

УДК 661.728:66.081:547.97:544.723

ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ СОРБЕНТІВ ІЗ ВІДХОДІВ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ¹

Білявський С.А.¹, Сарахман Р.Б.¹, Галиш В.В.^{1,2}, Трус І.М.¹

¹ Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, 03056, м. Київ

² Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка

Національної академії наук України

вул. Генерала Наумова, 17, 03042, Київ

v.galysh@gmail.com

Наведено результати хімічного модифікування шкаралуп волоських горіхів розчином перексиду водню в присутності оцтової кислоти з одержанням сорбентів. Наведено математичні моделі, що адекватно описують процес отримання рослинних сорбентів. Встановлено, що оптимальними параметрами для отримання ефективного сорбенту є концентрація перексиду водню у вихідному розчині 1% та тривалість процесу 90 хв. *Ключові слова:* сорбент, рослинні відходи, шкаралупи горіхів, математична модель, оптимальні параметри.

Оптимизация технологии получения сорбентов из отходов растительного происхождения. Билявский С.А., Сарахман Р.Б., Галыш В.В., Трус И.М. Приведены результаты химического модифицирования скорлуп грецких орехов раствором пероксида водорода в присутствии уксусной кислоты с получением сорбентов. Приведены математические модели, адекватно описывающие процесс получения растительных сорбентов. Установлено, что оптимальными параметрами для получения эффективного сорбента является концентрация пероксида водорода в исходном растворе 1% и продолжительность процесса 90 мин. *Ключевые слова:* сорбент, растительные отходы, скорлупы орехов, математическая модель, оптимальные параметры.

Optimization of technology for obtaining sorbents from vegetable waste. Bilyavskiy S., Sarahman R., Halys V., Trus I. The results of chemical modification of nutshells with a solution of hydrogen peroxide in the presence of acetic acid with the production of sorbents are presented. Mathematical models that adequately describe the process of obtaining vegetal sorbents are given. It was found out that the optimal parameters for obtaining an effective sorbent is the hydrogen peroxide concentration in the initial solution 1% and the time of the process is 90 minutes. *Key words:* sorbent, plant waste, nutshells, mathematical model, optimal parameters.

Постановка проблеми. Забруднення водойму поллютантами різної природи відбувається в результаті функціонування багатьох галузей важкої та легкої промисловості, також вони потрапляють у навколишнє середовище разом із побутовими стоками. Погіршення екологічного стану водних об'єктів навколишнього середовища пов'язане з тим, що стічні води не обробляються належним чином. Накопичення небезпечних речовин у водних середовищах може призводити до серйозних ризиків завдання непоправної шкоди екосистемі [1; 2] та має негативний вплив на всі живі організми, оскільки може спричинити численні захворювання [3; 4].

Актуальність дослідження. Одним із методів зменшення кількості забруднюючих речовин у стічних водах є використання поглиначів різного по-

дження. В останні роки особлива увага науковців різних країн спрямована на розробку способів одержання сорбентів та ентеросорбентів із доступних сировинних матеріалів, таких як компоненти рослин та живих організмів, наприклад альгінати [5], пектин [6], хітин [7]. Незважаючи на задовільні сорбційні властивості, такі сорбенти характеризуються досить високою вартістю, оскільки технології їх одержання є енергоємними та складними. Іншим важливим недоліком цих матеріалів є їх низька механічна міцність, що обмежує їх широке використання.

Іншим перспективним джерелом сорбентів можуть розглядатися тверді рослинні відходи сільськогосподарства та харчової промисловості [8; 9]. Розробка способу одержання сорбентів на основі вітчизняних відходів, які щорічно утворю-

¹ Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф83/50087.

ються у великих кількостях, дозволить запровадити нові напрямки їх утилізації з одержанням корисних продуктів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Властивості поглиначів рослинного походження залежать від їх складу та структури: від вмісту целюлози, лігніну, екстрактивних речовин і мінеральних компонентів, які впливають на поруватість структури, вміст функціональних груп, здатність до набухання. Вченими різних країн світу досліджено можливість використання різних рослинних відходів для поглинання неорганічних та органічних токсикантів із водних розчинів [10–13], і результати досліджень показали, що сорбційні властивості рослинних матеріалів у необробленому вигляді є невисокими – сорбційна ємність щодо органічних барвників не перевищує 70 мг/г, а йонів важких металів не перевищує 30 мг/г. Це може бути пов'язано з низькофібрильованою структурою та невеликою кількістю доступних активних функціональних груп.

Підвищити поглинальну здатність рослинних матеріалів можна шляхом хімічного модифікування подрібненої сировини. Це призведе до покращення сорбційної здатності за рахунок збільшення питомої поверхні матеріалу та збільшення кількості доступних активних функціональних груп.

Раніше нами на прикладі шкаралуп плодових кісточок було показано, що пероксидна обробка рослинного матеріалу в присутності оцтової кислоти за температури 95 °С дозволяє покращити сорбційні властивості кінцевого матеріалу більше ніж удвічі в порівнянні з вихідним. Зміною кількості пероксиду водню в модифікуючій суміші та тривалості обробки можна одержати матеріал з різним співвідношенням полісахаридної та поліароматичної складової частини [14]. Сорбенти на основі шкаралуп абрикосових кісточок характеризуються високою ефективністю вилучення метиленового синього з водного розчину, що свідчить про перспективність їх використання як для вирішення екологічних проблем, так і як ентеросорбентів у медицині. Крім того, було показано, що сорбент із високим вмістом целюлози може розглядатися як матриця-носія протизапальних лікарських препаратів і може бути використана у виробництві медичних препаратів пролонгованої дії.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми. Зазначені напрацювання потребують розширення та продовження досліджень із використанням інших представників вітчизняних рослинних відходів, як, наприклад, шкаралупи волоського горіху, які не знаходять подальшого застосування і потребують розробки перспективних та ефективних способів їх утилізації.

Новизна. У роботі представлено результати хімічного модифікування шкаралуп волоських горіхів розчинами пероксиду водню в присутності оцтової кислоти.

Мета статті – встановлення оптимальних умов процесу хімічного модифікування шкаралуп волоських горіхів для одержання ефективних сорбентів.

Методи дослідження. У роботі для досягнення поставленої мети як вихідну сировину використовували подрібнені шкаралупи волоських горіхів (фракція 0,5-1,0 мм) такого хімічного складу: целюлоза – 41,2%, геміцелюлози – 13,7%, лігнін – 37,5%, зола – 2,3%, екстрактивні речовини – 5,3%. Для одержання сорбентів шкаралупи горіхів обробляли пероксидом водню в присутності оцтової кислоти за температури 95 °С. Наприкінці процесу модифікований матеріал відокремлювали від розчину центрифугуванням, промивали дистильованою водою до нейтрального рН промивних вод та висушували на повітрі до постійної вологості.

Вихідну сировину модифікували відповідно до плану повного факторного експерименту типу 2^2 (табл. 1) [15]. Факторами, що впливають на показники сорбентів, були обрані такі параметри процесу (x_i): x_1 – концентрація пероксиду водню, %; x_2 – тривалість модифікування, хв. Змінними функціями (y_i) при цьому були: y_1 – вихід продукту, %; y_2 – вміст целюлози, %; y_3 – вміст лігніну, %; y_4 – зола, %; y_5 – ефективність поглинання метиленового синього, %.

Вихід сорбенту визначали гравіметричним способом. Вміст целюлози, лігніну та золи визначали за загальноприйнятими методиками [16]. Сорбційні властивості досліджували в статичних умовах за температури 25 °С. Наважка сорбенту становила 0,2 г, об'єм розчину метиленового синього становив 25 см³, концентрація барвника – 100 мг/дм³. Для визначення початкової та рівноважної концентрації метиленового синього в розчині використовували спектрофотометричний метод із застосуванням «Specord M-40». Довжина хвилі складала 664 нм.

У роботі було досліджено вплив індивідуальних та комбінованих параметрів процесу на властивості сорбентів із використанням математичної моделі другого порядку:

$$y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2,$$

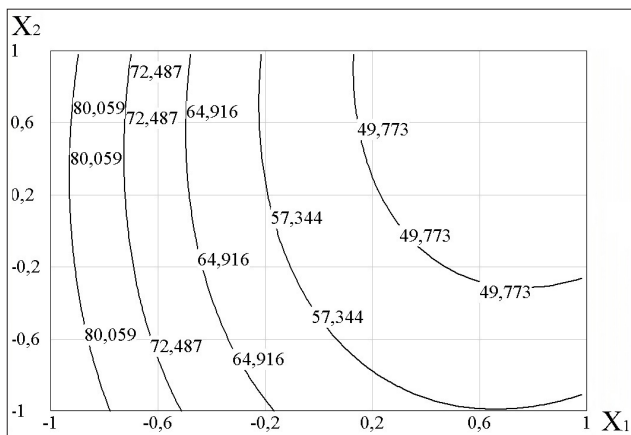
де y_i – показники якості сорбентів; $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ – коефіцієнти математичної моделі; x_1 і x_2 – значення параметрів (факторів) процесу.

Оптимізацію параметрів процесу модифікування виконано методом багатокритеріальної оптимізації з використанням узагальненої функції бажаності Харрінгтона [17].

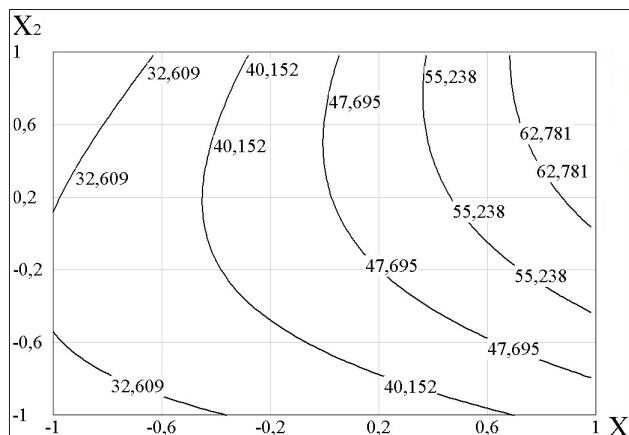
Виклад основного матеріалу. Хімічна обробка шкаралуп горіхів пероксидом водню в присутності оцтової кислоти спрямована на отримання рослинних сорбентів, які мають високу ефективність сорбції щодо токсикантів органічної природи. Експериментальні дослідження були виконані для дослідження впливу параметрів (табл. 1) на властивості рослинних сорбентів.

Вихідні дані повного факторного експерименту типу 2²

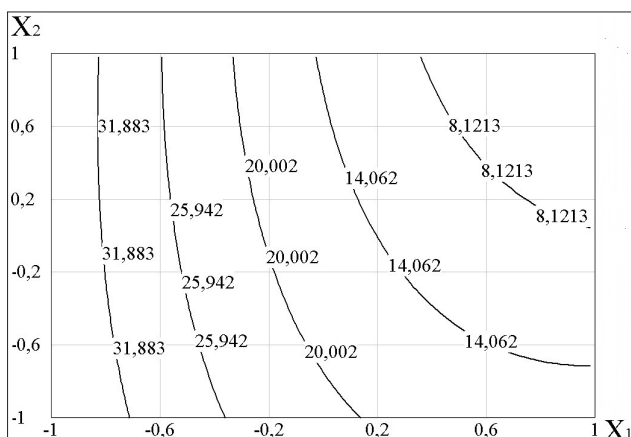
Фактори x_i	Рівні варіювання факторів		Інтервал варіювання
	Верхній	Нижній	
концентрація H_2O_2 (x_1), %	9	0	4,4
тривалість модифікування (x_2), хв	120	30	45



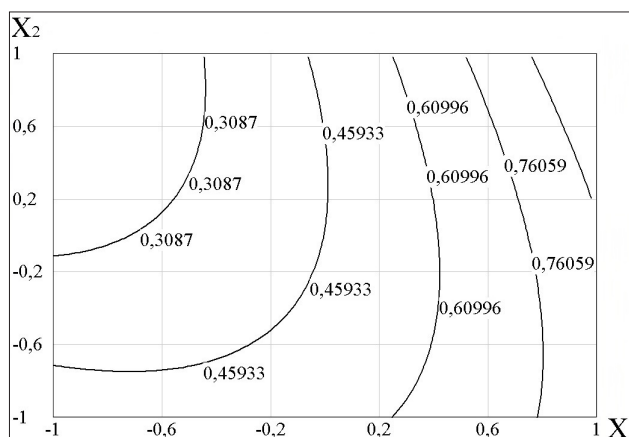
a



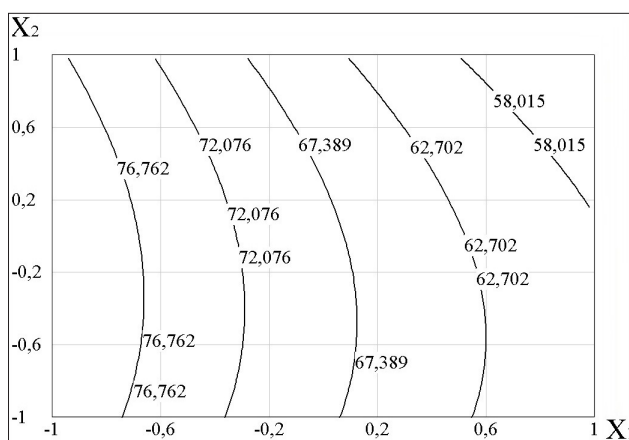
б



в

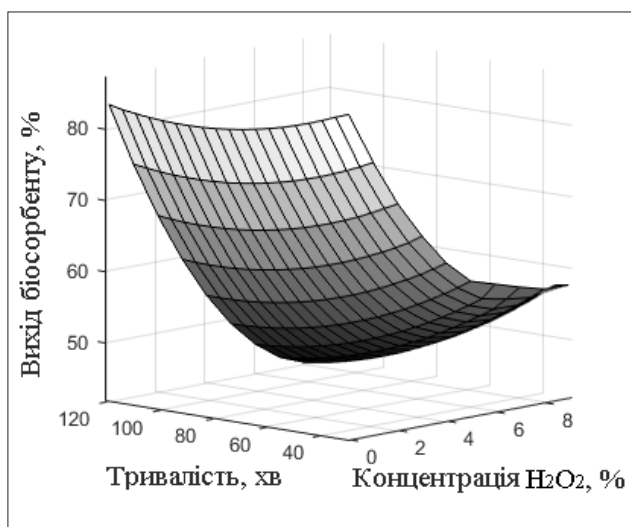


з

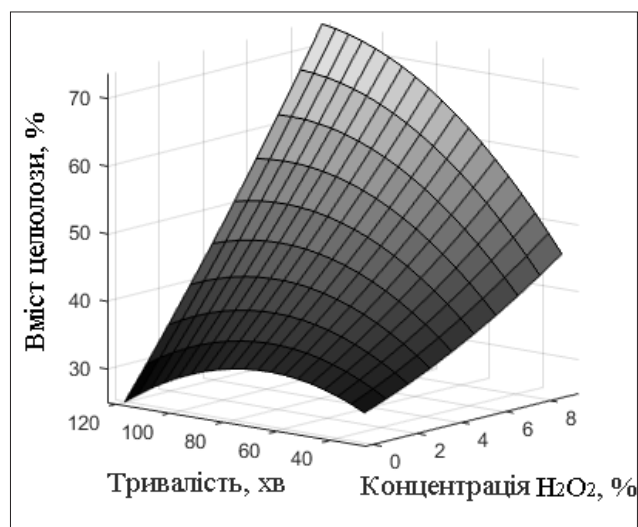


д

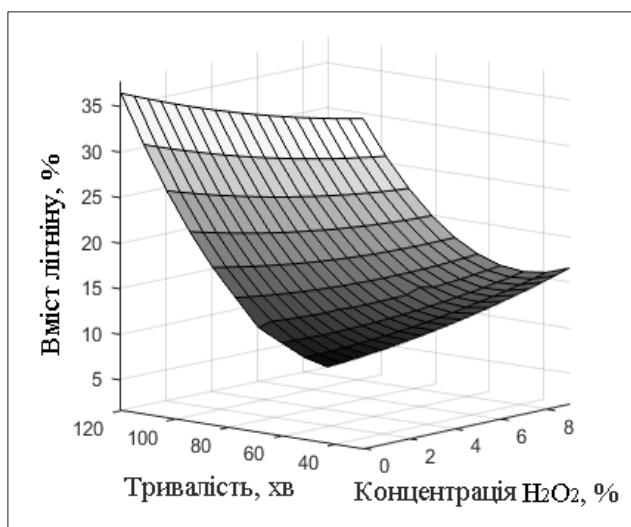
Рис. 1. Проекції кривих відгуку результуючих показників на площину факторного простору: а - y_1 ; б - y_2 ; в - y_3 ; з - y_4 ; д - y_5



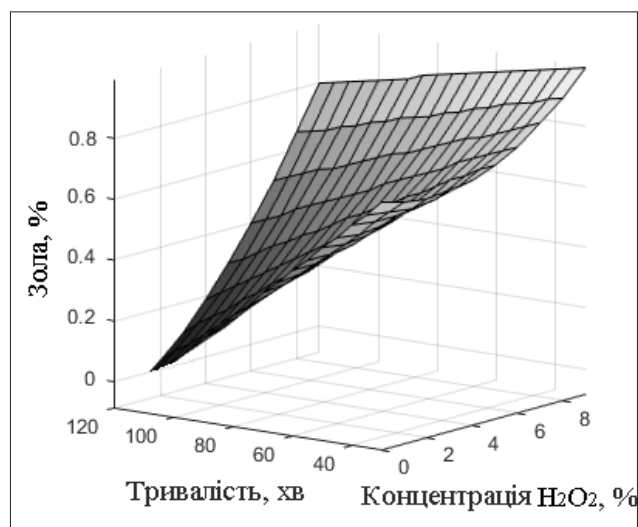
a



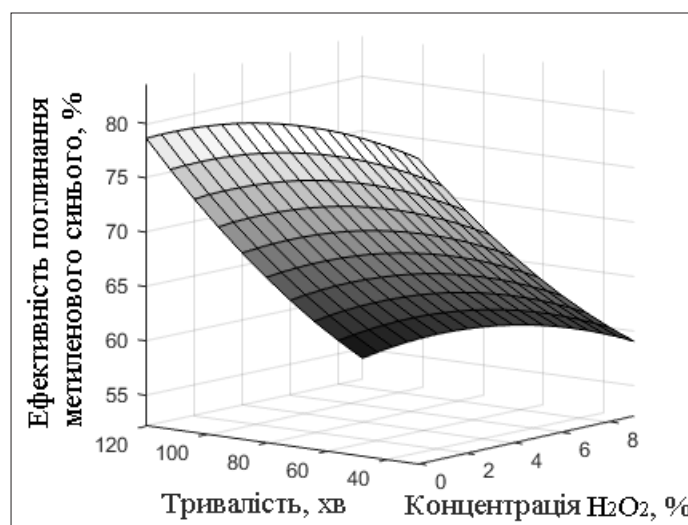
б



в



г



д

Рис. 2. 3D-поверхні прогнозування значень показників: *a* – y_1 ; *б* – y_2 ; *в* – y_3 ; *г* – y_4 ; *д* – y_5

За результатами експериментальних досліджень та математичних розрахунків були одержані рівняння регресії, які адекватно описують процес хімічного модифікування шкаралуп волоських горіхів за різних значень параметрів процесу та які мають вигляд:

$$y_1 = 93,979 - 7,588x_1 - 0,255x_2 - 0,016x_1x_2 + 0,542x_1^2 + 0,0014x_2^2;$$

$$y_2 = 21,006 + 3,398x_1 + 0,373x_2 + 0,0405x_1x_2 + 0,072x_1^2 - 0,0028x_2^2;$$

$$y_3 = 39,697 - 4,452x_1 - 0,0753x_2 - 0,016x_1x_2 + 0,288x_1^2 + 0,00042x_2^2;$$

$$y_4 = 0,797 - 0,305x_1 - 0,00925x_2 + 0,00077x_1x_2 + 0,00641x_1^2 + 0,000329x_2^2;$$

$$y_5 = 76,842 - 2,931x_1 - 0,147x_2 - 0,00418x_1x_2 + 0,0781x_1^2 - 0,00117x_2^2.$$

Проекції кривих відгуку результуючих показників y_1 - y_5 на площину факторного простору наведено на рис. 1. Наведені дані свідчать про те, що збільшення значень пероксиду водню та тривалості обробки сприяє зменшенню виходу сорбенту та збільшенню в ньому вмісту целюлози. Вміст лігніну при цьому зменшується. Видно також, що одночасна зміна обох параметрів має однаковий рівнозначний вплив на вихід кінцевого продукту та вміст у ньому основних двох компонентів. Проте така одночасна зміна умов обробки має дещо суперечливий вплив на вміст у кінцевому продукті мінеральних речовин, тобто збільшення концентрації H_2O_2 за однакової тривалості процесу сприяє збільшенню вмісту золи в сорбентах, а збільшення тривалості процесу в межах однієї концентрації, навпаки, сприяє її зменшенню.

Дослідження сорбційної здатності вихідної сировини щодо метиленового синього показало, що ефективність вилучення його з модельних розчинів концентрацією 100 мг/л становить 38%. Проте в результаті хімічного модифікування спостерігається збільшення значення цього показника для одержаних сорбентів зі збільшенням значень параметрів x_1 та x_2 процесу модифікування.

На рис. 2 представлено 3D-поверхні прогнозування властивостей сорбентів, побудованих на основі одержаних рівнянь регресії. Наведені результати свідчать про те, що максимальний вихід сорбента можна досягти за умов проведення хімічного оброблення вихідної сировини за мінімальної концентрацією пероксиду водню в модифікуючій суміші. Збільшення вмісту H_2O_2 призведе до значного зниження виходу кінцевого продукту, оскільки в реакційній суміші відбувається утворення пероцтової кислоти, яка є ефективним реагентом процесу делігніфікації. Делігніфікація інтенсифікується також і зі збільшенням тривалості обробки, про що свідчать дані рис. 1.

Враховуючи, що досліджені фактори характеризуються неоднозначним впливом на показники кін-

цевого продукту, необхідним є визначення компромісного оптимального значення обох параметрів для встановлення умов, що дозволять одержати сорбент із високою сорбційною здатністю щодо органічного токсиканта при високому виході. У зв'язку із цим було проведено оптимізацію технологічних параметрів із використанням узагальненої функції бажаності Харрінгтона.

Із цією метою натуральні значення показників y_i переводили в безрозмірні величини, тобто часткові функції бажаності d_i із використанням шкали бажаності в інтервалі від 0 до 1 (від «дуже погано» до «дуже добре») (табл. 2).

Таблиця 2

Шкала бажаності для показників y_i сорбентів

Показник y_i	«Дуже добре»	«Дуже погано»
y_1	87,4	40,2
y_2	76,8	24,5
y_3	0,8	38,3
y_4	0,14	1,21
y_5	80,9	56,2

За результатами розрахунків багатокритеріальної оптимізації встановлено, що оптимальними параметрами процесу модифікування шкаралуп волоських горіхів є концентрація пероксиду водню в модифікуючій суміші 1% та тривалість обробки 90 хв. Значення розрахункових величин y_i для визначених оптимальних умов та експериментальні дані в точці оптимуму наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Розрахункові та експериментальні значення показників сорбентів y_i в точці оптимуму (x_1 – 1% та x_2 – 90 хв)

Показник y_i	Значення	
	розрахункове	експериментальне
y_1 , %	73,8	74,0
y_2 , %	35,2	35,6
y_3 , %	30,5	31,3
y_4 , %	0,21	0,27
y_5 , %	79,7	79,0

Наведені в табл. 3. дані показують, що експериментальні значення показників якості сорбенту добре узгоджуються з розрахунковими, що також вказує на адекватність та прийнятність використання одержаних математичних моделей.

Висновки. Досліджено процес хімічного модифікування подрібнених шкаралуп волоського горіху розчинами пероксиду водню в середовищі оцтової кислоти. Показано, що зміна параметрів процесу значно впливає на вихід сорбентів, їх склад, а також сорбційні властивості. За результатами розв'язання задачі багатокритеріальної оптимізації визначено оптимальні параметри процесу обробки, що дозво-

ляють одержати сорбент із високими поглинальними властивостями щодо метиленового синього на рівні 79% за високого виходу (близько 74%), це концентрація пероксиду водню в модифікуючій суміші 1% та тривалість процесу 90 хв.

Перспективи використання результатів дослідження. В умовах сучасного стрімкого індустріального розвитку пріоритетним напрямком завданням науки, а саме хімічної технології та екології, є модернізація старих та розробка нових технологій захисту населення та навколишнього середовища від шкідливих речовин органічного та неорганічного походження шляхом створення нових дешевих ефективних сорбентів із викорис-

танням вторинних природних ресурсів – відходів сільського господарства та харчової промисловості. Україна – аграрна держава, в якій щорічно виробляється велика кількість твердих відходів рослинного походження, тобто є достатня сировинна база, а також технічні можливості для реалізації ефективної технології утилізації таких матеріалів, що дозволить виробляти низку сорбентів на основі рослинних компонентів. Запропонований спосіб хімічного оброблення відходів агропромислового комплексу дозволить одержувати поглинальні матеріали, що в подальшому можуть застосовуватись як сорбенти промислового, екологічного та медичного призначення.

Література

1. Aguiar J.E., de Oliveira J.C.A., Silvino P.F.G., Neto J.A., Silva I.J., Lucena S.M.P. Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016. № 296. С. 125–131.
2. Aravind P., Selvaraj H., Ferro S., Sundaram M. An integrated (electro- and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes: Understanding the degradation mechanism and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*. 2016. № 318. P. 203–215.
3. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicolog.* 2014. № 7(2). P. 60–72.
4. Duruibe J.O., Agwuegbu M.O.C., Ekwurugwu J.N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*. 2007. № 2(5). P. 112–118.
5. Wang Z., Huang Y., Wang M., Wu G., Geng T., Zhao Y., Wu A. Macroporous calcium alginate aerogel as sorbent for Pb²⁺ removal from water media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016. № 4(3). P. 3185–3192.
6. Jakóbk-Kolon A., Milewski A.K., Karoń K., Bok-Badura J. New, hybrid pectin-based biosorbents. *Separation Science and Technology*. 2016. № 51(15-16). P. 2604–2611.
7. Sofiane B., Soia S. Biosorption of heavy metals by chitin and the chitosan. *Der Pharma Chemia*. 2015. № 7(5). P. 54–63.
8. De Gisi S., Lofrano G., Grasi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. 2016. № 9. P. 10–40.
9. Surovka D., Pertile E. Sorption of iron, manganese, and copper from aqueous solution using orange peel: optimization, isothermic, kinetic, and thermodynamic studies. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2017. № 26(2). P. 795–800.
10. Bsoul A.A., Zeatoun L., Abdelhay A., Chiha M. Adsorption of copper ions from water by different types of natural seed materials. *Desalination and Water Treatment*. 2014. № 52. P. 5876–5882.
11. Conrad E.K., Nnaemeka O.J., Chris A.O. Adsorption removal of Methylene Blue from aqueous solution using agricultural waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *American Journal of Chemistry and Materials Science*. 2015. № 2(3). P. 14–15.
12. Liu J., Li E., You X., Hu C., Huang Q. Adsorption of methylene blue on an agro-waste oiltea shell with and without fungal treatment. *Scientific Reports*. 2016. № 6. P. 1–10.
13. Elmorsi T.M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of Methylene Blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*. 2011. № 2. P. 817–827.
14. Galysh V.V., Mukalo Z.A., Kozakevych R.B., Kartel M.T. Obtaining and properties of sorption materials of medical purpose from fruit seed shell. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2016. № 7(3). P. 361–369.
15. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. Київ, 1976. 184 с.
16. Оболенская А.В., Ельцина З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Москва, 1991. 320 с.
17. Ахназарова С.Л., Гордеев Л.С. Использование функции желательности Харрингтона при решении оптимизационных задач химической технологии. Москва, 2003. 76 с.