

DOI:10.26104/NNTIK.2022.26.89.026

Сартова К.А., Абдикалыкова Д.Ж., Камбарова Г.Б.

**МОДИФИКАЦИЯ ЛАНГАН ФОРМАДАГЫ АДСОРБЕНТТЕРДИ
ӨСҮМДҮК ЧИЙКИ ЗАТЫНЫН КАЛДЫКТАРЫНАН АЛУУ**

Сартова К.А., Абдикалыкова Д.Ж., Камбарова Г.Б.

**ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФОРМЫ АДСОРБЕНТОВ
ИЗ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

K. Sartova, D. Abdikalykova, G. Kambarova

**OBTAINING A MODIFIED FORM OF ADSORBENTS
FROM WASTE PLANT RAW MATERIALS**

УДК: 628.316.12

Бул макалада Кыргызстандын өсүмдүк сырьесунун калдыктарынын негизинде алынган адсорбенттердин адсорбциялоочу жөндөмдүүлүгүн изилдөөнүн жыйынтыктары келтирилген. Коюлган милдеттерге жетишүү үчүн химиялык (гравиметрия, экстракция, титриметрия) жана физикалык-химиялык спектрофотометрия колдонулган. Эритмедеге метилен көк (МК) концентрациясын UV-спектрофотометринде - Specord 50 аспапта 190-110 толкун узундугунда аныкталган. Изилдөөнүн натыйжалары пахта жана эстрагондон NaOH 0,8% эритмеси менен модификацияланган сорбенттердин адсорбциялык жөндөмдүүлүгү йод боюнча табигый объектилерге салыштырмалуу жогору экендиги аныкталган, мисалы: пахта сабагы 12,63 - 24,44%, пахта косеги 11,43- 24,01 жана эстрагон сабагы 11,21 - 24,07, б.а. адсорбция жөндөмдүүлүгү дээрлик эки эсе жогорулайт жана макро тешикчелердин көлөмү да эки эсеге көбөйт (2,20-4,23, 1,32-3,08 жана 2,28-4,20 см³/г), ал эми метилен көктүн адсорбциялык кубаттуулугу да ошол эле объектилерде жогору экендиги көрсөтүлгөн.

Негизги сөздөр: адсорбенттер, адсорбция жөндөмдүүлүгү, макро-тешикче, модификация, эстрагон.

В данной работе представлены результаты исследования адсорбирующей способности адсорбентов в нативной и модифицированной формах, полученных на основе отходов растительного сырья Кыргызстана. Для достижения поставленных задач использованы химические (гравиметрия, экстракция, титриметрия) и физико-химические методы (спектрофотометрия). Концентрацию МС в растворе определяли спектрофотометрическим методом на UV-спектрофотометре Specord 50 в длине волны 190-110. Результаты исследования позволили установить, что модифицированные 0,8% раствором NaOH сорбенты, полученные из хлопчатника и полынь эстрагона, обладают высокой адсорбционной способностью по сравнению с нативной формой, например, по йоду (стебли хлопчатника с 12,63 до 24,44%, коробки хлопчатника - 11,43 до 24,01%, стебли полынь эстрагона - 11,21- 24,07%, при этом объём макропор также увеличивается в два раза (2,20-4,23, 1,32-3,08 и 2,28-4,20 см³/г), а по метилен голубому наибольшей адсорбционной способностью обладают те же объекты.

Ключевые слова: адсорбенты, адсорбционная способность, макропоры, модификация, полынь эстрагон, отходы.

This paper presents the results of a study of the adsorption capacity of adsorbents in native and modified forms obtained on the basis of waste plant raw materials of Kyrgyzstan. Chemical (gravimetry, extraction, titrimetry) and physico-chemical methods (spectrophotometry) were used to achieve these tasks. The concentration

of MS in the solution was determined by spectrophotometric method on a Specord 50 UV spectrophotometer at a wavelength of 190-110. The results of the study allowed us to establish that sorbents modified with 0.8% NaOH solution obtained from cotton and tarragon wormwood have a high adsorption capacity compared to the native form. For instance, by iodine (cotton stems from 12.63 to 24.44%, cotton boxes - 11.43 to 24.01%, wormwood tarragon stems - 11.21- 24.07%, at the same time, the volume of macropores also doubles (2.20-4.23, 1.32-3.08 and 2.28-4.20 cm³/g), and the same objects have the greatest adsorption capacity for methylene blue.

Key words: adsorbents, adsorption capacity, macropores, modification, wormwood tarragon, waste.

Введение. Кыргызстан богат ресурсами ежегодно возобновляемого растительного сырья, которым мало придают значение как источникам химического продукта. Например, сельское хозяйство может ежегодно давать десятки миллионов тонн сырья для химической переработки: солома злаковых культур, кукурузные кочерыжки, лузга и стебли подсолнечника, стебли хлопка, табака, лузги и шелуха риса, овсянки свекловичный жом, скорлупа грецкого ореха и другие. Использование таких отходов для получения сорбентов позволит не только получить эффективные сорбционные материалы, но и одновременно связать их экологически безопасную ликвидацию с рациональным применением.

Одной из приоритетных задач в области защиты окружающей среды является поиск эффективных и экологически безопасных технологий очистки сточных вод. В настоящее время очистка воды от различных видов загрязнителей является весьма актуальной задачей. Главным критерием при выборе сорбента следует считать, во первых - сорбционную ёмкость по извлекаемым веществам, во вторых - эффективность очистки, в третьих - стоимость и доступность сорбента.

Многие исследователи считают перспективным использование сорбентов, полученных на растительной основе [1-3]. Главной проблемой использования природных материалов в качестве сорбентов является их недостаточная сорбционная способность. Решением данной задачи является модификация такого материала – улучшение его сорбционных свойств и эффективности его использования [4,5].

Изучаются различные виды модификации отходов растениеводства, позволяющие повысить их сорбционную ёмкость [6,7]. При выборе сорбционного материала особое внимание уделяется его сорбционным характеристикам, способам регенерации и утилизации отработанного материала, а также стоимости изготовления и доступности сырьевой базы.

В работе [8] рассмотрены способы модификации древесных опилок с целью получения сорбента для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжёлых металлов. В качестве модификаторов были использованы растворы соляной кислоты и гидроксида натрия. В результате выяснено, что максимальная степень извлечения ионов меди наблюдается у опилок модифицированных раствором щелочи и составляет 24 мг/г.

Модифицирование проводится с целью изменить физическую и химическую поверхность, увеличить его пористость и площадь межфазной поверхности раздела. Наиболее приемлемым методом модификации является химическая обработка природных материалов различными химическими реагентами [9-11]. Одним из способов модификации является обработка водоотталкивающими средствами, например, кислотами. Авторы [12,13] предлагают модификацию поверхности сорбентов при помощи кислот, щелочей и дальнейшей термообработки при различных температурах.

В статьях [14,15] рассмотрены методы химической модификации отходов растительного сырья позволяющие добиться высокой сорбционной ёмкости по отношению к нефти и нефтепродуктам.

Цель настоящей работы заключалась в получении модифицированных биосорбентов растительного происхождения и изучении их адсорбирующей способности.

Исходным сырьём для сорбционных материалов использованы – отходы хлопчатника (*Gozipium* - стебли, корни, коробочки), полынь эстрагона (*Artemisia dracuncululus* L) и скорлупы грецкого ореха. Для экспериментов были выбраны следующие пробы: общая масса созревшего полынь эстрагона (ОСПЭ), общая масса несозревшего полынь эстрагона (ОНПЭ), листья с зернышками полынь-эстрагона (ЛЗПЭ), стебли созревшего полынь-эстрагона (ССПЭ), стебли хлопчатника (СХ), корни хлопчатника (КХ), коробочка гузапая (КГ), скорлупа ореха (СО).

Модификацию проводили 0,8-10% раствором гидроксида натрия. Определение суммарного объёма пор по воде (V_{Σ} , см³/г) осуществляли по влагоёмкости - ГОСТ 17219-71, сорбционную ёмкость по йоду определяли методом титрования по ГОСТ 0217-92.

Результаты исследования и их обсуждение. Исследование технического, химического и группового состава выбранных объектов растительного происхождения является необходимым, важным этапом в исследовании нового сырья [16].

Технический анализ исследуемых объектов показал, что влажность биомассы растений колеблется от 4,75-6,44%. При сжигании биомассы растений остается ее неорганическая часть – зола, которая находится в пределах 3,02 - 6,68% сухого вещества. По содержанию золы все пробы удовлетворяют требованиям к сырью для получения адсорбентов.

Элементный состав растений разных пород практически одинаков. Содержание углерода и водорода в отдельных частях биомассы хлопчатника и полынь эстрагона, в древесине дуба близки по значению. Биомасса растительного сырья состоит преимущественно из органических веществ (99% общей массы), в состав которых входят углерод (С), водород (Н), кислород (О), немного азота (N) и серы (S). Содержание азота в ЛЗПЭ составляет 1,76%.

Для увеличения сорбционной емкости отходы биомассы растений предварительно модифицировали химическим методом. В начале была изучена сорбционная емкость исходных объектов как необработанных, так и модифицированных 0,8-1% раствором гидроксида натрия в статических условиях. Модификацию осуществляли при соотношении сырье: растворитель (гидромодуль) 1 : 30 в течение 3 ч при комнатной температуре, перемешивание 150 об/мин. Затем фильтовали и промывали водой до нейтральной реакции. Твердый остаток высушили и использовали как модифицированный адсорбент.

Экспериментальные данные (таблица 1) показывают зависимость величины сорбционной ёмкости от способа обработки. Все модифицированные образцы обладают высокоразвитой поверхностью, сочетающей различные виды пор – как микро- и мезо-, так и макропоры.

Результаты сорбционной способности сорбентов до и после модификации

образцы	Адсорбционная активность				Пористость, см ³ /г						Насыпная плотность, г/см ³	
	до модификации		после модификации 1% NaOH		до модификации			после модификации 1% NaOH			до модификации	после модификации 1% NaOH
	йоду, %	метил гол., мг/г	йоду, %	метил гол., мг/г	V _Σ	V _{мезо+ микро}	V _{макро}	V _Σ	V _{мезо+ микро}	V _{макро}		
ОНПЭ	8,62	167	21,21	266	1,38	0,290	1,090	2,247	0,119	2,128	0,258	0,154
ЛЗПЭ	10,09	210	18,60	276	2,51	0,268	2,242	6,342	0,070	6,272	0,274	0,190
ОСПЭ	11,21	174	24,07	277	2,52	0,236	2,284	4,315	0,108	4,207	0,172	0,143
КХ	8,13	142	18,00	188	1,89	0,053	1,837	2,551	0,082	2,469	0,238	0,193
СХ	12,63	141	24,01	270	1,37	0,044	1,326	3,157	0,070	3,087	0,252	0,124
КГ	11,43	240	20,44	264	2,34	0,132	2,208	4,352	0,116	4,236	0,407	0,208
СО	8,42	126	21,98	172	0,47	0,044	0,426	1,812	0,094	1,718	0,556	0,357

Как видно из таблицы, после щелочной модификации у сорбентов, полученных из хлопчатника и полынь эстрагона, увеличивается адсорбционная способность по йоду, % (стебли хлопчатника - 12,63, коробки хлопчатника - 11,43, стебли полынь эстрагона 11,21, а после модификации 0,8% раствором NaOH адсорбционная способность увеличивается почти в два раза, т.е. 24,44, 24,01 и 24,07, при этом объём макропор также увеличивается в два раза (2,20-4,23, 1,32-3,08 и 2,28-4,20 см³/г). По метилен голубому наибольшей адсорбционной способностью обладают те же объекты. Адсорбционная способность по йоду и объём макропор скорлупы ореха после модификации увеличивается почти в 3 раза. В нативной форме полынь эстрагон (*Artemisia Dracuncululus*) обладает невысокой сорбционной емкостью по йоду - 8,62%, а в стеблях хлопчатника 12,63%.

Основной эффект предварительной щелочной обработки заключается в выделении лигнина и смоляных кислот из биомассы, что повышает реакционную способность остальных полисахаридов, а также увеличивает пористость материала, т.е. разрыв клеточных стенок растительной ткани способствует увеличению площади сорбирующей поверхности и доли мезо- и макропор в материале [17].

Результаты исследования позволили установить, что сорбенты, полученные из хлопчатника и полынь эстрагона, обладают высокой адсорбционной способностью по йоду, метилен голубому. Анализ полученных данных подтверждает возможность использования сорбентов на основе отходов сельского хозяйства для очистки фенолсодержащих сточных вод и тяжелых металлов и показывает перспективность дальнейших исследований в данной области. Полученные данные позволяют продолжить исследования по из-

влечению нефтепродуктов из воды с помощью химически модифицированных природных сорбентов.

Выводы:

- Отходы исследуемых объектов по физико-химическим характеристикам, по содержанию золы удовлетворяют требованиям к сырью для получения адсорбентов.
- Полученные адсорбенты в нативной и модифицированной формах выбранных объектов могут быть применены для очистки газовых конденсатов и сточных вод, загрязнённых органическими веществами и различными примесями.
- Дана оценка перспективности использования отходов местного растительного сырья в качестве сырья для промышленного получения адсорбентов.

Литература:

1. SitiNurAeisyahAbas, MohdHalim Shah Ismail, MdLias Kamal and Shamsullzhar. Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent. A ReviewWorld Applied Sciences Journal 2013. 28 (11): 1518-1530
2. Gamze Turan, Basak Mesci. Adsorption of copper (ii) and zinc (ii) ions by various agricultural by-products. Experimental studies and modelling. - Environment Protection Engineering 2011. Vol. 37 No. 4 N.
3. Bulut Yasemin. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. Journal of Environmental Sciences 2007. 19 160-166.
4. Mesfin Yeneneh A., S. Maitra and Usama Eldemerdash. Study on Biosorption of Heavy Metals by Modified Lignocellulosic Waste. Journal of Applied Sciences, 2011. 11: 3555-356
5. Чеснокова Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецова Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2014 №7. 1, 42-53 с.
6. D. Sud, G.Mahajan, M.P. Kaur. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review Bioresource Technology 2008. 99 6017-6027. www.sciencedirect.com
7. Пашаян А.А., Нестеров А.В. Создание нефтепоглощающих сорбентов совместной утилизацией древесных опилок и

- нефтяных шламов/ Вестник технологического университета. 2017. V.20. № 9.- С.144-147.
8. Сомин В.А., Осокин В.М., Комарова Л.Ф., Фогель А.А. Исследования по модификации древесных опилок для получения новых сорбционных материалов. Ползуновский вестник. 2011. № 4-2
 9. Ismail A.S. Preparation and evaluation of fatty-sawdust as a natural biopolymer for oil spill sorption. Chemistry Journal. 2015. V.5. №.5. p. 80-85
 10. Nguyen Trung Duc, Nguyen Thanh Tung, Nguyen Van Khoi. Sorption studies of crude oil on acetylated sawdust. / Journal of Science and Technology. 2016. №54 (2A). P. 201–206.
 11. R. SabreenAlfarra*, N. Eman Ali, Mashita Mohd Yusoff. Removal of heavy metals by natural adsorbent: review. -International Journal of Biosciences 2014. Vol. 4, No.7, p. 130-139.
 12. Денисова Т.Р., Шайкиев И.Ж., Сиппель И.Я. Увеличение нефтеемкости опилок ясеня обработкой растворами кислот/ Вестник технологического университета 2017. V 18. №17. С. 233-235.
 13. Егорова Е.Ю., Митрофанов Р.Ю., Лебедева А.А. Получение сорбента из скорлупы кедрового ореха методом низкотемпературной обработки - Ползуновский вестник. 2007. №3. - С. 35-39.
 14. Мартынова М.А, Сергеев С.Р., Пономарева Е.А. Получение модифицированных сорбентов на основе древесных материалов для сбора нефтепродуктов. Успехи в химии и хим. технологии. 2021. С. 114-116.
 15. Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A Review //Bioresour. Technology. 2008. V. 99. P. 3935-3948.
 16. Сартова.К.А., Камбарова Г.Б., Байзакова Г.Л., Сарымсаков Ш., Арапбаева Г.М. Исследование химико-технологических свойств отходов биомассы растительного сырья. Химия растит. сырья 2018. № 5. С.263-271.
 17. Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J., Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solution, Chemosphere (2003). 50, 23-28 p.