

РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 628.316.12: 66.081.3

ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.; ХОХОТВА О. П., к.т.н., доц.; МАЛИХІНА К. А., пошукач
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ФОСФОРОВМІСНИЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВІ ЦЕЛЮЛОЗОВМІСНОГО МАТЕРІАЛУ

Отримано фосфоровмісний вуглецевий сорбент шляхом карбонізації соснової тирси, просякнutoї 10%-м розчином фосфату амонію. Вивчено залежність ефективності сорбції Cu(II) отриманим матеріалом від часу контакту при сорбції з модельних водних розчинів. Експериментальні дані були оброблені згідно кінетичних моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійної моделі Вебера-Морріса. Ізотерми сорбції, отримані для фосфоровмісного сорбенту в Н- і Na-формах, а також необробленої вихідної соснової тирси, добре описуються рівнянням Ленгмюра. У процесі сорбції рН розчинів падало до 3,2–3,5 і мало залежало від вихідної концентрації міді. Сорбент у Na-формі мав значення сорбційної ємності 20,6 мг/г – найвище серед досліджених сорбентів, найнижче – у необробленої тирси – 7,7 мг/г. Досліджена сорбція міді в присутності іонів Ca^{2+}

Ключові слова: соснова тирса, фосфорилування, важкі метали, адсорбція, кінетика, ізотерми.

© Гомеля М. Д., Хохотва О. П., Малихіна К. А., 2017.

Постановка проблеми. Очищення виробничих стічних вод з використанням сорбентів широко застосовується на промислових підприємствах, особливо гідрометалургійної промисловості і гальванічних виробництв, де утворюються стічні води складного хімічного складу. Останнім часом все більша увага приділяється фосфоровмісним катіонообмінникам, до особливостей яких відноситься висока спорідненість поглинутих важких металів до фосфорильного кисню. Проте приготування таких іонітів вимагає значних матеріальних та енерговитрат, процес прищеплення функціональних груп до поверхні синтетичних полімерів складний і трудомісткий.

Для створення фосфоровмісних сорбентів особливий інтерес представляє використання природних целюлозовмісних матеріалів. Великі запаси, поновлюваність, невисока вартість, прийнятна ємність по токсикантам, можливість утилізації, а в окремих випадках і регенерації таких природних сорбентів роблять їх використання в промисловості економічно доцільним. У літературі є ряд робіт [1–2], присвячених окисленню і фосфорилуванню целюлози для надання їй іонообмінних властивостей по відношенню до катіонів ряду металів у водних розчинах. Дослідники таких матеріалів вважають, що при окисленні целюлози, виділеної з рослин, значно підвищується концентрація карбоксильних груп, що беруть участь в іонообмінному процесі. Однак такі сорбенти мають невисоку сорбційну ємність і ефективно виявляють себе лише в дуже розведених розчинах. Фосфорилування целюлози призводить до включення в структуру однієї ланки однієї, двох, трьох фосфатних груп, які формують основний обмінно-сорбційний потенціал одержуваних матеріалів.

У літературі опубліковано мало відомостей, що стосуються хімічної модифікації самої деревини та інших целюлозовмісних природних матеріалів, а також лігніну як складової частини деревини, з метою отримання сорбційних матеріалів [3–7]. Проте використання таких сорбентів для практичних цілей більш ефективно з ряду причин. По-перше, отримання сорбентів на основі тільки чистої целюлози, як це пропонується в ряді робіт, досить дороге, так як це вимагає окремих технологічних стадій виділення целюлози з деревини. По-друге, деревна тирса, будучи відходом деревообробних виробництв, має зручну для іонітів форму, велику кількість функціональних груп як в структурі целюлози, так і лігніну, що є центрами прищеплення функціональних іонообмінних груп, низьку вартість. Дані про хімічну модифікацію деревини з метою надання їй іонообмінних властивостей і про механізм сорбції катіонів в структурі такого сорбенту у публікаціях практично відсутні.

Метою роботи є отримання фосфоровмісного сорбційного матеріалу на основі соснової тирси та дослідження кінетики та ізотерм сорбції іонів міді з модельних розчинів.

Виклад основного матеріалу. У дослідженнях використовували тирсу сосни, оброблену за наступною методикою: наважки тирси просочували 10 %-м розчином $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (співвідношення тирса:розчин = 1:6)

протягом 24 годин, після чого їх висушували у сушильній шафі при 105 °С. Висушені зразки карбонізували при 170 °С протягом 2 годин, а після охолодження – відмивали гарячою дистильованою водою до нейтральної рН і відсутності (за реакцією з молібдатом амонію) фосфатів у промивних водах, висушували і зберігали в ексікаторі.

Для дослідження кінетики сорбції наважку отриманого вуглецевого матеріалу 1 г поміщали у модельні розчини CuSO_4 об'ємом 350 см^3 з концентрацією 166 мг/дм^3 і перемішували при сталій температурі 20 °С на магнітній мішалці, відбираючи проби через певні проміжки часу, у яких після фільтрування визначали залишкову концентрацію Cu(II) фотометричним методом з діетилдитіокарбаматом натрію [8]. Отримані дані (рис. 1) були проаналізовані на відповідність кінетичним моделям псевдо-першого (Лагергрена) (1) та псевдо-другого порядку (2), а також дифузійній моделі Вебера-Морріса (3), які у лінійній формі мають вигляд:

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

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

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + c, \quad (3)$$

де q_t – кількість міді, адсорбованої в момент часу t , мг/г; q_{\max} – максимальна величина адсорбції йону металу, мг/г; k_1 – константа Лагергрена швидкості реакції псевдо-першого порядку, хв^{-1} ; k_2 – константа швидкості реакції псевдо-другого порядку, $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$; k_{id} – коефіцієнт дифузії всередині зерен сорбенту, $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{хв}^{1/2})$; t – час сорбції, хв ; c – константа, пов'язана з товщиною дифузійного шару.

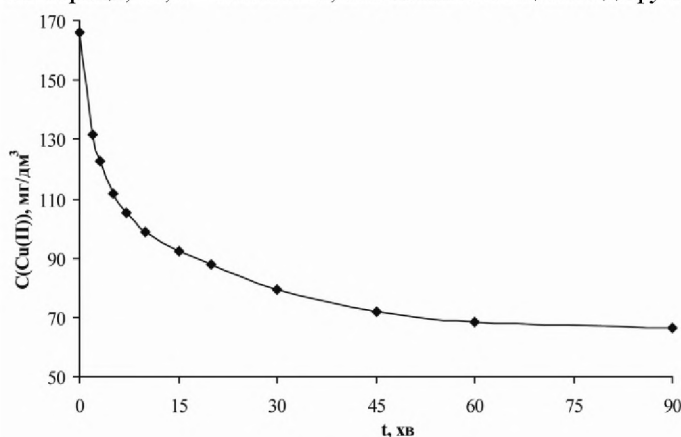


Рис. 1 – Залежність залишкової концентрації Cu(II) від часу сорбції

тона від ще непродисоційованих груп P-O-H , і процес сорбції Cu(II) загальмовується. Це відбувається більш пологим ділянкою на кривій сорбції. Кожен елементарний акт іонізації груп P-O-H призводить до ще більшого накопичення заряджених частинок на поверхні сорбенту і, відповідно, до уповільнення процесу іонного обміну.

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

Перша ділянка прямих (рис. 2) проходить через початок координат, що є прямим доказом відсутності зовнішнього граничного дифузійного шару на адсорбенті. Це визначається параметрами пористої структури

сорбенту – величина зовнішнього дифузійного шару залежить від об'єму мікропор, які контактують безпосередньо з розчином і буде малою або відсутньою, якщо відносна частка таких пор мала.

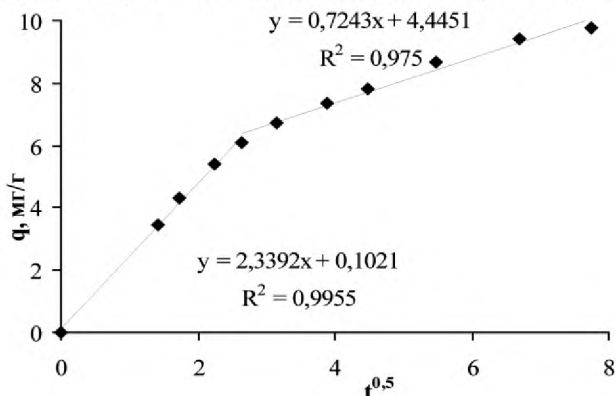


Рис. 2 – Дифузійна модель Вебера-Морріса

З рис 1 і 2 видно, що перші 10 хв, яким відповідає найбільш швидке зниження концентрації Cu(II), сорбція протікає в мезо- і макропорах (початкова лінійна ділянка з найбільшим кутом нахилу).

Далі відбувається дифузія іонів металу вглиб мікропор з подальшим встановленням адсорбційної рівноваги в гетерофазній системі (невеликий кут нахилу другої ділянки), коефіцієнт дифузії всередині зерен падає в 3,2 рази. Отже, можна припустити, що лімітуючою стадією процесу адсорбції йонів міді фосфорильованим сорбентом з водних розчинів є дифузія йонів всередині мікропористого простору сорбенту.

ваному фосфоровмісному сорбенті краще описується кінетичною моделлю псевдо-другого порядку, що в свою чергу свідчить про певну частку хемосорбції, яка супроводжує процес вилучення міді з розчину.

Графічна інтерпретація рівнянь (1) і (2) показана на рис. 3 і 4. Сорбція Cu(II) на карбонізо-

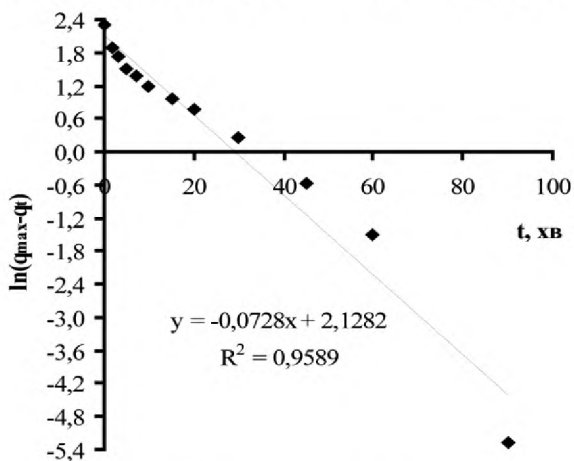


Рис. 3 – Кінетична модель псевдо-першого порядку

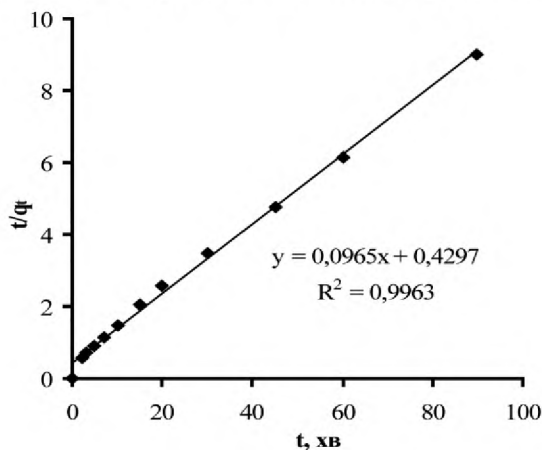


Рис. 4 – Кінетична модель псевдо-другого порядку

Розраховані параметри моделей зведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Параметри кінетичних моделей сорбції Cu(II) на фосфоровмісному сорбенті

q_e експ., мг/г	Кінетична модель псевдо-першого порядку			Кінетична модель псевдо-другого порядку				Модель Вебера-Морріса			
	k_1 , хв ⁻¹	q_e , мг/г	R^2	k_2 , г/(мг·хв)	q_e , мг/г	h , мг/(г·хв)	R^2	k_{id1} , мг/(г·хв ^{1/2})	R^2	k_{id2} , мг/(г·хв ^{1/2})	R^2
9,97	0,0728	8,40	0,959	0,0217	10,36	2,33	0,996	2,339	0,996	0,724	0,975

Розрахована за моделлю псевдо-другого порядку величина максимальної питомої ємності найближча до експериментально отриманого значення. Початкова швидкість сорбції $h = 2,33$ мг/(г·хв).

Для побудови ізотерми сорбції наважки отриманого вуглецевого матеріалу по 1 г поміщали у модельні розчини CuSO₄ об'ємом 100 см³ з різними концентраціями Cu(II) у діапазоні 100-2500 мг/дм³ і перемішували протягом 2 год на магнітних мішалках, після чого розчини фільтрували і визначали залишкову концентрацію Cu(II) у фільтраті, а також вимірювали рН. На основі отриманих даних розраховували величини пи-

томої сорбції (мг/г); ізотерми адсорбції Cu(II) на фосфорильованому сорбенті в Н- і Na-формах представлені на рис. 5. Для порівняння наведено ізотерму сорбції Cu(II) на необробленій сосновій тирсі. Ізотерми мають Ленгмюрівський вигляд.

Параметри ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха сорбції Cu(II) на вказаних сорбентах були розраховані з відповідних графічних залежностей у лінійній формі (4) і (5) відповідно (рис 6, 7) і наведені у табл. 2.

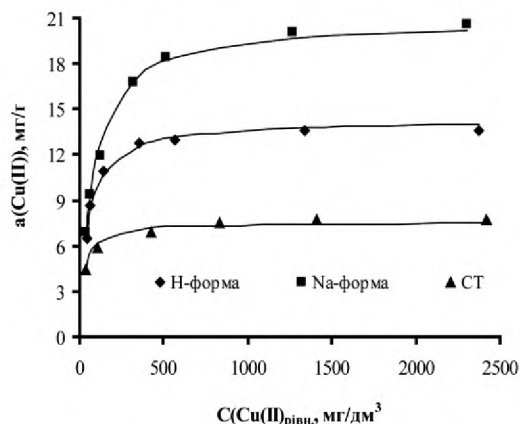


Рис. 5 – Ізотерми адсорбції Cu(II) карбонізованим фосфоровмісним сорбентом в Н- і Na-формах та необробленою сосною тирсою (СТ)

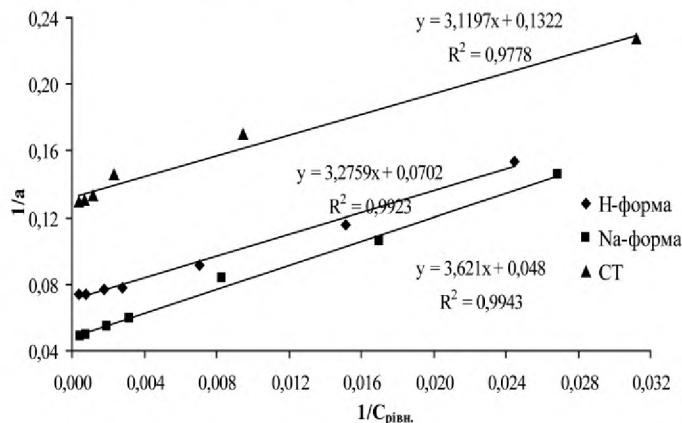


Рис. 6 – Спрямлені ізотерми адсорбції Cu(II) в координатах рівняння Ленгмюра

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{K_L a_m C_p} + \frac{1}{a_m}, \quad (4)$$

$$\lg a = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_p, \quad (5)$$

де a – величина адсорбції, мг/г; a_m – гранична величина адсорбції в моношарі, мг/г; C_p – рівноважна концентрація металу, мг/дм³; K_L – константа рівняння Ленгмюра; K_F – константа рівняння Фрейндліха; n – константа інтенсивності сорбції, пов'язана з неоднорідністю енергії системи й розміром сорбованих часток.

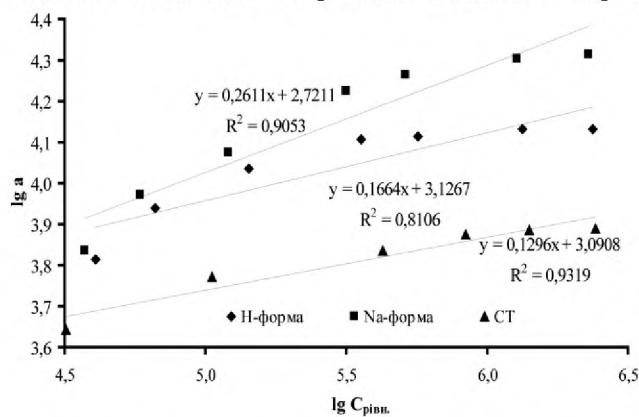


Рис. 7 – Спрямлені ізотерми адсорбції Cu(II) в координатах рівняння Фрейндліха

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

Сорбційна ємність необробленої тирси обумовлена наявністю як іонообмінних центрів карбоксильних і фенольних кислотних груп, так і присутністю відносно невеликої гетероатомів нітрогену, які здатні утворювати з металами координаційні зв'язки. З іншого боку, під час сорбції на необробленій тирсі у розчин виділялися поліфенольні сполуки, які надавали очищуваному розчину світло-жовтого забарвлення і внаслідок комплексоутворення з Cu(II) сприяли десорбції вилученої з розчину міді. У той же час під час карбонізації в присутності фосфату амонію

або фосфорної кислоти частково обвуглювалася полімерна вихідного матеріалу, вносилися як фосфатні кислотні центри, так і створювалися додаткові центри комплексоутворення, що сумарно призводило до зростання сорбційної ємності. Сорбент у Н-формі в процесі сорбції виділяв протони, рН знижувалася до 3,2–3,5 і падіння рН не було пропорційним зниженню концентрації Cu(II), що свідчить про відносно невеликий вклад іонного обміну у процесах вилучення міді з водних розчинів фосфорильованим сорбентом. Фосфорильований вуглецевий сорбент у Na-формі мав найвище значення сорбційної ємності серед досліджених сор-

бентів, оскільки зниження рН в процесі сорбції практично не спостерігалось і у системі був відсутній зворотно конкуруючий процес заміщення сорбованої міді виділеними протонами.

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

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

Ефективність вилучення міді в присутності солей кальцію фосфорильованим сорбентом в Н-формі зменшилася на третину при зростанні концентрації Ca^{2+} з 50 мг/дм³ до ~ 1 г/дм³ (співвідношення $[Ca^{2+}] : [Cu(II)] = 6:1$) (табл. 3). При цьому залишкова концентрація кальцію зменшується на відносно сталу величину в діапазоні 50-75 мг/дм³, яка мало залежить від початкового його вмісту. Тобто, йони Ca^{2+} при зростанні їх концентрації поступово займають всю доступну іонообмінну ємність, яка є відносно невеликою, а Cu(II) витісняється з катіонообмінних центрів і фіксується на поверхні сорбенту за механізмами комплексоутворення і донорно-акцепторної взаємодії. Реакції осадження при цьому мало ймовірні, оскільки рН розчинів під час сорбції знижується.

Таблиця 3 – Залежність ефективності вилучення Cu(II) з водних розчинів фосфорильованим вуглецевим сорбентом в Н-формі в присутності Ca^{2+}

$C(Ca^{2+}_{\text{поч.}})$, мг/дм ³	$C(Ca^{2+}_{\text{кінц.}})$, мг/дм ³	$\Delta C(Ca^{2+})$	$C(Cu(II)_{\text{поч.}})$, мг/дм ³	$C(Cu(II)_{\text{кінц.}})$, мг/дм ³	a Cu(II), мг/г	$pH_{\text{поч.}}$	$pH_{\text{кінц.}}$
0	–	–	154	66,1	8,79	5,86	3,65
50	0	50	154	69,8	8,42	5,91	3,57
110	49	61	154	77,0	7,70	5,96	3,50
150	89	61	154	80,6	7,34	5,96	3,42
250	178	72	154	84,2	6,98	6,00	3,35
480	407	73	154	91,5	6,25	6,09	3,3
970	895	75	154	98,7	5,53	6,16	3,26

Висновки

1. Сорбція міді фосфорильованим вуглецевим сорбентом, отриманим з соснової тирси, з водних розчинів відбувається досить швидко і протікає переважно у мезо- і макропорах. Лімітуючою стадією процесу адсорбції є дифузія йонів всередині мікропористого простору сорбенту. Кінетика процесу вилучення йонів міді найкраще описується рівняння псевдо-другого порядку.

2. Ізотерми адсорбції міді фосфорильованим вуглецевим сорбентом мають чіткий максимум насичення і описуються моделлю Ленгмюра. Набільша сорбційна ємність у сорбенту в Na-формі, найменша у необробленої соснової тирси, з якої виготовляли сорбент.

3. В присутності солей кальцію сорбційна ємність фосфоровмісного вуглецевого сорбенту зменшувалася на третину – з 8,8 до 5,5 мг/г.

Список використаної літератури

1. Байкіз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. – М. : Наука, 1974. 504 с.
2. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы. – М., 2002. 320 с.
3. Ставицкая С. С. Адсорбция ионов меди углеродными адсорбентами, модифицированными фосфорной кислотой при различных температурах / С. С. Ставицкая, В. М. Викарчук, М. Ф. Ковтун, О. И. Поддубная, А. М. Пузий // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 203–210.
4. Пузий О. Фосфоровмісні вуглецеві сорбенти для очистки води / О. Пузий, Б. Пасальський, Н. Чикун // Товари і ринки. – 2014. – № 1. – С. 159–166.

5. Хмылко Л. И., Орехова С. Е. Сорбенты на основе лигнина и целлюлозосодержащих материалов // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск, 2012. С. 232–239.
6. Lysenko, N.D., Yaremov, P.S., Ovcharova, M.V. et al. Highly acidic phosphorus-containing porous carbons: synthesis and physicochemical properties. *Journal of Materials Science* 2012, Volume 47, Issue 7, pp 3089–3095 doi:10.1007/s10853-011-6142-z
7. A sorbent based on phosphorylated lignin. Bykov, G.L.; Ershov, B.G. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010, Volume 83, Issue 2, pp 316–319 . doi:10.1134/S1070427210020254
8. Хохотва О. П. Видалення з води іонів міді модифікованим феритним сорбентом / О. П. Хохотва, Ю. І. Аветісян // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки. – 2014. – № 23. – С. 133–36.

Надійшла до редакції 14.10.2016

Arshynnikov D. I., Sviderskyi V. A., Nudchenko L. A. Homelia M. D., Khokhotva O. P., Malykhina K. A.

PHOSPHORUS-CONTAINING SORBENT ON THE BASE OF CELLULOSIC RAW MATERIAL

Heavy metals, due to their high toxicity, pose a serious threat to biota and the environment. Therefore, it is necessary to alleviate these metals from industrial effluents, before their discharge into water bodies. Activated carbon has been used in water purification for many decades on a final stage of treatment process. It is well-known, however that activated carbon is an expensive material. Although any carbonaceous material with high carbon content and low ash is feasible for the production of activated carbon, in practice a limited number of carbon precursors exist as the principal sources, i.e. wood, coal and coconut shells. Agricultural by-products are potentially attractive feedstocks because they are highly available and renewable raw materials and copiously generated as low-cost byproducts. Accordingly, research has been focused on the utilization of locally available biomass materials for the production of carbons with good adsorbing properties. Chemical activation with H_3PO_4 or phosphate salts has emerged as a competing technology.

Phosphorus-containing carbon sorbent was synthesized by carbonization of pine sawdust, soaked in 10% solution of ammonium phosphate. The effect of contact time on the efficiency of Cu(II) sorption by the obtained material from the model aqueous solutions was investigated. The equilibrium in the system sorbent-sorbate was reached in 1.5 hours from the start of mixing, and half the copper content was absorbed during the first 30 minutes. Ion exchange came as the first stage, in which the low-acidic phosphate groups performed cation-exchange function. Dissociation of these groups run effectively up to pH 3.5–4.2 and was accompanied by rapid ion exchange. Sorption curves reflected it in a form of significant decrease in pH of the solution in the first minutes of sorption. However, due to gradual acidification of the solution, dissociation of phosphate functional groups was hampered and the exchange of ions was approaching to equilibrium.

Experimental data were processed according to of the pseudo-first pseudo-second-order kinetic models and Weber-Morris intraparticle diffusion model. Sorption of copper by phosphorylated carbon sorbent derived from pine sawdust from aqueous solutions was quite fast and took place mainly in meso- and macropores. Limiting stage of the adsorption process was ion diffusion inside microporous space of sorbent.

Kinetics of the extraction of copper ions was best described by pseudo-second order.

Sorption isotherms obtained for phosphorus-containing sorbent in H- and Na-forms, as well as the original untreated pine sawdust, had a clear maximum of sorption and can be well described by Langmuir equation. During the sorption process pH of solutions fell to 3.2–3.5 and had low dependence on the initial copper concentration. Sorbent in Na-form had sorption capacity 20.6 mg/g – the highest value among the studied sorbents, the lowest one was in case of untreated sawdust – 7.7 mg/g. Efficiency of copper ions removal was investigated in the presence of Ca^{2+} in the range of 50–970 mg/dm³. In the presence of calcium, adsorption capacity of phosphorus-containing carbon sorbent decreased by one third – from 8.8 to 5.5 mg/g. This residual calcium concentration decreases to a relatively constant values 50–75 mg/dm³, which had low dependency on its initial content. Thus, Ca^{2+} with increasing its concentration gradually occupied all available ion-exchange capacity, which was relatively small, and Cu(II) was displaced from the cation-exchange centers and fixed on the sorbent surface by complexation and donor-acceptor interaction.

Keywords: pine sawdust, phosphorylation, heavy metals, adsorption, kinetics, isotherms.

References

1. Bajklz, N. (1974). “Cellulose and its derivatives”. Moscow. *Nauka*, p. 504.
2. Nikitin, V.M. (1978). “Chemistry of wood and cellulose”. Moscow. *Lesnaja promyshlennost'*, 1978. p. 384.

3. Stavitskaya, S.S. (2014). "Adsorption of copper ions by carbon adsorbents modified with phosphoric acid at different temperatures". *Khymija i tekhnologija vody*. T. 36, no. 3, pp. 203–210.
4. Puziy, O. (2014). "Phosphorus-containing carbon sorbents for water purification". *Tovary i rynky*. No. 1. P. 159–166.
5. Khmylko, L.Y., Orekhova, S.E. (2012). "Sorbents based on lignin and cellulose-containing materials". *Sviridovskie chtenija: sb. st. Vol. 8*. Minsk, p. 232–239.
6. Lysenko, N.D., Yaremov, P.S., Ovcharova, M.V. (2012) et al. Highly acidic phosphorus-containing porous carbons: synthesis and physicochemical properties. *Journal of Materials Science*, Vol. 47, Issue 7, pp. 3089–3095 doi:10.1007/s10853-011-6142-z
7. Bykov, G.L.; Ershov, B.G. (2010). A sorbent based on phosphorylated lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*. Vol. 83, Issue 2, pp 316 – 319. doi:10.1134/S1070427210020254
8. Khokhotva, O.P. (2014). "Removal of water from ions of copper modified sorbent peritem". *Problemy vodopostachannya, vodovidvedennya ta hidravliky*. No. 23. P. 133–136.

УДК 544.723

МУКАЛО Є. О., магістрант; ГАЛИШ В. В., к.х.н., ст. викл.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОДЕРЖАННЯ Й ВЛАСТИВОСТІ СОРБЕНТІВ ІЗ РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ

Досліджено процес одержання лігноцелюлозних сорбентів зі шкаралупи кісточок абрикосу методом окисно-органосольвентного модифікування. Вивчено вплив концентрації пероксиду водню та тривалості процесу на вихід та структурно-сорбційні властивості одержаних матеріалів. Встановлено, що використання пероксиду водню в процесі модифікування шкаралупи кісточок абрикосу дозволяє зменшити вміст лігніну у кінцевих лігноцелюлозних продуктах. Досліджено закономірності вилучення основних і кислотних барвників з водних розчинів одержаними сорбентами.

Ключові слова: лігноцелюлоза, окисно-органосольвентне модифікування, сорбенти, органічний барвник.

© Мукало Є. О., Галиш В. В., 2017.

Постановка проблеми. В останні роки значно зріс інтерес до отримання сорбентів з рослинної сировини. Як джерело зазначених матеріалів можна використовувати дешеві та доступні продукти рослинного походження: деревну кору [1], тріски [2], тирсу [3], целюлозу [4], лігнін [5], відходи сільського господарства [6]. Для підвищення поглинаючої здатності сорбентів використовують різні способи обробки рослинних матеріалів – механічні, фізичні, хімічні, але найчастіше їх поєднання.

Перспективним з економічної точки зору є використання як сорбентів рослинних відходів харчової промисловості, як наприклад шкаралупи плодів кісточок, що, тим самим, не тільки допоможе вирішенню проблеми їх утилізації, а й дозволить отримувати корисні продукти у великих обсягах.

Аналіз попередніх досліджень. Плодові кісточка відносяться до щорічно поновлюваної сировини, яка є комплексом органічних полімерів з цінними властивостями, в тому числі і сорбційними. Поглинальні характеристики рослинних матеріалів залежать від їх хімічного складу та будови. В необробленому вигляді такі матеріали характеризуються низькими сорбційними властивостями.

Отримання сорбентів з відходів сільського господарства та харчової промисловості зазвичай полягає у використанні двоступеневої обробки, яка передбачає попередній гідроліз рослинних матеріалів мінеральною або органічною кислотою, з наступною активацією одержаного продукту розчином луку [7]. В результаті такої обробки відбувається гідроліз полісахаридної складової рослинної сировини та утворення продукту з високим вмістом лігніну. Вихід таких сорбентів становить менше 40 %. Невирішеною науковою проблемою залишається низька поглинальна здатність одержаних в такий спосіб матеріалів щодо органічних барвників – сорбційна ємність не перевищує 10 мг/г.

За компонентним складом шкаралупа плодів кісточок містить майже однакову кількість лігніну та целюлози, що свідчить про доцільність отримання лігноцелюлозних сорбентів, які містять у своєму складі обидва компоненти. Такий підхід може бути реалізований проведенням окисно-органосольвентного модифікування рослинних відходів, наприклад, сумішшю оцтової кислоти та пероксиду водню. Вченими прово-