

УДК 544.723.2

DOI: 10.25140/2411-5363-2018-2(12)-236-244

Альона Ковальчук, Тетяна Почечун, Віта Галиш, Інна Трус

ФОСФОРИЛЮВАННЯ ШКАРАЛУП ВОЛОСЬКИХ ГОРІХІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Актуальність теми дослідження. Проблема забруднення водних об'єктів актуальна для всіх регіонів України. Тому пріоритетним напрямком є залучення «зелених технологій» для забезпечення екологізації виробництва.

Постановка проблеми. На сьогоднішній день не існує ефективних способів переробки твердих рослинних відходів, тому необхідно розробити нові ефективні способи їх утилізації.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Були розглянуті останні публікації у відкритому доступі, включаючи використання як сорбентів різних рослинних матеріалів у необробленому стані.

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Фосфорилювання рослинних відходів в умовах невисоких температур для забезпечення високої сорбційної ємності.

Постановка завдання. Розробка способу хімічного модифікування шкаралуп волоських горіхів різного фракційного складу з використанням ортофосфатної кислоти.

Виклад основного матеріалу. Розроблено спосіб одержання фосфорилюваних лігноцелюлозних сорбентів із відходів агропромислового комплексу, а саме подрібнених шкаралуп волоських горіхів. Визначено вміст основних компонентів у вихідній сировині та її сорбційні властивості залежно від фракційного складу. Показано, що зменшення фракційного складу рослинного матеріалу має позитивний вплив на його поглинальну здатність. Досліджено вплив умов хімічного модифікування, а саме концентрації ортофосфатної кислоти та тривалості обробки, на вихід фосфорилюваного лігноцелюлозного продукту, його сорбційну здатність щодо метиленового синього та статичну обмінну ємність за 0,1 N NaOH. Показано, що збільшення кількості неорганічної кислоти при тривалості процесу модифікування 60 хв призводить до зменшення виходу продукту на 10–20 %. Максимальне збільшення статичної обмінної ємності спостерігається при підвищенні тривалості обробки до 120 хв. Ефективність вилучення метиленового синього з водного розчину підвищується до 42 % зі збільшенням тривалості процесу фосфорилювання до 180 хв.

Висновки відповідно до статті. Одержано рівняння регресії, що адекватно описують процес одержання сорбентів, встановлено оптимальні параметри, які забезпечують одержання кінцевих продуктів із високими сорбційними характеристиками (ефективність вилучення метиленового синього з водного розчину та статична обмінна ємність за Na^+ складають 35 % та 1,7 мг-екв/г, відповідно) при високому виході (80 %).

Ключові слова: сорбція; статична обмінна ємність; метиленовий синій; фосфорилювання; рівняння регресії.

Рис.: 2. Табл.: 2. Бібл.: 13.

Актуальність теми дослідження. Проблема забруднення водних об'єктів навколишнього середовища поллютантами різної природи нині гостро постає перед багатьма країнами світу. Стрімкий розвиток важкої та легкої промисловості вимагає розробки ефективних енергоресурсозберігаючих маловідходних технологій. Пріоритетним також є залучення «зелених технологій» для екологізації виробництва. З цією метою доцільно використовувати вторинні рослинні ресурси, а саме відходи та побічні продукти агропромислового комплексу в технологіях захисту навколишнього середовища від токсикантів неорганічного та органічного походження.

Постановка проблеми. Щорічно в Україні утворюється мільйони тон відходів рослинного походження та побічних продуктів сільського господарства та харчової промисловості, лише незначна частка яких знаходить подальше застосування як сировина в інших галузях промисловості (мікробіологічній, хімічній, фармацевтичній, косметичній та ін.), як корм для худоби та птиці, а також як добрива. Найбільш поширеним способом утилізації твердих рослинних відходів залишається спалювання, який не дозволяє отримувати нові продукти та призводить до забруднення навколишнього середовища продуктами горіння. Тому є необхідність розробки нових ефективних способів утилізації рослинних відходів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останніми роками вченими виконано великий обсяг робіт із дослідження використання як сорбентів різних рослинних матеріалів, на основі деревних відходів або продуктів хімічного перероблення деревини [1], відходів сільського господарства [2; 3], шкаралуп кісточок плодово-ягідних культур [4; 5], для очищення водних середовищ різного складу. Рослинна сировина містить органічні сполуки різних хімічних класів (альдегіди, кетони, насичені та ненасичені жирні кислоти та ін.), а також неорганічні речовини, що й зумовлює можливості її використання в сорбційних технологіях. Проте в необробленому стані такі матеріали характеризуються неви-

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

сокою сорбційною здатністю, яка пояснюється низькофібрильованою структурою, високою щільністю та невисоким вмістом доступних активних функціональних груп [6; 7]. Для підвищення поглинальних властивостей можна проводити хімічне модифікування рослинних полімерів за підвищених температур із використанням різних реагентів, що дозволяє надати їм нових властивостей завдяки збільшенню питомої поверхні або завдяки введенню додаткових активних функціональних груп [8].

Одним із методів одержання ефективних сорбентів є фосфорилювання. Одержання таких сорбентів на основі рослинних відходів полягає або у фосфорилюванні їхнього вуглецевого залишку, одержаного в умовах піролізу, або в карбонізації попередньо просоченої фосфорилюючими реагентами лігноцелюлозної сировини [9]. У результаті такої обробки кінцевий продукт набуває іонообмінних властивостей завдяки наявності фосфорнокислих груп. Вихід цільового продукту з вихідної природної сировини при карбонізації при цьому є досить низьким і становить менше 30 %.

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Іншим способом, який дають змогу одержати ефективні сорбенти багатоцільового призначення, може бути фосфорилювання рослинних відходів без подальшого оброблення в умовах високих температур без доступу кисню. У такому випадку фосфорилюванню будуть піддаватися як функціональні групи целюлози, так і лігніну. Крім того, залежно від умов проведення, відбуватиметься часткова деструкція низькомолекулярних полісахаридів, видалення екстрактивних речовин різної природи, що призводить до утворення більш розвиненої поруватої структури сорбційних матеріалів.

Постановка завдання. Метою роботи є розробка способу хімічного модифікування шкаралуп волоських горіхів різного фракційного складу з використанням ортофосфатної кислоти.

Для досягнення вказаної мети поставлено такі завдання:

- визначити хімічний склад подрібненої шкаралупи волоського горіху та оцінити поглинальні властивості різних фракцій вихідної сировини оброти;
- дослідити вплив основних факторів модифікування, а саме концентрації кислоти та тривалості обробки, на властивості кінцевого продукту.
- провести математичну обробку експериментальних даних та на основі одержаних рівнянь регресії виконати оптимізацію параметрів одержання фосфорильованих сорбентів.

Експериментальна частина

Для досліджень як вихідний матеріал використовували подрібнені шкаралупи волоських горіхів, вміст основних компонентів в яких визначали відповідно до загальноприйнятих методик, що широко застосовуються в галузі хімічної переробки деревини та рослинної сировини [10]. Об'єм адсорбційних пор визначали адсорбцією парів бензену за температури 18 °C в ексікаторі [11].

Подрібнену сировину сортували на фракції та зберігали в ексікаторі для підтримання постійної вологості та хімічного складу. У досліджах використовували три фракції вихідного матеріалу: 0,5 мм > фракція А > 1,0 мм; 1,0 мм > фракція Б > 1,5 мм; 1,5 мм > фракція В > 2,0 мм.

Модифікування горіхових шкаралуп проводили шляхом обробки розчинами H_3PO_4 в термостійких скляних колбах на водяній бані з використанням зворотних холодильників аби запобігти втратам компонентів модифікуючого розчину та для підтримки постійного значення гідромодуля на рівні 5:1. Тривалість обробки становила від 60 до 180 хв, концентрація кислоти від 5 до 75 %, температура реакційної суміші – 95 °C. Після закінчення обробки фосфорильований лігноцелюлозний продукт відокремлювали від розчину шляхом фільтрування, промивали дистильованою водою до нейтральних значень рН промивних вод, зневоднювали та висушували до вологості 5–6 %.

Вихід продукту визначали гравіметричним способом.

Поглиналину здатність вихідного та модифікованих матеріалів щодо метиленового синього визначали в статичних умовах із використанням модельного розчину з концентрацією барвника 100 мг/л. Тривалість процесу – 2 год. Вихідну та рівноважну концентрації сорбату визначали спектрофотометричним методом на спектрофотометрі SPEKOL 11. Довжина хвилі при цьому становила 630 нм.

Дослідження іонообмінних властивостей (статична обмінна ємність) необробленої та фосфорильованої сировини визначали за величиною сорбції Na^+ з 0,1 н. розчину NaOH відповідно до ГОСТ 20255.1-89 (Іоніти. Методи визначення статичної обмінної ємності).

Математичну обробку експериментальних та багатокритеріальну оптимізацію на було виконано з використанням комп'ютерного забезпечення. Для відтворення експериментальних даних було використано поліном другого порядку, який для двох незалежних змінних має вигляд:

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

де y_i – показники фосфорильованих лігноцелюлозних сорбентів;

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ – коефіцієнти математичної моделі;

x_1 і x_2 – значення факторів.

Змінними функціями (y_i) були визначені такі показники сорбентів: y_1 – вихід продукту, %; y_2 – ефективність сорбції метиленового блакитного, %; y_3 – статична обмінна ємність за Na^+ , мг-екв/г.

Оптимізацію технологічних параметрів виконано методом багатокритеріальної оцінки з використанням узагальненої функції бажаності Харрінгтона. Відповідно до цього методу значення параметрів y_1, y_2 та y_3 переводили у відповідні бажаності (d_1, d_2, d_3), використовуючи шкалу бажаності в інтервалі від 0 до 1, тобто від «дуже погано» (0,20 – 0,00) до «дуже добре» (1,00 – 0,80) [12].

Виклад основного матеріалу. Першочерговим завданням дослідної роботи було визначення хімічного складу вихідного матеріалу та оцінка об'єму адсорбційних пор. З цією метою використовували подрібнені шкаралупи волоських горіхів, а саме фракцію А. Результати дослідження наведено в табл. 1. У табл. 1 для порівняння також наведено хімічний склад інших представників твердих рослинних відходів агропромислового комплексу [13].

Таблиця 1

Характеристика рослинних відходів харчової промисловості

| Матеріал | Вміст компонентів, % | | | | | | Об'єм адсорбційних пор, см ³ /г |
|------------------------------------|----------------------|-------------|------------|----------------------------|-------------|------------------|--|
| | Целюлоза | Лігнін | Зола | Речовини, що екстрагуються | | | |
| | | | | Спирто-бензеновою сумішшю | Водою | 1% розчином NaOH | |
| Шкаралупи волоських горіхів | 41,2 | 37,5 | 2,3 | 5,2 | 10,4 | 25,0 | 0,03 |
| Шкаралупи вишневих кісточок | 41,2 | 51,3 | 3,8 | - | - | - | 0,01 |
| Шкаралупи абрикосових кісточок | 34,6 | 48,1 | 2,5 | - | - | - | 0,03 |
| Шкаралупи персикових кісточок | 38,3 | 50,3 | 5,1 | - | - | - | 0,02 |
| Лушпиння гречки | 46,7 | 52,4 | 3,5 | - | - | - | 0,03 |
| Кукурудзяні качани обрушені | 70,7 | 28,6 | 4,3 | - | - | - | 0,16 |

Як видно з наведених даних, вміст целюлози у шкаралупах волоських горіхів є близьким до вмісту цього ж компонента у шкаралупах кісточок вишні, персику, абрикосу та лушпинні гречки, але значно нижчим, ніж в обрушених кукурудзяних качанах. Вміст лігніну в досліджуваній сировині, який зазвичай лімітує процес дифузії реагентів до міжклітинного простору, є значно меншим у порівнянні з іншими представниками рослинних відходів. Те ж саме можна стверджувати і про вміст мінеральних компонентів.

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

Менший вміст поліароматичної складової може свідчити про більш швидкий перебіг сорбційних процесів. До речовин, що екстрагуються водою та 1 %-им розчином лугу відноситься неорганічні солі, крохмаль, пектини, деякі низькомолекулярні полісахариди, циклічні спирти, барвники і таніди тощо, тобто різні класи органічних речовин, які мають у своєму складі різні функціональні групи, що можуть брати участь у реакціях приєднання, заміщення комплексоутворення та ін.

За об'ємом адсорбційних пор шкаралупи волоських горіхів не поступаються іншим представникам рослинних відходів, проте значно поступаються обрушеним кукурудзяним качанам. Збільшити сорбційні властивості рослинних матеріалів можна шляхом механічного оброблення, яке полягає в подрібненні сировини, що дозволяє збільшити доступність активних функціональних груп, а також питому поверхню матеріалу, об'єм адсорбційних пор.

На рис. 1 наведено результати дослідження сорбційних властивостей, а саме ефективності вилучення метиленового синього з водного розчину та статичної обмінної ємності за Na^+ вихідного матеріалу різного фракційного складу. Результати дослідження показали, що фракційний склад матеріалу значно впливає на його поглинальні властивості. Зменшення розмірів вихідної природної сировини призводить до збільшення ефективності вилучення метиленового синього з 17,2 % для фракції В з розмірами 1,5–2,0 мм до 39,20 % для фракції А з розмірами 0,5–1,0 мм. Статична обмінна ємність при цьому збільшується в середньому на 30 % для кожної наступної фракції.

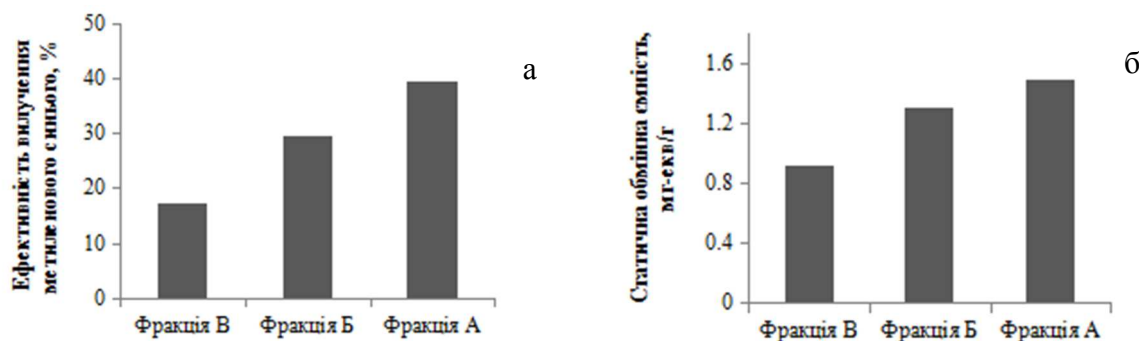


Рис. 1. Сорбційні властивості шкаралуп волоських горіхів різного фракційного складу:

а – ефективність вилучення метиленового синього з водного розчину;

б – статична обмінна ємність за Na^+

Для надання вихідному матеріалу додаткових сорбційних властивостей наряду з механічною обробкою доцільно застосувати хімічне модифікування. У роботі для дослідження впливу концентрації H_3PO_4 та тривалості обробки на властивості фосфорильованих лігноцелюлозних матеріалів використовували фракцію У подрібнених шкаралуп волоських горіхів. Результати досліджень представлені на рис. 2.

Зі збільшенням концентрації неорганічної кислоти від 5 до 75 % спостерігається зменшення виходу кінцевого продукту для всього дослідженого діапазону тривалості процесу (рис. 2, а). Причому першим 60 хв обробки відповідає максимальне зменшення маси продукту. Це, в свою чергу, може свідчити про розчинення екстрактивних речовин та низькомолекулярної фракції полісахариду. Наступне збільшення тривалості обробки до 180 хв мало впливає на вихід фосфорильованого лігноцелюлозного продукту.

При збільшенні концентрації неорганічної кислоти спостерігається зростання статичної обмінної ємності, але за умови, що модифікування відбувається не більше 120 хв (рис. 2, б). Подальша обробка не приводить до підвищення зазначеного показника.

У процесі фосфорильовання рослинної сировини зі збільшенням параметрів процесу також збільшується показник ефективності поглинання метиленового синього (рис. 2, в), причому зростання його значення відбувається і з підвищенням концентрації H_3PO_4 до 75 %, і з підвищенням тривалості обробки до 180 хв. Це можна пояснити тим, що в процесі модифікування відбувається видалення з рослинної сировини частини

екстрактивних органічних та неорганічних речовин, деполімеризація полісахаридних складових, що призводить до утворення поруватої структури у фосфорильованих лігноцелюлозних продуктах. Поглинання катіонного барвника на таких сорбентах відбувається як за рахунок фізичної адсорбції, так і за механізмами хемосорбції за участю функціональних груп модифікованого рослинного матеріалу.

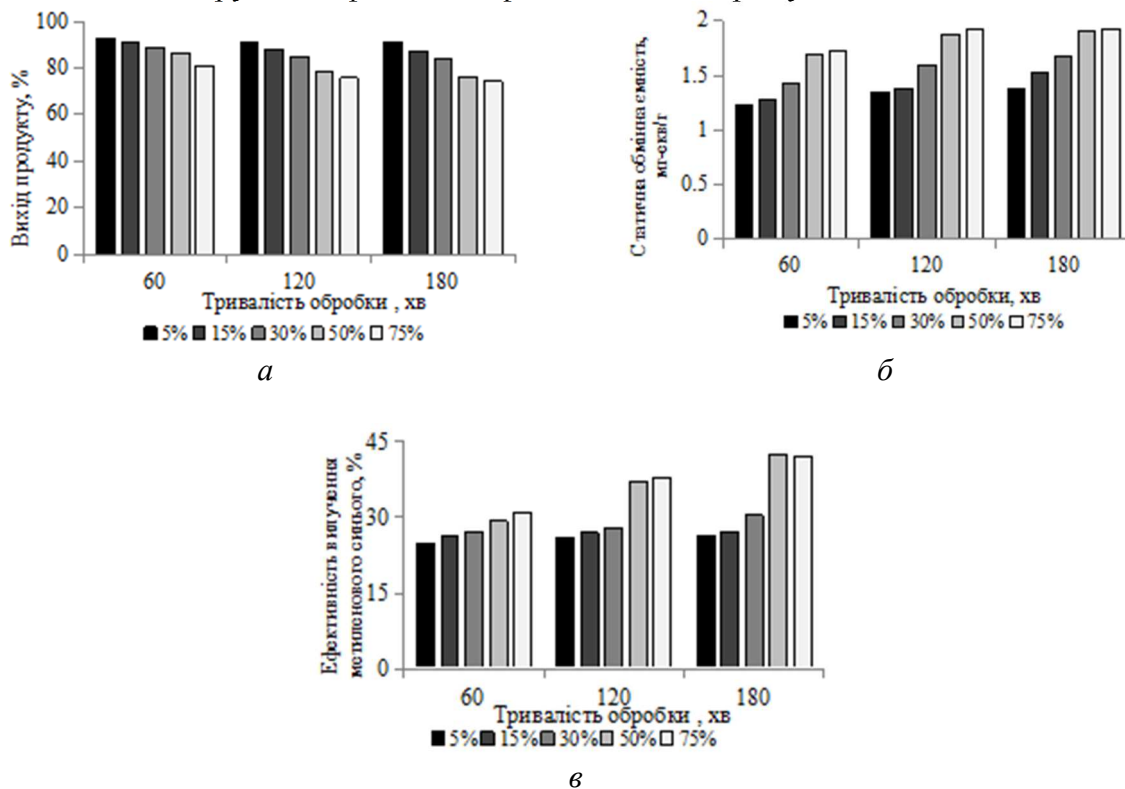


Рис. 2. Вплив концентрації H_3PO_4 та тривалості обробки на вихід (а) фосфорильованого лігноцелюлозного продукту, статичну обмінну ємність за Na^+ (б) та ефективність вилучення метиленового синього (в)

За результатами експерименту були розраховані рівняння регресії процесу фосфорильовання шкаралуп волоських горіхів, які мають такий вигляд:

$$y_1 = 98,084 - 0,0377x_1 - 0,101x_2 - 0,0013x_1x_2 - 0,0005x_1^2 + 0,0003x_2^2;$$

$$y_2 = 25,25 - 0,1589x_1 + 0,0128x_2 + 0,0021x_1x_2 + 0,0012x_1^2 - 0,00069x_2^2;$$

$$y_3 = 0,937 + 0,0051x_1 + 0,0051x_2 + 0,000077x_1x_2 + 0,00023x_1^2 - 0,00014x_2^2.$$

Значення коефіцієнтів кореляції для наведених рівнянь наближається до 1, що свідчить про адекватне описання процесу одержання фосфорильованих лігноцелюлозних сорбентів. Для знаходження оптимального рішення було вирішено застосувати об'єднання показників якості з використанням узагальненої функції бажаності. Шкалу бажаності по кожному з показників y_i наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Шкала бажаності для показників фосфорильованих лігноцелюлозних сорбентів та результати оптимізації

| Показник y_i | Шкала бажаності | | Значення в точці оптимуму | |
|--|-----------------|-------------|---------------------------|------------------|
| | дуже добре | дуже погано | розрахункове | експериментальне |
| Вихід сорбенту, % | 92,8 | 74,4 | 80,1 | 80,8 |
| Ефективність поглинання метиленового блакитного, % | 42,2 | 24,9 | 35,2 | 36,0 |
| Статична обмінна ємність за Na^+ , мг-екв/г | 1,9 | 1,2 | 1,7 | 1,7 |

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

За результатами розрахунків було встановлено, що оптимальними параметрами процесу є концентрація кислоти 54,8 % та тривалість 120 хв. Саме для цих технологічних параметрів узагальнена функція бажаності Харрінгтона характеризується максимальним значенням, яке становить 0,7612. Розраховані та експериментальні значення u_i в точці оптимуму також наведено в табл. 2.

Висновки відповідно до статті. Досліджено хімічний склад шкаралуп волоського горіху та оцінено об'єм адсорбційних пор. Встановлено, що вихідна сировина складається з 41,2 % целюлози, 37,5 % лігніну, також містить у своєму складі золу в кількості 2,3 %, речовини, що екстрагуються спирто-бензеновою сумішшю, гарячою водою та 1 % розчином луку – 5,2; 10,4 та 25,0 %, відповідно, об'єм адсорбційних пор становить 0,03 см³/г.

Досліджено вплив фракційного складу вихідної сировини на сорбційну здатність, а саме на статичну обмінну ємність за Na⁺ та ефективність вилучення метиленового синього. Показано, що зменшення розмірів фракцій з 1,5–2,0 мм до 0,5–1,0 мм призводить до підвищення ефективності вилучення органічного барвника на 22 % та до збільшення статичної обмінної ємності за Na⁺ вдвічі.

Досліджено вплив основних умов процесу фосфорилування вихідної сировини на властивості кінцевого продукту. Визначено, що зі збільшенням концентрації кислоти до 75 % та тривалості модифікування до 120 хв показник статичної обмінної ємності за Na⁺ сягає найбільшого значення, що становить 1,9 мг-екв/г. Максимальне значення ефективності сорбції метиленового синього досягається за концентрації модифікатора в розчині 50 % та тривалості 180 хв і становить 42,4 %.

Список використаних джерел

1. *Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel* / P. Huo, T. Savitskaya, I. Reznikov, D. Hrynshpan, N. Tsygankova, G. Telysheva, A. Arshanitsa // *Advances in Bioscience and Biotechnology*. – 2016. – № 7. – Pp. 501–530.
2. *Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent* / T. Aman, A. A. Kazi, M. U. Sabri, Q. Bano // *Colloids Surf B Biointerfaces*. – 2008. – № 63 (1). – Pp. 116–121.
3. *Conrad E. K. Adsorption removal of Methylene Blue from aqueous solution using agricultural waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies* / E. K. Conrad, O. J. Nnaemeka, A. O. Chris // *American Journal of Chemistry and Materials Science*. – 2015. – № 2 (3). – Pp. 14–15.
4. *Adsorption of copper ions from water by different types of natural seed materials* / A. A. Bsoul, L. Zeatoun, A. Abdelhay, M. Chiha // *Desalination and Water Treatment*. – 2014. – № 52. – Pp. 5876–5882.
5. *Development of effective technique for the disposal of the Prunus Armeniaca seed shells* / V. Halysh, I. Trembus, I. Deykun, A. Ostapenko, A. Nikolaichuk, G. Ilnitska // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – № 1(10). – Pp. 4–9.
6. *Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинового растительного сырья – отходов агропромышленного комплекса* / А. А. Николайчук, Л. А. Купчик, Н. Т. Картель, В. О. Денисович // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2007. – Т. 7, вып. 3. – С. 489–498.
7. *Biosorption of methylene blue by waste apricot shells from food industry* / T. Šoštarić, M. Petrović, J. Milojković et al. // *Journal of Engineering & Processing Management*. – 2015. – Vol. 7, No. 1. – Pp. 107–114.
8. *Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation* / I. Ozdemir, M. Sahin, R. Orhan, M. Erdem // *Fuel. Process. Technol.* – 2014. – Vol. 125. – Pp. 200–206.
9. *Пузій О. Фосфоромісні вуглецеві сорбенти для очистки води* / О. Пузій, Б. Пасальський, Н. Чикун // *Товари і ринки*. – 2014. – № 1. – С. 159–166.
10. *Оболенская А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы* / А. В. Оболенская, З. П. Ельцина, А. А. Леонович. – М. : Экология, 1991. – 320 с.
11. *Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники* / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1976. – 511 с.
12. *Trautmann H. On the distribution of the desirability index using Harrington's desirability function* / H. Trautmann, C. Weihs // *Metrika*. – 2006. – Vol. 63, No. 2. – Pp. 207–213.

13. Kartel M. New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption / M. Kartel, V. Galysh // *Chemistry Journal of Moldova*. – 2017. – Vol. 12, No. 1. – Pp. 37–44.

References

1. Huo, P., Savitskaya, T., Reznikov, I., Hrynshpan, D., Tsygankova, N., Telysheva, G., Arshanitsa, A. (2016). Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 7, 501–530 [in English].
2. Aman, T., Kazi, A.A., Sabri, M.U., Bano, Q. (2008). Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 63 (1), 116–121 [in English].
3. Conrad, E. K., Nnaemeka, O. J., Chris, A. O. (2015). Adsorption removal of Methylene Blue from aqueous solution using agricultural waste: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *American Journal of Chemistry and Materials Science*, 2 (3), 14–15 [in English].
4. Bsoul, A. A., Zeatoun, L., Abdelhay, A., Chiha, M. (2014). Adsorption of copper ions from water by different types of natural seed materials. *Desalination and Water Treatment*, 52, 5876–5882 [in English].
5. Halysh, V., Trembus, I., Deykun, I., Ostapenko, A., Nikolaichuk, A., Ilnitska, G. (2018). Development of effective technique for the disposal of the Prunus Armeniaca seed shells. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1 (10), 4–9 [in English].
6. Nikolaichuk, A. A., Kupchik, L. A., Kartel, N. T., Denisovich, V. O. (2007). Sintez i svoistva biosorbentov, poluchennykh na osnove tsellyulozno-ligninovogo rastitelnogo syria – otkhodov agropromyshlennogo kompleksa [Synthesis and properties of biosorbents obtained on the basis of cellulose-lignin plant material – agro-industrial wastes]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy – Sorption and chromatographic processes*, 7 (3), 489–498 [in Russian].
7. Šoštarić, T., Petrović, M., Milojković, J. et al. (2005). Biosorption of methylene blue by waste apricot shells from food industry. *Journal of Engineering & Processing Management*, 7 (1), 107–114 [in English].
8. Ozdemir, I., Sahin, M., Orhan, R., Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel. Process. Technol.*, 125, 200–206 [in English].
9. Puzii, O., Pasalskyi, B., Chykun, N. (2014). Fosforovmisni vuhletsevi sorbenty dlia ochystky vody [Phosphorus-containing carbon sorbents for water purification]. *Tovary i rynky – Goods and markets*, 1, 159–166 [in Ukrainian].
10. Obolenskaia, A. V., Eltcina, Z. P., Leonovich, A. A. (1991). *Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Publishing and editing]. Moscow: Ekologiya [in Russian].
11. Keltcev, N. V. (1976). *Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki* [Publishing and editing]. Moscow: Khimiia [in Russian].
12. Trautmann, H., Weihs, C. (2006). On the distribution of the desirability index using Harrington's desirability function. *Metrika*, 63 (2), 207–213 [in English].
13. Kartel, M., Galysh, V. (2017) New composite sorbents for caesium and strontium ions sorption. *Chemistry Journal of Moldova*, 12 (1), 37–44 [in English].

UDC 544.723.2

Alona Kovalchuk, Tetiana Pochechun, Vita Halysh, Inna Trus

PHOSPHORYLATION OF WALNUTS SHELLS TO INCREASE THE EFFICIENCY OF WATER SOLUTIONS PURIFICATION

Urgency of the research. The problem of water objects pollution is relevant for all regions of Ukraine. Therefore, the priority direction is the attraction of "green technologies" to ensure the ecology of production.

Target setting. Nowadays, there are no effective ways of processing solid plant wastes, so new effective ways to dispose them must be developed.

Actual scientific researches and issues analysis. The latest publications in the open access were considered, including the use as raw materials of various plant materials in the untreated state.

Uninvestigated parts of general matters defining. Phosphorylation of vegetal wastes under low temperatures to ensure high sorption capacity.

The research objective. Development of the method of chemical modification of walnuts shells of different fractional composition using orthophosphate acid.

The statement of basic materials. A method for obtaining phosphorylated lignocellulosic sorbents from waste of the agro-industrial complex, namely, crashed walnuts shells, was developed. The content of the main components in the raw material and its sorption properties, depending on the fraction composition, were determined. It was shown that the

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

reduction of the fractional composition of the plant material has a positive effect on its absorption capacity. The influence of the conditions of chemical modification, namely the concentration of orthophosphoric acid and processing time, on the yield of phosphorylated lignocellulose product, its sorption ability in relation with methylene blue and static exchange capacity for 0.1 N NaOH was investigated. It was shown that an increase in the amount of inorganic acid within a 60 minute modification process leads to a 10-20 % reduction in the yield of the product. The maximum increase in static exchange capacity is observed with an increase in processing time of up to 120 minutes. The efficiency of methylene blue removal from aqueous solution rises to 42 % with an increase in the duration of the phosphorylation process up to 180 minutes.

Conclusions. The regression equations that adequately describe the process of obtaining sorbents were obtained, and optimal parameters that provide final products with high sorption characteristics (the efficiency of methylene blue removal from aqueous solution and the static exchange capacity for Na⁺ are 35 % and 1.7 mg-equiv/g, respectively) at high yield (80 %) were established.

Keywords: sorption; static exchange capacity; methylene blue; phosphorylation; regression equation.

Fig.: 2. Table: 2. References: 13.

УДК 544.723.2

Алена Ковальчук, Татьяна Почечун, Вита Галыш, Инна Трус

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Актуальность темы исследования. Проблема загрязнения водных объектов актуальна для всех регионов Украины. Поэтому приоритетным направлением является использование “зеленых технологий” для обеспечения экологизации производств.

Постановка проблемы. На сегодняшний день не существует эффективных способов переработки твердых растительных отходов, поэтому необходимо разработать новые эффективные способы их утилизации.

Анализ последних исследований и публикаций. Были рассмотрены последние публикации в открытом доступе, включая использование в качестве сорбентов различных растительных материалов в необработанном состоянии.

Выделение неисследованных частей общей проблемы. Фосфорилирование растительных отходов в условиях низких температур для обеспечения высокой сорбционной емкости.

Постановка задачи. Разработка способа химического модифицирования скорлуп грецких орехов разного фракционного состава с использованием ортофосфорной кислоты.

Изложение основного материала. Разработан способ получения фосфорилированных лигноцеллюлозных сорбентов из отходов агропромышленного комплекса, а именно измельченных скорлуп грецких орехов. Определено содержание основных компонентов в исходном сырье и его сорбционные свойства в зависимости от фракционного состава. Показано, что уменьшение фракционного состава растительного материала оказывает положительное влияние на его поглощающую способность. Исследовано влияние условий химического модифицирования, а именно концентрации ортофосфорной кислоты и продолжительности обработки, на выход фосфорилированного лигноцеллюлозного продукта, его сорбционную способность по метиленовому синему и статическую обменную емкость 0,1 N NaOH. Показано, что увеличение количества неорганической кислоты при продолжительности процесса модифицирования 60 мин приводит к уменьшению выхода продукта на 10–20 %. Максимальное увеличение статической обменной емкости наблюдается при повышении продолжительности обработки до 120 мин. Эффективность извлечения метиленового синего из водного раствора повышается до 42 % с увеличением продолжительности процесса фосфорилирования до 180 мин.

Выводы в соответствии со статьей. Получены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс получения сорбентов, установлены оптимальные параметры, которые обеспечивают получение конечных продуктов с высокими сорбционными характеристиками (эффективность извлечения метиленового синего из водного раствора и статическая обменная емкость по Na⁺ составляют 35 % и 1,7 мг-экв/г, соответственно) при высоком выходе (80 %).

Ключевые слова: сорбция; статическая обменная емкость; метиленовый синий; фосфорилирование, уравнение регрессии.

Рис.: 2. Табл.: 2. Библ.: 13.

Ковальчук Алена Игорівна – магістрант, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна).

Ковальчук Алена Игоревна – магістрант, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (просп. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина).

Kovalchuk Alona – master, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: yaity888222@gmail.com

Почечун Тетяна Павлівна – магістрант, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (проосп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна).

Почечун Татьяна Павловна – магістрант, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (просп. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина).

Pochechun Tetiana – master, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: tpo4e4un@gmail.com

Галиш Віта Василівна – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна).

Гальш Вита Васильевна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры экологии и технологии растительных полимеров, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (просп. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина).

Halysh Vita – PhD in Chemical Sciences, Senior Lecturer of Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: v.galysh@gmail.com

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7063-885X>

ResearcherID: I-4282-2016

Scopus Author ID: 57200944730

Трус Інна Миколаївна – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна).

Трус Инна Николаевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры экологии и технологии растительных полимеров, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» (просп. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина).

Trus Inna – PhD in Technical Sciences, Senior Lecturer of Department of Ecology and Technology of Plant Polymers, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (37 Peremohy Av., 03056 Kyiv, Ukraine).

E-mail: inna.trus.m@gmail.com

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6368-6933>

ResearcherID: I-3204-2017

Scopus Author ID: 56152219600

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