. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. – М: Наука, 1964. –386 с.
81. Гинзбург С.И. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С.И. Гинзбург. – М.: Наука. – 1965. – 314 с.
82. Сендел Е.Б. Колориметрические методы определения следов металлов / Е.Б. Сендел – М: Мир, 1964. – 883 с.
83. Ho Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions / Y.S. Ho // *Scientometrics*. – 2004. – Vol. 59, № 1. – P. 171-177.
84. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems / Y.S. Ho // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – № 3 (136). – P. 681 - 689.
85. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – Москва: Мир. – 1965. – 220 с.
86. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М: Мир. – 1984. – 306 с.
87. Вячеславов А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота / А. С. Вячеславов, Е.А. Померанцева. – Москва. – 2006. – 55с.
88. Лосев В.Н. Сорбция палладия кремнеземом, модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинной с последующим спектрометрическим определением / В.Н. Лосев, Г.В. Волкова, Н.В. Мазняк, А.К. Трофимчук, Э.С. Яновская // *Журн. аналит. химии*. – 1999. – т.54, №12. – С.1254-1258.
89. Трофимчук А.К. Влияние рН на сорбцию металлов модифицированными сорбентами / А.К. Трофимчук // *Укр. хим. журн.* – 1986. –Т. 52, № 6. – С.609 - 612.
90. Спицин В.И. Неорганическая химия / В.И. Спицин, Л.И. Мартиненко. – М: Изд-во Московского университета, 1991. –475 с.

91. Пилипенко А.Т. Взаимодействие золота (III) с тиокетоном Михлера / А.Т. Пилипенко, О.П. Рябушко, Г.С. Мацибура // Журн. аналит. химии.– 1979. –Т. 34, №6. – С. 1088-1094
92. Гладышев В.П. Аналитическая химия ртути / В.П. Гладышев, С.А. Левицкая, Л.М. Филиппова. –М: Наука. –1974. –228 с.
93. Бусев А.И. Аналитическая химия висмута / А. И. Бусев. – М. – 1953. –365 с.
94. Назаренко И.И. Аналитическая химия селена и теллура / И. И. Назаренко, А.Н. Ермаков. – М: Наука. – 1971.– 244 с.
95. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка / А.А. Немодрук. – М: Наука. –1976. –244 с.
96. Золотов Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы / Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал В.М. Иванов. – Москва, 2003. – 590 с.
97. Buslaeva T.M. Platinum metals in aqueous hydrochloric and chloride solutions: palladium, platinum, rhodium and iridium / Buslaeva T.M., Simanova S.A., // Russ. J. Coord. Chem. – 1999. –25. – P.151 - 161.
98. Buslaeva T.M. State of the platinum metals in hydrochloric acid and chloride aqueous solutions: ruthenium and osmium / T.M. Buslaeva, S.A. Simanova // Russ. J. Coord. Chem. – 2000– 26(6) –P. 379 - 387.
99. Ho Y.S. Pseudo-second-order model for sorption process / Y.S. Ho, G. McKay // Proc. Biochem. –1999. – V. 34. – P. 451-465.
100. Минеев Г.Г. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии / Г.Г. Минеев, А.Ф. Панченко – М: Metallurgia, 1994. – 241 с.
101. Трофимчук А.К. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами / А.К. Трофимчук, Н.А. Дьяченко, А.В. Легенчук, В.Н. Лосев // Укр. хим. журн. – 2004. –70, №1. – С.34 - 37.
102. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер. – М.:Мир. – 1986. – 488с.
103. Корниенко Т.С. К расчету процесса ионообменного разделения компонентов в колонне с неподвижным слоем ионита / Т.С. Корниенко, Е.А.



Загорулько, Л.П. Бондарева // Вестник Воронеж. гос. технол. акад. Серия: процессы и аппараты пищевых производств. – 2009. – № 1 (39). – С. 44-47.