

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

**Інститут (факультет ) Біотехнологій та екологічного контролю  
Кафедра екологічної безпеки і охорони праці**

**«До захисту в ЕК»**  
Директор інституту(декан факультету)  
\_\_\_\_\_ **Грегірчак Н. М.**  
(підпис) (прізвище та ініціали)

**«До захисту допущено»**  
Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ **Семенова О. І.**  
(підпис) (прізвище та ініціали )

«12» лютого 2021р.

«12» лютого 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
НА ЗДОБУТТЯ ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТРА**

Зі спеціальності 101 Екологія  
(код та назва спеціальності)

освітньо-професійної програми «Екологія та охорона навколишнього середовища»

на тему: «Дослідження способів одержання та оцінки сорбційних властивостей сорбентів на основі відходів виробництва кави»

Виконав: здобувач 2 курсу, групи ЗМ

Карапута Ольга Анатоліївна  
(прізвище, ім'я, по батькові повністю)  
Керівник Котинський Андрій Валерійович  
(прізвище , ім'я та по батькові повністю)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Консультанти \_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

\_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

\_\_\_\_\_  
(прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент Решетняк Л. Р.  
(прізвище та ініціали)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Засвідчую, що в цій кваліфікаційній роботі немає запозичень із праць інших авторів без відповідних посилань.

Здобувач \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2021р.

# НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Інститут (факультет) Біотехнологій та екологічного контролю  
Кафедра Екологічної безпеки і охорони праці  
Освітній ступінь Магістр  
Спеціальність 101 «Екологія»  
(код і назва)

**Освітньо-професійна програма**  
«Екологія та охорона навколишнього середовища»  
(назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**  
Завідувач кафедри екологічної  
безпеки і охорони праці доц.  
Семенова О. І.

“27” Жовтня 2020 року

## ЗАВДАННЯ

### НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Карапути Ольги Анатоліївни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: «Дослідження способів одержання та оцінки сорбційних властивостей сорбентів на основі відходів виробництва кави»

керівник роботи Котинський Андрій Валерійович, к. т. н. доцент.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від “26” жовтня 2020 року № 868к

2. Строк подання здобувачем роботи 01 лютого 2021 р.

3. Вихідні дані до роботи: 1. Матеріали з місця проходження практики. 2 Дані з науково-технічних джерел.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити Перелік умовних позначень, вступ, 1 РОЗДІЛ Проблема утилізації лігноцелюлозних відходів, 2 РОЗДІЛ Об'єкти та методи досліджень, 3 РОЗДІЛ Експериментальна частина, висновки, список використаної літератури.

5. Перелік графічного матеріалу:  
Презентація.



## АНОТАЦІЯ

*Каранута О. А.* Дослідження способів одержання та оцінки сорбційних властивостей сорбентів на основі відходів виробництва кави. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня магістра за спеціальністю 101 «Екологія» (ОПП «Екологія та охорона навколишнього середовища»). – Національний університет харчових технологій МОН України, Київ, 2021.

В дипломній роботі досліджено вплив умов отримання сорбенту (коефіцієнт просочення ортофосфатною кислотою та температура активації) на характеристики активованого вугілля. Визначено питому поверхню сорбції та функціональні групи на поверхні сорбенту з кавового залишку. Зроблено ряд дослідів на вилучення іонів важких металів, органічних кислот та речовин-маркерів (йод, метиленовий блакитний) з модельних розчинів, що демонструє доцільність використання отриманих зразків активованого вугілля для технологій доочистки стічної води.

**Наукова новизна** роботи полягає в дослідженні способу переробки кавового шроту та порівняння методів традиційної термообробки та термообробки з попередньої просоченням кавових відходів ортофосфатною кислотою для отримання більшої кількості активованого вугілля та отримання високопористих адсорбентів.

**Практичне значення** – зменшити вплив на навколишнє середовище шкідливих відходів (кавовий шрот). Отримання з них високопористих адсорбентів для очищення рідин і вилучення цінних металів з розчинів.

Ключові слова: КАВОВИЙ ШЛАМ, СОРБЕНТ, ХІМІЧНА АКТИВАЦІЯ, ОРТОФОСФАТНА КИСЛОТА, МІКРОХВИЛОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ, ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНА СИРОВИНА

## ANNOTATION

*Karaputa O.A.* Research of methods of obtaining and evaluation of sorption properties of sorbents on the basis of coffee production waste. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Qualification work for a master's degree in specialty 101 "Ecology" (OPP "Ecology and Environmental Protection"). - National University of Food Technologies, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

In the thesis the influence of sorbent production conditions (orthophosphate acid impregnation coefficient and activation temperature) on the characteristics of activated carbon is investigated. The specific sorption surface and functional groups on the surface of the sorbent from the coffee residue are determined. A number of experiments have been performed on the extraction of heavy metal ions, organic acids and markers (iodine, methylene blue) from model solutions, which demonstrates the feasibility of using the obtained samples of activated carbon for wastewater treatment technologies.

**The scientific novelty** of the work is to study the method of processing coffee meal and compare the methods of traditional heat treatment and heat treatment with pre-impregnation of coffee waste with orthophosphate acid to obtain more activated carbon and obtain highly porous adsorbents.

**Of practical importance** - to reduce the environmental impact of hazardous waste (coffee meal). Obtaining from them highly porous adsorbents for purification of liquids and extraction of precious metals from solutions.

Keywords: COFFEE SLUDGE, SORBENT, CHEMICAL ACTIVATION, ORTHOPHOSPHATIC ACID, MICROWAVE RADIATION, LIGNOCELLULOSE RAW MATERIAL

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....</b>	<b>7</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>8</b>
<b>РОЗДІЛ 1</b>	
<b>ПРОБЛЕМА УТИЛІЗАЦІЇ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНИХ ВІДХОДІВ.....</b>	<b>10</b>
1.1 Джерела утворення відходів.....	10
1.2 Склад і властивості рослинних відходів з точки зору їх використання в якості сировини для отримання сорбентів.....	11
1.3 Сучасні методи переробки лігноцелюлозних відходів на адсорбційні матеріали.....	15
1.4 Використання карбонових сорбентів, отриманих з рослинних відходів.....	21
1.4.1 Вилучення барвників.....	23
1.4.2 Видалення іонів важких металів.....	25
1.4.3 Видалення органічних забруднювачів.....	26
<b>РОЗДІЛ 2</b>	
<b>ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....</b>	<b>27</b>
2.1 Об'єкти досліджень.....	27
2.2 Лабораторні установки, матеріали, реактиви.....	28
2.3 Методи досліджень.....	32
2.3.1 Визначення характеристик пористої структури.....	32
2.3.2. Визначення сорбційної здатності по метиленовим блакитному.....	33
2.3.3 Визначення сорбційної здатності по йоду.....	34
2.3.4. Визначення питомої обсягу пор по бензолу ексікаторним методом.....	35
2.3.5. Визначення насипної щільності активованого вугілля.....	35
2.3.6 Визначення статичної обмінної ємності Боема.....	36
2.3.7 Визначення сорбційної активності до іонів важких металів.....	36

2.4 Експериментальна установка і методика отримання карбонових сорбентів шляхом традиційної термообробки і термообробки з попереднім просоченням кавових відходів ортофосфатною кислотою.....	37
---	----

### **РОЗДІЛ 3**

<b>ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....</b>	<b>46</b>
3.1 Дослідження закономірностей (впливу температури та коефіцієнту просочування) одержання активованого вугілля в процесі хімічної активації кавового шроту.....	46
3.2 Дослідження хімії поверхні отриманих карбонових матеріалів.....	48
3.3 Дослідження характеристик пористої структури активованого вугілля в процесі хімічної активації кавового шроту.....	49
3.4 Дослідження сорбційної здатності по речовинах-маркерах (метиленовому блакитному, йоду).....	55
3.5 Сорбція саліцилової та сульфосаліцилової кислот як органічних речовин фармацевтичного виробництва.....	60
3.6 Сорбція іонів важких металів на прикладі $Co^{2+}$ і $Cd^{2+}$ .....	63
3.7 Статистична обробка даних.....	66
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>73</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>75</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

<b>AB</b>	Активоване вугілля
<b>БЕТ</b>	Метод розроблений Брунером, Емметом та Теллером
<b>ВООЗ</b>	Всесвітня організація охорони здоров'я
<b>КАУ</b>	Марка активованого вугілля
<b>МБ</b>	Метилловий блакитний
<b>СКН</b>	Гранульоване вугілля
<b>ТЕЦ</b>	Теплоелектроцентрально
<b>СОЄ</b>	Статична обмінна ємність
<b>ФЕК</b>	Фотоелектроколориметр
<b>ISO</b>	Міжнародна організація зі стандартизації
<b>IUPAC</b>	Міжнародний союз фундаментальної та прикладної хімії
<b>SAL</b>	Саліцилова кислота
<b>SSAL</b>	Сульфосаліцилова кислота

## ВСТУП

Серед безлічі сировинних джерел, придатних для отримання активованого вугілля, продукти рослинного походження займають значну частку. В даний час досить добре вивчені технології отримання сорбційних матеріалів з шкаралупи кокосових горіхів, абрикосової і персикової кісточок.

Одним з об'єктів, що привертають увагу в якості вихідної сировини для переробки та отримання адсорбентів, є кавовий шрот. Кава є одним з найбільш широко вживаних продуктів, який використовується в харчовій промисловості. При переробці цього продукту при виробництві розчинної кави у великих кількостях утворюються відходи, які можуть бути успішно утилізовані шляхом їх перетворення в сорбційні матеріали.

Важливим фактором, що береться до уваги при розробці нових сорбційних матеріалів, є зольність вихідної сировини. З цієї точки зору кавовий залишок задовольняє вимогам, що пред'являються. Зольність кавових відходів становить 1,0...1,5%.

Привабливим є також те, що при роботі з кавовим шротом виключаються трудомісткі технологічні операції, традиційно виконуються при отриманні сорбційних матеріалів, - подрібнення і розсівання. Розмір частинок кавового шроту становить 0,5...2,0 мм, що є оптимальним для розробки вугілля.

**Актуальність даної роботи** полягає в розробці нових підходів при переробці кавових відходів, що дозволяє отримувати сорбційні матеріали, які можна використовувати в промисловості і ветеринарії.

**Метою роботи** є розробка термічних і термохімічних способів отримання високопористих адсорбентів з відходів виробництва розчинної кави, вивчення їх пористої структури, оцінка сорбційних властивостей і ефективності в процесі поглинання органічних забруднювачів та іонів важких металів.

**Об'єкт роботи:** Кавовий шрот.

**Предмет дослідження** є переробка кавового шроту на високопористий адсорбент.

**Методи дослідження:** методи отримання карбонових сорбентів шляхом традиційної термообробки і термообробки з попереднім просоченням кавових відходів ортофосфатної кислотою.

Методи дослідження активованого вугілля:

1. Визначення сорбційної активності до іонів важких металів;
2. Визначення статичної обмінної ємності Боема;
3. Визначення насипної щільності активованого вугілля;
4. Визначення питомої обсягу пор по бензолу ексікаторним методом;
5. Визначення сорбційної здатності по йоду;
6. Визначення сорбційної здатності по метиленовим блакитному;
7. Визначення характеристик пористої структури.

**Наукова новизна** роботи полягає в дослідженні способу переробки кавового шроту та порівняння методів традиційної термообробки та термообробки з попереднім просоченням кавових відходів ортофосфатною кислотою для отримання більшої кількості виходу активованого вугілля та отримання високопористих адсорбентів.

**Практичне значення** – зменшити вплив на навколишнє середовище шкідливих відходів (кавовий шрот). Отримання з них високопористих адсорбентів для очищення рідин і вилучення цінних металів з розчинів.

**Новизна роботи** полягає в дослідженні способу переробки кавового шроту та порівняння методів традиційної термообробки та термообробки з попереднім просоченням кавових відходів ортофосфатною кислотою для отримання більшої кількості активованого вугілля та отримання високопористих адсорбентів.

**Особливий внесок здобувача.** Кваліфікаційна робота є самостійною роботою автора. Здобувачем проведено лабораторні дослідження, використані

методи отримання карбонових сорбентів шляхом традиційної термообробки і термообробки з попереднім просоченням кавових відходів ортофосфатної кислотою. Та методи дослідження активованого вугілля.

Результати данної роботи опубліковані у вигляді тези на XI Всеукраїнській науково-практичній конференції «Майбутній науковець - 2020»

**Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:**

- підібрати схеми і умови синтезу карбонових адсорбентів з кавового шроту, що забезпечить найвищі характеристики активованого вугілля;
- дослідити пористу структуру отриманих зразків;
- вивчити сорбційні властивості синтезованих карбонових адсорбентів;
- довести можливість їх використання на практиці для вилучення забруднювачів різної природи (органічного і мінерального походження) з водних систем.

**Структура та обсяг кваліфікаційної роботи.** Кваліфікаційна робота складається із вступу, 3 розділів, у тому числі – висновків та списку використаних джерел із 40 найменувань. Роботу викладено на 76 сторінках, друкованого тексту, ілюстровано 29 рисунками, 14 таблицями.

## РОЗДІЛ 1

### ПРОБЛЕМА УТИЛІЗАЦІЇ ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНИХ ВІДХОДІВ

#### 1.1 Джерела утворення відходів

Кавовий шлам – це твердий залишок, що утворюється під час переробки зерен кави.

За впливом на навколишнє середовище такі вторинні сировинні ресурси харчової галузі, як кавовий шлам, відносяться до розряду шкідливих, що обумовлено їх складом, тому що рідка фаза шламу забруднює поверхневі і підземні води, в місцях їх накопичення знищується рослинність, яка в подальшому не відновлюється. Відповідно висока агресивність шламу потребує його обов'язкового сушіння.

А світовий попит на каву за останні роки, згідно даних Міжнародної кавової організації (ISO), збільшився майже на 20 %, що пов'язано з розвитком ринків кави багатьох країн і України в тому числі.

Технологія виробництва розчинної кави передбачає утворення

60...65 % шламу від вихідної сировини, що становить 1,5...2 т шламу при виробництві 1 т готової продукції (1). Відповідно в Україні щороку викидається близько 1,5...2 тис. т шламу, що негативно впливає на навколишнє середовище і чинить екологічно небезпечну ситуацію.

Кавовий шлам, що утворюється при виробництві розчинної кави, містить у своєму складі 75...80 % вологи і схильний обростати цвілевим грибок протягом доби, що веде до втрати його цінних властивостей як вторинної сировини. Для збереження шламу безпосередньо після вивантаження з екстрактора його піддають зневодненню і сушінню при температурі 50...70 °C до вологості 4...6 %. Сухий кавовий шлам містить (у % на суху речовину): екстрактивних речовин - 3,5...4,0; редукуючих цукрів –

0,75...0,80; білків - 8,0...9,5; жирів - 9,6...10,5; клітковини – 60...64; органічних кислот – 0,12...0,15; мінеральні речовини (фосфор, калій, кальцій, магній, натрій).

## **1.2 Склад і властивості рослинних відходів з точки зору їх використання в якості сировини для отримання сорбентів**

У багатьох оглядових статтях розглядається питання про використання сорбентів, отриманих з лігноцелюлозної сировини (1, 2) для видобування різних забруднювачів з рідин, головним чином, барвників (3...5), іонів важких металів (6, 7), пестицидів (8) і пр.

Переробка рослинних матеріалів, будучи головною технологічною особливістю практично всіх підприємств сільського господарства і переробної промисловості, супроводжується багатотоннажних целюлозо- і лігніновмісні відходів, включених в "Класифікатор відходів Дк- 005 ... 96", як наприклад: солома (0,8 ...1,5т на 1т зерна), зернові висівки (до 6% від бункерної маси зерна), обвалені стрижні кукурудзи (до 20% від бункерної маси зерна), буряковий жом – 15...20 см<sup>3</sup>н.т. за сезон цукроваріння; абрикосові кісточка і горіхова скорлупа- 100...120 тис.т. на рік; кавовий шрот, багаса і т. д. (9, 10).

Загальноприйнята європейська практика передбачає повторне використання таких відходів, зокрема, для виробництва кормів, добрив, паливних палет, продуктів екологічного, медичного або харчового призначення. У літературі представлені результати ряду досліджень про отримання сорбентів з рослинних відходів; горіховий шкаралуп, фруктових кісточок, кукурудзяних качанів, соломи, жому і т.д. (2).

У таблиці 1.1 представлені характеристики пористої структури і виходу активованого вугілля, отриманого на основі різних відходів переробки сільгоспсировини

Таблиця 1.1 - Основні характеристики активованого вугілля, отриманого з відходів переробки сільгоспсировини (11...16).

Найменування відходу	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Сумарний об'єм пор, V <sub>s</sub>	Вихід, Y %
Абрикосова кісточка	1190	0,50	18.2
Вишнева кісточка	875	0,28	11.2
Кісточки винограду	497	0,12	26.2
Горіхова шкаралупа	743	0,21	17.9
Шкаралупа фісташка	778	0,47	-
Макадамия (горіх Австрійський)	1718	0,72	-
Шкаралупа земляного горіха	253	0,17	29
Шкаралупа мигдального горіха	998	0,4	17.8
Вівсяні висівки	522	86,8	-
Кукурудзяні стрижні	960	0,5	28.8
Стрижні бавовнику	37	-	30
Ячмінна солома	642	0,27	-
Кукурудзяні стебла	1010	0,43	-

Карбонізація сільськогосподарських відходів має ту перевагу, що дозволяє отримувати більший вихід вугілля в порівнянні з карбонізацією деревини. Крім того, активоване вугілля з шкаралупи мигдалю, горіхів, кісточок абрикоса і вишні має низький вміст золи в порівнянні з вугіллям, отриманими з виноградних кісточок. Всі види вугілля з лігноцелюлозних відходів мають низький вміст сірки.

Визначений наступний ряд придатності сировини для отримання активованого вугілля: шкаралупа горіхів > абрикосова кісточка > лушпиння мигдалю.

Однак, слід зазначити, що незважаючи на широке використання карбонових матеріалів, сорбційні технології залишаються все ще досить дорогими (21). Основними недоліками адсорбційного очищення середовищ є його низька ефективність, короткий термін служби, часто обумовлений низькою регенераційної здатністю вугілля і, безумовно ціна. Здійснює регенерацію відпрацьованого вугілля теж досить дорога, складна в технічному виконанні і призводить до істотної втрати маси адсорбенту.

Активоване вугілля з великими питомими поверхнями по BET (Метод розроблений Брунером, Емметом та Теллером) і виходами отримують на основі оливкової кісточки, березових відходів і бурякового жому. Новою перспективною сировиною для отримання сорбентів деякі автори вважають відходи меленої кави (кавовий шрот) (17...20).

Підвищити ефективність сорбційних методів слід за рахунок його здешевлення шляхом використання дешевої рослинної сировини, надання вугіллю селективності до певних політантів, спростити або виключити необхідність регенерації відпрацьованого матеріалу (22...24).

В роботі (25) наведені аргументи про доцільність вибору в якості вихідної сировини природних лігноцелюлозних біополімерів:

- необмеженість і дешевизна сировинної бази;
- безпека і біологічна сумісність рослинних матеріалів;
- пористість будови, легкість механічної і термічної обробки;
- здатністю вступати в різні хімічні реакції (приєднання, заміщення, іонного обміну, комплексоутворення, і т.п.);
- наявність в Україні достатнього технічного і технологічного потенціалу для виробництва широкого спектру нових сорбційних матеріалів селективного дії.

### **1.3 Сучасні методи переробки лігноцелюлозних відходів на адсорбційні матеріали**

Лігноцелюлозна сировина складається з ряду органічних сполук (полісахариди, поліфеноли, альдегіди, кетони, насичені і ненасичені жирні кислоти та ін.) і неорганічних речовин (27). Активними агентами рослинних тканин для сорбційних процесів можуть служити нерозчинні в воді лігніни і целюлоза, пов'язані в біополімерні комплекси, які в необробленому вигляді мають слабкі сорбційні властивості завдяки фібрилярній будові і низькому вмісту на своїй поверхні вільних функціональних груп. Так, наприклад, природна целюлоза володіє сумарною іонообмінною ємністю, що становить приблизно 0,05 мг-екв / г. Така ємність відповідає одній карбоксильній групі на 90...130 глюкозидних структурних одиниць, що абсолютно недостатньо для ефективного використання матеріалу в якості сорбенту (28, 29).

Для формування високорозвиненої пористої поверхні при отриманні карбонових матеріалів проводять хімічну та термічну активацію сировини і карбонізованого продукту (30, 31). Відомо, що мікроструктура карбонових сорбентів залежить від складу і текстури вихідної сировини. У роботі вказано, що лігнін відіграє визначальну роль в процесі отримання вугілля, оскільки вугілля з чистого лігніну має кращі властивості, ніж вугілля, отримане з целюлози.

Надати сорбційним матеріалам нові властивості завдяки збільшенню питомої поверхні і внесення на поверхню нових активних функціональних груп (32) дозволяє хімічне модифікування (просочення) сировини. Хімічне модифікування рослинних полімерів здійснюють при підвищених температурах шляхом додавання різних хімічних реагентів.

При хімічній активації відбувається попередня просочення хімічними реагентами (найчастіше кислотами), після чого продукт піддають нагріванню в струмі нітрогену в температурному діапазоні 450...900 °C (34...36). В процесі нагрівання одночасно відбувається як коксування, так і активування,

завдяки чому отримуємо сорбент з розвиненою поверхнею при утворенні мікропор.

Отримані за таким принципом сорбенти широко використовуються в рідкофазних процесах. При хімічній активації використовується значно нижча температура, ніж при фізичному (без просочення), однак при цьому утворюються великі об'єми газових і рідких відходів, що вимагають нейтралізації, супроводжуються додатковими витратами.

Підбір хімічного реагенту, його концентрації, а також режиму попередньої обробки, може істотно впливати на процес хімічного активування матеріалу і якість отриманого кінцевого продукту. Правильно обраний оптимальний режим обробки дозволяє досягти збільшення сорбційних властивостей матеріалів. Хімічне активування можна проводити як з вихідним (НЕ карбонізовані) матеріалом, так і з матеріалом, який вже пройшов термічну обробку.

Як активатор використовують різні кислоти, наприклад, сірчану, соляну, нітратну, ортофосфатну кислоти, хлорид цинку, гідроксид калію, карбонат калію та ін. Автори роботи (39) використовували для просочення розчини 0,1 Н сірчаної і оцтової кислот. Після карбонізації зразків їх нафтопоглинаюча ємність збільшилася з 3 до 9 г / г (40).

Експериментальні дослідження отримання активованого вугілля з шкаралупи горіха макадамія показали, що під час проведення хімічного активування шляхом використання просочення сіллю  $ZnCl_2$ , отримують вугілля з питомою поверхнею і об'ємом мікропор набагато перевищують аналогічні показники, ніж при просочуванні КОН. Високоякісне вугілля може бути також отриманий з лущиння земляного горіха після її просочення ортофосфатною кислотою при 500 °С.

Одним з ефективних методів отримання високопористих сорбентів є фосфорилування, що складається в тому, що перед карбонізацією лігноцелюлозну сировину просочують фосфорилуються реагентами (33). Завдяки такій обробці карбоновий сорбент набуває іонообмінні властивості за

рахунок утворюються фосфатнокислотних груп. Однак, при такому методі активації вихід кінцевого продукту достатньо низький (становить менше 40% від початкової маси). У роботах (37, 38) стверджують, що ортофосфатна кислота, є одним з кращих активаторів, що дозволяють отримувати готовий продукт із заданою пористою структурою. Так, використовуючи обробку кісточок абрикоса  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (7), отриманий вугілля, що має питому площу поверхні  $1387 \text{ м}^2$  при температурі карбонізації  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ще один новий метод обробки матеріалів полягає в поєднанні хімічного просочення і мікрохвильової обробки. Нагрівання матеріалів за допомогою мікрохвильової енергії зараз застосовується в різних галузях техніки і технології.

Мікрохвильової нагрів, як метод проведення хімічних реакцій, відомий відносно не давно, проте, вже отримав застосування практично у всіх областях хімії. Відомі дослідження про застосування мікрохвильового випромінювання в процесах отримання вугілля свідчать, що визначальними параметрами обробки є тривалість, потужність випромінювання, реагент і ступінь хімічної обробки сировини.

Досліджено вплив умов отримання активованого вугілля з кукурудзяних качанів шляхом поєднання хімічного активування і використання мікрохвильової обробки. Умови отримання такого вугілля при просочуванні сировини  $\text{NaHCO}_3$  були оптимізовані таким образом: потужність мікрохвильового випромінювання дорівнювала  $572 \text{ Вт}$ , тривалість обробки -  $5 \text{ хв.}$  і коефіцієнт просочення  $3,18 \text{ г / г}$ .

В роботі (9) для отримання вугілля з стебел бамбука було проведено комбіноване активування сировини фосфатної кислоти з подальшою мікрохвильовою обробкою. Були визначені оптимальні умови мікрохвильового активування: потужність випромінювання -  $350 \text{ Вт}$ , тривалість обробки -  $20 \text{ хв.}$  і коефіцієнт просочення  $1: 1$ . При таких параметрах активування отримували вугілля з питомою поверхнею тисячу чотиреста тридцять два  $\text{м}^2 / \text{г}$ , при виході  $48\%$ . Дослідження хімії поверхні

показали наявність значної кількості кислотних груп. В цілому встановлено, що шляхом використання мікрохвильової енергії процес активування протікає значно швидше і при цьому збільшується вихід в порівнянні з традиційною обробкою.

Приклад переробка лігноцелюлозних відходів із цукрового сорго з отримання мікропористих карбонових сорбентів.

В дослідженнях використовували лігноцелюлозну сировину – сорго, яку додатково подрібнювали до розмірів 0,2...0,5 мм, проводили її попередню карбонізацію з подальшою парогазовою активацією, відповідно до методик. Для цього вихідний зразок багаси нагрівали у кварцевому реакторі, що був розміщений у муфельній печі, до температури 800°C та витримували при цій температурі в атмосфері інертного газу (аргону) годину. Отриманий таким чином карбонізат піддавали активуванню (при температурі 800°C) в атмосфері водяної пари протягом 20 хвилин. Для підвищення сорбційних характеристик матеріалу, надання йому більшої мікропористості, іонообмінних і каталітичних властивостей отриманий зразок вугілля піддавали додатковій обробці шляхом окиснення його в рідкій фазі 25% нітратної кислоти.

При дослідженні структурно-сорбційних та фізико-хімічних властивостей отриманих зразків вугілля із багаси використовували як загальноприйнятні, так і спеціальні методи. Так, величини статичної обмінної ємності (СОЄ, мг-екв/г), визначали згідно стандарту, питому площу поверхні та об'єм пор визначали з ізотерми адсорбції-десорбції нітрогену при 77К. Вимірювання ізотерм адсорбції-десорбції нітрогену здійснювали за допомогою газоадсорбційного аналізатора NOVA-2300. Питому площу поверхні визначали методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) у діапазоні відносних тисків 0,05...0,3. Питому поверхню мезопор ( $S_{me}, m^2/g$ ) визначали методом порівняння ізотерми адсорбції з адсорбцією на непоруваному адсорбенті з близькою хімією поверхні (t-метод). Питому поверхню мікропор та об'єм мікропор визначали методом Дубініна-Радускевича. Загальний

об'єм сорбційних пор по бензолу ( $W_s$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) визначали згідно . Вологість зразків, їх зольність , рН водної витяжки визначали згідно стандартів. У гідролізаті вміст продуктів гідролізу визначали методом Найта і Аллена (метод ICUMSA).

Аналізуючи проведені дослідження по синтезу карбоноаого матеріалу із багаси, можна відмітити, що на початковій стадії термічної обробки зразка відбувається, по-перше, видалення вільної і зв'язаної вологи та інших летких складових (при  $100\dots170^\circ\text{C}$ ), а по-друге, при підвищенні температури до  $800^\circ\text{C}$  має місце структурне перетворення матеріалу, при цьому маса його зменшується майже на 50%. На наступному етапі отриманий карбонізат піддавали активуванню. І саме процес активування призводить до зростання питомої поверхні матеріалу, сумарного об'єму сорбційних пор і статичної обмінної ємності. За таких умов проведення процесу термічної обробки і парогазової активації із лігноцелюлозного відходу було отримано активоване вугілля, вихід якого склав 30...45% від початкової його маси. Із таблиці 1.2 видно, що отримане нами вугілля має змішану пористу структуру, в якій переважають мезопори.

Таблиця 1.2 - Структурно-пористі та іонообмінні характеристики активованого вугілля, отриманого із лігноцелюлозного відходу

Назва зразка	Питома площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	Питома площа поверхні мезопор, $\text{м}^2/\text{г}$	Питома площа поверхні мікропор, $\text{м}^2/\text{г}$	Сумарний об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Об'єм мікропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Середній радіус пор, $\text{Å}$	Статична обмінна ємність по $(\text{Na}^+)$ , $\text{мг-екв}/\text{г}$	Статична обмінна ємність по $(\text{Cl}^-)$ , $\text{мг-екв}/\text{г}$
Активоване вугілля	1265	1147	118	0,46	0,18	5,58	0,25	0,22

Таким чином, отримане активоване вугілля з багаси є карбоновий матеріал середнього ступеня активування з питомою поверхнею  $1265 \text{ м}^2/\text{г}$ , з переважним вмістом мезопор, середній радіус яких становить  $5,58 \text{ Å}$ . На наступному етапі технологічного процесу намагались отримати новий вид мікропористого карбонового каталізатора, шляхом зміни хімічної

природи поверхні досліджуваного активованого вугілля. Для цього отриманий зразок вугілля піддавали додатковій обробці:

- відмивання гарячою дистильованою водою до нейтрального рН водної витяжки;
- спеціальне окиснення у рідкій фазі 25% нітратної кислоти, при кип'ятінні на водяній бані з метою надання вугіллю іонообмінних і каталітичних властивостей.

Процес окиснення сорбенту нітратною кислотою можна схематично представити на рисунку 1.1:

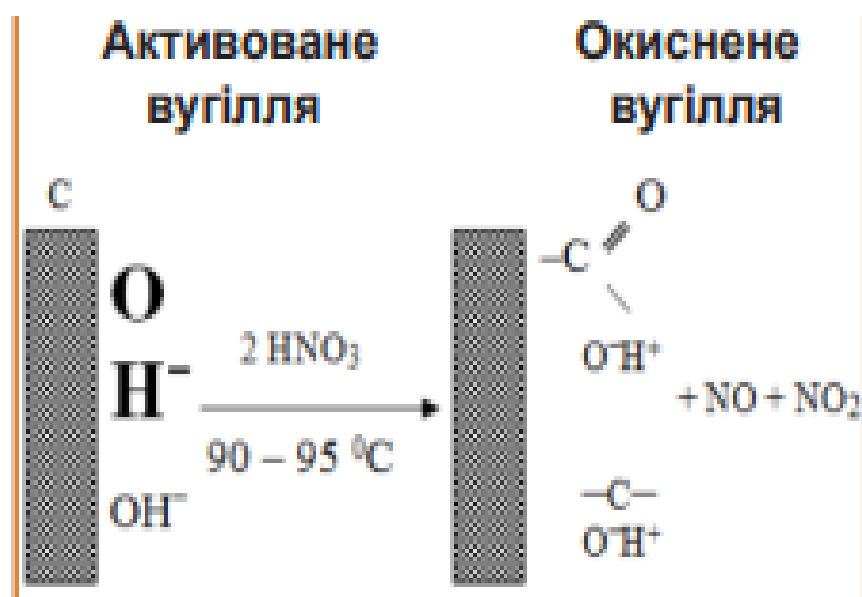


Рисунок 1.1 – Процес окиснення вугілля нітратною кислотою

Порівняльна структурно-пориста характеристика отриманих карбонових продуктів із лігноцелюлозного відходу, наведена у таблиці 1.3. З даних таблиці 1.3 видно, що досліджувані зразки вугілля із лігноцелюлозного відходу за своїми структурно-сорбційними характеристиками не поступаються відомим гранульованим сорбентам, наприклад, вугіллю з природної кісточкової сировини. Наявність мікропористої структури в отриманих зразках вугілля підтверджується результатами випробувань структурно-сорбційних характеристик зразків з нітрогеном, які проводили на газоадсорбційному аналізаторі NOVA-2300. Виявилось, що отримане в ході

кислотного модифікування вугілля має високу питому поверхню 2200...2950 м<sup>2</sup>/г, великий загальний об'єм сорбційних пор 1,1...1,16 см<sup>3</sup>/г.

Таблиця 1.3 - Структурно-пористі характеристики карбонових продуктів із лігноцелюлозного відходу

Показники	Вугілля			КАУ
	Активоване	Відмите	Окиснене	
Ws по бензолу, см <sup>3</sup> /г	1,1	1,16	1,12	0,9
Вологість, %	18	12	-	10
Зольність, %	10,8	9,0	-	3,0
Насипна щільність, г/см <sup>3</sup>	0,78	0,37	0,25	0,36
pH водної витяжки	4,4	6,0	-	6,5
Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г	1265	2950	2200	1010
СОЕ по NaOH, мг-екв/г	0,25	0,6	4,6	0,1
СОЕ по HCl, мг-екв/г	0,22	0,2	0,1	0,35

#### 1.4 Використання карбонових сорбентів, отриманих з рослинних відходів

Для різних областей застосування потрібні карбонові сорбенти з специфічним комплексом властивостей: певною пористою структурою, складом поверхневих функціональних груп, необхідної форми, міцності, ступенем чистоти і т.п.

Для адсорбційної очищення рідин і вилучення цінних металів з розчинів важливе значення гідрофільність (здатність до замочуваності водою) поверхні карбонового сорбенту. Чистота сорбенту (наприклад,

кількість зольних елементів) не впливає суттєво на процеси очищення забруднених стоків і газових викидів.

Розмір пор, міцність і форма карбоноаого сорбенту мають визначальне значення при його використанні в якості пористої мембран. Для сорбентів, що використовуються в хроматографічних методах, важливий склад поверхневих функціональних груп.

Вартість карбонових сорбентів також є лімітуючим фактором в їх великомасштабному використанні для охорони навколишнього середовища. Для очищення газових викидів і рідких стоків намагаються застосовувати відносно дешеві порошкові сорбенти, отримані з доступного і недорогого сировини (копалин твердих палив, деревних та сільськогосподарських відходів) з використанням інтенсивних технологій суміщеного процесу карбонізації та активації.

Все частіше обговорюються питання отримання і використання карбонових сорбентів шляхом вжиття нанотехнологій (12). Наносорбент мають ряд переваг: наявність унікальних механічних, хімічних і електричних властивостей, значна питома поверхня, достатня міцність, однорідна структура. Тому вони знайшли широке застосування у виробництві сучасних фільтрів, в фармації, металургії і електроніці (20).

Автори роботи (14) наводять інформацію про розробку пористих карбонових композиційних матеріалів, фулеренів і нанотрубок для сорбції металоорганічних сполук свинцю, ртуті та олова в хімічних виробництвах.

У роботах описане активоване вугілля, отримане традиційними методами фізичної парогазової активації деревної сировини (в основному деревини берези) для використання в процесах ентеросорбції.

Тенденції застосування карбонових сорбентів в галузях промисловості розглянуті в роботі : виробництво харчових продуктів - 42,6%; технологічне використання - 38,0%; охорона навколишнього середовища - 10,0%; очищення питної води - 4,7%; виробництво медичних препаратів - 4,7%.

У харчовій промисловості активоване вугілля застосовують для очищення цукрових сиропів, спиртових сумішей, Крохмальної патоки і глюкозо-фруктозних сиропів, рослинних жирів і масел, у виноробстві - для видалення неприємних присмаків, корекції якості пива, створення регульованих газових середовищ в овочесховищах і т.п. .

Значні витрати карбонових сорбентів на очистку питної, технологічних і стічних вод викликані різким збільшенням останнім часом забруднення водного басейну побутовими і промисловими стоками. Причому при очищенні вод активоване вугілля може використовуватися як на стадії попереднього видалення токсичних домішок, так і для доочищення після попереднього очищення іншими способами (35) .

Газоочистка на основі використання вугілля також може використовуватися в комбінації з термокаталітичними, біологічними та іншими методами і найбільш ефективна для задач глибокого очищення або рекуперації летких розчинників (18). Активоване вугілля з шкаралупи фісташки горіха може успішно використовуватися для вилучення іонів  $Pb_2^+$ ,  $Cd_2^+$ ,  $Zn_2^+$  та  $Ni_2^+$  з водних розчинів.

У медицині та фармакології карбонові сорбенти застосовують як у вигляді засобів аплікаційної терапії (при зовнішніх пошкодженнях, виразках, наривах, опіках), так і в якості ентеросорбентів (призначаються для прийому всередину при лікуванні деяких видів алергії, харчових і хімічних токсикацій, гострих захворюваннях печінки, нирок, шлунково-кишкового тракту а т.п.) (24).

#### **1.4.1 Вилучення барвників**

Багато підприємств текстильної, пластикової, паперової промисловості використовують барвники для фарбування (колоризації) своєї продукції. В результаті виявляється значна кількість забарвлених стічних

вод, деякі з них являються токсичними і, навіть, канцерогенними, що представляє серйозний загрозу водним живим організмам .

В роботі досліджено ефективність вилучення оранжевого (Reactive Orange), червоного (Reactive Red) і блакитного (Reactive Blue) барвників, широко застосовуваних у текстильній промисловості, карбоновими сорбентами, отриманими з кокосової шкаралупи. Було встановлено, що ступінь вилучення барвників збільшується в кислотному інтервалі рН. Ряд активності поглинання барвників такий: червоний> помаранчевий> блакитний

Сорбційна здатність деяких зразків активованого вугілля, отриманого з відходів сільськогосподарської переробки, представлена в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 - Сорбційна активність вугілля з рослинних матеріалів по відношенню до барвників

Сировина	Барвник	Сорбційна здатність (мг/г)
Дереветина хвойних порід	Блакитний кислий264	1176
Дереветина хвойних порід	Блакитний основний 69	1119
Качани кукурудзи	Блакитний кислий25	1060
Троснікова багасса	Червоний основний 22	941,7
Качани кукурудзи	Червоний основний 22	790
Жом	Блакитний кислий25	674
Троснікова багасса	Блакитний кислий25	673,6
Рисова лузга	Зелений основний 4	511
Жом	Блакитний основний 80	391
Рисова лузга	Жовтий кислий 36	86,9
Рисова лузга	Блакитний кислий25	50
Рисова лузга	Блакитний основний 9	19,8
Солома злаків	Блакитний основний 9	19,8
Лушпиння ліщини	Блакитний основний 9	8,8
Кокосова шкарлупа	Фіолетовий кислий	8
Кокосова шкарлупа	Червоний 28	6,7
Бананова шкурка	Червоний 28	5,9

Ефективність очищення стічних вод від барвника «метиленового блакитного» активованим вугіллям, отриманого з оболонки зерен манго сорту *Dausha* і імпрегнованого  $ZnCl_2$  в співвідношеннях 1: 2 і 1: 3, оцінена в роботі (38) при варіанті тривалості контакту, швидкості перемішування, порції сорбенту, вихідної концентрації барвника, розмір часток вугілля і рН розчину. Відмічено, що ефективність видалення барвника порівнянна з кращими зразками промислових вугілля.

#### **1.4.2 Видалення іонів важких металів**

Окремої уваги заслуговує дослідження адсорбції іонів важких металів за допомогою адсорбції. В наш час метали є найбільш поширеними забруднювачами, які містяться у водних джерелах, і складають велику проблему в області охорони здоров'я та екології в цілому. Зазвичай основними джерелами забруднення природної води являються промислові підприємства (шахтна справа, виробництво машин, металопрокатна промисловість, шкіряна промисловість).

Викиди в атмосферу та стічні води створюють передумови для проникнення важких металів у ґрунт, підземні води та відкриті водоймища, рослини, тварин та, як наслідок, у людський організм. Проблема також у тому, що іони важких металів являються стабільними та стійкими забруднювачами навколишнього середовища оскільки вони не розкладаються та не руйнуються. Важкі метали розглядаються як один із найбільш небезпечних водних забруднювачів.

Згідно з висновками Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я до найбільш токсичних металів належать кадмій, хром, мідь, свинець, ртуть та нікель. На тепер багато досліджень присвячено видаленню важких металів активованим вугіллям як економічно привабливим та технічно простим засобом (13). Саме тому активоване вугілля широко використовується для

обробки води, забрудненої важкими металами. Додаткова інформація відносно адсорбції важких металів (кадмію, хрому, ртуті, заліза та міді) міститься у огляді Хуанга (24).

Головними факторами, що впливають на процеси сорбції іонів вугілля є:

- 1) вид іона металу або металовмісного комплексу;
- 2) рН розчину і точка нульового заряду поверхні сорбенту;
- 3) площа поверхні і пористість (розмір малих і середніх мікропор);
- 4) поверхневі функціональні групи;
- 5) розмір сорбуючих активних центрів (гідратованих іонів в межах 1,0 - 1,8 нм), особливо для вугілля з переважаючим об'ємом мікропор малого розміру.

Наведено дані про використання карбонових сорбентів, отриманих з тирси різних порід деревини, попередньо оброблених сірчаною та фосфатною кислотами, диметилформамідом, сечовиною. Показано в таблиці 1.2, що отримані сорбенти мають досить високі показники видалення іонів металів.

Вивчали процес сорбції іонів міді, цинку і кадмію сосною тирсою, модифіковану різними способами (температурної обробкою, просоченням розчинами гідроксиду натрію). Результати засвідчили ефективність їх використання як для видалення іонів важких металів, так і нафтопродуктів і поверхньо-активних речовин (23).

У статті (14) представлені дані про можливість використання активованого вугілля, одержуваного з відходів картоплі, оброблених ортофосфатною кислотою для видалення іонів кобальту з модельних розчинів стічних вод різної концентрації.

### **1.4.3 Видалення органічних забруднювачів**

У наш час з'єднання органічної природи є найбільш поширеними забруднювачами. Викид і накопичення цих антропогенних хімічних речовин в природі є потенційною загрозою для здоров'я людини і водного середовища в цілому. Найчастіше основними джерелами таких забруднювачів природної води є фармацевтична індустрія (5).

Фармацевтичні препарати є біологічно активними сполуками і вони можуть надавати потенційний вплив на живі системи і організми. Різні класи фармацевтичних препаратів потрапляють в навколишнє середовище через системи очищення стічних вод або після використання. Викиди в стічні води створюють передумови для вступу цих сполук в поверхневі, ґрунтові і питні води в концентраціях, що перевищують гранично допустимі.

Аналізуючи результати досліджень складу стічних вод фармацевтичних підприємств, можна помітити, що в них присутні фенольні сполуки, а саме саліцилова кислота. Їх концентрація значно перевищує граничну кількість  $37 \text{ мг/дм}^3$ , що засвідчує токсичну дію. Це набагато більше, ніж найвищі концентрації саліцилової кислот, які надходять внаслідок природних явищ і становлять лише  $60 \text{ мкг/дм}^3$ .

Сорбційні технології, які традиційно використовуються для видалення органічних сполук з водних систем, є досить ефективними (37).

На основі рослинних відходів (шкаралупи кокосового і кедрового горіхів), шляхом газової обробки отримані сорбенти, придатні для зв'язування і видалення з розчинів 2-хлорфеноли (30). В роботі (40) вивчалось питання використання вугілля, отриманого з зерен (кісточок) фініка для сорбції барвників, фенолів і пестицидів.

### **Висновок**

Використання дешевих адсорбентів, які б не створювали економічних перепон для широкомасштабного проведення водопідготовки, очистки забруднених поліювантами вод, видалення іонів важких металів відіграє важливу роль в економічній спроможності сорбційних процесів, яка не

повинна ігноруватися. Загалом, активоване вугілля, отримане на основі шкаралупи та фруктових кісточок володіє високою поверхнею та високою мікропоруватою структурою у порівнянні із зразками промислового вугілля.

Характеристика вугілля залежить від умов карбонізації. Поверхня по BET активованого вугілля на основі лігноцелюлозної сировини збільшується зі збільшенням часу активації та температури, але також зі збільшенням випалу, який, як доведено, являється найбільш значним фактором, не зважаючи на температуру активації.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1 Об'єкти досліджень

Об'єктом дослідження в даній роботі є кавовий шрот і способи отримання з нього карбонових сорбентів. Розчинна кава на підприємствах харчової промисловості отримують, як правило, з суміші кавових зерен арабіки - 60% і рабусти - 40%. Шрот утворюється після вилучення з мелених кавових зерен водорозчинних речовин. Найбільш цінними компонентами кавового шроту, придатними для отримання вторинних матеріалів переробки, є масло кави (7...12%), лігноцелюлоза (60...75%), суміш ароматичних речовин (кофеол) - (3 ... 5%), решта - мінеральні (зольні ) елементи (39...40). Як видно, вихідна сировина має високий вміст рослинних полімерів (до75%), що свідчить про доцільність переробки такого відходу на сорбційні матеріали. У таблиці 2.1 і 2.2 наведені хімічний і елементний склад кавового шроту, взятого з СП «Галка» Ltd. (Львівська обл.). З таблиці видно, що кавово-шротовий залишок має відносно невисокий вміст карбону.

Таблиця 2.1 - Хімічний склад кавового шроту

Назва	Зміст, мас. % на 100 сухих
білки	8,2
ліпіди (жири)	15,1
целюлоза	61,5
геміцелюлоза	12,9
зольність	1,56

Таблиця 2.2 - Елементний склад кавового шроту

Назва елементів	Зміст, мас. %
C	43,60
H	5,68
N + O	49,42
S	0,005

## 2.2 Лабораторні установки, матеріали, реактиви

### Реактиви:

- розчин ортофосфатної кислоти  $H_3PO_4$  85 %;
- розчин  $I_2$  0,1 Н;
- розчин 0,1 Н тіосульфату натрію  $Na_2S_2O_3$ ;
- індикаторні розчини: розчин крохмалю 0,5% , метилоранж, метилрот;
- барвник Метилловий Блакитний (МБ), чда;
- бензол;
- розчин саліцилової та сульфосаліцилової кислот з  $C = 50$  мг/дм<sup>3</sup>;
- розчини  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $NaOH$ ,  $HCl$  0,01Н;
- розчини  $CoCl_2$  та  $CdCl_2$  з  $C = 50$  мг/дм<sup>3</sup>.

### Обладнання:

- рН- метр лабораторний И-150;
- набір посуду різного об'єму (мірні колби, стакани, піпетки, бюкси );
- мікрохвильова піч Zelmer 29Z023 з потужністю 800 Вт;
- газоаналітична установка NOVA 2200 apparatus (Quantachrome, USA);
- фотоколориметр типу КФК-3;
- аналітичні ваги по ГОСТ 19491-74;

- спектрофотометр UV-2450 (Shimadzu, Японія);
  - ексикатор по ГОСТ 6371-73;
- 1) сушильна шафа, що забезпечує температуру 105...120 °С по ГОСТ 7365-55.

### **pH- метр лабораторний И-150.**

Прилад pH-150 МІ призначений для вимірювання значень рН окисно-відновлювального потенціалу  $E_h$  і температури водних розчинів в технологічних розчинах, природних і стічних водах. В приладі відсутні механічне управління, що виключає можливість випадкового збою налаштувань. Зображений на рисунку 2.1.



Рисунок 2.1 - pH-150 МІ

### **Газоаналітична установка NOVA 2200 apparatus (Quantachrome, USA).**

Аналізатори поверхні БЕТ: Усі моделі NOVA можуть отримувати результати поверхні БЕТ, використовуючи класичний метод об'єму порожнечі гелію або запатентований безгелієвий метод. Цей метод розроблений Брунером, Емметом та Теллером (БЕТ) метод вимірювання площі поверхні, в якому використовується адсорбція та конденсація нітрогену в порах при температурі рідкого нітрогену. Використовується також для визначення об'єму пор та їх розподілу за розмірами. Метод визначення внутрішньої поверхні порисних тіл шляхом низькотемпературної адсорбції аргону з аргон-гелієвої суміші.

Кожна NOVA - це також аналізатор розміру пор, здатний вимірювати ізотерми адсорбції та десорбції за кілька годин, повністю без нагляду. Установка зображена на рисунку 2.2.



Рисунок 2.2 - NOVA 2200

**Фотоколориметр типу КФК-3** зображений на рисунку 2.3.

Фотометр призначений для вимірювання коефіцієнтів пропускання і оптичної щільності прозорих рідинних розчинів і прозорих твердих зразків, а також для вимірювання швидкості зміни оптичної щільності речовини і визначення концентрації речовини в розчинах після градуювання фотометра споживачем.

Фотометр видає результати вимірювання на цифровому табло в одиницях коефіцієнтів пропускання, оптичної щільності, концентрації і дозволяє виконувати кінетичні вимірювання за 1, 2, 3, 4, 5 хв. Фотометр застосовується в сільському господарстві, медицині, на підприємствах водопостачання, в металургійній, хімічній, харчовій промисловості та інших галузях народного господарства.

Фотометр забезпечує: визначення вмісту речовин в різних розчинах, наприклад, міді, заліза, хлору, срібла; визначення змісту в крові і сечі: цукру, білірубину, глюкози, холестерину, креатину; в хімічних розчинах: сечовини, загального білка, лугів, фосфатів.



Рисунок 2.3 - Фотоколориметр типу КФК-3

**Спектрофотометр UV-2450 (Shimadzu, Японія)** зображений на рисунку 2.4.

Призначення: визначення спеціальних компонентів хімічного відповідно підземних вод та ґрунтів.



Рисунок 2.4 - Спектрофотометр UV-2450

**Сушильна шафа по ГОСТ 7365-55** зображена на рисунку 2.5.

Шафи сушильні відносяться до лабораторного обладнання, основною функцією якого - це висушування різних матеріалів в межах температури до 350 градусів Цельсія.

Корпус і робоча камера сушильного шафи виготовляються з нержавіючої сталі або чорної сталі. Покриття корпусу - це порошкова фарба, яка так само додатково захищає його від пошкоджень і подряпин.



Рисунок 2.5 - Сушильна шафа

## **2.3 Методи досліджень**

### **2.3.1 Визначення характеристик пористої структури**

Для отримання даних про стан пористої структури синтезованих сорбентів проводили сорбцію гітрогену на газоаналітичній установці NOVA 2200 apparatus (Quantachrome, USA) при температурі  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  відповідно до інструкції по експлуатації. Суть методу полягає у визначенні об'єму газу, поглинання навішуванням сорбенту. Кількість поглиненого нітрогену визначали за різницею показників тиску між вихідним і рівноважним. Питомі площа поверхні і об'єм пор визначали з ізотерм адсорбції-десорбції нітрогену при  $77\text{K}$ , розрахунковим шляхом за допомогою програмного забезпечення AUTOSORB-1 (Quantachrome, USA). Питомі площа поверхні розраховували методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) (4,5) в діапазоні відносних тисків  $0,05\dots 0,3$ . Питому поверхню мезопор визначали методом порівняння ізотерми адсорбції з адсорбцією на не пористом адсорбенті з близькою

хімією поверхні (t-метод) (10). Питомі площа поверхні мікропор і обсяг мікропор визначали методом Дубініна-Радушкевіча (10). Сумарний обсяг пор визначали перераховуючи максимальну адсорбцію нітрогену (при відносному тиску близькому 1) на обсяг пор, виходячи з молярного об'єму рідкого нітрогену при 77К (0,03467 см<sup>3</sup> / ммоль). Середній радіус пор розраховували приймаючи циліндричну форму пор за формулою ):

$$R = \frac{2 \cdot V}{S} \quad (2.1)$$

де V - сумарний об'єм пор;

S - питома площа поверхні по БЕТ.

### **2.3.2. Визначення сорбційної здатності по метиленовим блакитному**

Сорбційну здатність по метиленовим блакитному визначали за стандартною методикою ГОСТ 4453-74 (10). Близько 0,1 г попередньо висушених активованого вугілля, зважуючи з похибкою не більше 0,001 г. Навішування поміщали в конічні колби ємністю 50 см<sup>3</sup>, додавали 25 см<sup>3</sup> розчину метиленового блакитного з концентраціями C<sub>1</sub> = 300, C<sub>2</sub> = 600, C<sub>3</sub> = 900, C<sub>4</sub> = 1200 і C<sub>5</sub> = 1500 мг / дм<sup>3</sup>, закривали пробкою і збовтували на шейкері протягом 4 годин. Після цього в рівноважному розчині (після фільтрації) визначали оптичну щільність фотометричним способом (ФЕК, 610 нм). За калібрувальними графіками визначали рівноважну концентрацію барвника в мг / дм<sup>3</sup>. Адсорбційну активність вугілля (A) розраховували за рівнянням:

$$A = (C_1 - C_2K) \cdot 0,025 / m \quad (2.2)$$

де C<sub>1</sub> - концентрація вихідного розчину, мг / дм<sup>3</sup>;

C<sub>2</sub> - концентрація рівноважного розчину барвника після проведення сорбції, мг / дм<sup>3</sup>;

K - коефіцієнт розведення рівноважного розчину;

m - маса навішення вугілля, г;

0,025 - обсяг розчину метиленового блакитного, який бере участь в сорбційному досвіді, дм<sup>3</sup>.

### 2.3.3 Визначення сорбційної здатності по йоду

Сорбційну здатність по йоду визначали за стандартною методикою ГОСТ 4453-74 . Наважку висушеного вугілля приблизно 1г, взяту з точністю до 0,0002 г, засипали в колбу, додавали 100 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину йоду, закривали пробкою і періодично перемішували протягом 30 хв.

З колби з освітленим розчином йоду (після контакту з вугіллям) відбирали піпеткою 10 см<sup>3</sup> розчину і титрували 0,1 н розчином тіосульфату натрію в присутності індикатора-розчину крохмалю. Попередньо таким же чином визначали концентрацію йоду в вихідному розчині.

Сорбційну активність вугілля по йодом AJ2 (в %) розраховували за рівнянням:

$$AJ2 = (V' - V'') * 0,0127 * 100 * 100 / 10 * Gy \quad (2.3)$$

де V' - об'єм 0,1 н розчину тіосульфату натрію, який пішов на титрування 10 см<sup>3</sup> вихідного 0,1 н розчину йоду, см<sup>3</sup>;

V'' - обсяг 0,1 н розчину тіосульфату натрію, який пішов на титрування 10 см<sup>3</sup> рівноважного 0,1 н розчину йоду, см<sup>3</sup>;

0,0127 - кількість йоду, відповідне 1 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину тіосульфату натрію, г;

100 - об'єм розчину, який пішов на досвід, см<sup>3</sup>;

100 - коефіцієнт переведення величини в %;

Gy - вага навішування вугілля, г;

10 - обсяг рівноважного розчину йоду (після сорбції), який відбирали на титрування, см<sup>3</sup>.

Проводили два паралельні вимірювання (титрування); розбіжність між ними не перевищувала 3%.

#### **2.3.4. Визначення питомої обсягу пор по бензолу ексікаторним методом**

Брали навішення попередньо висушеного вугілля 1г на аналітичних вагах. Зразок поміщали в ексікатор на решітку, на дно ексікатора наливали бензол. Витримували зразок в закритому ексікаторі 24 год, після чого виймали і зважували (похибка не більше 0,001 г). Обсяг пор розраховували за формулою:

$$W_s = m_2 - m_1 / m_1 \cdot 0,879 = \Delta m / m_1 \cdot 0,879 \quad (2.4)$$

де  $m_1$  - початкова маса активованого вугілля, г;

$m_2$  - кінцева маса вугілля, г;

0,879 - питома вага бензолу.

#### **2.3.5. Визначення насипної щільності активованого вугілля**

Насипна щільність  $D_{нас}$  - характеристика сипучих матеріалів (цемент, пісок, щебінь), коли для розрахунків приймають вагу всього обсягу, включаючи порожнечі між часточка.

Насипну щільність зразків вугілля визначали, вимірюючи вагу матеріалу, заповнює обсяг ємністю 25 см<sup>3</sup> (мірний циліндр). Насипна щільність визначалася за формулою:

$$D_{нас} = (m_2 - m_1) / V \quad (2.5)$$

де  $m_1$  - маса циліндра, г;

$m_2$  - маса циліндра з матеріалом, г;

$V$  - об'єм циліндра, см<sup>3</sup>.

### 2.3.6 Визначення статичної обмінної ємності Боема

Концентрацію іонообмінних груп на поверхні отриманих зразків активованого вугілля визначали титрометричним методом по Боема .

Наважку відмитого і висушеного вугілля масою 0,25 г, відважували на аналітичних вагах, поміщали в колбу на  $50 \div 100 \text{ см}^3$  і заливали розчином 0,01н лугу. Колбу закривали пробкою і перемішували протягом 4 годин. Після цього відбирали  $10 \text{ см}^3$  рівноважного розчину (після контакту з вугіллям), титрували 0,01н розчином кислоти (HCl) до зміни забарвлення індикатора (метилротом) з жовтого до червоного. Як лугу використовували по чергово розчини 0,01н NaOH,  $\text{NaHCO}_3$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Статичну обмінну ємність для всіх типів лугу визначали за формулою:

$$\text{COE} = \frac{(C_0 - C_p) * V}{m} \quad (2.6)$$

де  $C_0$  - вихідна концентрація HCl мг-екв /  $\text{дм}^3$ ;

$C_p$  - рівноважна концентрація HCl мг-екв /  $\text{дм}^3$ ;

V - об'єм розчину HCl;

m - маса адсорбенту.

За Боема титруванням NaOH визначаються всі кислотні групи в сумі, відніманням від загальної ємності ємність, визначену при титруванні  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  отримували вміст фенольних груп, а відніманням ємностей  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$  - слабокислотні карбоксильні групи.

### 2.3.7 Визначення сорбційної активності до іонів важких металів

Дослідження сорбційної активності отриманих вугілля до іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Co}^{2+}$  проводили з розчинів хлоридів з вихідної концентрації 50 мг /  $\text{дм}^3$  (по іону металу). Сорбційні дослідження проводили при рН 4 в статичних умовах при співвідношенні 1: 500 протягом 4 годину при постійному перемішуванні. Після контакту суспензію фільтрували, концентрацію металу в фільтраті визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Shimadzu AA-6300 в полум'ї ацетилен-повітря.

Величину адсорбційної активності вугілля визначали за формулою

$$A_p = \frac{C_0 - C_p}{m} * V \quad (2.7)$$

де  $C_0$  - концентрація вихідного розчину, мг / дм<sup>3</sup>;

$C_p$  - концентрація рівноважного розчину, мг / дм<sup>3</sup>;

$V$  - об'єм розчину, який пішов на досвід, см<sup>3</sup>;

$m$  - навішування сорбенту, г.

#### **2.4 Експериментальна установка і методика отримання карбонових сорбентів шляхом традиційної термообробки і термообробки з попереднім просоченням кавових відходів ортофосфатною кислотою**

Експериментальна частина роботи полягала у випробуванні способів термічного і термохімічного модифікування кавових відходів. Кавові відходи (шрот) промивали дистильованою водою, при температурі 50°C для видалення водорозчинних складових. Промивання проводили до видалення фарбування промоїв і досягнення нейтральної реакції.

Потім осад відокремлювали фільтруванням і сушили в сушильній шафі при температурі 105°C протягом 5 годин. Оскільки розмір часток кавового шроту становить 0,5...2,0 мм, що цілком задовольняє вимогам отримання карбонових сорбентів, попереднє подрібнення і розсівання не проводили.



Рисунок 2.6 - Загальний вигляд кавового шроту, використовуваного в досліді

Блок-схема приготування адсорбентів з кавового шроту представлена на рисунку 2.7.

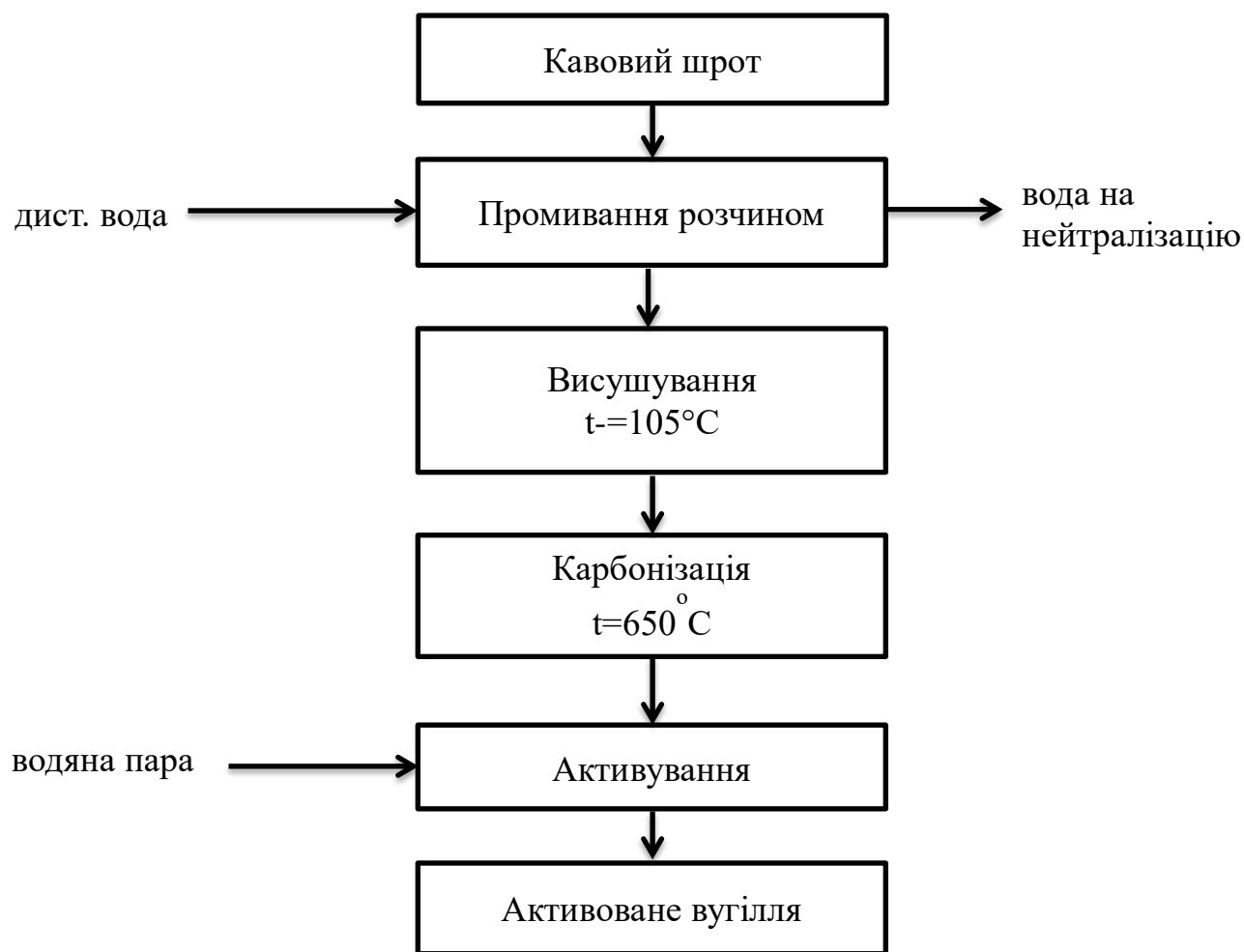


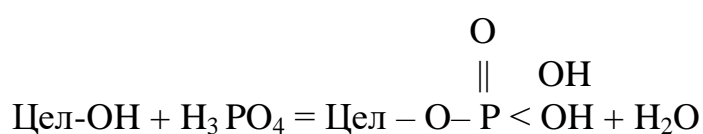
Рисунок 2.7 - Блок-схема отримання активованого вугілля з кавового шроту.

Наявність жирних кислот, що містяться в кавових зернах, обумовлює необхідність попередньої обробки шламу розчинниками. У даних дослідженнях для цієї мети використовували гексан. Промитий розчинником і висушений продукт карбонізованого в струмі аргону з поступовим підйомом температури до 650°C. Отриманий карбонікат активували водяною парою при фіксованих температурах (750, 800, 850 °C).

Для проведення досліджень з термохімічної обробкою кавового шроту було взято 9 наважок кавового шроту (по 20 г), які потім просочували при перемішуванні і нагріванні ( $T = 160$  °C) ортофосфатною кислотою в різних

вагових співвідношеннях вихідна сировина /  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , таким чином, щоб коефіцієнти просочення становили  $X_p = 0,50; 0,75; 1,0$ .

При обробці вихідної сировини ортофосфатною кислотою з нього частково видаляються речовини, які легко гідролізують у кислому середовищі (крохмаль, пектинові речовини, моно- і дисахариди), целюлоза при цьому теж частково гідролізується, набуваючи властивості мікрокрісталічності. При цьому поліпшується пористість і зростає питома поверхня матеріалу. При такій обробці має місце процес етерифікації целюлози фосфатною кислотою за схемою реакції: :



Просочені і висушені зразки нагрівали при температурі 400, 500, 600 °С протягом 60 хв в установці для отримання активованого вугілля. Експериментально досліди проводили наступним чином: навішення просоченого кислотою кавового шроту масою 20 г поміщали в кварцовий реактор, який представляє собою трубку розміром 500 × 45 мм з двома відростками діаметром 10 мм; перший - для подачі газу-активатора а другий - для відведення газоподібних продуктів реакції. Реактор поміщали в електропіч, розігріту до необхідної температури. При проведенні термічної обробки (карбонізації) зразків в реактор подавався інертний газ - аргон.

Після карбонізації в інертному атмосфері, зразки вугілля промивали дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод (перевірка по лакмусовим папері) і висушували протягом 6...7 годин при температурі 100...110°С.

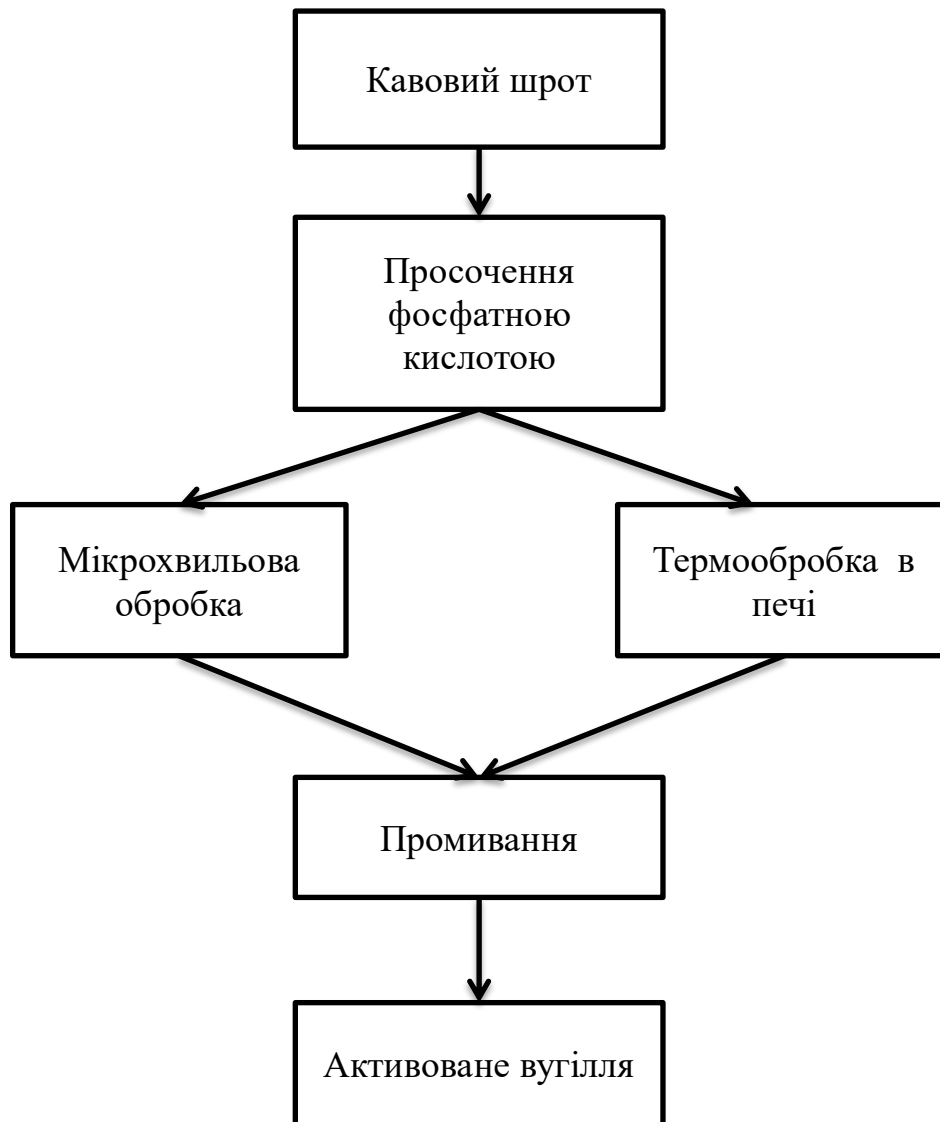


Рисунок 2.8 Блок-схема отримання активованого вугілля з використанням різних способів термообробки

Відомо, що кавові відходи містять ряд органічних кислот (в тому числі яблучну, лимонну, оцтову, кавову та ін.) А також певна кількість жирних кислот до складу яких входять,% від загальної кількості: пальмітинової кислоти - 33,7 ... 34,5 ; стеаринова кислота - 8,9 ... 9,1; лінолева кислота - 40,3 ... 41,0; ліноленова кислота - 1,0 ... 1,1; олеїнова кислота - 10,2 ... 10,4, які можуть ускладнювати активування вугілля.

Для підвищення ефекту від обробки кавового шроту і збільшення виходу готового продукту була використана мікрохвильове випромінювання.

Взаємодія мікрохвильового випромінювання з твердими речовинами може супроводжуватися його відбиттям, поглинанням або проходженням через об'єм матеріалу без ослаблення.

При накладанні мікрохвильового поля рух диполів (полярних молекул або інших відокремлених груп атомів) набуває певної орієнтації, пов'язаної з характером поля, що накладається. Коли інтенсивність мікрохвильового поля зменшується, орієнтація, що виникла, зникає і хаотичність обертального (і коливального) руху молекул відновлюється, при цьому виділяється тепла енергія (рисунок 2.10). Для поглинання мікрохвильового випромінювання за цим механізмом необхідно, щоб зв'язок диполя з оточуючими його в речовині атомами забезпечував певну свободу його обертальному (коливальному) руху. Якщо диполь зв'язаний з матрицею жорстко і такі коливання слабкі, то і помітного поглинання енергії мікрохвильового поля цим шляхом відбуватися не буде.

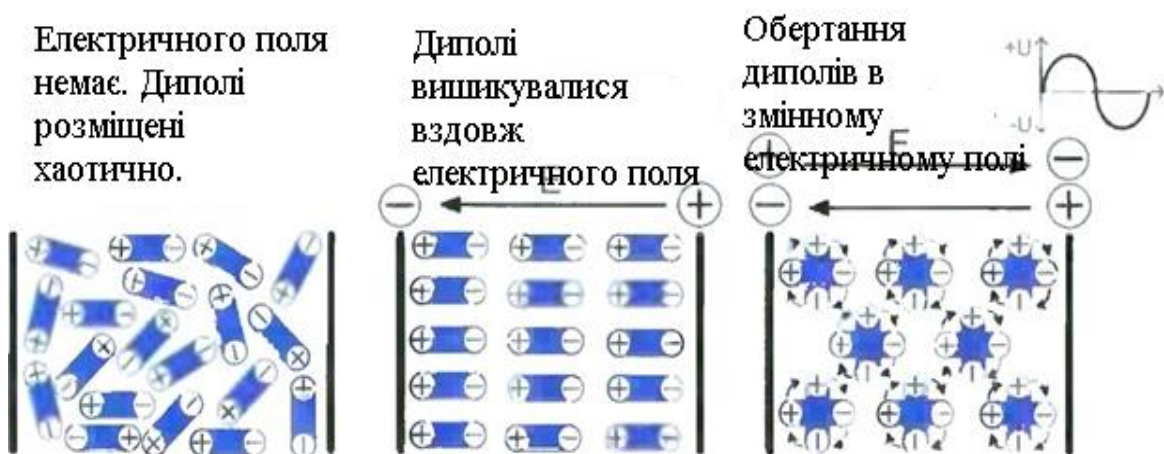


Рисунок 2.9 - Схема руху диполів полярних молекул у мікрохвильовому полі

Мікрохвилі приводять до зміни обертального стану молекул. Для прямого розкачування зв'язків у квантах не вистачає енергії. Тому поглинання випромінювання можна розуміти, як переорієнтацію диполів у просторі без зміни самої величини дипольного моменту. Тобто є сусідні молекули, які починають посилено "тертися" одна об одну і у цьому випадку

частина енергії перетворюється в коливання молекул, а частина в їх поступальний рух, спостерігається підвищення температури під дією мікрохвильового випромінювання. Підвищення температури створює умови для проведення активування зразків лігноцелюлозної сировини, попередньо просочених водними розчинами фосфатної кислоти. При опроміненні великих зразків інтенсивність мікрохвильового випромінювання швидко зменшується з глибиною його проникнення в об'єм зразка. В таких випадках температура поверхневих шарів зразка, що опромінювався, буде значно вище, ніж шарів, які знаходяться вглиб від поверхні. Якщо ж розмір зразка невеликий, то мікрохвильового випромінювання практично рівномірно проникає по всьому об'єму зразка та обумовлює швидкий та достатньо рівномірний розігрів всього його об'єму.

Отже, використання мікрохвильового випромінювання для приготування активованого вугілля із кавового шламу є перспективним. При цьому мікрохвильового випромінювання може приводити до збільшення сорбційної ємності матеріалів і підвищення їх сорбційної здатності.

Досліди проводили наступним чином: 20 г кавового шламу просочували 12,6 см<sup>3</sup> розчину фосфатної кислоти з концентрацією відрегульованою для отримання бажаного коефіцієнта просочення (1,0). Мікрохвильове опромінювання зразків проводили в побутовій мікрохвильовій печі Zelmer 29Z023 з максимальною потужністю 800 Вт, частота випромінювання 2,45 ГГц. Потужність мікрохвильової енергії у камері печі регулювали відсотком від максимальної потужності. Для оцінки кількості поглинутої зразком енергії вважали, що мікрохвильове опромінювання певної потужності протягом певного часу поглинається тільки водним розчином певного об'єму і розподіляється у всій масі зразка. Мікрохвильове навантаження розраховували у Вт·хв/(г·см<sup>3</sup>). Після мікрохвильової обробки залишок фосфатної кислоти вимивали шляхом ретельного промивання вугілля гарячою водою в екстракторі Сокслета до нейтрального значення рН промивної води.



Рисунок 2.10 - Схема процесу мікрохвильового активування кавового шламу

Вихід вугілля з кавового шламу при мікрохвильовій обробці з додаванням фосфатної кислоти був вищим ніж при традиційній хімічній активації. При високих значеннях мікрохвильового навантаження (95...120 Вт·хв/(г·см<sup>3</sup>)) вихід вугілля становив біля 52%.

## РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1 Дослідження закономірностей (впливу температури та коефіцієнту просочування) одержання активованого вугілля в процесі хімічної активації кавового шроту

Серед множини хімічних активаторів ортофосфатна кислота являється одним із найбільш ефективних реагентів, які дозволяють отримувати активоване вугілля з регульованою поруватою структурою (11...12). Крім того таке вугілля має кислотні функціональні групи і володіє катіонообмінними властивостями. Таким чином, хімічна активація з використанням  $H_3PO_4$  позитивно впливає на однорідність отриманого вугілля, дозволяє знизити температуру процесу та зробити технологію переробки енергозберігаючою.

Сорбційна здатність активованого вугілля залежить від різних джерел сировини, технології приготування та умов обробки, таких як температура карбонізації і час активації. Саме тому в роботі велика увага приділяється дослідженню впливу температури та коефіцієнту просочування на характеристики кінцевого продукту – активованого вугілля.

Поруватість, що розвивається в процесі хімічної активації, виражена об'ємом сорбційних пор по бензолу ( $V_S$ ), вихід продукту ( $Y$ ) та насипна щільність ( $D_{нас.}$ ) отримуваних зразків представлена в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 Розвиток об'єму сорбційних пор по бензолу та вихід продукту в процесі хімічної активації кавового залишку. Час активації – 1 год

Температура, °С	Коефіцієнт просочування, $X_p$	Насипна щільність, г/см <sup>3</sup>	Об'єм пор по бензолу, см <sup>3</sup> /г	Вихід, %
400	0,50	0,35	0,17	36
	0,75	0,33	0,25	36
	1,0	0,32	0,43	41,8
500	0,50	0,31	0,25	44
	0,75	0,31	0,33	42
	1,0	0,31	0,47	41
	1,0 + MW	0,35	0,58	52
600	0,50	0,36	0,26	37
	0,75	0,39	0,31	39,8
	1,0	0,38	0,58	38,9

У серії експериментів, що проводилися при температурах 400, 500 та 600 °С, однакових коефіцієнтах просочування насипна щільність кінцевого продукту практично однакова і складає  $D_{нас.} = 0,30 \dots 0,4$  г/см<sup>3</sup>.

Максимальний об'єм пор по бензолу (0,58 см<sup>3</sup>/г) досягається при температурі 600 °С і коефіцієнті просочування  $X_p = 1,0$ . (рисунок 3.1), практично така ж величина досягається при температурі 500 °С (0,57 см<sup>3</sup>/г). Отже температура 500 °С може бути прийнята як оптимальна для проведення хімічної активації кавового залишку. Вихід кінцевого продукту достатньо високий і коливається в межах від 36 до 44 %, що відповідає загальноприйнятому виходу активованого вугілля, отриманого із лігноцелюлозної сировини.

Подальші дослідження проводили при температурі 500 °С змінюючи коефіцієнт просочування. Об'єм сорбційних пор зростає пропорційно

збільшенню кількості ортофосфатної кислоти. При  $X_p = 0,5$   $V_S = 0,25$ , при  $X_p = 1,0$  складає  $0,47 \text{ см}^3/\text{г}$ , а при  $X_p = 1,0$  з мікрохвильовою активацією -  $V_S = 0,58 \text{ см}^3/\text{г}$ .

### 3.2. Дослідження хімії поверхні отриманих карбонових матеріалів

Відомо, що при хемосорбції кисню на неполярній поверхні карбонового сорбенту утворюються полярні поверхневі кисневі комплекси, за рахунок яких збільшується сорбція полярних сполук з розчинів і підвищуються іонообмінні властивості матеріалів.

Результати титрування сорбентів з кавового шроту (з попередньої просоченням ортофосфатною кислотою)  $0,1 \text{ н NaOH}$  свідчать про досить високих величинах статичної обмінної ємності як по катіонів лужних металів, так і по аніонам хлору. Дані титрування за методом Боєма наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 Склад кисневмісних груп на поверхні активованого вугілля, отриманого з кавового шроту

Температура активації, °C	коефіцієнт просочення	COE по NaOH, мг-екв/г	Склад кисневмісних груп по Боєма, % від COE		
			сильні карбоксильні	слабкі карбоксильні	фенольні
500 °C	0,5	0,5	0,4	0,1	-
	0,75	0,9	0,6	0,2	0,1
	1,0	1,4	0,9	0,3	0,2
	1,0 + MW	2,0	1,2	0,5	0,3

Статична обмінна ємність (COE) по катіонів Na + досить високі значення  $1,4...2 \text{ мг-екв/г}$ . Це свідчить про наявність на поверхні активованого вугілля протогенних груп, переважно кислотного і спиртового типу.

Ця обставина створює передумови для посилення сорбційної активності в реакціях іонообмінної і комплексоутворювальної сорбції багатозарядних катіонів перехідних і важких металів, наприклад, токсичних  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .

Важливу роль в іонообмінних реакціях відіграє також мінеральна складова, а іонно - наявність в сорбенті калію, натрію, кальцію, магнію та інших мінеральних елементів, здатних брати участь в реакціях іонного обміну в водних розчинах.

### **3.3 Дослідження характеристик пористої структури активованого вугілля в процесі хімічної активації кавового шроту**

Розвиток пористої структури отриманих адсорбентів попередньо оцінювали по адсорбції парів бензолу ексікаторним методом. Детальну інформацію про порувату структуру синтезованого вугілля отримували досліджуючи адсорбцію нітрогену при температурі 77К використовуючи газоадсорбційний аналізатор NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведенням вимірів зразки витримували у вакуумі  $1 \cdot 10^{-4}$  Торр при температурі 180 °С впродовж 16...20 год.

Питому поверхню розраховували методом БЕТ ( $S_{\text{БЕТ}}$ ). Розподіл об'єму пор по розмірах розраховували за допомогою NLDFT метода. Сумарний об'єм пор оцінювали по об'єму рідкого нітрогену адсорбованого при відносному тиску  $p/p^0 = 0.99$ . Об'єм мезопор розраховували як різницю між сумарним об'ємом пор і об'ємом мікропор.

На рисунку 3.1 представлено ізотерми адсорбції нітрогену зразків активованого вугілля, отриманого хімічною активацією кавового залишку ортофосфатною кислотою при температурах 400, 500 та 600 °С і коефіцієнті просочування  $X_p = 1,0$ .

Отримані ізотерми по формі схожі між собою і можуть бути віднесені згідно класифікації ІЮПАК до ізотерм типу II, для яких характерна наявність

петель гістерезиса. Як видно із рисунка, найбільшою здатністю поглинати нітроген володіє зразок, отриманий при температурі 500 °С, об'єм поглинутого газу для якого складає ~ 480 см<sup>3</sup>/г. Об'єм адсорбованого нітрогену для зразків, отриманих при температурах 400 та 600 °С, складає приблизно біля ~ 420 см<sup>3</sup>/г. Отже оптимальною температурою активації можна вважати температуру 500°С.

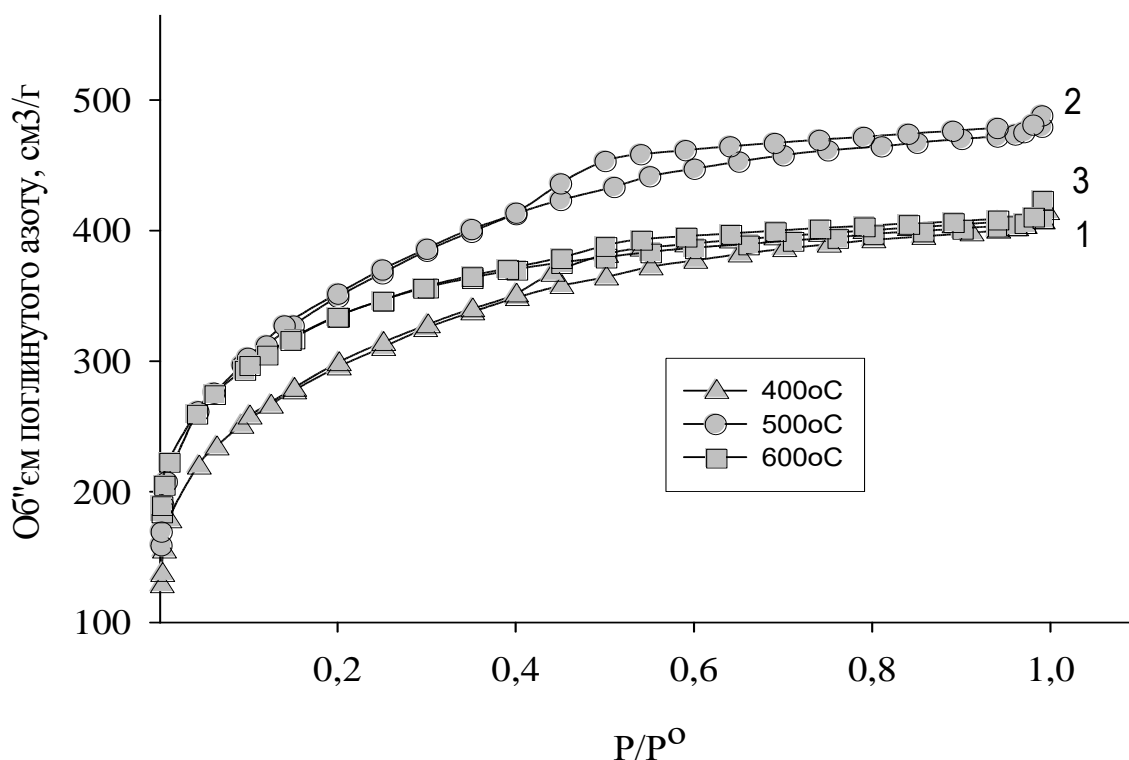


Рисунок 3.1 - Ізотерми сорбції-десорбції нітрогену (77 К) зразками активованого вугілля із кавового залишку (час активації 60 хв, коефіцієнт просочення 1.0, температура активації, °С: 1 - 400 °С; 2 - 500 °С; 3 - 600 °С)

В таблиці 3.2 представлено характеристики поруватої структури зразків активованого вугілля, отриманого хімічною активацією ортофосфатною кислотою при температурах 400, 500 та 600 °С. Досягнуті при цьому значення питомої поверхні підтверджують, що оптимальною температурою ведення процесу є температура 500°С.

Питома поверхня при даній температурі складає більше 1250 м<sup>2</sup>/г, що перевищує цей показник при температурах активації 400 °С (1050 м<sup>2</sup>/г) та 600 °С (1197 м<sup>2</sup>/г) рисунок 3.2.

Питома поверхня мікропор змінюється у відповідності до зміни питомої поверхні за БЕТ. Сумарний об'єм пор також досягає найбільшого значення при температурі 500 °C ( $V_{\Sigma} = 0,76 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Слід зауважити що об'єм мікропор поступово збільшується із зростанням температури та коефіцієнта просочування, що свідчить про збільшення мікропористої складової в процесі активації.

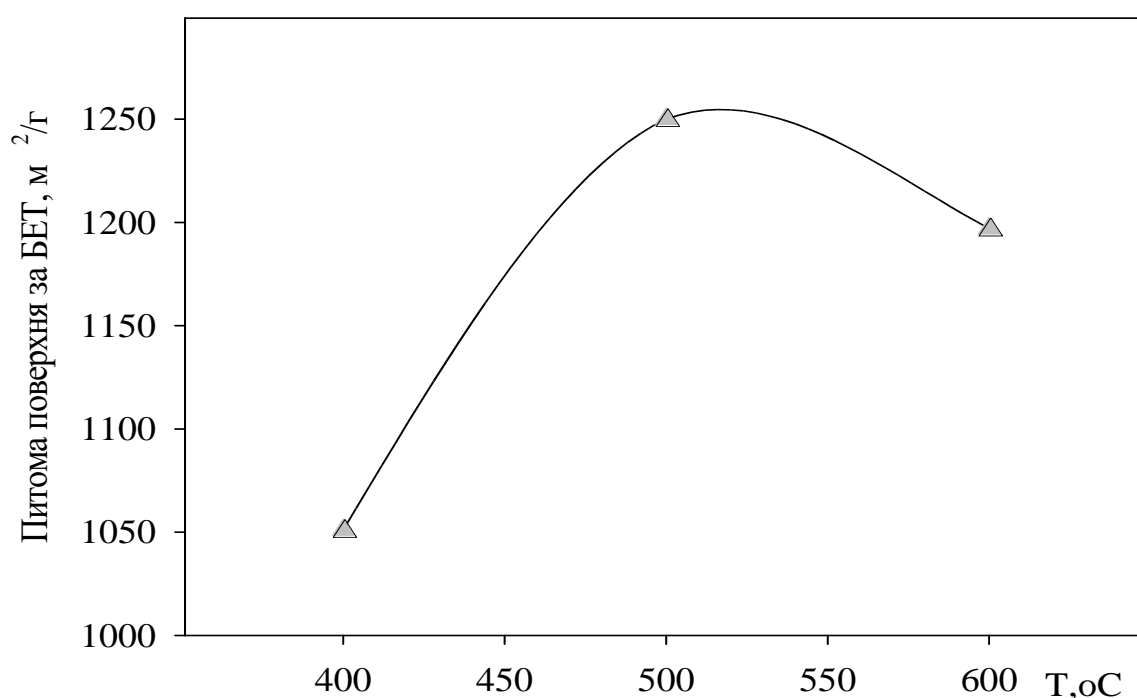


Рисунок 3.2 - Залежність питомої поверхні за БЕТ від температури активації кавового залишку

На рисунку 3.3 представлено диференціальний розподіл пор за розмірами для зразків, отриманих при різних температурах, відповідно моделі, що описує щілиноподібні-циліндричні пори. Криві характеризуються наявністю явно виражених піків, що відповідають напівширині пор  $\sim 15 \dots 18 \text{ \AA}$ .

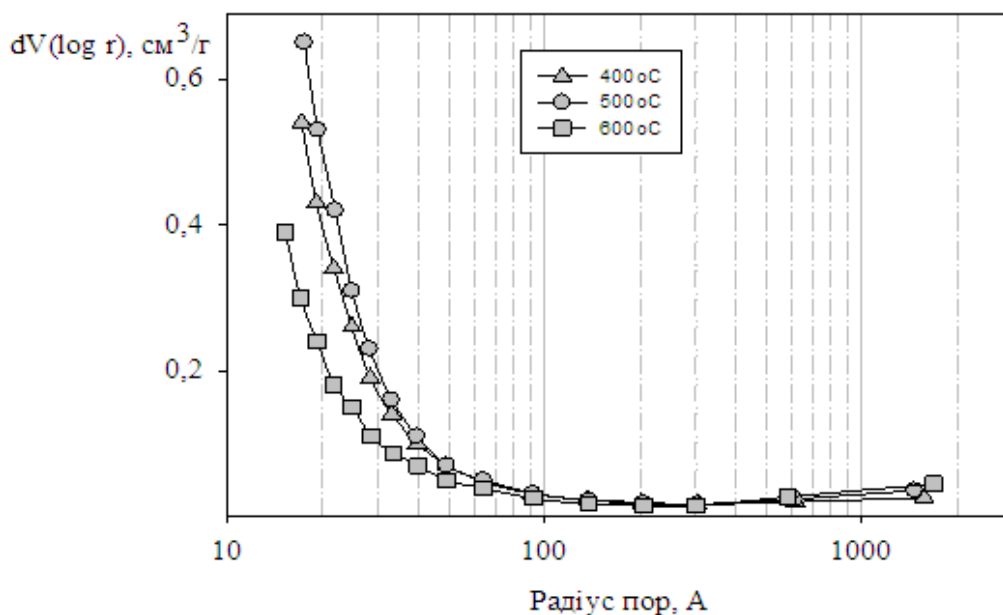


Рисунок 3.3 - Криві диференціального розподілу пор за розмірами для зразків, отриманих при різних температурах

Найбільша інтенсивність піку належить зразку, який відповідає температурі 500 °C, інтенсивність піків, що відповідають температурам 400 та 600 °C, нижча відносно оптимального піку.

Таблиця 3.3 - Характеристики пористої структури зразків активованого вугілля, отриманого хімічною активацією ортофосфатною кислотою при різних температурах.

Температура активації, °C	Коефіцієнт просочування	S BET, м <sup>2</sup> /г	S me, м <sup>2</sup> /г	S <sub>mi</sub> , м <sup>2</sup> /г	V tot, см <sup>3</sup> /г	V <sub>mi</sub> , см <sup>3</sup> /г	Середній радіус пор, Å
400	0,5	483	74,5	408,5	0,26	0,18	10,9
	0,75	597	104,7	492,4	0,33	0,22	11
	1,0	1051	288	763	0,64	0,38	12,2
500	0,5	778	151	627	0,43	0,27	11
	0,75	978	159	819	0,54	0,36	11
	1,0	1250	355	895	0,76	0,44	12
600	0,5	727	105	623	0,43	0,28	11,7
	0,75	948	141	807	0,51	0,31	11
	1,0	1197	205,5	991	0,66	0,45	11

На рисунку 3.4 представлено ізотерму сорбції нітрогену зразком, одержаним хімічним активуванням ортофосфатною кислотою кавового шламу при застосуванні коефіцієнту просочування  $X_p=1,0$  та зразком при мікрохвильовій активації. Обидві ізотерми можна віднести до ізотерм IV типу за класифікацією ІЮПАК (124). Криві характеризуються наявністю петель гістерезису, властивих ізотермам IV типу, що асоціюється з капілярною конденсацією, яка має місце в мезопорах в інтервалі високих значень відносного тиску. Початкова точка петель гістерезису відповідає відносному тиску  $0,4 p/p^0$ , а кінцева –  $0,95 p/p^0$ , що свідчить про наявність в зразках значної частки мезопор. Об'єм поглинутого нітрогену для зразка, одержаного хімічним активуванням ортофосфатною кислотою, складає  $480 \text{ см}^3/\text{г}$ , а для зразка з мікрохвильовою активацією вже біля  $550 \text{ см}^3/\text{г}$ .

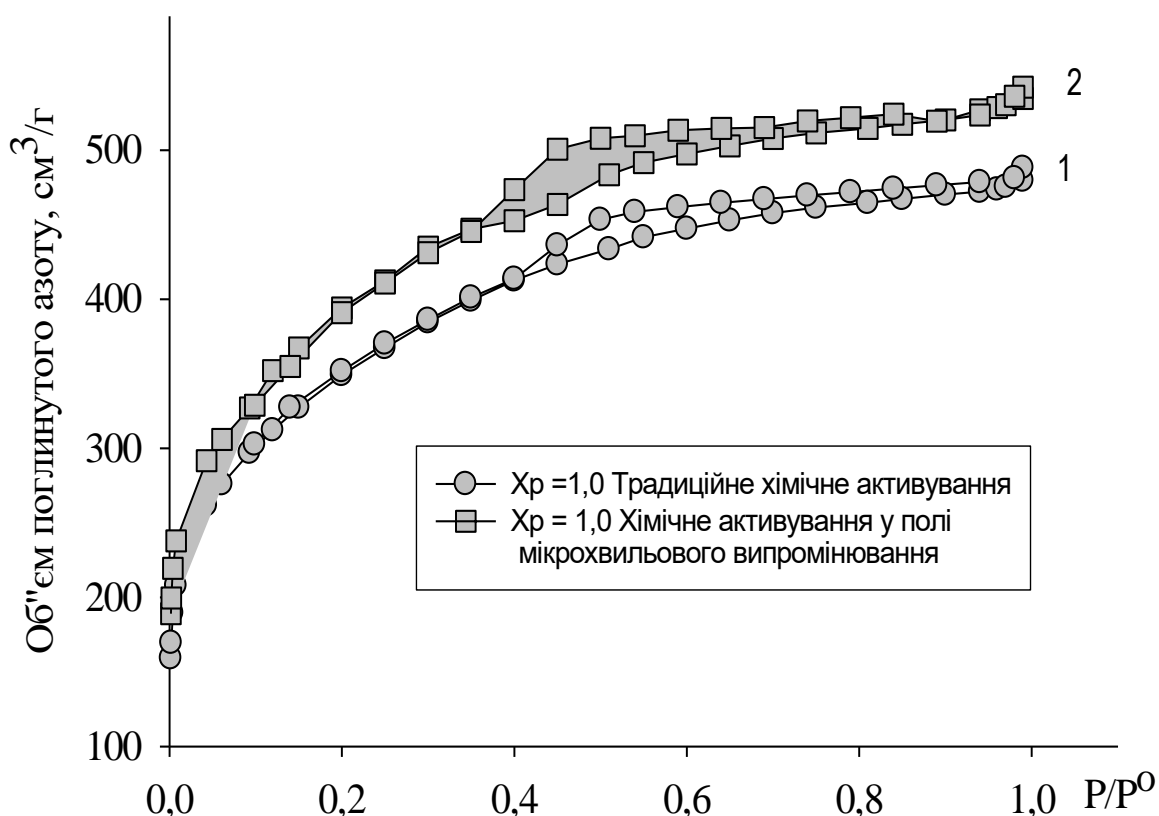


Рисунок 3.4 - Ізотерма адсорбції нітрогену зразками активованого вугілля з температурою активації  $500^{\circ}\text{C}$  та  $X_p=1,0$

На рисунку 3.5 представлено розподіл пор за розмірами для цих же зразків. Із рисунку видно, що застосований метод хімічної активації з впливом мікрохвильового випромінювання сприяє збільшенню мезопористої складової, оскільки, по-перше, зростає інтенсивність характеристичного піку, який відповідає 17...18 Å. Його інтенсивність сягає максимальних значень ( $dV(\log r) = 0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Дещо зростають також значення  $dV(\log r)$  на ділянці 20...100 Å, що є свідченням збільшення мезопоруватої складової одержаного вугілля.

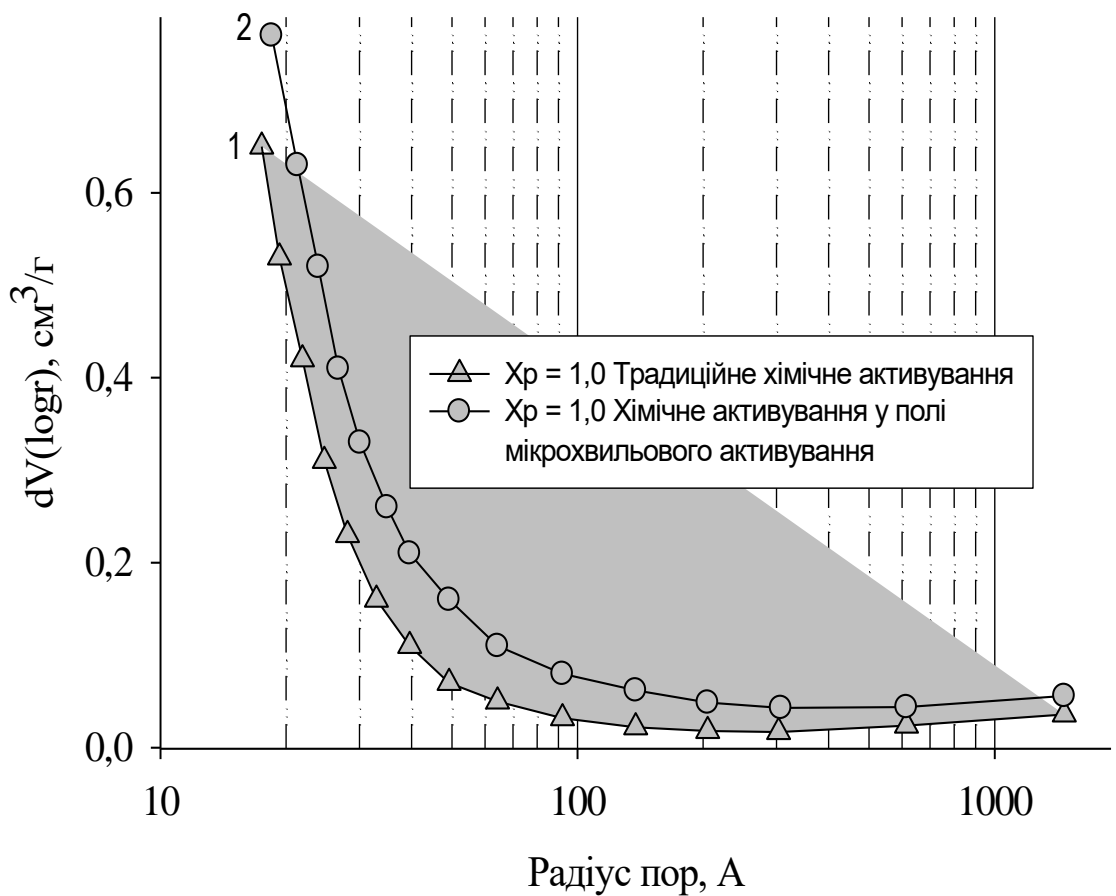


Рисунок 3.5 - Розподіл пор за розмірами для зразків активованого вугілля з температурою активації 500 °С та  $X_p=1,0$

В таблиці 3.4 представлено характеристики пористої структури зразків активованого вугілля, одержаного із залишків кави шляхом хімічної активації та мікрохвильової хімічної активації. Із таблиці видно, що реалізація застосованого технологічного підходу дозволяє вдосконалити

параметри пористої структури, а саме: розвинути питому поверхню по БЕТ до 1480 м<sup>2</sup>/г у порівнянні з питомою поверхнею традиційно хімічно активованого зразка, у якого ця величина складає біля 1250 м<sup>2</sup>/г. Приріст поверхні складає 18,4 %. Крім того, зростає питома поверхня мезопор з 355 до 431 м<sup>2</sup>/г, поверхня мікропор (з 895 до 1049 м<sup>2</sup>/г) та сумарний об'єм пор ( з 0,76 до 0,84). Це, безумовно, позитивний ефект.

Таблиця 3.4 - Порівняльна таблиця характеристик поруватої структури зразків активованого вугілля, одержаного із залишків кави шляхом традиційної хімічної активації та мікрохвильової хімічної активації

Температура активації, °С	Коефіцієнт просочування	S <sub>вет</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>ме</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>мі</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>tot</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мі</sub> , см <sup>3</sup> /г	Середній радіус пор, Å
500	1,0	1250	355	895	0,76	0,44	12
	1,0 + MW	1480	431	1049	0,84	0,52	12,8

### 3.4 Дослідження сорбційної здатності по речовинах-маркерах (метиленовому блакитному, йоду)

Активоване вугілля з такими високими характеристиками поруватої структури може бути високоефективним при очищенні води від барвників та інших органічних забруднювачів.

До того ж такі барвники, як метиленовий блакитний (МБ) є речовинами, що характеризують мікро- та мезопоруватість сорбентів за рахунок того, що їх молекули мають великий розмір і молекулярну масу.

Проведені сорбційні дослідження знебарвлюючої здатності розчину метиленового блакитного (МБ) добре узгоджуються із даними, що характеризують пористу структуру.

Саме цей барвник застосовують у якості маркера, за допомогою якого можна оцінювати сорбційну здатність отримуваних зразків адсорбентів. Адсорбція метиленового блакитного досягає рівноваги за 24 год.

Залежність сорбції МБ зразками, отриманими за запровадженою технологією, від рівноважної концентрації барвника наведена на рисунку 3.5 та 3.6.

Досліджувані зразки можна віднести до кривих I типу, що характеризуються стрімким зростанням поглинання МБ в області низьких концентрацій і виходом на плато при досягненні високих рівноважних концентрацій.

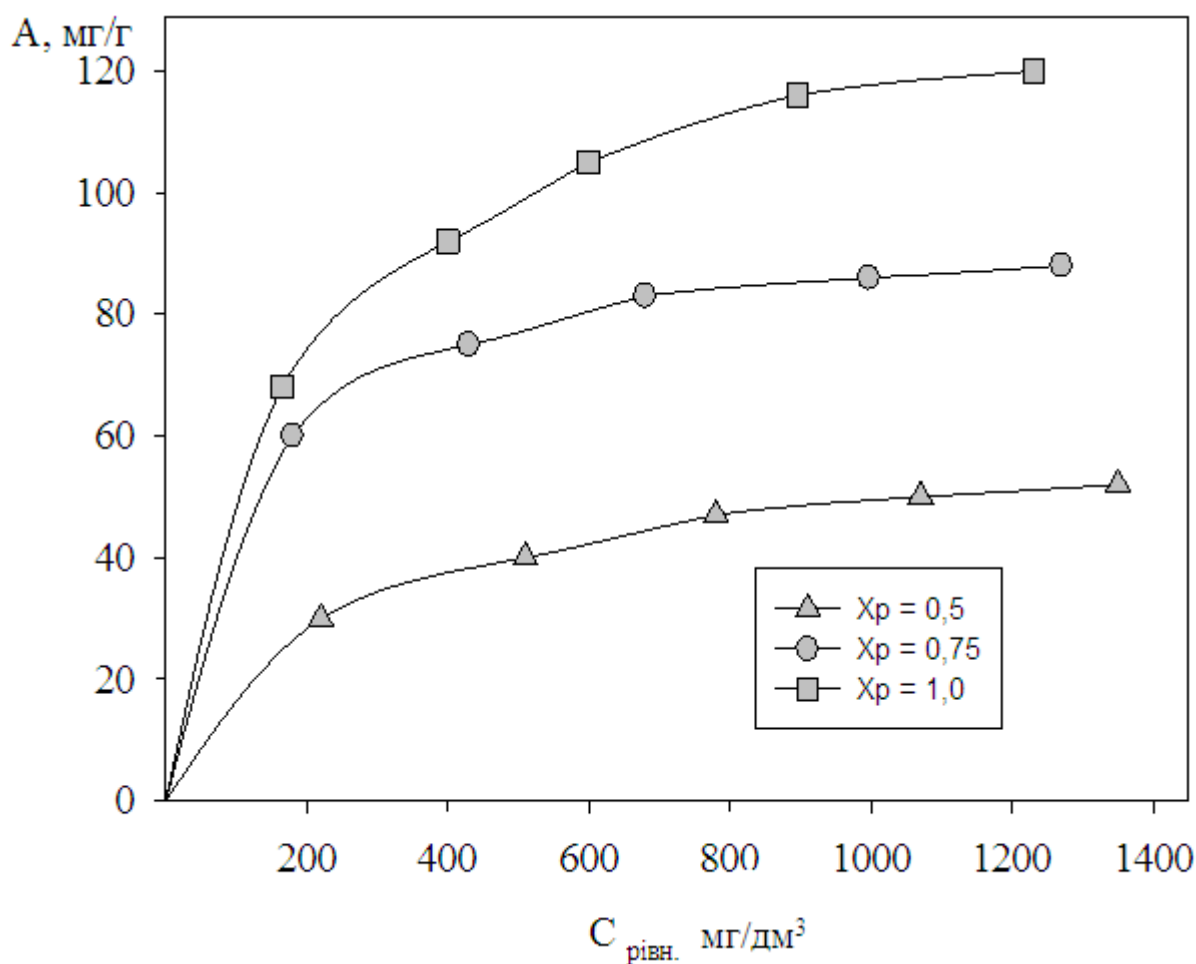


Рисунок 3.5 - Ізотерми адсорбції МБ зразками, отриманими при застосуванні різних значень коефіцієнта просочування

Можна відмітити, що залежність сорбційної здатності зразків активованого вугілля від питомої поверхні по БЕТ вказує на досягнення ідеальної кореляції.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок про те, що адсорбційна здатність обумовлена наявністю супермікропор та мезопор малого розміру.

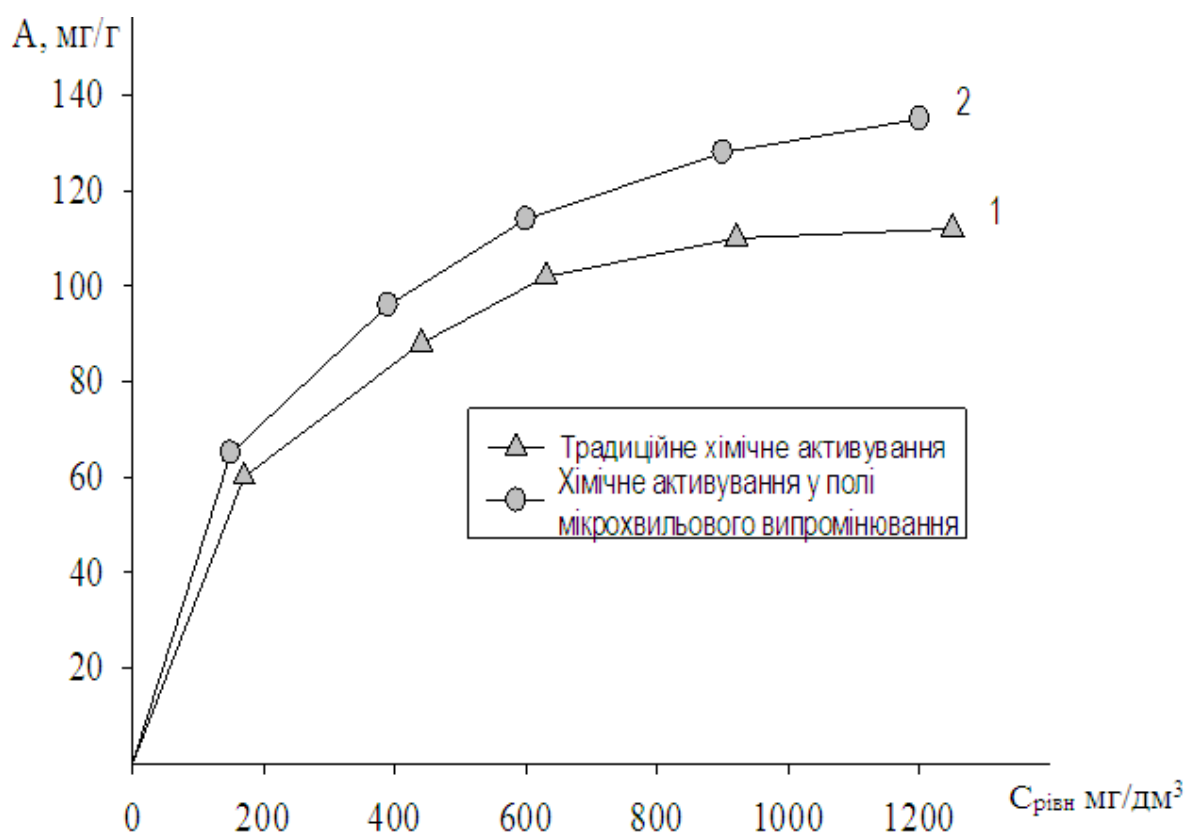


Рисунок 3.6 - Ізотерми адсорбції метиленового блакитного зразками, отриманими при традиційній та мікрохвильовій хімічній активації

Результати дослідження сорбційних властивостей лігноцелюлозних матеріалів показали, що ефективність поглинання катіонних барвників (рис. 3.7) зростає зі збільшенням частки целюлози у досліджуваному матеріалі.

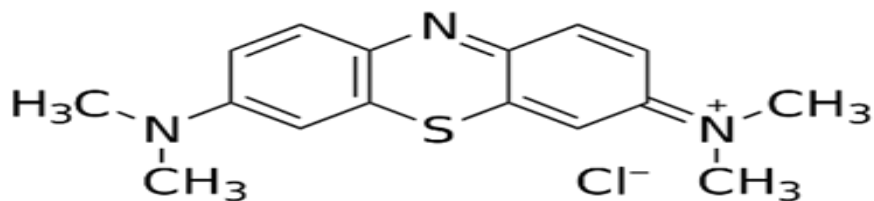


Рисунок 3.7 – Будова органічного барвника метиленового синього з молекулярною масою 319,85 г/моль

Така закономірність пояснюється хімічною взаємодією барвників з поверхнею сорбентів.

У зразках з низьким вмістом целюлози переважає поверхнева сорбція і за рахунок більшої кількості сорбційних пор відбувається адсорбція на поверхні.

Параметри рівнянь Ленгмюра (A, K) та Фрейндліха (a, n), а також коефіцієнти ( $r^2$ ) цих залежностей, розраховані за допомогою методу найменших квадратів, наведено у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Константи рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для адсорбції МБ на активованому вугіллі з кавового залишку з різними коефіцієнтами просочення

Зразок	Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Фрейндліха		
	A	K	$r^2$	a	n	$r^2$
$X_p = 0,5$	71,79	350,36	0,990	6,15	1,15	0,97
$X_p = 0,75$	98,53	109,26	0,994	23,17	0,19	0,947
$X_p = 1,0$	155,73	234,19	0,992	17,32	0,28	0,967
$X_p = 1,0 + MW$	170,05	263,61	0,999	13,81	0,32	0,965

Високі значення коефіцієнтів кореляції вказують на те, що адсорбція МБ на мезопористому активованому вугіллі підпорядковується моделі

Ленгмюра, згідно з якою взаємодія між адсорбатом та адсорбентом відбувається з утворенням мономолекулярного шару.

Залежність сорбційної активності по йоду зразків, отриманих шляхом хімічної активації ортофосфатною кислотою при температурі 500 °С та застосуванні різних коефіцієнтів просочування, представлено на рисунку 3.8.

Як видно з рисунку 3.8, здатність адсорбувати молекули йоду зростає зі збільшенням коефіцієнту просочування (від  $X_p=0,5$  до  $X_p=1,0$ ) і максимальне значення сягає 87 % у зразка отриманого при мікрохвильовій активації.

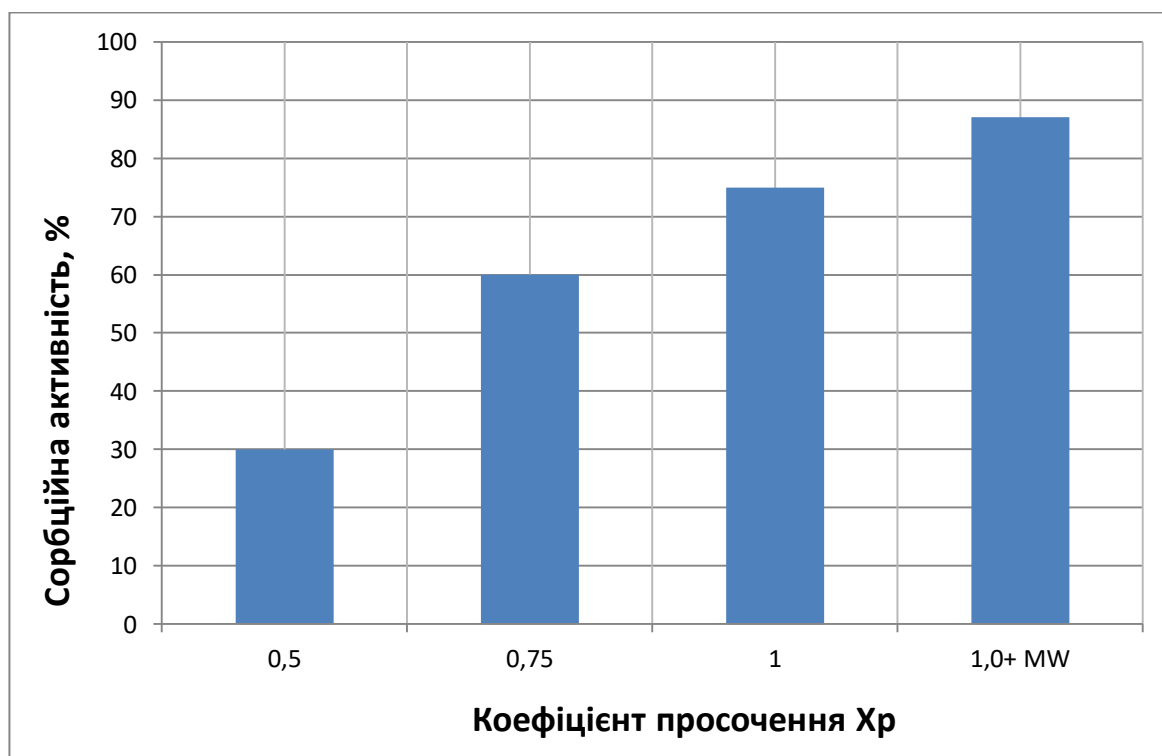


Рисунок 3.8 - Залежність сорбційної активності по йоду зразків активованого вугілля з кавового залишку

Отримані по адсорбції йоду дані добре узгоджуються з даними характеристик поруватої структури, представленими в таблиці 3.3 і таблиці 3.4, де чітко видно, що об'єм мікропор невинно зростає зі зростанням коефіцієнту просочування.

### 3.5 Сорбція саліцилової та сульфосаліцилової кислот як органічних речовин фармацевтичного виробництва

Поглиняльну здатність активованого вугілля, отриманого комплексною переробкою кавового шламу та, для порівняння, традиційною переробкою, вивчали методом адсорбції фенольних сполук в статичних умовах при перемішуванні протягом 4 годин зразка з навішуванням 0,05 г, висушеного при температурі 363 К, з 25 см<sup>3</sup> розчину адсорбату.

Рівноважні концентрації саліцилової і сульфосаліцилової кислот визначали на спектрофотометрі UV-2450 (Shimadzu, Японія) в кварцових кюветах ( $l = 10$  мм) при  $\lambda = 296$  і  $294$  нм відповідно, які були обрані за спектрами поглинання, що наведені на рисунках 3.9 та 3.10. (15).

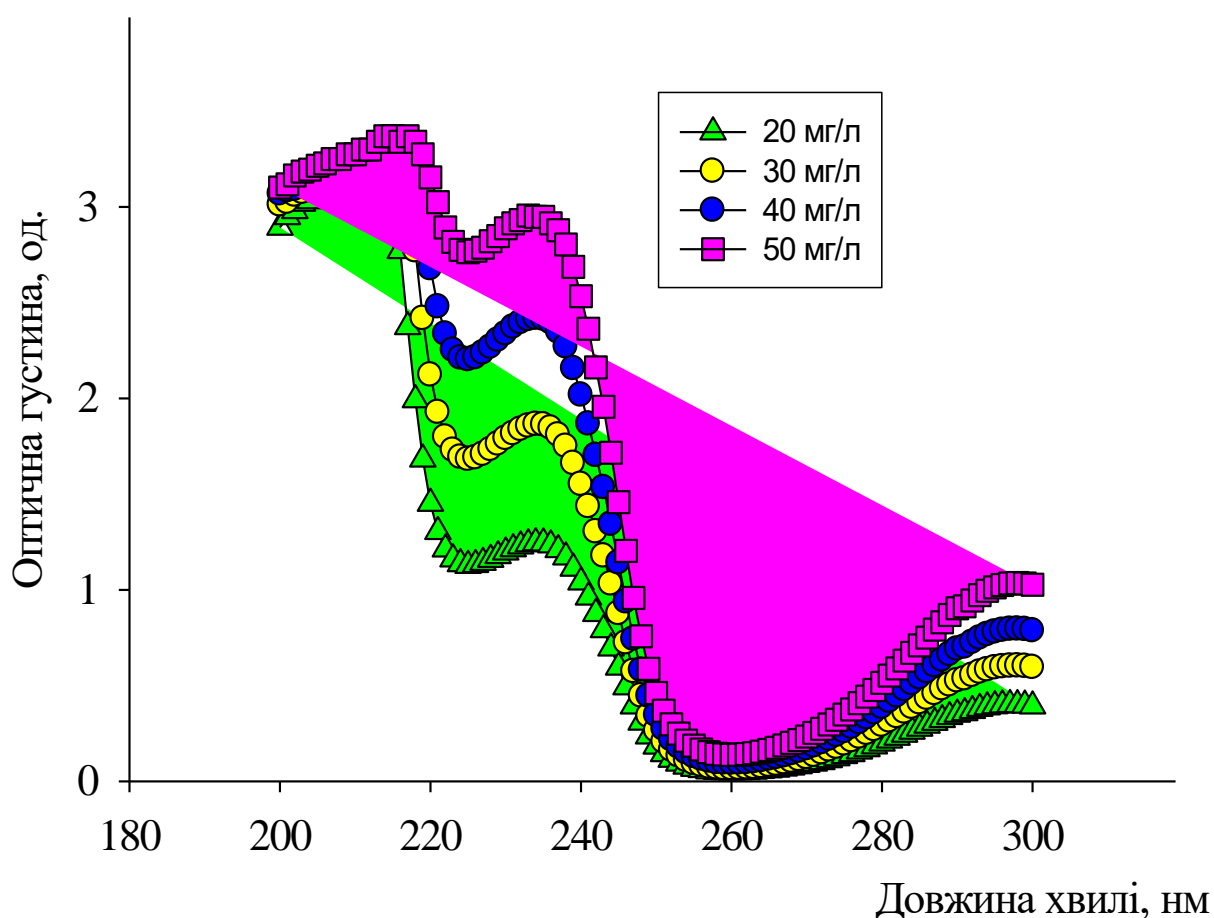


Рисунок 3.9 – Спектр поглинання сульфосаліцилової кислоти

Початкова концентрація забезпечує значну рушійну силу для подолання опору масової передачі всіх молекули між водними фазами і активованим вугіллям. Вигляд ізотерми контролюється потенціалом адсорбції, яка є результатом електростатичної та дисперсної взаємодії. Енергія адсорбції залежить від розміру пор сорбенту відносно розміру адсорбату.

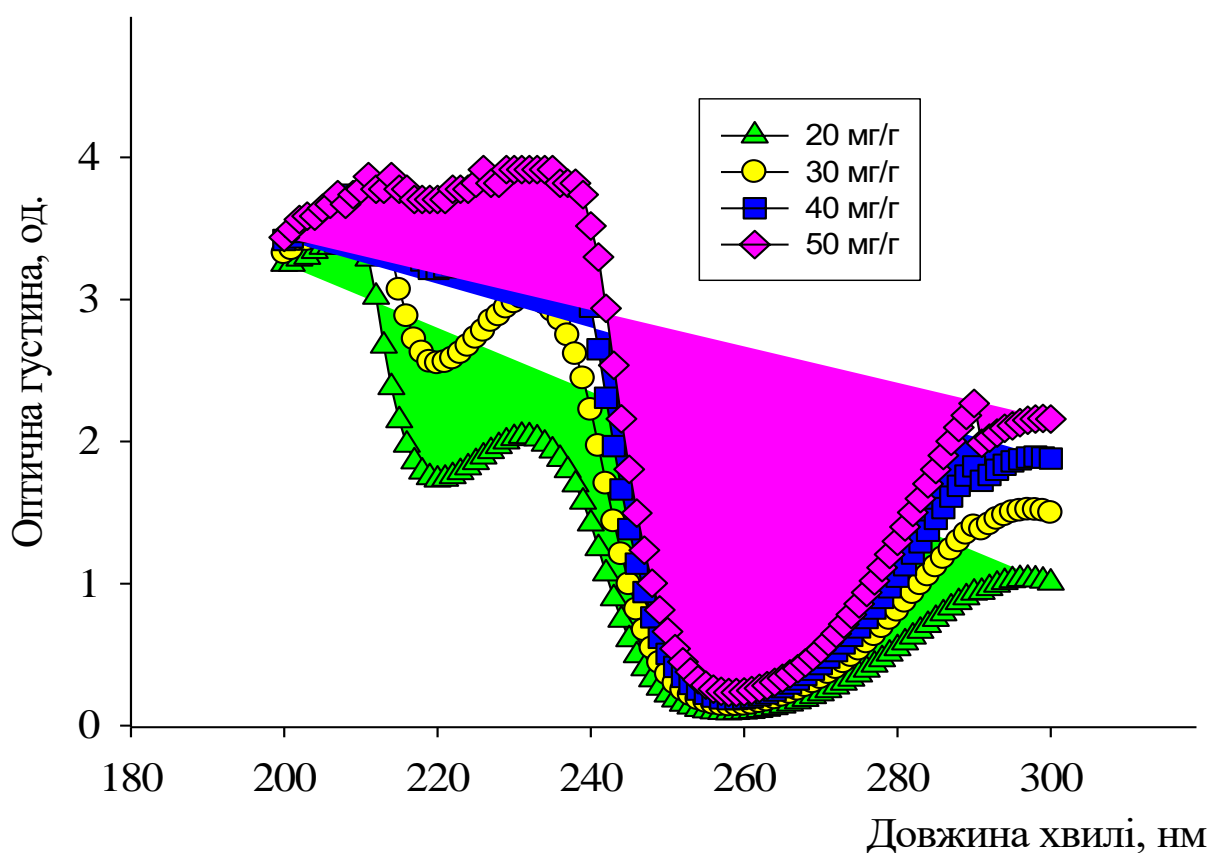


Рисунок 3.10 – Спектр поглинання саліцилової кислоти

Розглядаючи рисунок 3.11. та рисунок 3.12. можна побачити, що відсоткове вилучення фенольних сполук варіюється в залежності від типу адсорбенту та адсорбату.

При зростанні початкової концентрації з 5 до 50 мг/дм<sup>3</sup>, адсорбційна ємність отриманих зразків збільшувалася.

Максимальна сорбційна ємність по SAL кислоті досягається при  $C_{\text{рівн}} = 17 \text{ мг/дм}^3$  для зразку отриманого комплексним методом обробки сировини  $A = 32 \text{ мг/г}$  і при  $C_{\text{рівн}} = 28 \text{ мг/дм}^3$  для традиційної обробки  $A = 22 \text{ мг/г}$ .

Значення ж сорбційної ємності по SSAL кислоті є дещо нижчими: при  $C_{\text{рівн}} = 35 \text{ мг/дм}^3$  для зразку отриманого комплексним методом обробки сировини  $A_{\text{max}} = 30 \text{ мг/г}$  і при  $C_{\text{рівн}} = 41 \text{ мг/дм}^3$  для традиційної обробки  $A_{\text{max}} = 12 \text{ мг/г}$ .

Значення ж сорбційної ємності по SSAL кислоті є дещо нижчими: при  $C_{\text{рівн}} = 35 \text{ мг/дм}^3$  для зразку отриманого комплексним методом обробки сировини  $A_{\text{max}} = 30 \text{ мг/г}$  і при  $C_{\text{рівн}} = 41 \text{ мг/дм}^3$  для традиційної обробки  $A_{\text{max}} = 12 \text{ мг/г}$ .

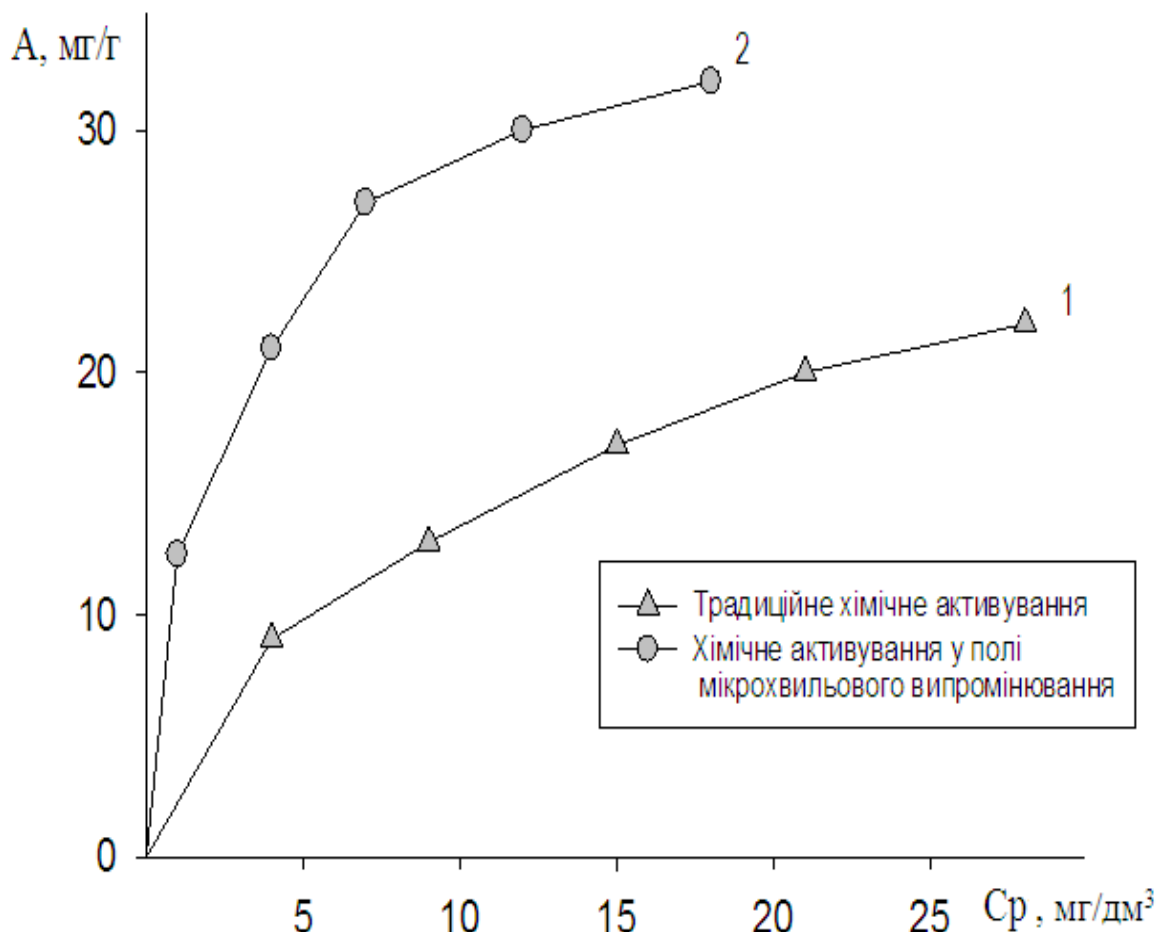


Рисунок 3.11 - Ізотерма адсорбції саліцилової кислоти зразками активованого вугілля, отриманими при традиційній та мікрохвильовій хімічній активації

Збільшення ємностей адсорбції для активованого вугілля зі збільшенням концентрацій саліцилової та сульфосаліцилової кислот може бути через  $\pi - \pi$  зв'язки цих органічних сполук та функціональних груп на карбоновій поверхні.

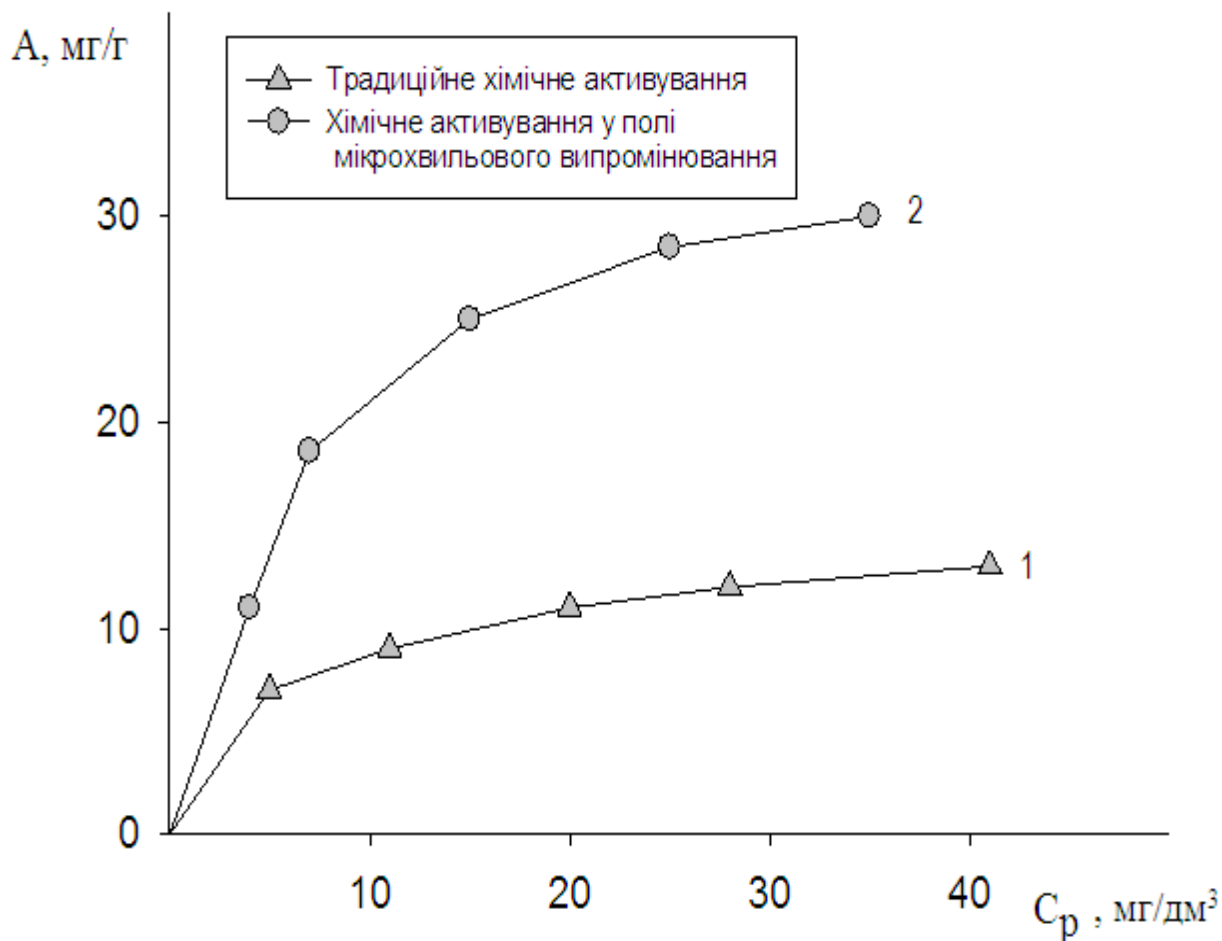


Рисунок 3.12 - Ізотерма адсорбції сульфосаліцилової кислоти зразками активованого вугілля, отриманими при традиційній та мікрохвильовій хімічній активації

### 3.6 Сорбція іонів важких металів на прикладі $\text{Co}^{2+}$ і $\text{Cd}^{2+}$

Також було запропоновано використання кавового залишку, як сорбенту для видалення іонів важких металів з водних розчинів. Дослідження біосорбції проводили в системі як функція початкової концентрації іонів

металу та значення коефіцієнта просочення біосорбенту. Час контакту 24 год гарантував досягнення рівноваги для Co (II) та Cd (II). Ефективність сорбції після рівноваги була вищою для Co (II) (адсорбція 89...98%), ніж для Cd (II) (65...85%).

Порівняння максимальної сорбційної ємності декількох неочищених залишків на основі біоматеріалу показало, що кавовий залишок є придатною сировиною для використання в якості біосорбенту для видалення важких металів з водних розчинів.

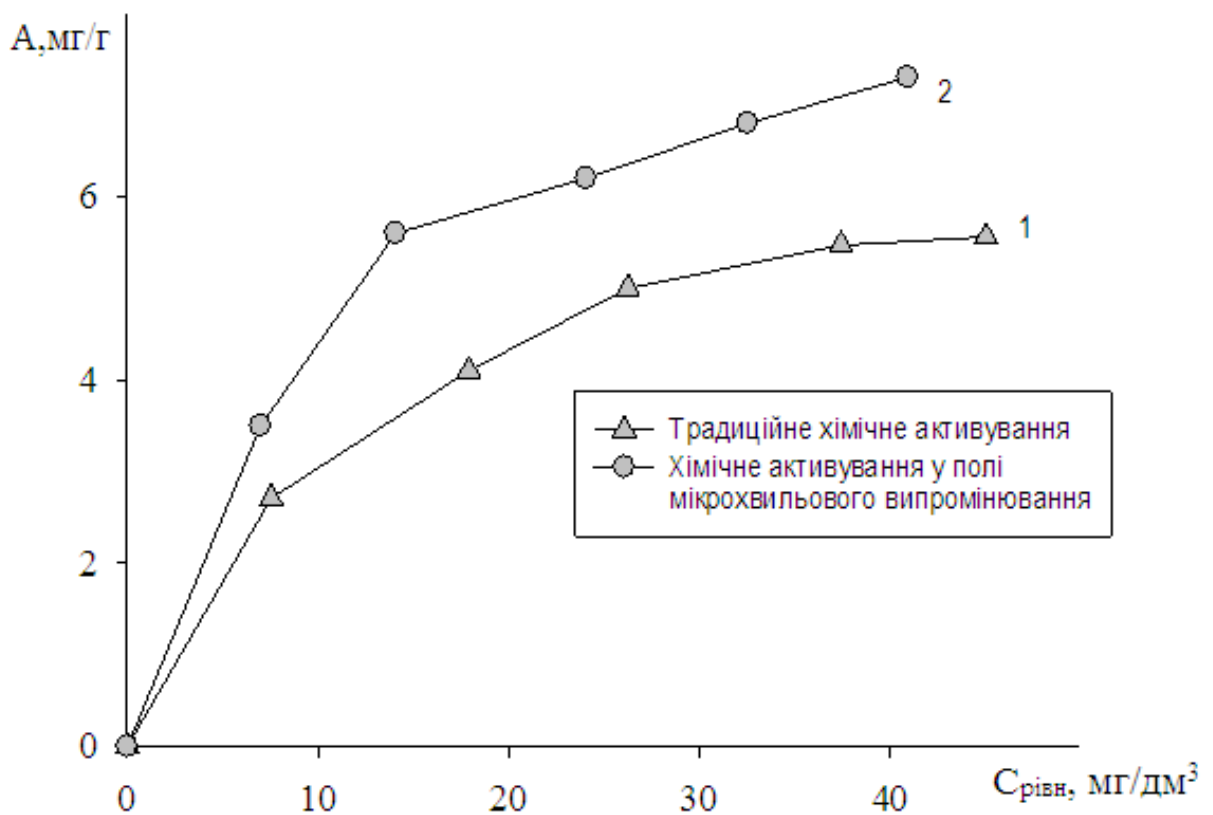


Рисунок 3.13 – Ізотерма адсорбції іонів  $\text{Co}^{2+}$  зразками активованого вугілля, отриманими при традиційній та мікрохвильовій хімічній активації

На рисунку 3.13 представлено ізотерму сорбції іонів  $\text{Co}(\text{II})$  для зразка, одержаного традиційним хімічним активуванням ортофосфатною кислотою (коефіцієнт просочування  $X_p = 1,0$ ) та зразка, одержаного хімічним активуванням у полі мікрохвильового випромінювання. Як видно із рисунка, величина адсорбції на останньому зразку переважає і досягнуті значення

сягають майже 6 мг/г, у той час як для зразка, одержаного традиційним активуванням ця величина максимально складає 4,6 мг/г.

Така ж тенденція спостерігається у випадку сорбції іонів Cd (II) із водного розчину (рисунок 3.14).

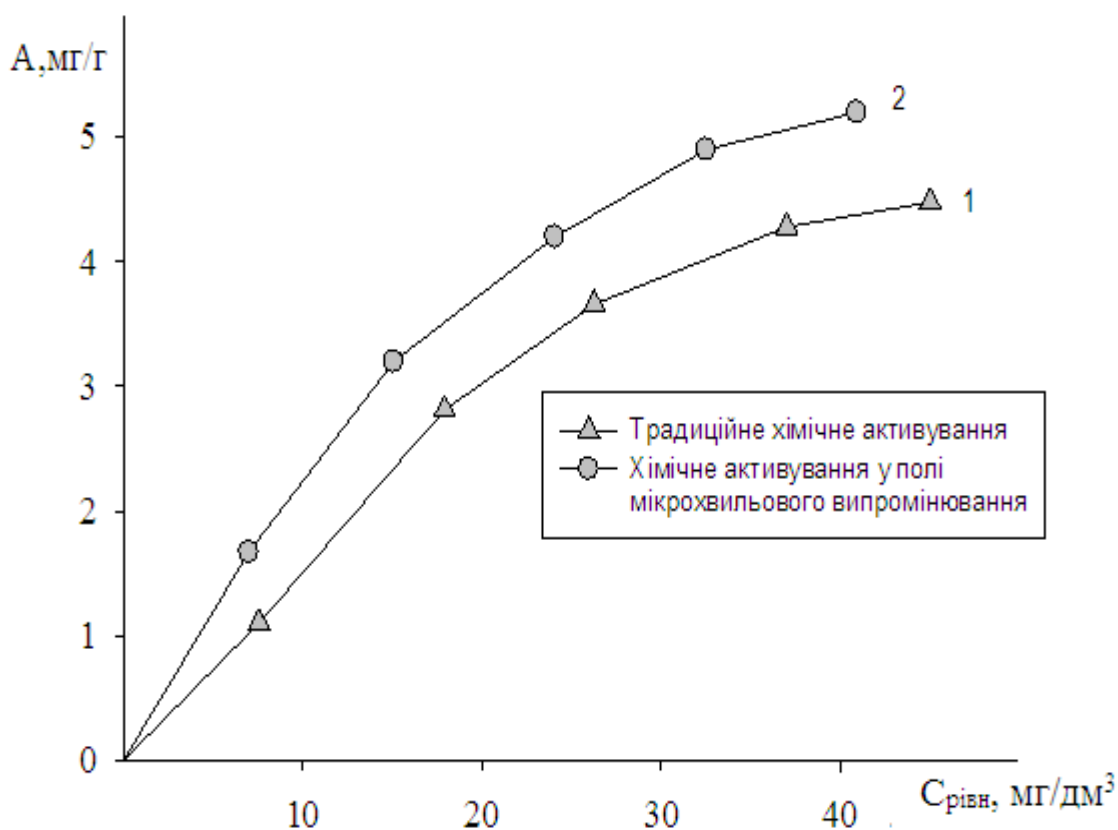


Рисунок 3.14 - Ізотерма адсорбції іонів Cd<sup>2+</sup> зразками активованого вугілля, отриманими при традиційній та мікрохвильовій хімічній активації

Як видно з рисунків, при збільшенні рівноважної концентрації до 35-40 мг/дм<sup>3</sup> адсорбційна ємність іонів Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> збільшується, при більш високих концентраціях вона практично не змінюється, що свідчить про насичення адсорбенту і досягнення граничних значень сорбції. Проте водночас для іонів Cd<sup>2+</sup> спостерігається постійне зростання сорбційної ємності в досліджуваному діапазоні концентрацій (до 45 мг/дм<sup>3</sup>). Повного насичення адсорбенту іонами Cd<sup>2+</sup> слід очікувати при досягненні більш високих рівноважних концентрацій.

Відмінною характеристикою сорбції іонів  $\text{Cd}^{2+}$  в порівнянні з сорбцією інших іонів дозволяє зробити висновок про перспективність використання вугілля з кавового залишку для відділення іонів кадмію від інших іонів при високих концентраціях ( $> 40 \text{ мг/дм}^3$ ).

### 3.7 Статистична обробка даних

Розвинута в процесі карбонізації та в подальшій активації пористість, виражена обсягом сорбційних пор по бензолу ( $V_S$ ), і вихід продукту ( $Y$ ). Як видно, на стадії карбонізації карбонова матриця практично не має пористість. Процес активації супроводжується значним зростанням обсягу сорбційних пор, в результаті якого вдається збільшити обсяг сорбційних пор до величин  $V_S$ , рівних  $0,46 \dots 0,59 \text{ см}^3 / \text{г}$ .

Таблиця 3.6 - Розвиток обсягу сорбційних пор по бензолу і вихід продукту в процесі карбонізації та активації кавового шроту.

Стадії процесу	$T, ^\circ\text{C}$	$V_S, \text{ см}^3/\text{г}$	$Y, \%$
Карбонізація	650	0,006	38,0
Активування $\text{H}_2\text{O}$	750	0,46	59,3
	800	0,53	57,2
	850	0,59	54,7

Час активації 1 час

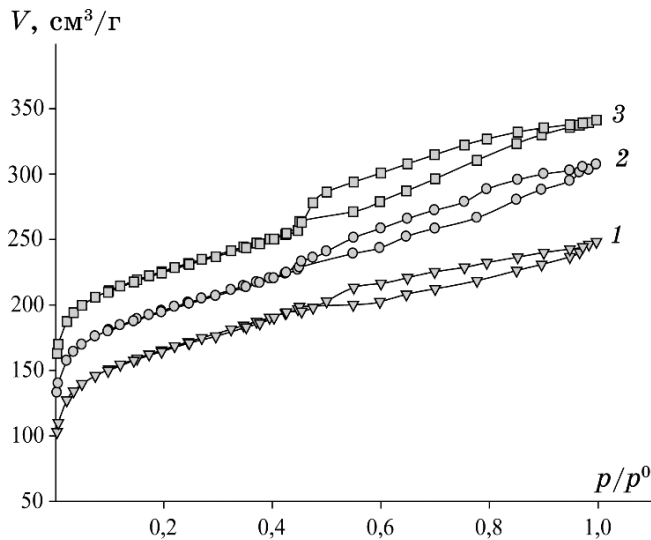


Рисунок 3.15 - Ізотерми сорбції-десорбції нітрогену (77К) активованим вугіллям з кавового шроту (час активування - 1 година, температура активування: 1 - 750°C, 2 - 800°C, 3 - 850°C).

З ізотерм сорбції-десорбції нітрогену (рисунок 2.12) видно, що карбоновий адсорбент з кавового шроту є сорбційним матеріалом з досить розвинутою пористою структурою, що має високі показники питомої поверхні по БЕТ, що досягає  $835 \text{ м}^2 / \text{г}$ , і сумарного обсягу пор до  $0,63 \text{ см}^3 / \text{г}$ , розвиненими супермікро- і мезопорах (табл. 2.3). Отримані ізотерми можуть бути віднесені до II типу ізотерм відповідно до класифікації IUPAC. Характерною особливістю цього типу ізотерм є наявність петлі гістерезису в інтервалі значень відносного тиску  $p / p^0 = 0,45-0,95$ . Як бачимо, хід кривих істотно залежить від температури активації. Збільшення температури сприяє посиленню утворення нових пор, приводячи до збільшення поверхні по БЕТ і обсягу мікро- і мезопор при збільшенні температури від 750 до 850°C.

Таблиця 3.7 - Характеристика пористої структури активованого вугілля на основі кавового шроту.

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{М}^2/\text{Г}$	$S_{\text{meso}}, \text{М}^2/\text{Г}$	$S_{\text{mi}}, \text{М}^2/\text{Г}$	$V_{\text{mi}}, \text{см}^3/\text{Г}$	$V_t, \text{см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{mi}}/V_t, \%$
750	680	234,3	445,3	0,30	0,51	58,8
800	768	269,5	498,6	0,27	0,58	46,6
850	835	309,4	525,6	0,25	0,63	39,7

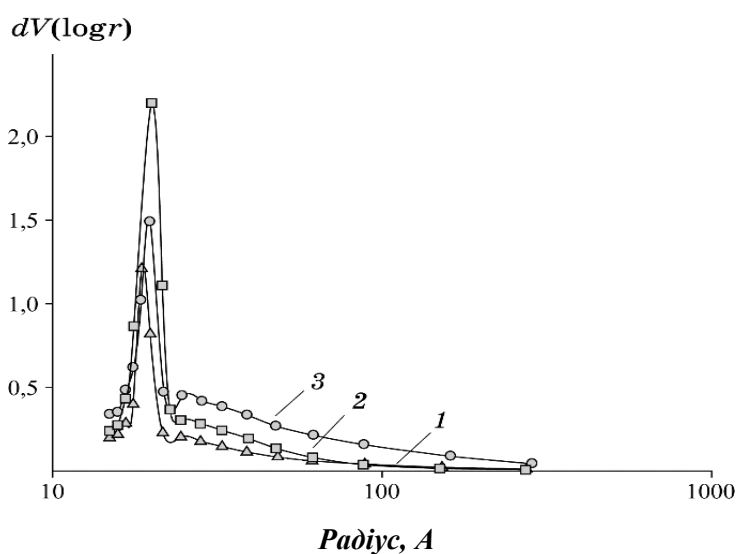


Рисунок 3.16 - Розподіл пор за розмірами для активованого вугілля з кавового шроту (час активування - 1 година, температура активування: 1 - 750°C, 2 - 800°C, 3 - 850°C).

Слід зазначити, що кут нахилу кривих в інтервалі відносного тиску  $p/p^0 = 0,4-0,9$  також зростає. Це дозволяє зробити висновок про збільшення мезопористого одержуваного активованого вугілля. Як впливає з характеристик пористої структури, отриманих з ізотерм сорбції-десорбції нітрогену (рис. 2.12) і розподілу обсягів пор за розмірами (рис. 2.13), вони порівнянні з показниками промислових вугілля типу КАУ, СКН. Це свідчить про конкурентоспроможність отриманого сорбційної матеріалу з кращими промисловими зразками.

Аналіз сорбційних властивостей з використанням речовин-маркерів показав досить високу активність по метиленовим блакитному (МБ). Величина сорбції МБ зростає зі збільшенням температури активації. Сорбційна здатність АВ, отриманих в області оптимальних режимів активування (850°C), по метиленовим блакитному становить 225 мг / г. Сорбційна активність по йоду досягає 65%.

Невід'ємною частиною досліджень, спрямованих на оцінку сорбційних властивостей, є проведення тест випробувань за визначенням поглинальної здатності адсорбентів по відношенню до іонів важких металів. Відомо, що важкі метали, які у великих обсягах використовуються у виробничій діяльності металургійних, гірничорудних підприємств, ТЕЦ, становлять велику загрозу навколишньому середовищу, накопичуючись в стічних водах, а потім і в ґрунтах.

Таким чином, вивчення селективності розроблюваних сорбційних матеріалів по відношенню до іонів важких металів дає можливість оцінити ефективність застосування отриманих адсорбентів в сорбційних технологіях. Як джерело іонів важких металів використовували приготований розчин, що містить одночасно іони Ni, Co, Mn, що імітує за складом промислові стоки. Отримані ізотерми сорбції представлені на рисунку 2.14. З графку видно, що максимальну сорбційну здатність вугілля проявляє по відношенню до іонів Ni. При цьому максимальна величина сорбції становить 8,9 мг / г. У меншій мірі сорбуються іони Mn (6 мг / г).

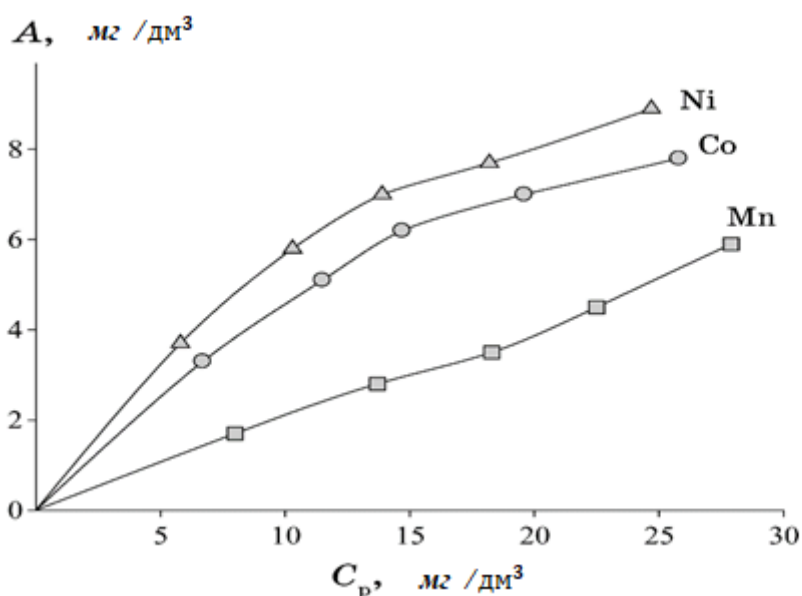


Рисунок. 3.17 - Сорбція іонів Ni, Co, Mn з модельного розчину, що імітує промислові стоки.

Отримані ізотерми адсорбції були розраховані за рівнянням Ленгмюра.

Таблиця 3.8 - Параметри ізотерм Ленгмюра, розраховані для іонів металів.

Іони металів	Константи ізотерм Ленгмюра		
	$a_0$ , мг/г	K	$R^2$
Ni	9,3	0,2523	0,972
Co	8,4	0,1675	0,987
Mn	6,1	0,1517	0,969

В таблиці 2.5 представлені величини граничної адсорбції, констант рівняння Ленгмюра і коефіцієнтів кореляції.

Коефіцієнти кореляції досить високі для всіх досліджуваних іонів, що свідчить про відповідність моделі Ленгмюра експериментальними даними. Як видно, величини максимальної адсорбції, розраховані за допомогою цього рівняння, також добре узгоджуються з експериментальними даними.

Таким чином, в результаті досліджень по вивченню пористої структури встановлено, що отриманий адсорбент з кавового шроту характеризується наявністю мікро- і мезопор з ефективним радіусом 2 нм. Величина питомої поверхні досягає  $835 \text{ м}^2 / \text{г}$ .

Сорбційна здатність АВ, отриманих в області оптимальних режимів активування ( $850^\circ\text{C}$ ), по метиленовим блакитному становить  $225 \text{ мг} / \text{г}$ . Сорбційна активність по йоду досягає 65%.

Отримані сорбційні матеріали виявляють сорбційну активність по відношенню до іонів важких металів. Завдяки високим значенням параметрів пористої структури адсорбенти можуть бути широко використані в процесах водопідготовки. Ефективність використання таких адсорбентів зумовлена великою кількістю мікро- і мезопор, які сприяють дифузії забруднювачів.

### **Висновки до розділу 3**

В ході досліджень було встановлено, що оптимальною для проведення ефективної хімічної активації являється температура  $500^\circ\text{C}$  і коефіцієнт просочування  $X_p = 1,0$ , що відповідає отриманню активованого вугілля з максимальними об'ємами сорбційних пор по бензолу  $0,57 \text{ см}^3/\text{г}$ , об'ємом поглинутого нітрогену  $\sim 480 \text{ см}^3/\text{г}$ , питома поверхня сорбенту - більше  $1250 \text{ м}^2/\text{г}$ , сумарний об'єм пор -  $0,76 \text{ см}^3/\text{г}$ , поглинання метиленового блакитного -  $120 \text{ мг}/\text{г}$ , сорбційна активність щодо йоду - 75 %.

Для вдосконалення зразку активованого вугілля (підвищення сорбційних властивостей), було прийнято рішення про здійснення мікрохвильової хімічної активації для збільшення кількості виходу сорбенту та зменшення енергозатрат. Ця комплексна методика отримання активованого вугілля допомогла отримати зразок з кращими характеристиками, ніж зразок, що був отриманий традиційним способом : об'єм сорбційних пор по бензолу  $0,58 \text{ см}^3/\text{г}$ , об'ємом поглинутого нітрогену  $\sim 550 \text{ см}^3/\text{г}$ , питома поверхня сорбенту - більше  $1480 \text{ м}^2/\text{г}$ , сумарний об'єм пор -  $0,84 \text{ см}^3/\text{г}$ , поглинання метиленового блакитного -  $130 \text{ мг}/\text{г}$ , сорбційна активність щодо йоду - 87 %.

Досліджено сорбційну здатність отриманих зразків вугілля по відношенню до іонів важких металів  $Cd^{2+}$  та  $Co^{2+}$ . Встановлено, що більшу здатність проявляють зразки активовані за допомогою мікрохвильового випромінювання відповідно рівноважній концентрації  $C_{рівн} = 40$  мг/дм<sup>3</sup>.

Питома поверхня по БЕТ та загальний об'єм пор збільшуються з підвищенням температури карбонізації та досягають максимуму при температурі, близький до 500°C, потім спостерігається тенденція до зменшення цих показників з підвищенням температури. Загальний об'єм пор зазвичай зростає зі зростанням подовженості процесу. При активації зростає поруватість. Результати вказують на те, що отримуване вугілля володіє більшою сорбційною здатністю та питомою поверхнею ніж різновиди промислових зразків.

Видно, що зі збільшенням часу просочування питома поверхня та об'єм пор збільшуються в результаті розвитку поруватості. Однак потім спостерігається поступове зменшення цих параметрів зі збільшенням часу просочування, що, можливо, може приписуватися газифікації невеликої кількості добре розвинених мікропоруватих стінок.

## ВИСНОВКИ

1. У першому розділі представлено аналіз джерел наукової літератури за темою одержання сорбційних матеріалів на основі лігноцелюлозної сировини від сільського господарства і харчової промисловості. Представлено порівняльна характеристика сорбційно-структурних властивостей сорбентів на основі відновлювальної сировини.
2. Шляхом традиційного хімічного активування ортофосфатної кислотою і активуванням в полі мікрохвильової енергії отримані зразки активованого вугілля з лігноцелюлозної сировини - кавового шламу.
3. Досліджено пористу структуру отриманих зразків активованого вугілля. Встановлено, що отримані сорбенти мають полімодальну пористу структуру з високими показниками питомої поверхні ( $S_{\text{БЕТ}} = 1250-1400 \text{ м}^2/\text{г}$ ) і сумарного обсягу пор ( $V_{\Sigma} = 0,76 - 0,84 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) і ефективним радіусом пор 2 нм.
4. Шляхом варіювання температури і ступеня просочення вихідної сировини виявлені оптимальна температура ( $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) і коефіцієнт просочення ( $X_p = 1,0$ ), що дозволяють отримувати активовані вугілля з максимальними параметрами пористої структури.
5. Досліджено сорбційну здатність по відношенню до іонів важких металів ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ); виявлено, що найбільша селективність проявляється по відношенню до іонів  $\text{Cd}^{2+}$ .
6. Досліджено сорбційну здатність по відношенню до органічних речовин - фенольних кислот (саліцилова і сульфосаліцилова). Виявлено, що найбільша селективність проявляється по відношенню до саліцилової кислоти.
7. Проведені дослідження дозволяють говорити про перспективність подальшої роботи в області переробки кавового шламу в високопористе вугілля. Така переробка з одного боку, органічно вирішує проблему утилізації відходів сільськогосподарської продукції, з іншого - служить прекурсором для отримання активованого вугілля, який, в

свою чергу, може використовуватися для поліпшення екологічної ситуації, може додати цінності сільськогосподарським продуктам, допомогти в економії ресурсів за рахунок збільшення торгового потенціалу, вирішити проблеми навколишнього середовища та допомогти зменшити вартість утилізації відходів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] Duran-Valle CJ, Gomez-Corzo M, Pastor-Villegas J, Gomez-Serrano V. *Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents*. J Anal Appl Pyrolysis 2005;73(1):59–67.

[2] Sudaryanto Y, Hartono SB, Irawaty W, Hindarso H, Ismadji S. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresour Technol* 2006;97(5):734–9.

[3] Crini G. *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review*. *Bioresourse Technology* 1997(2006) 1061-1085.

[4] Chuah T.G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S.Y. *Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview*. *Desalination*, 175 (2005) 305-316.

[5] Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья // *Российский химический журнал*. - 2004. - Т. 48, № 3.- С. 89-94.

[6] Румянцева Е.В., Чернышенко А.О., Неборако А.А., Сараева Е.Ю., Вихорева Г.А., Кильдиева Н.К. *Сорбционные свойства хитозана с амортизированной структурой*. В кн.: *Современные перспективы и исследования хитина и хитозана. Материалы VIII Международной конференции*. 2006. М.: 126-130.

[7] Никифорова Т.Е., Козлов В.А. *Сорбция ионов  $Cu(II)$  соевым шротом, модифицированным монохлоридом натрия*. *Журнал прикладной химии*, 81 (2): 2008. 428-433.

[8] Chuah T.G., Jumariah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S.Y. *Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview*. *Desalination*, 175 (2005) 305-316.

[9] Wang Y.-H., Lin S.-H. Juang R.-S. *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents*. *Journal of Hazardous Materials* 102 (2003) 291-302.

[10] *Отходы сельхозпроизводства - составляющие гармонизации агроэкосистем* // Филоиенко Л. Г., Моргунов В. В., Гончар В. С. и др. Материалы XII международной н/т конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов».- М., 2004.- Т. 3.- С. 628-684.

[11] Николайчук А. А. *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.

[12] S.Qaiser, A.R.Saleemi, M.M.Ahmad // *Environ. Biotechnol.* 2007. V. 10 P. 409-416.

[13] Kovalenko, O. O., Novoseltseva, V. V., & Kovalenko, N. O. *Waste of processing of agricultural production and production of food products as effective filtering materials for wastewater treatment with ions of heavy metals.* *Voda: hyhyena y ekolohyia*, (2017). 1– 4(5), 59-66.

[14] Д. О. Єлатонцев, А. П. Мухачев, В. І. Супрунчук. Сорбент лігноцелюлозний зі шкарлупи волоського горіха. *Науковий вісник НЛТУ України*, **2019**, т. 29, № 1. с.110-115.

[15] Ковальчук А. І., Почечун Т. П., Галиш В. В., Трус І. М. *Фосфорилування шкарлуп волоських горіхів для підвищення ефективності очищення водних розчинів.* *Технічні науки та технології* № 2 (12), 2018. с. 236-244.

[16] Кельцев Н.В. *Основы адсорбционной техники.* М.: Химия, 1984. 592 с. 133

[17] Шаповалова, И. О. *Направления использования плодовых оболочек риса* / И. О. Шаповалова, А. В. Вураско, Л. А. Петров // Лесотехнические университеты в реализации концепции возрождения инженерного образования: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса: материалы X междунар. науч.-техн. конференции / Минобрнауки

России, Уральский государственный лесотехнический университет. – Екатеринбург, 2015. – С. 193–195.

[18] Повышение сорбционных свойств технической целлюлозы из недревесного растительного сырья / А.В. Вураско, Е.И. Близнякова, О.В. Стоянов // *Вестник Каз. технол. ун-та*. **2014**. №1. С. 41-43.

[19] Шайхиев, И.Г. Отходы переработки льна в качестве адсорбентов нефтепродуктов. 2. Влияние химической обработки на гидрофобность и нефтепоглощение [Текст] / И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, С.В. Фридланд, Э.М. Хасанишина // *Вестник башкирского университета*. – **2010**. – №15. – Т. 3, – С. 607-609.

[20] Microwave heating applications in environmental engineering—a review / D. A. Jones, T. P. Lelyveld, S. D. Mavrofidis et al. - *Resources, Conservation and Recycling*. - **2002**. - Vol. 34, No 2. - P. 75–90.

[21] Кинле Х., Бадер Э. *Активные угли и их промышленное применение*. – Л.: Химия, 1984. – 215 с.

[22] Roskill. The economics of activated carbon. – *London: Roskill Information Services Ltd*, 1990.

[23] Савченко Д. С. Порівняльні адсорбційні властивості карбонових сорбентів / Д. С. Савченко, І. С. Чекман // *Український науково-медичний молодіжний журнал*. - **2010**. - № 1. - 10-13 с.

[24] Гунько В. М., Зарко В.И., Туров В.В. и др. *Закономерности поведения наноматериалов в разных средах, обусловленные строением поверхности и морфологией частиц*//*В кн.: Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур* / под ред. А. П. Шпака и П. П. Горбика. – 2007. – Т. 2. – С. 157–226.

[25] Jensen AW, Wilson SR, Schuster DI. Biological applications of fullerenes // *Bioorg Med Chem*. – 1996. – Vol.4. – P. 767–779.

[26] Будницкий Г.А., Матвеев В.С., Казаков М.Е *Получение и применение древесных активированных углей*. *Хим. волокна*. 1993. № 5. с. 19–22.

- [27] Балабеков О.С., Балтабаев Л.Х. *Очистка газов в химической промышленности. Москва: Химия. 1991. 256 с.*
- [28] Балабеков О.С., Балтабаев Л.Х. *Очистка газов в химической промышленности. Москва: Химия. 1991. 256 с.*
- [29] Серпионова Е.Н. *Промышленная адсорбция газов и паров. Москва: Высшая школа. 1969. 416 с.*
- [30] Лопатин Н.А., Лопухин Н.А. *Эфферентные методы в медицине. Москва: Медицина. 1989. 352 с.*
- [31] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstraete, W. 1998. *Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. J. Chem. Technol. Biotechnol. 72, 289-302.*
- [32] Santhy K., Selvapathy P. *Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. Bioresource Technology 97 (2006) 1329-1336.*
- [33] Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. *Optimum condition of color removal from waste water by mango seed shell based activated carbon // Indian Journal of Science and Technology, 2011, vol. 4, No. 8, p. 890-894.*
- [34] Huang C.P. *Chemical interactions between inorganics and activated carbon. In: Cheremisinoff P.N., Ellerbusch F. (Eds.), Carbon Adsorption Handbook. Ann Arbor Science, 1978.*
- [35] Земнухова Л.А. Способ получения сорбента / Л.А. Земнухова, Е. Д. Шкорина, И.А. Филиппова // Патент на изобретение РФ № 2316393, 2008
- [36] Zahra Jeirani, Catherine Hui Niu and Jafar Soltan *Adsorption of emerging pollutants on activated carbon Rev Chem Eng 2017: 33(5): 491–522.*
- [38] Григорьев Л.Н., Веренцова Л.Г., Шанова О.А., Родионова А.А. *Получение активного угля из растительных остатков и оценка его адсорбционных свойств. Химия растительного сырья. 2015. № 4. С. 93-99.*
- [39] Носкова Т.В. Спиренкова О.В., Папина Т.С. *Адсорбция 2-хлорфенола на активных углях. Химия и экология. 2015. № 1. с. 73-75.*

[40] *Влияние количества ортофосфорной кислоты на развитие пористой структуры углей при химическом активировании кукурузных кочерыжек* / Н. В. Сыч, В. В. Стрелко, Н. Н. Цыба, А. М. Пузий // *Доповіді Національної академії наук України*. - 2009. - № 7. - С. 144-148. - Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/dnanu\\_2009\\_7\\_27](http://nbuv.gov.ua/UJRN/dnanu_2009_7_27).