

УДК 676.164

DOI: 10.15372/KhUR20170302

Оптимизация процесса получения сорбента из луба коры березы

Е. В. ВЕПРИКОВА¹, Р. З. ПЕН², Б. Н. КУЗНЕЦОВ¹¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: inm@icct.ru

²Сибирский государственный технологический университет,
Красноярск, Россия

(Поступила 16.03.16; после доработки 12.04.17)

Аннотация

Экспериментальными и расчетными методами определены оптимальные условия синтеза энтеросорбента из луба коры березы. Получены уравнения регрессии, описывающие зависимость характеристик энтеросорбента от условий его синтеза. С использованием этих уравнений рассчитаны оптимальные условия получения энтеросорбента, обладающего максимальной сорбционной активностью по метиле-новому синему и содержащего менее 5 мас. % водорастворимых веществ: концентрация NaOH 1.5 мас. %, температура 80 °С, продолжительность обработки 60 мин. Расчетные значения находятся в хорошем соответствии с экспериментально полученными результатами.

Ключевые слова: энтеросорбент, луб коры березы, получение, математическая модель, оптимизация

ВВЕДЕНИЕ

В результате техногенного загрязнения окружающей среды возрастают риски попадания различных токсичных веществ в организмы человека и сельскохозяйственных животных. Для устранения их опасного воздействия в медицине и ветеринарии широко применяют энтеросорбенты, которые представляют собой пористые сорбционные материалы [1, 2].

Энтеросорбенты получают на основе самого разнообразного сырья, включая древесные отходы, торф и др. [3–6].

В медицинской практике используются активированные угли из древесины березы и энтеросорбенты на основе гидролизного лигнина (так называемые медицинские или лечебные лигнины – “Полифепан” и др.), производимые в промышленных масштабах [7–9].

Однако в настоящее время в России падают объемы гидролизных производств, что создает

предпосылки для резкого сокращения выпуска энтеросорбентов на основе гидролизного лигнина.

Альтернативным сырьем для получения медицинского лигнина могут стать сульфатные лигнины, которые по своим сорбционным свойствам не уступают энтеросорбентам “Фильтрум СТИ” и “Полифепану” на основе гидролизного лигнина [10, 11].

Многотоннажные отходы луба и коры березы служат перспективным сырьем для получения энтеросорбентов, которые по сорбционным свойствам сопоставимы с промышленными аналогами из гидролизного лигнина [12, 13]. Технологическая схема получения сорбентов на основе коры березы максимально приближена к получению “Полифепана”, что существенно упрощает замену сырья на предприятиях по выпуску энтеросорбентов из гидролизного лигнина.

Процесс получения энтеросорбентов из луба коры березы многостадийный и включает

стадии щелочной обработки, промывки водой, нейтрализации остатков щелочи в сорбенте, последующую отмывку водой, сушку и измельчение получаемого сорбционного материала [12]. Удаление щелочерастворимых компонентов из луба приводит к развитию пористой структуры получаемого энтеросорбента и по сути определяет его сорбционные свойства [14].

Для количественной оценки активности медицинских сорбентов традиционно используют метиленовый синий, моделирующий токсины с молекулярной массой до 500 ат. ед. массы – креатинин, барбитураты, фосфорорганические соединения и др. Важно отметить, что содержание в энтеросорбенте водорастворимых веществ (ВРВ) является строго регламентируемой величиной: их количество не должно превышать 5.0 мас. % [7]. Это накладывает ограничения на выбор условий получения энтеросорбентов с максимально высокими сорбционными свойствами и требует решения задачи оптимизации параметров процесса их приготовления.

Математическое моделирование с помощью экспериментально-статистических методов весьма эффективно для поиска оптимальных условий проведения разнообразных процессов [15–17]. Такой подход позволяет сократить затраты на проведение традиционных экспериментальных исследований, основанных на поочередном варьировании отдельных технологических параметров.

Цель данной работы – определение с помощью экспериментальных и расчетных методов оптимальных условий получения энтеросорбента из луба коры березы, который

обладает максимальной сорбционной активностью по метиленовому синему и содержит не более 5 % водорастворимых веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения энтеросорбента использовали воздушно-сухой измельченный луб, полученный из промышленных отходов коры березы (размер частиц менее 0.5 мм) следующего состава, % от массы абсолютно сухого луба: легкогидролизующие полисахариды 26.8, трудногидролизующие полисахариды 22.3, лигнин 34.5, водорастворимые вещества 13.5, зола 2.9.

Получение энтеросорбента осуществляли щелочной обработкой луба в соответствии со схемой (рис. 1). На этой стадии концентрацию раствора NaOH варьировали от 0.5 до 5.0 мас. %, температуру от 20 до 100 °С, продолжительность обработки от 30 до 120 мин. Интенсивность перемешивания (130 ± 5) мин⁻¹ и величина гидромодуля, равная 5, оставались постоянными во всех опытах. По окончании процесса раствор щелочи отделяли фильтрацией. Энтеросорбент трехкратно промывали водой при следующих условиях: температура 20 °С, гидромодуль 4, перемешивание, продолжительность каждой промывки – 60 мин.

Далее энтеросорбент отделяли от промывных вод фильтрацией. Остатки щелочи в энтеросорбенте нейтрализовали 2 % раствором уксусной кислоты при гидромодуле 5 в течение 30 мин. После отделения раствора кислоты энтеросорбент двукратно промывали водой при гидромодуле 4 в течение 30 мин.

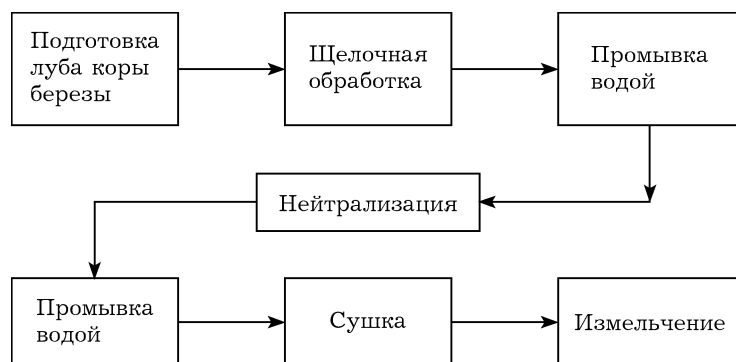


Рис. 1. Схема получения энтеросорбента из луба коры березы.

Стадии промывок и нейтрализации проводили при перемешивании с интенсивностью $(130 \pm 5) \text{ мин}^{-1}$. После отделения от промывных вод энтеросорбент сушили до воздушно-сухого состояния при $(50 \pm 5) ^\circ\text{C}$ и измельчали до размера частиц менее 250 мкм.

Сорбционную активность энтеросорбентов в отношении метиленового синего ($A_{\text{МС}}$) определяли по методике, описанной в работе [18]. Содержание в энтеросорбентах ВРВ оценивали согласно методике, изложенной в [19].

Методами математического моделирования определяли влияние условий проведения стадии щелочной обработки луба на свойства получаемых энтеросорбентов. В качестве независимых переменных (факторов) выбраны следующие параметры стадии щелочной обработки: X_1 – концентрация раствора NaOH, %; X_2 – температура, $^\circ\text{C}$; X_3 – продолжительность обработки, мин. В качестве выходных параметров, принятых для характеристики

результатов процесса (свойств продукта), выбраны $A_{\text{МС}}$ и содержание ВРВ.

Для математической обработки результатов использовали пакет программ Statgraphics Centurion XVI, блок DOE (Design of Experiment) [20].

При решении задачи оптимизации целевой функцией является максимальная сорбционная активность энтеросорбента $A_{\text{МС}} \rightarrow \max$ при условии, что содержание ВРВ равно 5.0 мас. %, в области факторного пространства, ограниченного интервалами варьирования независимых переменных в эксперименте. Задачу решали средствами программы Microsoft Excel [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено влияние условий обработки луба березы (концентрации щелочи, температуры, продолжительности процесса) на сорбционную

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры обработки луба растворами NaOH различной концентрации на сорбцию метиленового синего ($A_{\text{МС}}$) получаемыми энтеросорбентами (продолжительность обработки 60 мин), мг/г

Концентрация раствора NaOH, %	Температура обработки, $^\circ\text{C}$				
	20	40	60	80	100
0.5	28.36	31.82	39.85	43.34	62.50
1.0	32.61	40.67	49.87	56.85	68.87
1.5	37.05	47.65	56.91	60.97	65.23
2.0	44.84	55.70	60.76	52.66	44.85
2.5	52.12	57.68	60.77	47.12	36.73
3.0	56.89	59.96	60.77	39.38	32.58
3.5	55.81	60.26	60.76	37.92	30.26
4.0	54.47	60.85	60.76	34.85	30.26
5.0	52.66	61.13	60.75	32.39	30.24

ТАБЛИЦА 2

Влияние условий получения энтеросорбентов из луба на их активность в сорбции МС ($A_{\text{МС}}$), мг/г

Продолжительность щелочной обработки, мин	Условия обработки луба		
	2.0 % NaOH, $60 ^\circ\text{C}$	1.5 % NaOH, $80 ^\circ\text{C}$	1.0 % NaOH, $100 ^\circ\text{C}$
30	32.75	57.23	60.77
45	44.51	59.41	64.76
60	60.76	60.97	68.87
75	59.72	60.72	68.75
90	56.37	58.64	68.54
105	54.44	56.12	67.15
120	53.17	54.25	65.21

способность образцов энтеросорбента по отношению к метиленовому синему $A_{МС}$ (табл. 1, 2).

Видно, что при обработке луба 0.5–1.5 % растворами NaOH повышение температуры от 20 до 100 °С сопровождается ростом величины $A_{МС}$. Применение более концентрированных растворов щелочи придает экстремальный характер зависимости адсорбции МС от температуры (см. табл. 1).

Данные табл. 2 показывают, что влияние продолжительности щелочной обработки на адсорбцию МС также имеет экстремальный вид, независимо от концентрации щелочи и температуры.

Для математической обработки и анализа влияния условий получения на сорбционную активность энтеросорбента по МС данные табл. 1 и 2 объединили в один массив.

После выполнения трехфакторного дисперсионного анализа зависимость $A_{МС}$ от переменных X_1 , X_2 и X_3 аппроксимировали уравнением регрессии второго порядка, в которое включили только члены с уровнем значимости не выше 0.05:

$$A_{МС} = -23.95 + 19.82X_1 + 1.06X_2 + 0.530X_3 - 0.924X_1^2 - 0.255X_1X_2 - 0.0369X_2^2 - 0.00296X_3^2 \quad (1)$$

где X_1 – концентрация раствора NaOH, %; X_2 – температура, °С; X_3 – продолжительность обработки, мин.

Установлено, что качество аппроксимации характеризуется коэффициентом детерминации $R^2 = 68\%$.

На рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные значения $A_{МС}$, полученные на основании уравнения (1).

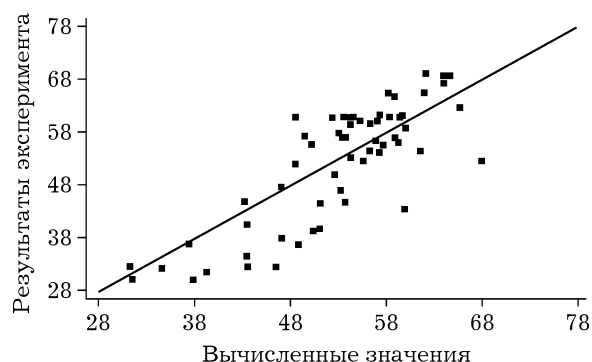


Рис. 2. Отклонение наблюдаемых в эксперименте значений $A_{МС}$ от прогнозируемых данных, полученных по уравнению (1).

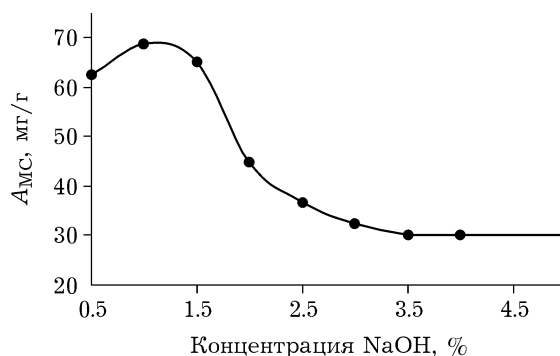


Рис. 3. Зависимость сорбционной активности энтеросорбентов из луба коры березы по метиленовому синему $A_{МС}$ от концентрации щелочи (температура обработки 100 °С).

Наблюдаемый большой разброс экспериментальных точек вдоль прямой указывает на невысокие прогностические свойства полученной математической модели.

Наиболее вероятная причина низкого коэффициента детерминации – недостаточно точная аппроксимация параболическим уравнением (1) почти горизонтальных участков поверхности отклика на границах изученной области факторного пространства [20, 23].

Например, такой участок выявляется при анализе зависимости (рис. 3) в интервале концентрации щелочи 3.5–5.0 %. В этой же области аналогичные участки можно выделить для $A_{МС}$ энтеросорбентов, полученных при температурах 40 и 60 °С, что следует из данных табл. 1.

Дисперсионный анализ показал, что наиболее существенный вклад в изменение сорбционной активности энтеросорбента вносят та-

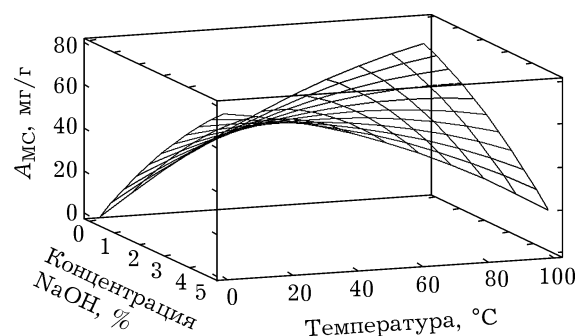


Рис. 4. Поверхность отклика $A_{МС}$ в координатах X_1 – X_2 ($X_3 = 75$ мин).

ТАБЛИЦА 3

Зависимость содержания водорастворимых веществ (ВРВ) в энтеросорбентах от условий щелочной обработки луба, %

Продолжительность щелочной обработки, мин	Условия обработки луба			
	2.0 % NaOH, 40 °С	2.0 % NaOH, 60 °С	1.5 % NaOH, 80 °С	1.0 % NaOH, 100 °С
30	5.12	4.85	6.25	7.78
45	4.03	3.82	5.32	6.37
60	3.25	2.79	4.42	5.72
75	3.42	3.16	4.58	6.06
90	3.68	3.66	5.12	6.25
105	4.26	4.08	5.34	6.35
120	4.65	4.53	–	–

Примечание. Прочерк – нет данных.

кие параметры процесса, как концентрация щелочи и температура обработки. Зависимость A_{MC} от этих факторов представлена в виде поверхности отклика на рис. 4 (при фиксированной продолжительности обработки 75 мин).

Видно, что поверхность отклика имеет “гребень” при повышении концентрации щелочи от 1 до 5 % и одновременном понижении температуры процесса от 100 до 40 °С. Сорбционная емкость остается на высоком уровне – в диапазоне 60–70 мг/г, что хорошо согласуется с данными табл. 1.

Для изучения зависимости содержания ВРВ в энтеросорбенте от условий его получения использовали результаты экспериментов, приведенные в табл. 3.

Дисперсионный анализ выявил наиболее сильное влияние на этот показатель концентрации щелочи и в значительно меньшей степени – влияние двух других факторов: температуры и продолжительности обработки.

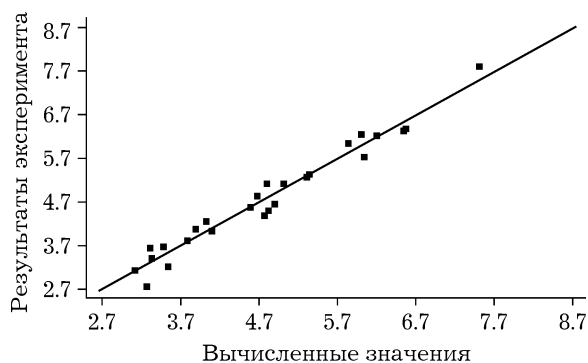


Рис. 5. Отклонение наблюдавшихся в эксперименте значений содержания ВРВ от их значений, прогнозируемых уравнением (2).

Зависимость содержания ВРВ от выбранных факторов аппроксимировали уравнением регрессии второго порядка (уровень значимости членов не выше 0.05):

$$\text{ВРВ} = 15.38 - 2.30X_1 - 0.022X_2 - 0.144X_3 + 0.00801X_1X_3 + 0.00014X_2X_3 + 0.00081X_3^2 \quad (2)$$

Высокий коэффициент детерминации $R^2 = 96.4\%$ указывает на хорошие прогностические свойства этого уравнения (рис. 5).

Зависимость содержания ВРВ от концентрации щелочи и температуры при фиксированной продолжительности обработки (75 мин) приведена на рис. 6.

Задача оптимизации состоит в определении значений независимых переменных, при которых достигается наибольшая сорбционная активность энтеросорбента по метиленовому синему (A_{MC}) при условии содержания в нем ВРВ не более 5 мас. %. Эта задача сформулирована в терминах нелинейного

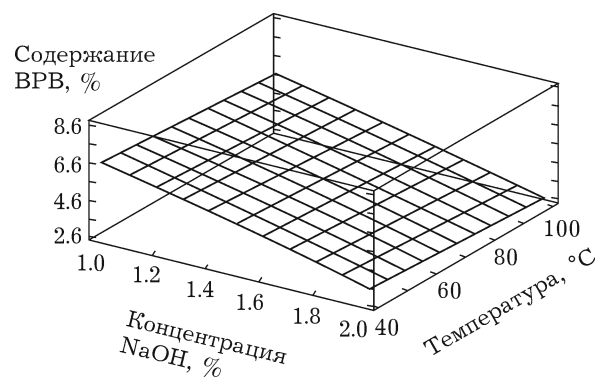


Рис. 6. Поверхность отклика содержания водорастворимых веществ (ВРВ) в координатах X_1 - X_2 ($X_3 = 75$ мин).

(квадратичного) программирования. Сорбционная емкость энтеросорбента выступала в качестве целевой функции $A_{МС} \rightarrow \max$ при условии, что содержание ВРВ равно 5.0 мас. %, в области изучаемого факторного пространства.

Задачу решали средствами программы Microsoft Excel [22] с использованием уравнений (1) и (2): концентрация щелочи $X_1 = 1.5$ %; температура щелочной обработки $X_2 = 80$ °С; продолжительность обработки $X_3 = 60$ мин. Прогнозируемые результаты процесса при этих условиях: $A_{МС} = 57.0$ мг/г; содержание ВРВ = 4.79 мас. %.

При экспериментальной проверке оптимального режима получен энтеросорбент, свойства которого близки к прогнозируемым: $A_{МС} = 56.1$ мг/г (средняя погрешность 1.03 мг/г); содержание ВРВ = 4.82 мас. % (погрешность 0.058 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальными и расчетными методами изучено влияние условий получения энтеросорбента из луба коры березы на его характеристики. Рассчитаны математические модели, описывающие влияние условий щелочной обработки луба коры березы на сорбционную активность энтеросорбента по метиленовому синему и содержание в нем водорастворимых веществ.

Оптимальные условия щелочной обработки луба коры березы позволяют получить энтеросорбент с максимальной адсорбционной активностью по метиленовому синему (56.1 ± 1.03) мг/г при содержании водорастворимых веществ менее 5 мас. % – (4.82 ± 0.058) мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект РЕМЕФИ 600714Х0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Николаев В. Г. // Вестн. проблем биологии и медицины. 2007. № 4. С. 7–17.
- 2 Пьянова Л. Г. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 1. С. 113–122.
- 3 Shahidi F, Abuzaytoun R. // Adv. Food Nutr. Res. 2005. Vol. 49. P. 93–135.
- 4 Onishchenko D., Reva V. // Chemistry and Technology of Fuels Oils. 2013. Vol. 49, Issue 2. P. 93–98.
- 5 Иванов А. А., Савельева А. В., Юдина Н. В., Буркова В. Н. // Химия раст. сырья. 2013. № 1. С. 215–220.
- 6 Moon Chy Gye, Jund Ched Kyu, Kim Hoi Yun, Ha Zi Hee, Kim Jong Hyun // Animal Sci. J. 2013. Vol. 84, Issue 2. P. 113–120.
- 7 Лукичев Б. Г., Цюра В. И., Панина И. Ю., Авизова Т. С. Энтеросорбция / под ред. Н. А. Белякова. Ленинград: Центр сорбционных технологий, 1991. 328 с.
- 8 EP Pat. No. 2486943, 2012.
- 9 Аленкина Т. В., Овчинникова М. В., Киреев М. Н., Никифоров А. К. // Проблемы особо опасных инфекций. 2013. № 2. С. 66–69.
- 10 Канарская З. А., Канарский А. В., Хабаров Ю. Г., Селянина С. Б., Бойцова Т. А., Трemasов М. Я., Семенов Э. И., Мишина Н. Н. // Химия раст. сырья. 2011. № 1. С. 59–63.
- 11 Андреев А. И., Селянина С. Б., Богданович Н. И. // Химия раст. сырья. 2012. № 2. С. 33–39.
- 12 Пат. 2311954 РФ, 2007.
- 13 Пат. 2389498 РФ, 2010.
- 14 Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Скворцова Е. П., Шипко М. Л. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2008. Т. 1, № 3. С. 286–292.
- 15 Qiye Wang, CHAO Zhang, Li Lu, Rui Yao, Shaodong Xu, Yiqiang Wang // BioResources. 2016. Vol. 11, No. 2. P. 2998–3012.
- 16 Al-Shrgani N. K., Hamid A. A., Yusoff W. M. W., Lalil M. S. // BioResources. 2013. Vol. 8, No. 1. P. 1420–1430.
- 17 Судакова И. П., Пен Р. З. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2015. Т. 8, № 2. С. 256–268.
- 18 Решетников В. И. // Хим.-фарм. журн. 2003. Т. 37, № 5. С. 28–32.
- 19 Васильева О. Ю., Гойзман М. С., Тихомирова Г. Б., Берлянд А. С., Алиханян А. С., Шевяков А. В. // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42, № 5. С. 33–36.
- 20 Пен Р. З. Планирование эксперимента в Statgrachics Centurion. Красноярск: Изд-во СибГТУ. 2014. 293 с.
- 21 Курицкий Б. Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. СПб.: ВHV, 1997. 384 с.
- 22 Пен Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. Красноярск: Изд-во КГУ, 1982. 192 с.