

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ნაზი დავითაძე

მცენარეული საწარმოო ნარჩენების ვალორიზაცია მძიმე
ლითონების გამომყოფი სორბენტების მიღების მიზნით

სადოქტორო პროგრამა - ქიმია

შიფრი 0531

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი

2023 წელი

სამუშაო შესრულებულია:

საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი, ქიმიის დეპარტამენტი

ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტის საბუნებისმეტყელო მეცნიერებათა და ჯანდაცვის ფაკულტეტი, ქიმიის დეპარტამენტი

ხელმძღვანელები: პროფესორი მაია ცინცაძე

პროფესორი ირინა ბეჟანიძე

რეცენზენტები:

.....

დაცვა შედგება წლის „..... „ , საათზე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის

ქიმიური ტექნოლოგიის და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო ნაშრომის დაცვის კოლეგიის სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია -----

მისამართი: 0610, თბილისი, №

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს ბიბლიოთეკაში,
ხოლო ავტორეფერატისა - ფაკულტეტის ვებგვერდზე

ფაკულტეტის სწავლული მდივანი -----

ნაშრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა. ქვეყნის ეკონომიკურ განვითარებას განსაზღვრავს ნაციონალური შემოსავლების ზრდა, რომელიც შეუძლებელია განხორციელდეს გადამამუშავებელი მრეწველობის დარგების დაჩქარებული განვითარებისა და ტექნიკური გადაიარაღების გარეშე, ეკოლოგიურად სუფთა და უნარჩენო კომპლექსური ტექნოლოგიების შექმნისა და დანერგვის გარეშე.

საქართველო – აგრარული ქვეყანაა, სადაც დიდი რაოდენობით მოყავთ ხილი და ბოსტნეული. მათი გადამამუშავებისათვის აუცილებელია ისეთი საწარმო-სიმძლავრეების არსებობა, რომლებიც უზრუნველყოფენ საწარმოო ნარჩენების გარეშე მაღალხარისხოვანი, კონკურენტუნარიანი პროდუქციის მიღებას, რომლის რეალიზაცია წარმატებით განხორციელდება როგორც ქვეყნის შიგნით, ისე მის ფარგლებს გარეთ.

სამამულო ხილისა და ბოსტნეულის გადამამუშავება ხორციელდება ტრადიციული ტექნოლოგიით, რომელსაც თან ახლავს ნარჩენების დიდი რაოდენობა. გადამამუშავებელი საწარმოების მიერ არ ხდება ნარჩენების სრულყოფილი გამოყენება, წარმოებს მათი გადაყრა, რაც შემდგომში, მათი ღვობის შედეგად იწვევს ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუარესებას–აბინძურებს ნიადაგს, წყალსა და ჰერს. გარდა ნარჩენებისა, წარმოებს გარემოს დაბინძურება ტოქსიკანტებით, კერძოდ მძიმე ლითონების კათიონებით: Fe^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Pb^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} და სხვა, რომლებიც უარყოფით გავლენას ახდენენ ადამიანის ორგანიზმზე, იწვევენ პათოლოგიურ ცვლილებებს და მათთან ბრძოლა შესაძლებელია სამი გზით: ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუმჯობესებით, სრულყოფილი კვებით და ადამიანის ადაპტაციის გაზრდით საცხოვრებელი გარემოსა და დაავადებების მიმართ. გარემოს ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუმჯობესება და ადამიანის სრულყოფილი კვების პრობლემის გადაწყვეტა დღეისათვის ჩვენი ქვეყნის ეკონომიური მდგომარეობიდან გამომდინარე გართულებულია. ამჟამად, მსოფლიო პრაქტიკაში მიღებულია მძიმე ლითონების კათიონების გამოყოფა ქიმიური და ფიზიკური მეთოდებით, ძვირადღირებული სინთეტიკური პექტინით. მიუხედავად იმისა, რომ დღეისათვის მიღწეულია დიდი და პრინციპულად მნიშვნელოვანი

წარმატებები პექტინის წარმოებაში, განსაკუთრებით შესწავლილია მისი ქიმიური აგებულება, ფიზიკო - ქიმიური თვისებები და ბიოლოგიური აქტიურობა, მრავალი საკითხი ჯერ კიდევ გადასაწყვეტია, რათა გააზრებულად და მიზნორივად იყოს გამოყენებული ამ ბუნებრივი ნაერთის შესაძლებლობები.

ზემოაღნიშნული პრობლემების კარდინალური გადაწყვეტა შესაძლებელია მცირე და უნარჩუნო ტექნოლოგიების შექმნით, რომლის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ეტაპია - მეორადი მცენარეული რესურსების გამოყენება, კერძოდ გადამუშავებით.

სადოქტორო ნაშრომის მიზანია : მთლიანი და მორფოლოგიურად დაყოფილი სხვადასხვა სახეობის ციტრუსოვანთა ნაყოფების საწარმოო გადამუშავების ნარჩენებიდან ურეაგენტოდ, თანამედროვე მემბრანული ტექნოლოგიებით, ეკოლოგიურად სუფთა, წყალში ხსნადი და უხსნადი ფორმის ერთ და მრავალკომპონენტის პექტინური პოლისაქარიდული სორბენტების მიღების ტექნოლოგიის შემუშავება, შედგენილობის, თვისებებისა და მძიმე ლითონებთან კომპლექსწარმოქმნის უნარის შესწავლა და კანონზომიერებების დადგენა.

ნაშრომის მიზნის მისაღწევად შესრულდა შემდეგი ეტაპები:

I ეტაპი: ზღვის წყლის ელექტროდიალიზით მჟავას და ტუტის მიღება და გამოყენება.

II ეტაპი : პექტინის გამოყოფა

III ეტაპი : სორბენტის მიღება

IV ეტაპი: მძიმე ლითონების გამოყოფა სორბენტებით.

ნაშრომის სამეცნიერო კვლევის სიახლე:

- შემუშავდა ელექტროდიალიზის, ულტრაფილტრაციის, პექტინის და ნატრიუმ პექტატის სორბენტის მიღების ტექნოლოგიური სქემები.
- პირველად გამოყენებულია ზღვის წყლის ელექტროდიალიზი, პექტინის ექსტრაგენტის -HCl-ისა და სორბენტის ნატრიუმ პექტატის ფორმაში გადასაყვანად საჭირო NaOH-ის მისაღებად.
- პირველად პექტინის მიღების ტექნოლოგიაში გამოყენებულია პექტინის იზოლატების დაკონცენტრირება ულტრაფილტრაციით, ცირკულაციურ

რეჟიმში, პოლიამიდურ ღრუ ბოჭკოებზე УПМ-II-ზე. ამით შემცირდა 10-12ჯერ ექსტრაგენტის ხარჯი.

- სრულყოფილად შესწავლილია პექტინის შემცველობა ციტრუსოვანთა ნაყოფებში (მანდარინი, ფორთოხალი, ლიმონი, პომელო) : თავისუფალი და ეთერიფიცირებული მჟავური ჯგუფების, გალაქტურონმჟავას რაოდენობა, სორბციული ტევადობა, გამოთვლილია პექტინის ეთერიფიკაციის ხარისხი, ნაყოფის სახეობაზე, გავრცელების არეალზე, pH -სა და მოკრეფის პერიოდზე - დამწიფებაზე დამოკიდებულებით.
- მიღებულია და შესწავლილია ერთ და მრავალკომპონენტური სორბენტები.
- პექტინის საფუძველზე მიღებულია მყარი და თხევადი ერთ და მრავალკომპონენტური ნატრიუმ -პექტატის სორბენტი, ელექტროდიალიზის პროცესში გამოყოფილი ტუტის გამოყენებით.
- შესწავლილია მძიმე ლითონთა Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} და Pb^{+2} იონების სორბციის კინეტიკა ცალკე ერთკომპონენტური ხსნარებიდან და ნარევიდან ერთ და მრავალკომპონენტური პექტინური სორბენტებით, მაქსიმალური სორბციის დამოკიდებულება სორბენტის სახეობაზე, ხსნარის კომპონენტების რაოდენობაზე ანუ პექტინური სორბენტების სელექტიურობა ცალკეული ლითონების მიმართ.
- მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფიის, ელექტროთერმული ატომიზაციით ატომურ-აბსორბციული სპექტრომეტრიის და IK-სპექტრული ანალიზის საშუალებით დამტკიცდა პექტინების რაობა და კომპლექსების შედგენილობა.

ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება :

დამუშავებული ტექნოლოგია უარეაგენტოა, ეკოლოგიურად სუფთა და მისი დანერგვით გადაწყდება სამი პრობლემა:

- ეკოლოგიური : ნარჩენების გამოყენებით და მძიმე ლითონების გამოყოფით შენარჩუნებული იქნება გარემოს ეკოლოგიური სისუფთავე.
- ეკონომიური: ნარჩენების გადამუშავებით და ძვირადღირებული პექტინის მიღებით გაიზრდება წარმოების რენტაბელობა (1ტონა ციტრუსოვანთა

ნაყოფების გადამუშავებით მიღებული ნარჩენებიდან გამოიყოფა 2,4 კგ. პექტინი, რაც შეადგენს მინიმუმ 1285 და 80 ტონაზე -102800\$);

- სოციალური: სუფთა სამედიცინო პექტინის წარმოების განვითარებით შესაძლებელი გახდება ენტეროსორბენტების მიღება და პექტინის , როგორც საკვები ბოჭკოს, კვების დანამატის სახით გამოყენება

ნაშრომის აპრობაცია : სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი დებულებები მოხსენებული იყო ოთხ საერთაშორისო კონფერენციაზე:

1. 23rd International Multidisciplinary Scientific Conference on Earth & Planetary Sciences. SGEM 2023 World Science Scholarly Society, Albena Resort & Spa, Bulgaria, 3 July - 10 July 2023, Issue 1-2. Indexation in Scopus Report: Valorization of citrus Fruit processing waste (N. Davitadze, I. Bejanidze).
2. International Scientific Conference „Chemistry - achievements and perspectives” dedicated to the 90th anniversary of the birth of Academician Givi Tsintsadze; Collection of abstracts, G T U, Tbilisi, April 20, 2023 Report: Electrodialysis in pectin production technology (N. Davitadze, I. Bejanidze, M. Tsintsadze).
3. Conference of Analytical Chemistry Modern Trends. Kyiv, Ukraine, 26-28 October 2022, ISBN 978-966-999-298-7 Report: High Quality Pectin from Citrus Juice Waste (N. Davitadze, I. Bejanidze, M. Tsintsadze)
4. IV International Scientific-practical Conference: water Supply and Wastewater Disposal: Designing, construction, Operation and Monitoring. Lviv Politecnic National University, 2021. ISBN 978-617-7227-69-3. DOI:10.23939/wswr 2021 Report: Processing of industrial plant waste into pectin – maintaining the ecological balance of the environment (I. Bejanidze, T. Kharebava, V. Pohrebennyk, N. Davitadze, N. Didmanidze, N. Nakashidze)

სადისერტაციო ნაშრომის სტრუქტურა. სადისერტაციო ნაშრომი შედგება : შესავალისაგან, ლიტერატურული მიმოხილვის, ექსპერიმენტული ნაწილისა და ჩატარებული კვლევის შედეგებისა და მათი განხილვისაგან, ძირითადი შედეგები წარმოდგენილია დასკვნის სახით. ნაშრომის ბოლოს განთავსებულია ლიტერატურის ნუსხა, რომელის შეიცავს 100 ლიტერატურულ წყაროს. სადისერტაციო ნაშრომი მოიცავს 8 ცხრილს, 29 ნახაზს, 32 დიაგრამას, 25სურათს და შეადგენს 144 გვერდს.

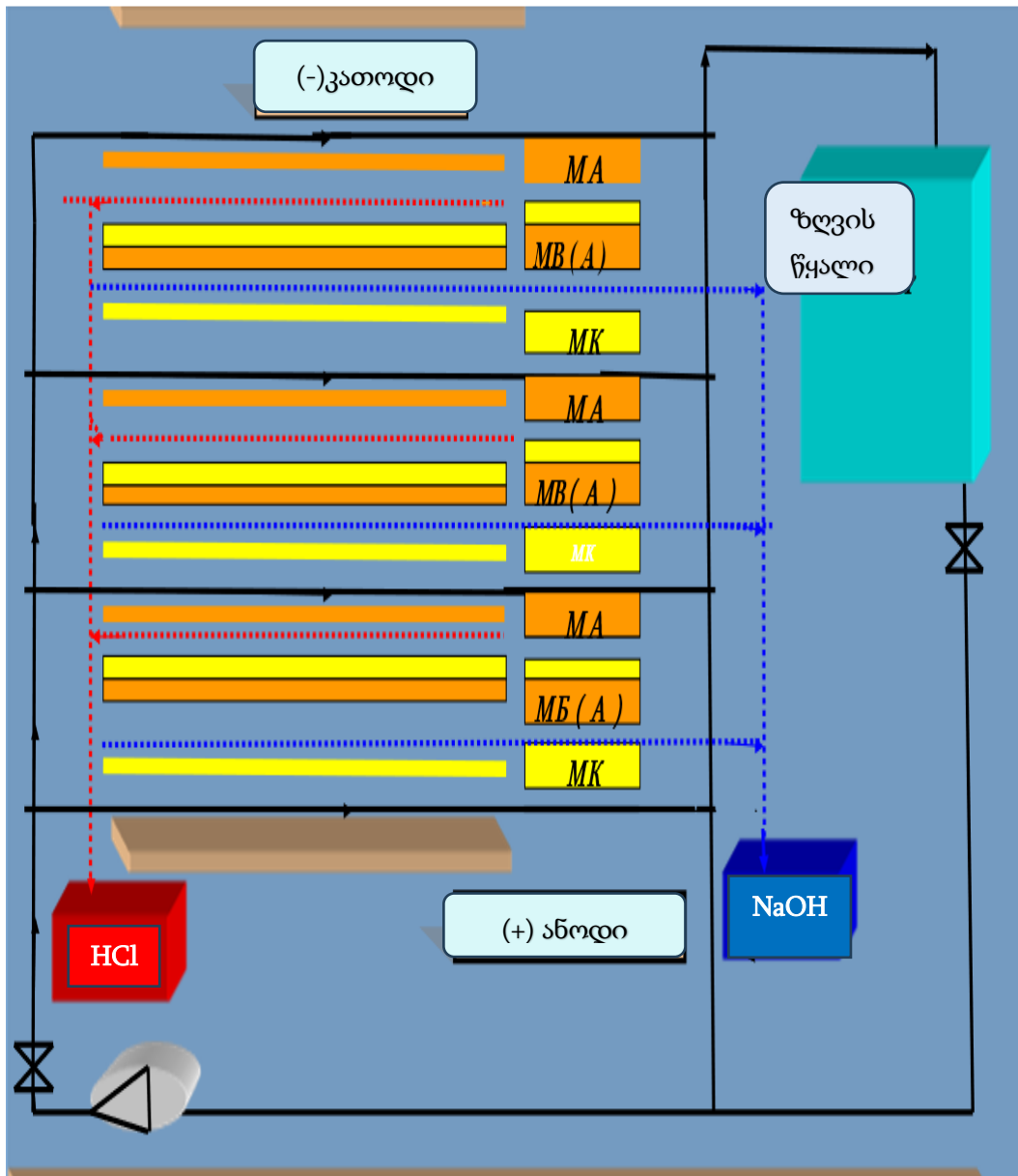
ექსპერიმენტალური მონაცემები და მათი განსჯა.

I ეტაპი : ზღვის წყლის ელექტროდიალიზით მჟავას და ტუტის მიღება და გამოყენება: HCl პექტინის ექსტრაქციისათვის და NaOH- სორბენტის მისაღებად.

- ელექტროდიალიზური ლაბორატორიული აპარატის, იონმიმოცვლითი მემბრანებისა და საზომი საშუალებების შერჩევა, აპარატის აწყობა და გაშვება;
- დანადგარის ოპტიმალური სქემის შერჩევა და გამოცდა: ძაბვის, დენის სიმკვრივისა და აპარატის წარმადობის განსაზღვრა;
- ელექტროდიალიზურ აპარატში ერთდროულად მჟავასა და ტუტის მიღების ოპტიმალური რეჟიმის დადგენა;
- მჟავასა და ტუტის მიღება სხვადასხვა ტექნოლოგიური სქემების , რეჟიმების და მემბრანების (იონმიმოცვლითი და ბიპოლარული) გამოყენებით;
- მჟავასა და ტუტის მიღების კანონზომიერებების დადგენა: კონცენტრაციისა და pH-ის დამოკიდებულება დენის ძალასა და სიმკვრივეზე, წყლის დინების სიჩქარესა და მარილშემცველობაზე, ცირკულაციის დროსა და წარმადობაზე
- მჟავასა და ტუტის მიღების პროცესის ოპტიმალური სქემისა და პარამეტრების დადგენა.

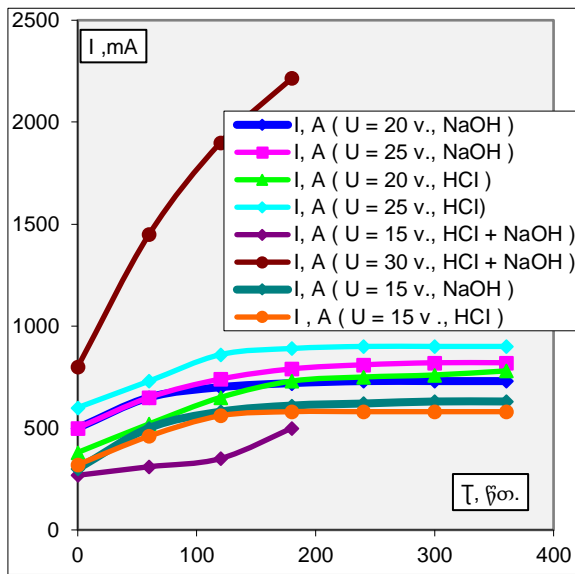
პირველ ეტაპზე, წველების წარმოების ნარჩენებიდან, პექტინის გამოყოფისათვის საჭირო მარილმჟავა და მის საფუძველზე სორბენტის მისაღებად საჭირო ტუტე, ერთდროულად მიიღებოდა ზღვის წყლიდან ელექტროდიალიზური მეთოდით კვლევა წარმოებდა ზღვის წყალზე ($C(\text{NaCl}) = 15\text{გ/ლ}$), ლაბორატორიულ ელექტროდიალიზურ დანადგარზე იონმიმოცვლით ერთფენოვან (MK-40, MA-40) და ორფენოვან (ბიპოლარულ) – MB-2 მემბრანებზე, მუდმივი ძაბვის პირობებში. შემუშავებული მჟავასა და ტუტის ერთდროული მიღების ჰიდრავლიკურ სქემაზე (ნახ.1) ბიპოლარული მემბრანები განლაგებულია კათიონიტური მხარით - კათოდის, ანიონიტური – ანოდისაკენ. მჟავასა და ტუტის ცალ-ცალკე მიღების დროს შესაბამისად გამოიყენებოდა, MA-40 და MB-2, MK-40 და MB-2, ხოლო ერთდროულად მიღების დროს – MK-40, MA-40 და MB-2 მემბრანები. განისაზღვრა მიღებული მჟავასა და ტუტის კონცენტრაციის, pH, ტემპერატურის,

პროცესის მწარმოებლურობის და დენის ცვლილების დამოკიდებულება პროცესის ხანგრძლიობაზე სხვადასხვა ძაბვის პირობებში (ცხრილი 1).

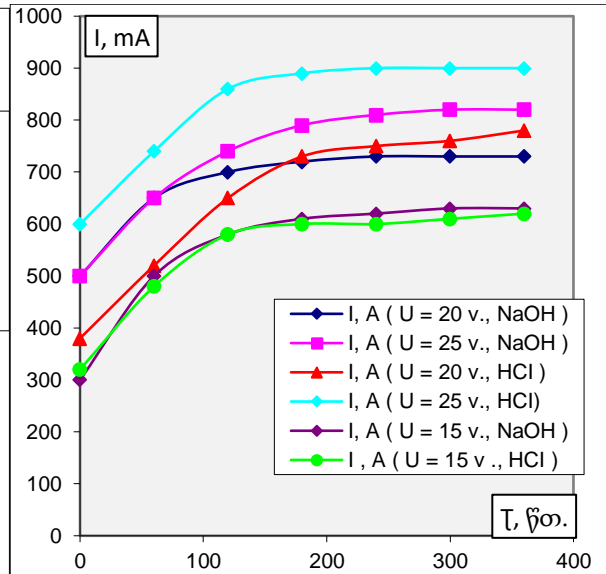


ნახ.1 ელექტროლიზით მჟავასა და ტუტის ერთდროული მიღების ჰიდრავლიკური სქემა.

ნახ.2, 3 - ზე მოცემულია მჟავასა და ტუტის, როგორც ცალკე პროდუქტების, ისე ერთდროულად მიღების შედარებითი ვოლტ-ამპერული მრუდეები. მოყვანილი მონაცემებიდან გამომდინარე, მაღალი დენის სიმკრივე შეიმჩნევა მჟავასა და ტუტის ერთდროულად მიღების შემთხვევაში, როდესაც პროცესი ტარდება $U=30$ v ძაბვაზე.



ნახ.2



ნახ.3

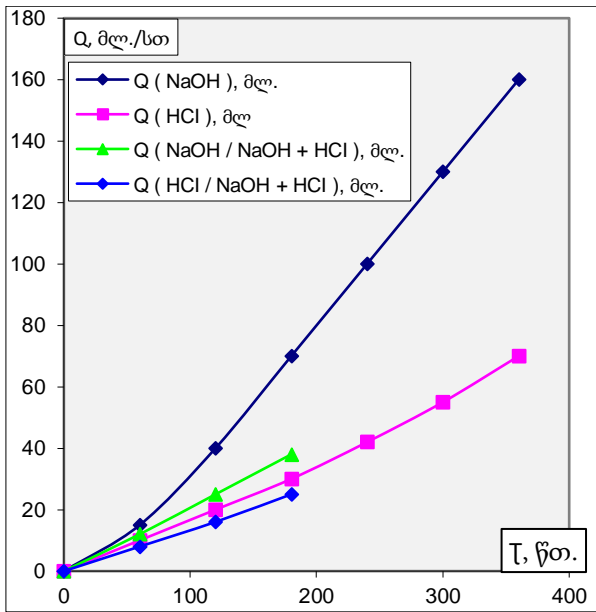
ნახ.2 მჟავასა და ტუტის ცალ-ცალკე ელექტროდიალიზური მიღების ვოლტ-ამპერული მრუდები

ნახ.3 მჟავასა და ტუტის ერთდროული ელექტროდიალიზური მიღების ვოლტ-ამპერული მრუდები

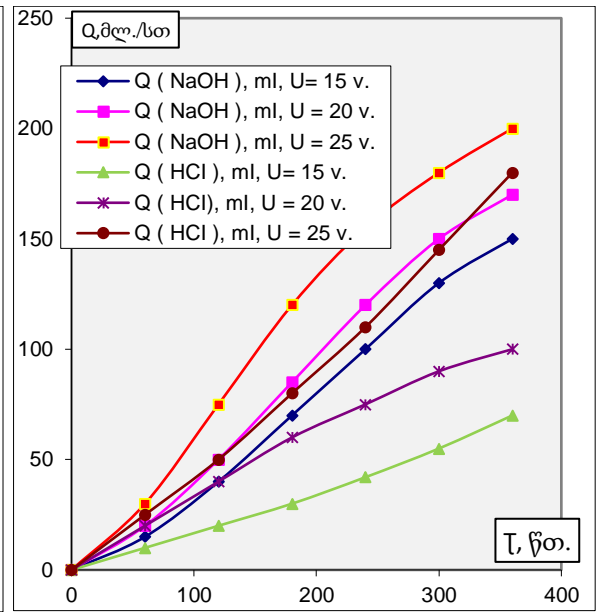
ცხრილი 1. ტუტისა და მჟავას ერთდროული მიღების ელექტროდიალიზური პროცესის ოპტიმალური პარამეტრები

№/№	დრო τ, წთ.	ძაბვა V, ვ.	დენი I, mA	C (HCl), გ/ლ	C (NaOH), გ/ლ	t°C			pH			Q(დ.), მლ/სთ.	Q(კ.), მლ/სთ.		
						NaOH + H ₂ O	HCl	NaOH	NaOH + H ₂ O	HCl	NaOH				
						1	0	15,0	268	0	0			14,0	14,0
2	60	15,0	320	1	1,3	14,0	14,0	14,0	7,5	18,0	18,5	7,5	7,5	8	10
3	120		350	3	4,0					20,0	21,0	7,0	8,0	16	20
4	180		500	6	8,0					21,0	22,0	2,0	12,3	30	35
1	0	30,0	800	0	0	14,0	14,0	14,0	7,5	7,5	7,5	0	0		
2	60	30,0	1450	10	11	14,0	14,0	14,0	7,5	22,0	25,0	1,8	12,0	29	38
3	120		1800	18	25					25,0	27,0	0,87	12,8	45	55
4	180		2215	24	28					29,0	30,0	0,85	12,8	68	76

შესწავლილია პროცესის წარმადობის დამოკიდებულება დროზე (ნახ.4-6)



ნახ.4

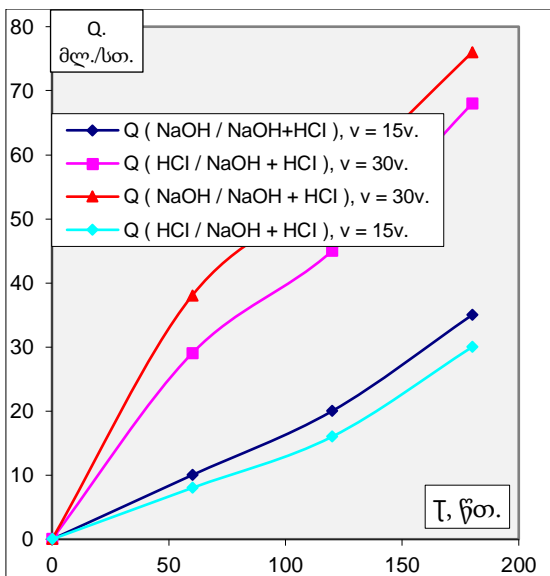


ნახ.5

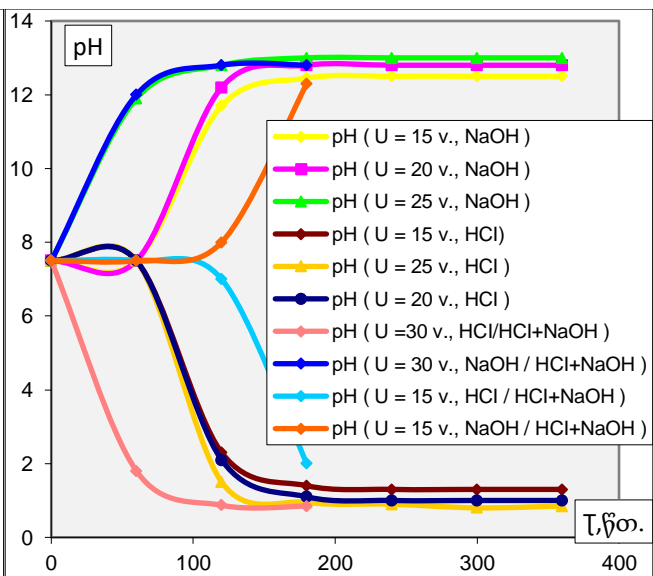
ნახ. 4. ელექტროდიალიზური პროცესის წარმადობის დამოკიდებულება დროზე (U=15v).

ნახ. 5 ელექტროდიალიზური პროცესის წარმადობის დამოკიდებულება ძაბვაზე.

მიღებულია: მჟავასა და ტუტის ერთდროულად და ცალ-ცალკე მიღების პროცესის წარმადობა იზრდება დროში, კერძოდ: ერთი და იგივე ძაბვის პირობებში (ნახ.4, U=15v) ტუტის მიღების პროცესის წარმადობა უფრო მაღალია, ვიდრე მარილმჟავაში.



ნახ.6



ნახ.7

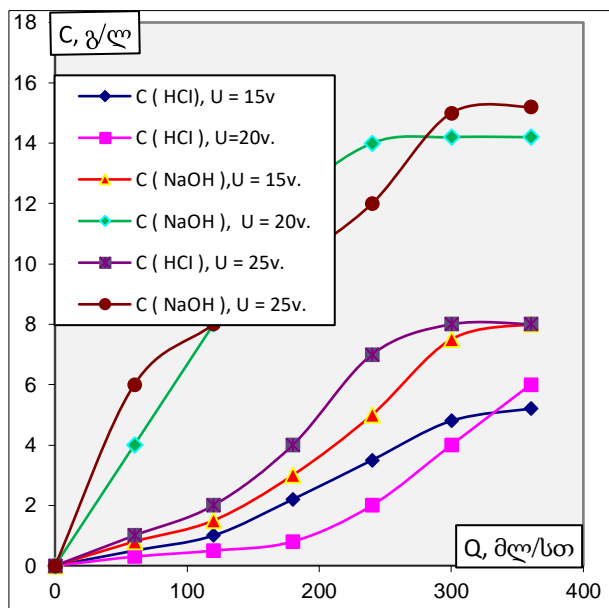
ნახ.6 მჟავასა და ტუტის ერთდროულად მიღების პროცესის წარმადობის დამოკიდებულება პროცესის ხანგრძლივობაზე

ნახ. 7 მჟავასა და ტუტის ხსნარების pH-ის ცვლილება ძაბვაზე დამოკიდებულებით

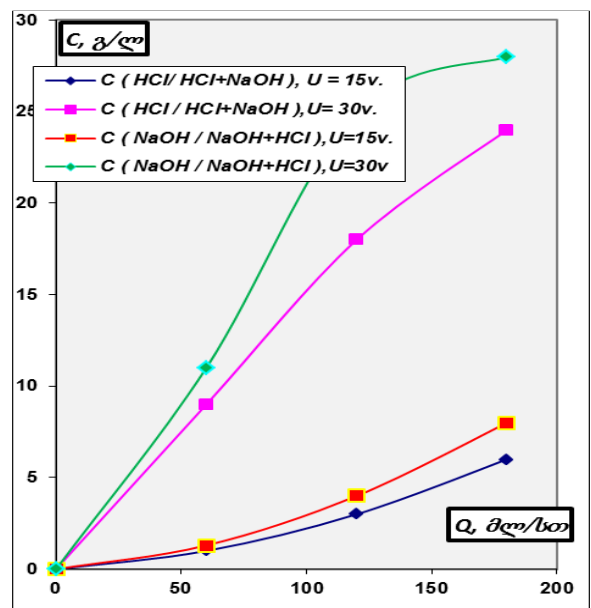
დადგენილია: წარმადობა პირდაპირპროპორციულად დამოკიდებულია მოდებულ ძაბვაზე: მჟავას და ტუტის ერთდროული მიღების საუკეთესო შედეგი მიღწეულია $U = 30$ v ძაბვის პირობებში (ნახ.6). მჟავასა და ტუტის ხარისხს, განაპირობებს pH მნიშვნელობა. ამ მიზნით განსაზღვრული იყო მჟავასა და ტუტის ხსნარების pH-ის ცვლილება პროცესის დროისაგან დამოკიდებულებით (ნახ.7).

დადგენილია : მჟავასა და ტუტის pH-ის მაქსიმალური მნიშვნელობა მიიღწევა ძაბვის და დენის ძალის გაზრდით, პროცესის მსვლელობის 1,5-2 საათში. მათი ერთდროულად მიღების შემთხვევაში $U = 30$ v-ზე, 3 სთ-ის განმავლობაში და შეადგენს მჟავას $pH=0,85$, ტუტის – $pH=12,8$.

ნახ.8,9 -ზე მოყვანილია მჟავას და ტუტის ერთდროული მიღებისას კონცენტრაციის ცვლილება. ერთიდაიგივე ძაბვის პირობებში (ნახ.8) ტუტის კონცენტრაცია მიიღწევა უფრო ჩქარა და უფრო მაღალი მნიშვნელობით. დადგენილია: ძაბვის გაზრდით მისაღწევი კონცენტრაცია იზრდება და აღწევს მაქსიმუმს $U=30$ v-ის პირობებში (ნახ.8,9).



ნახ.8



ნახ.9

ნახ.8. ცალ-ცალკე მიღებისას მჟავასა და ტუტის ხსნარების კონცენტრაციის ცვლილება ელექტროდიალიზური პროცესის ძაბვასა და მწარმოებლურობაზე დამოკიდებულებით

ნახ.9 ერთდროული მიღებისას მჟავასა და ტუტის ხსნარების კონცენტრაციის ცვლილება ელექტროდიალიზური პროცესის ძაბვასა და მწარმოებლურობაზე დამოკიდებულებით

დადგენილია:

- ✓ შემუშავებულია მჟავასა და ტუტის ერთდროულად მიღების ჰიდრავლიკური სქემა;
- ✓ სხვადასხვა ძაბვის პირობებში განსაზღვრულია მჟავასა და ტუტის კონცენტრაციის, pH, ტემპერატურის, პროცესის წარმადობის და დენის ცვლილების დამოკიდებულება პროცესის ხანგრძლიობაზე;
- ✓ მჟავასა და ტუტის pH ძაბვის გაზრდით - იზრდება და მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს ძაბვაზე $U = 30v$: მჟავასთვის - $pH=0,85$, ტუტისთვის - $pH = 12,8$. ეს მნიშვნელობები შეესაბამება $0,08 N HCl$ და $0,1 N NaOH$;
- ✓ მჟავასა და ტუტის ერთდროულად მიღების ოპტიმალური პირობებია: $U = 200 v$, $Q = 200$ ლ/სთ.;
- ✓ მჟავასა და ტუტის მიღების ოპტიმალური ტექნოლოგიური სქემა: პროცესი უნდა ჩატარდეს ცირკულაციურ რეჟიმში ბიპოლარული მემბრანების განოყენებით, $U = 200 v$, $Q = 200$ ლ/სთ.

ელექტროდიალიზით მიღებული მჟავასა და ტუტის კონცენტრაცია და ხარისხი საკმარისია ნარჩენებიდან პექტინის იზოლატებისა და შემდგომ სორბენტის მისაღებად.

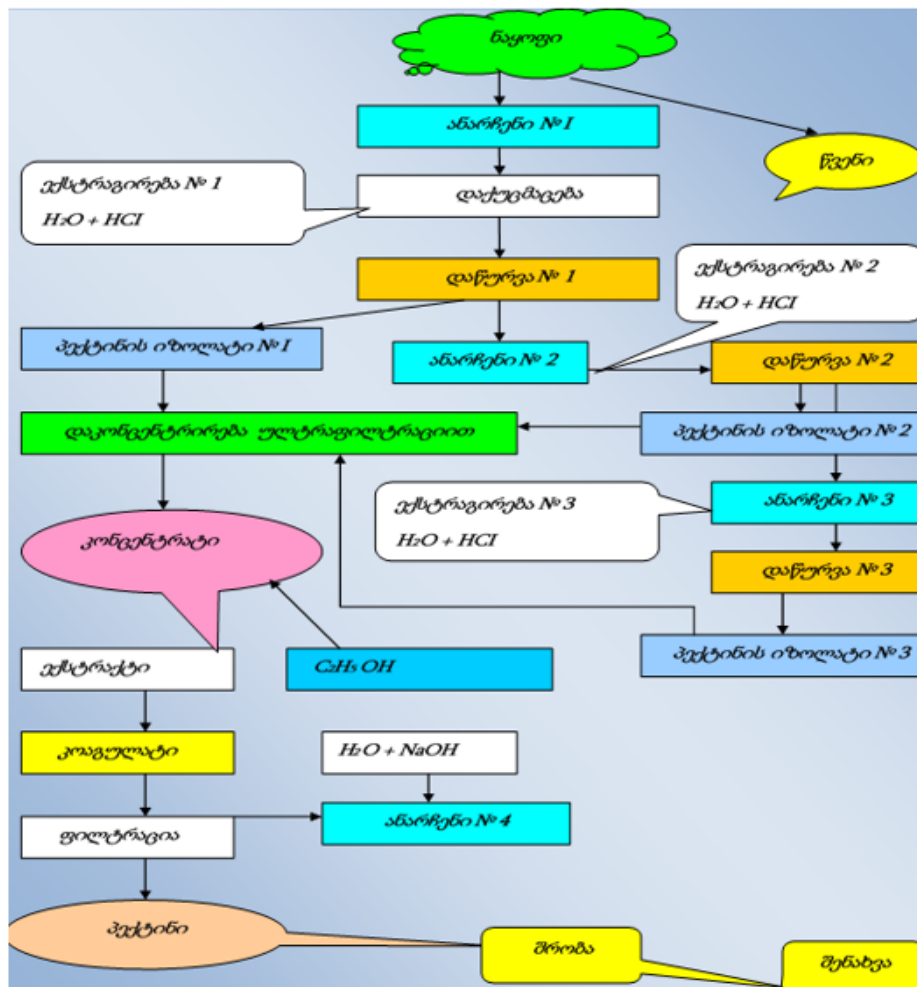
II ეტაპი - პექტინის გამოყოფა :

- კვლევა წარმოებდა ციტრუსოვანთა მთლიანი და მორფოლოგიურად დაყოფილი (კანი:ალბედო და ფლავედო, ტიხრები) წვენი გამოწურვის შედეგად მიღებული ნაყოფების: მანდარინი „ უნშიუ“, ფორთოხალი: „ვაშინგტონ-ნაველი“ ქართული და თურქული, ლიმონი ქართული და „მეერი“, ჩინური პომელოს ანარჩენებზე.
- მიიღებოდა პექტინის იზოლატები და შემდეგ იზოლატებიდან წარმოებდა პექტინის ექსტრაქცია;
- პექტინის იზოლატის მისაღებად, ტარდებოდა ჰიდრომოდულისთვის (H_2O : მჟავა) მჟავების : HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $H_2C_2O_4$, $C_6H_8O_7$ და კონცენტრაციის შერჩევა : 1:2, 1:5, 1:8 და 1:10, ოპტიმალური pH -ის დადგენა;
- პექტინის გამომყოფი ექსტრაგენტის შერჩევა: $AlCl_3$, $CaCl_2$, C_2H_5OH და

იზოპროპანოლის ექსტრაგირების პირობების - ხანგრძლივობის - 2, 8, 24სთ და ტემპერატურის - 20, 60, 70, 80⁰ C დადგენა;

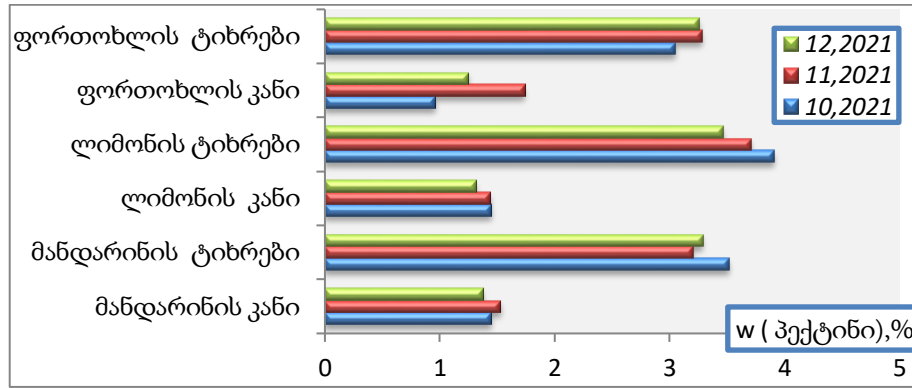
- პექტინის გამოყოფამდე, მიღებული ექსტრაქტის დაკონცენტრირება ულტრა-ფილტრაციით, პროცესის ტექნოლოგიური პარამეტრების : წნევა, წარმადობა და ხანგრძლივობის დადგენით;
- დაკონცენტრირებული იზოლატიდან პექტინის გამოყოფა, გარეცხვა და გამოშრობა 55 - 60⁰ C-ზე;
- ქრომატოგრაფიული ანალიზით მიღებული პექტინის ნიმუშების შემადგენლობის დადგენა.

პექტინის მიღება წარმოებდა ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიური სქემით (ნახ.10). პექტინი გამოიყოფოდა წვენის გამონაწერი ანარჩენებიდან, კერძოდ კანიდან (ალბედო , ფლავედო) და ტიხრებიდან (დიაგრამა 1-4).

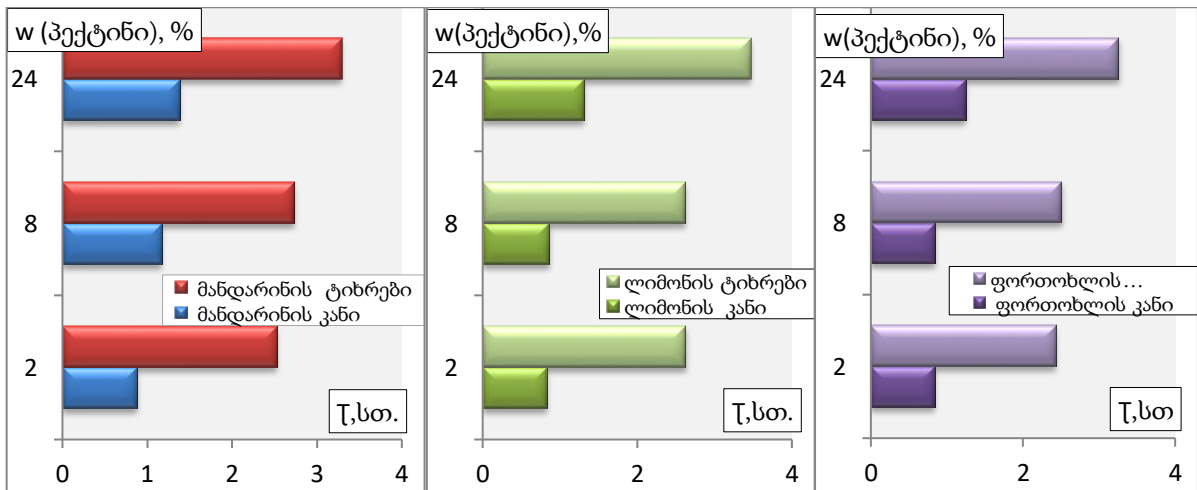


ნახ. 10 პექტინის მიღების ტექნოლოგიური სქემა

დადგენილია: პექტინის დაგროვება ნაყოფებში იწყება ოქტომბრის თვიდან. ნაყოფის დამწიფებით, კანში იზრდება ხსნადი პექტინის რაოდენობა, უხსნადი - პროტოპექტის ხსნად ფორმაში გადასვლის შედეგად. პექტინის მომატება თვიდან თვემდე ხდება 10-15%-ის ფარგლებში. კანში : პექტინის რაოდენობა 50% -ით ნაკლებია, ვიდრე ტიხრებში და დეკემბერში ისევ კლებულობს.



დიაგრამა 1. პექტინის შემცველობის ცვლილების დინამიკა ნაყოფის დამწიფების პერიოდში



დიაგრამა 2.

დიაგრამა 3.

დიაგრამა 4.

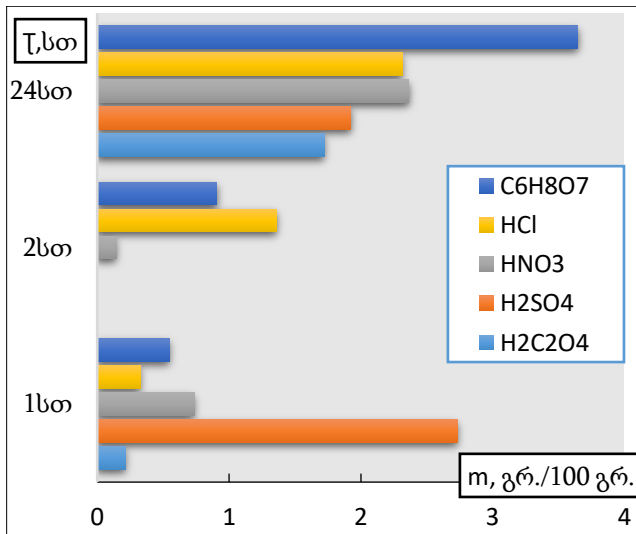
დიაგრამა 2. უხსნადი პექტინის - ხსნად ფორმაში სრული ექსტრაგირების პროცესის ხანგრძლივობის განსაზრვრა მანდარინის ნაყოფის კანსა და ტიხრებში.

დიაგრამა 3. უხსნადი პექტინის - ხსნად ფორმაში სრული ექსტრაგირების პროცესის ხანგრძლივობის განსაზრვრა ქართული ლიმონის ნაყოფის კანსა და ტიხრებში

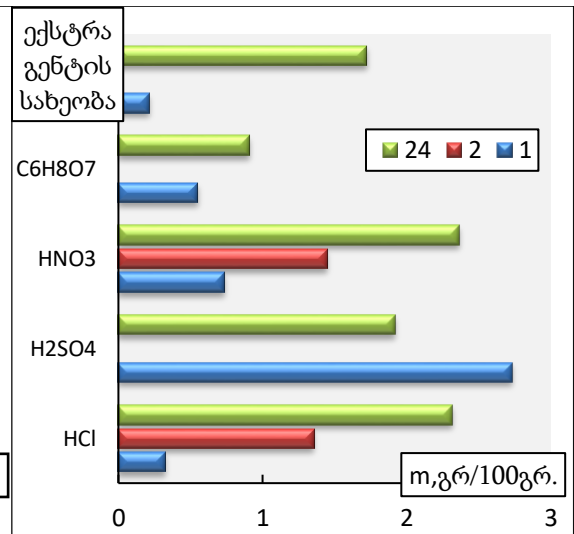
დიაგრამა 4. უხსნადი პექტინის- ხსნად ფორმაში სრული ექსტრაგირების პროცესის ხანგრძლივობის განსაზრვრა ქართული ფორთოხლის ნაყოფის კანსა და ტიხრებში

დადგენილია : თუ პექტინი მიიღება მანდარინის ან ლიმონის ნაყოფის ანარჩენებიდან, ის უნდა დამზადდეს ოქტომბრის თვეში, თუ ფორთოხლის ნაყოფის ანარჩენებიდან - ნოემბრის ან დეკემბრის თვეში მოკრეფილი ნაყოფის

ტიხრებიდან. პექტინის მაღალი შემცველობით გამოირჩევა ყველა თვეში ლიმონის ნაყოფის ტიხრები. განისაზღვრა პექტინის ექსტრაგირების დამოკიდებულება ექსტრაგენტის სახეობაზე (დიაგრამა 5,6), დროსა და ტემპერატურაზე (დიაგრამა 8)



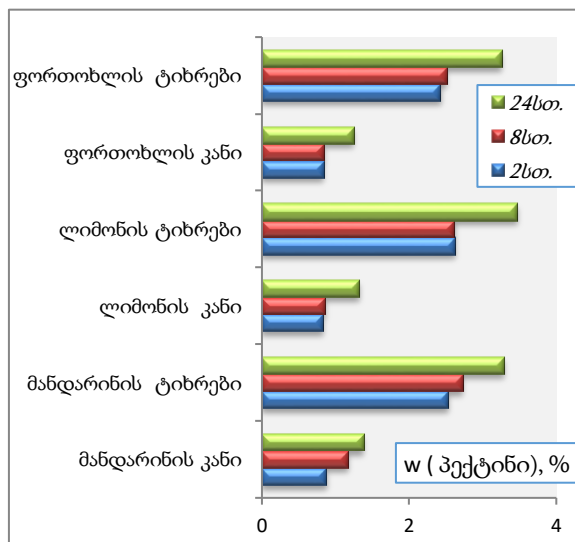
დიაგრამა 5.



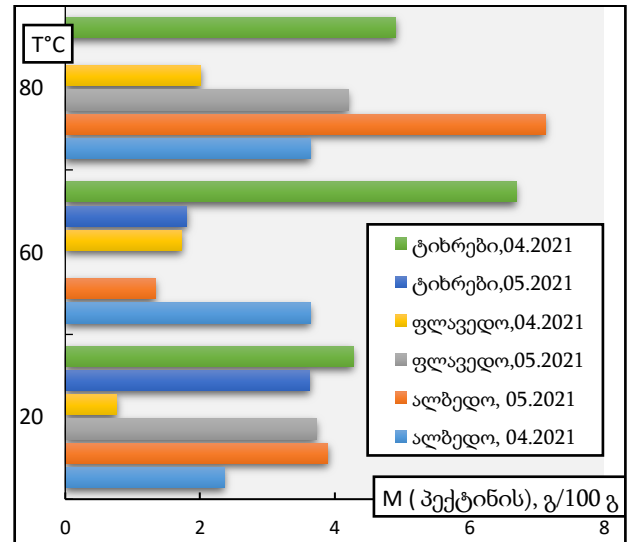
დიაგრამა 6.

დიაგრამა 5. ქართული ლიმონის ანარჩენებიდან პექტინის იზოლაციის მიღების დინამიკის დამოკიდებულება ექსტრაგენტის სახეობაზე ($t=70^{\circ}\text{C}$)

დიაგრამა 6. ლიმონ „მეერის“ ანარჩენებიდან პექტინის იზოლაციის მიღების დინამიკის დამოკიდებულება ექსტრაგენტის სახეობაზე ($t=70^{\circ}\text{C}$)



დიაგრამა 7.



დიაგრამა 8.

დიაგრამა 7. გამოყოფილი პექტინის შემცველობის დამოკიდებულება ექსტრაგირების დროზე.

დიაგრამა 8. გამოყოფილი პექტინის შემცველობის დამოკიდებულება იზოლაციის ტემპერატურაზე

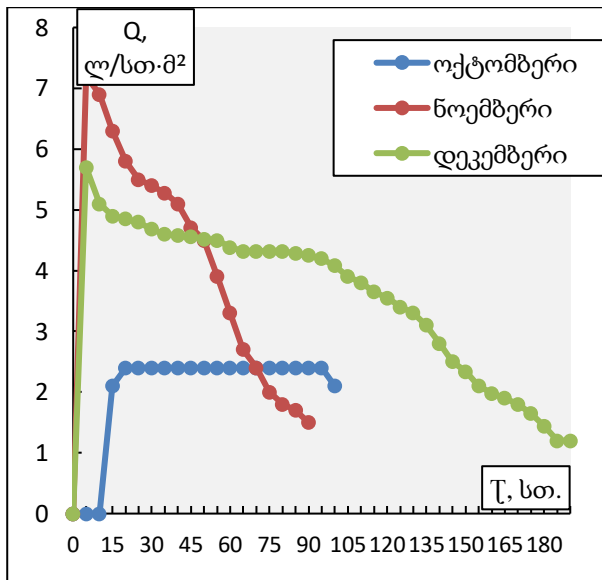
დადგენილია (დიაგრამა 5 -8), რომ პექტინის იზოლატის მიღება ანუ პროტოპექტინის გადაყვანა ჰიდროპექტინში დამოკიდებულია რეაგენტის სახეობაზე: თუ იზოლატი მიიღება ორივე სახის ლიმონის ანარჩენებიდან 1 სთ-ის განმავლობაში - იზოლატის მისაღებად უნდა გამოიყენოს H_2SO_4 , 2სთ -HCl, 24სთ - $C_6H_8O_7$ (ქართული ლიმონი) , HNO_3 ან HCl (ლიმონი „ მეერი“).

მიღებულია: პექტინის ექსტრაგირება უნდა ჩატარდეს 24 სთ.-ის განმავლობაში (დიაგრამა 7) და $T=60.^{\circ}C$ -ზე (დიაგრამა 8)

დადგენილია :

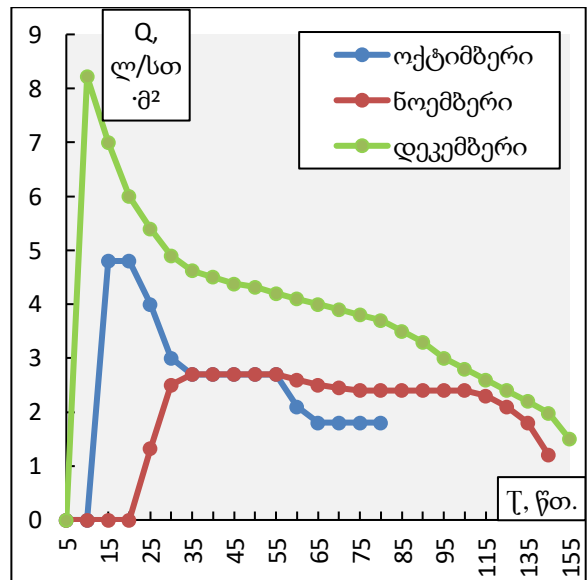
- ✓ პექტინის იზოლატის მიღება უნდა ჩატარდეს ნაყოფის ტიხრებიდან ჰიდრომოდულით H_2O : მჟავა = 1:10, pH = 1,8-2.0, მჟავის სახით გამოიყენოს HCl, H_2SO_4 ან $C_7H_8O_7$.
- ✓ პექტინის ექსტრაქცია უნდა ჩატარდეს 95% C_2H_5OH , მოდულით 1:3, ოთახის ტემპერატურაზე.

პექტინის გამოყოფამდე, ტარდებოდა მიღებული პექტინური იზოლატების დაკონცენტრირება ულტრაფილტრაციით ჩვენს მიერ შემუშავებული და აწყობილი ტექნოლოგიური სქემით (ნახ.11).



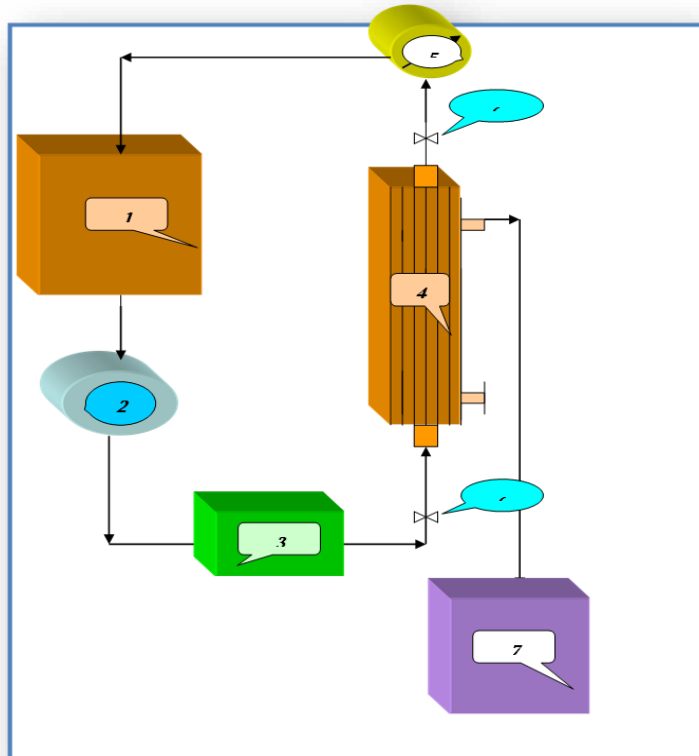
ნახ.12

ნახ. 12 პექტინის ლიმონის იზოლატის ულტრაფილტრაციული პროცესის წარმადობის დამოკიდებულება ფილტრაციის დროზე.



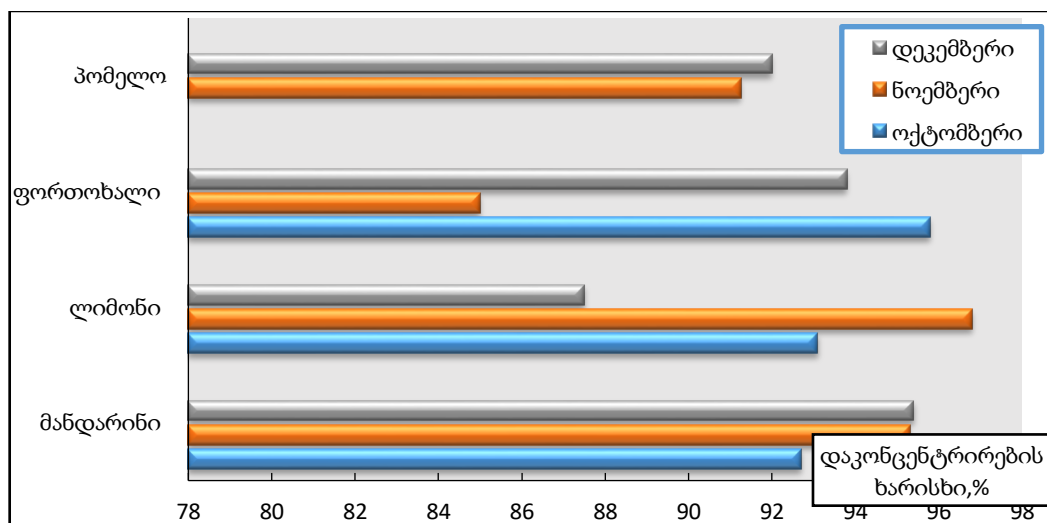
ნახ.13

ნახ. 13. პექტინის მანდარინის იზოლატის ულტრაფილტრაციული პროცესის წარმადობის დამოკიდებულება ფილტრაციის დროზე.



ნახ.11 ულტრაფილტრაციული პროცესის სქემა (დინამიური რეჟიმი): 1 - საწყისი ხსნარის და კონცენტრატის ტევადობა ; 2- ტუმბო ; 3-მექანიკური ფილტრი მემბრანული მოდული; 5. მანომეტრი ; 6-ონკანი ; 7-პერმეატის ტევადობა

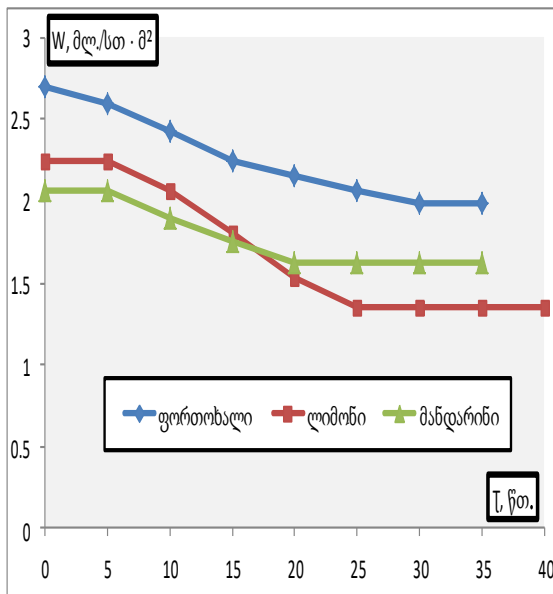
განისაზღვრა პროცესის ტექნოლოგიური პარამეტრები: წარმადობა, მისი დამოკიდებულება წნევაზე, ფილტრაციის ხანგრძლივობაზე, ნაყოფის გამწვანების არეალზე, სახეობასა და მოკრეფის დროზე (ნახ.12,13, დიაგრამა 9).



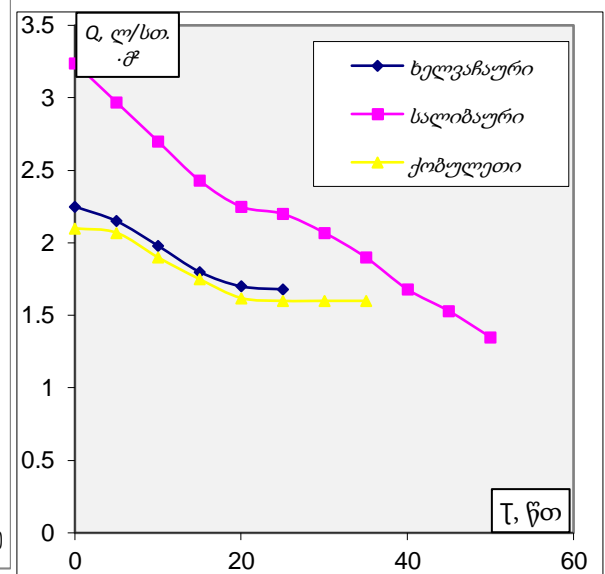
დიაგრამა 9. პექტინის იზოლატის დაკონცენტრირების ხარისხის დამოკიდებულება ნაყოფის სახეობასა და მოკრეფის დროზე

დადგენილია:

- პექტინის იზოლატების დაკონცენტრირება უნდა ჩატარდეს ულტრაფილტრაციის ცირკულაციურ რეჟიმში, პოლიამიდურ ღრუ ბოჭკოებზე (გამყოფი აპარატის AP-2.0 სახით, წნევა $P=0.15-0.18$ ატმ., გამფილტრავი ფართობი -2მ^2 ;
- დაკონცენტრირების ხარისხი დამოკიდებულია ნაყოფების მოკრეფის დროზე: ნოემბერში მოკრეფილი ყველა სახის ციტრუსოვანთა ნაყოფების ანარჩენებიდან მიღებული იზოლატების დაკონცენტრირების ხარისხი მცირდება $\sim 20-25\%$ -ით;



ნახ.14



ნახ.15

ნახ.14 პექტინური იზოლატის დაკონცენტრირების პროცესის წარმადობის დამოკიდებულება ნაყოფის სახეობაზე.

ნახ.15 პექტინური იზოლატის დაკონცენტრირების პროცესის წარმადობის დამოკიდებულება ნაყოფის გაშენების არეალზე

მიღებულია:

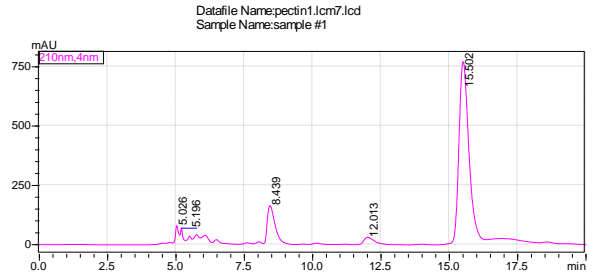
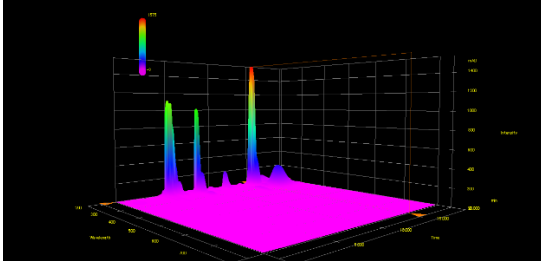
- პექტინური იზოლატების დაკონცენტრირების პროცესის წარმადობა უმნიშვნელოდ მცირდება დროში და დამოკიდებულია ნაყოფის სახეობასა და მოკრეფის დროზე;
- უმწიფარი ლიმონის პექტინური იზოლატების ულტრაფილტრაციული დაკონცენტრირების სიჩქარე აღემატება ფორთოხლის და მანდარინის, გაფილტვრა გრძელდება $-20-30$ წთ, დაკონცენტრირების ხარისხი $10-12$ ჯერ.
- დამწიფებული ნაყოფების ანარჩენიდან მიღებული იზოლატები

დაკონცენტრირების ხანგრძლივობის მიხედვით განლაგდება რიგში:

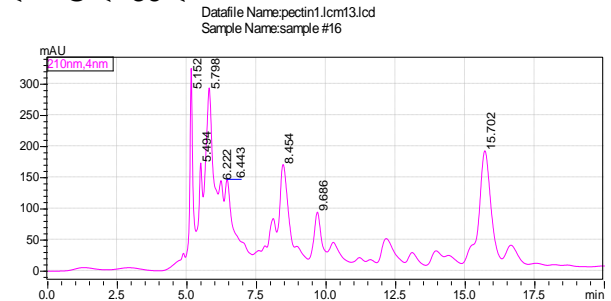
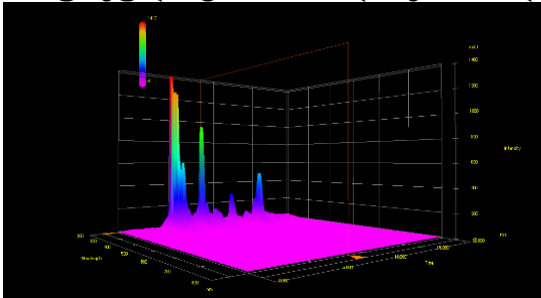
ფორთოხალი -> ლიმონი -> მანდარინი

იზოლატების და მიღებული პექტინის ნიმუშების იდენტიფიკაცია ჩატარდა მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფიით.

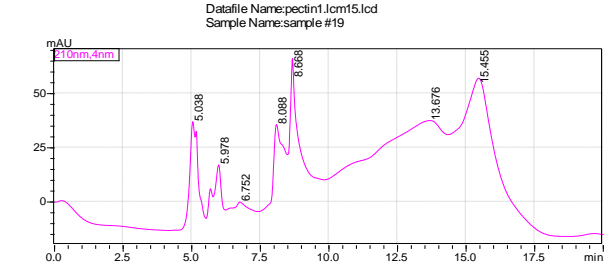
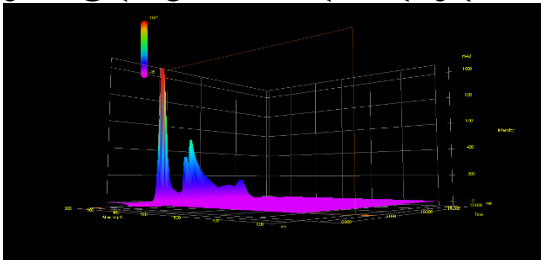
ქართული ფორთოხალი : ალბედო +HCl



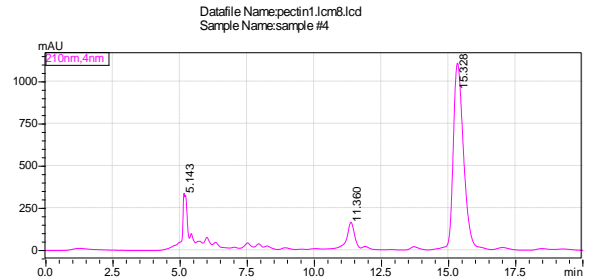
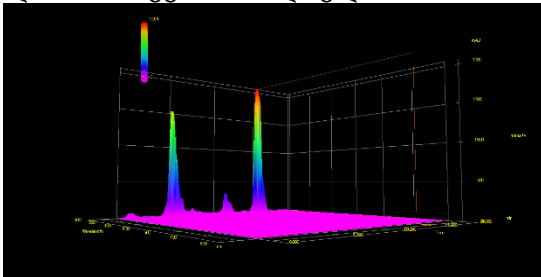
თურქული ფორთოხალი: კანი (ალბედო+ფლავედო) +HCl



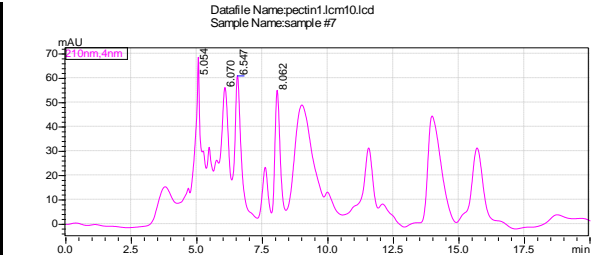
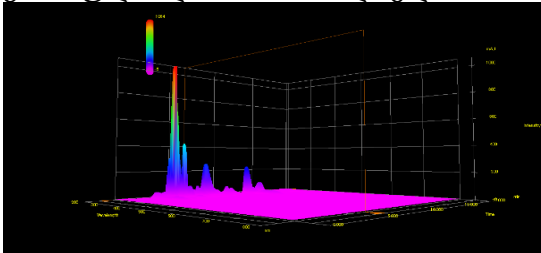
ქართული ფორთოხალი: ალბედო +HCl + C₂H₅OH



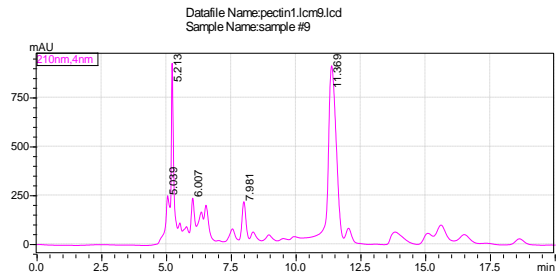
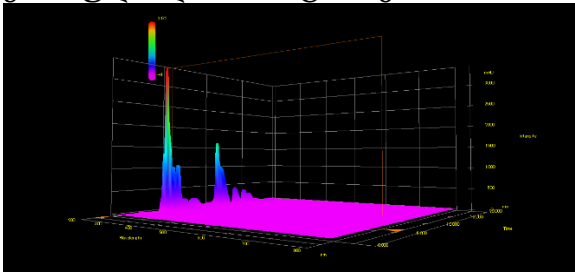
ლიმონი მერი : ალბედო +HCl



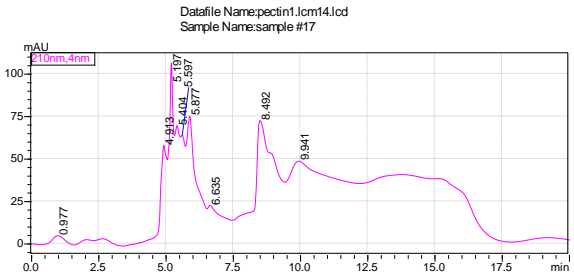
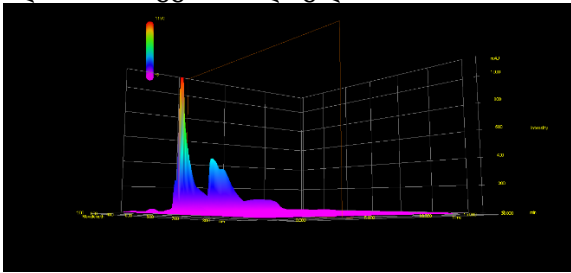
ქართული ლიმონი : ალბედო +HCl



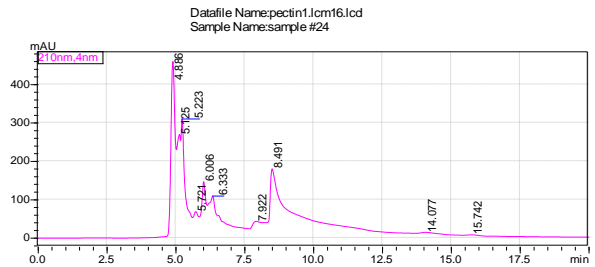
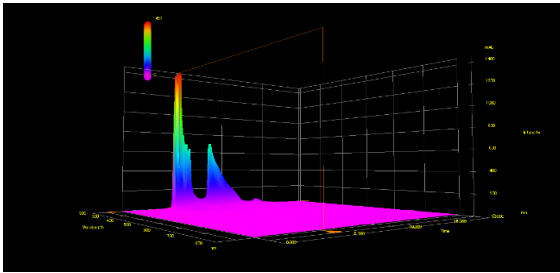
ქართული ლიმონი: ტიხრები +HCl



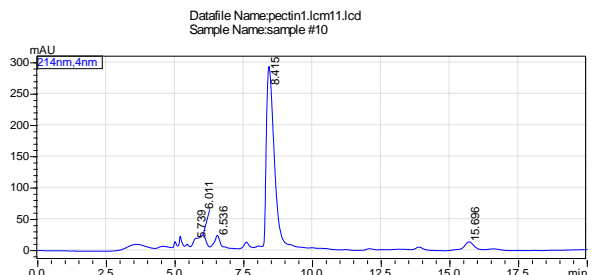
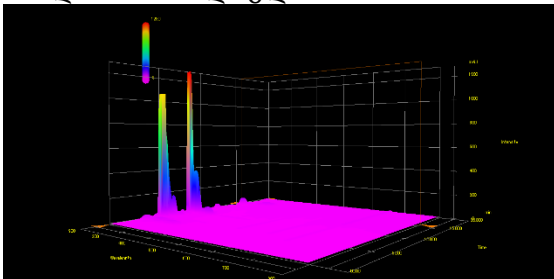
ლიმონი მეერი: ალბედო +HCl + C₂H₅OH



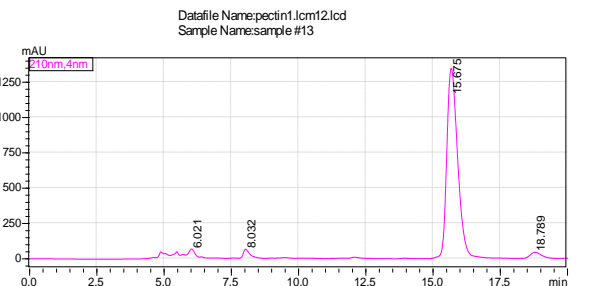
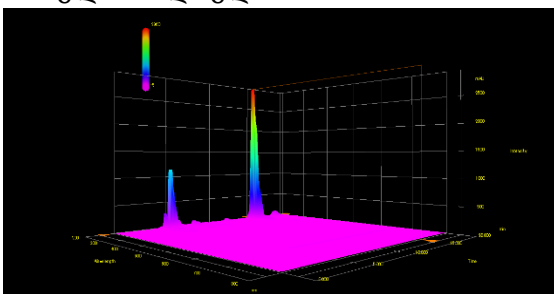
ქართული ლიმონის ტიხრები +HCl + C₂H₅OH



მანდარინის ალბედო + HCl



პომელოს ალბედო + HCl



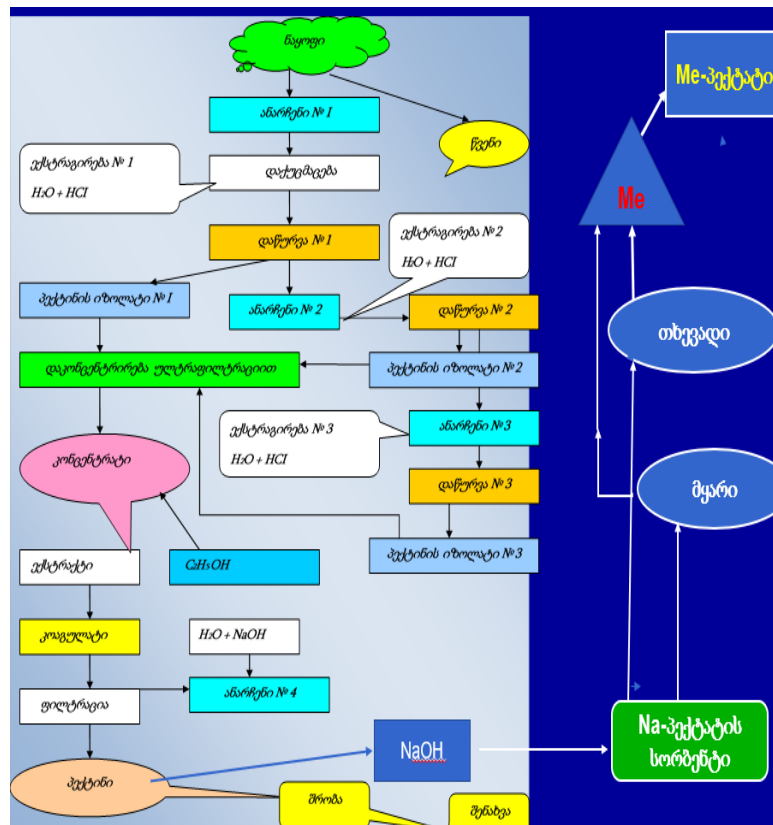
სურათი 1. პექტინის ნიმუშების ქრომატოგრამები

დადგენილია: პრაქტიკულად ყველა ნიმუში შეიცავს პექტინსა და გალაქტურონ მჟავას და არ შეიცავს პოლიგალაქტურონ მჟავას - ეს მოწმობს პექტინის სრულ გამოყოფაზე.

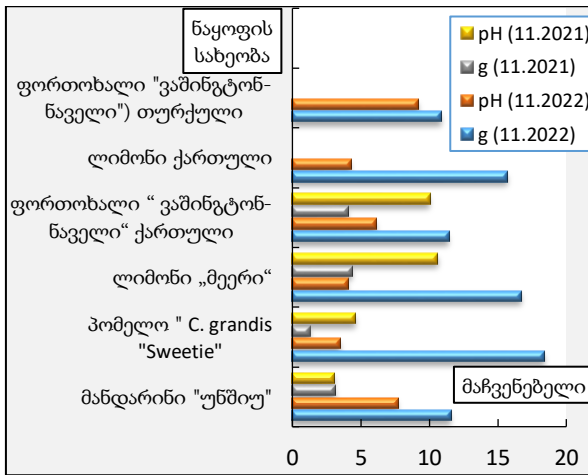
III ეტაპი : სორბენტის მიღება

- ერთკომპონენტური : მანდარინის, ლიმონის, ფორთოხლის, პომელოს და შერეული (კომბინირებული) : მანდარინი - ლიმონი, ფორთოხალი - ლიმონი, მანდარინი-ფორთოხალი) პექტინის მიღება .
- მიღებული პექტინის წყალხსნარებში გალაქტურონმჟავას, ეთერიფიცირებული და თავისუფალი მჟავური ჯგუფების, სორბციული ტევადობისა და ეთერიფიკაციის ხარისხის განსაზღვრა
- თხევადი და მშრალი Na -პექტატის სორბენტების მიღება.
- მიღებული სორბენტის IK -სპექტროსკოპული ანალიზი.

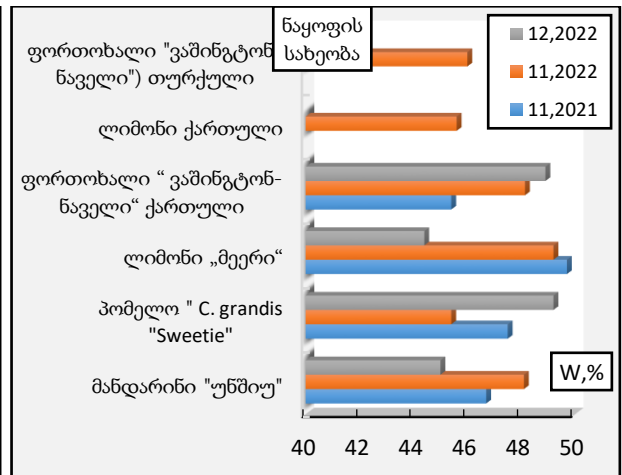
Na -პექტატ სორბენტი მიღებულია თხევად და მყარ მდგომარეობაში, ჩვენს მიერ დამუშავებული ტექნოლოგიური სქემით (ნახ.16). მიღებული პექტინის წყალხსნარებში განისაზღვრა გალაქტურონმჟავას, ეთერიფიცირებული და თავისუფალი მჟავური ჯგუფების, სორბციული ტევადობისა და ეთერიფიკაციის ხარისხით და მათი დამოკიდებულება ნაყოფის სახეობასა და მოკრეფის დროზე (დიაგრამა 10-17).



ნახ.16 პექტინის და პექტინური სორბენტის მიღების ტექნოლოგიური სქემა



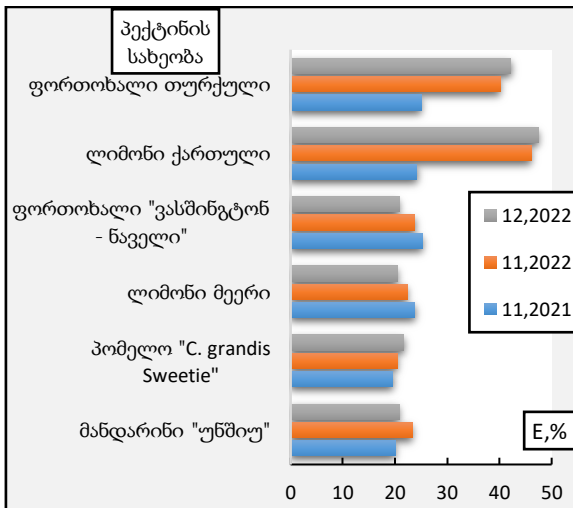
დიაგრამა 10.



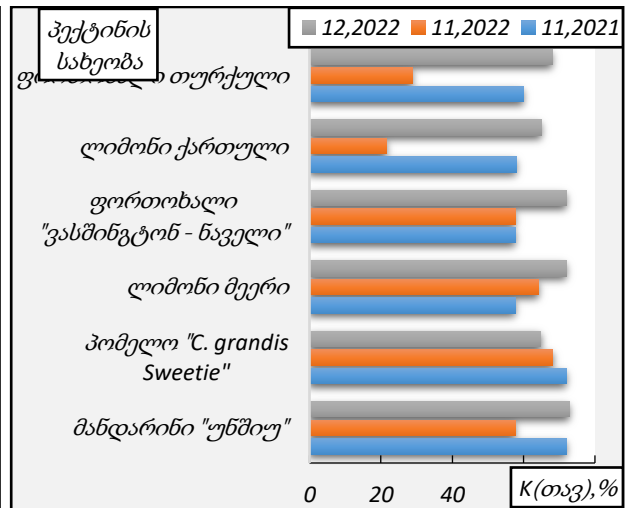
დიაგრამა 11.

დიაგრამა 10. ციტრუსოვანთა ნაყოფების პექტინის სორბციული ტევადობის დამოკიდებულება ნაყოფის მოკრეფის დროზე და pH-ზე

დიაგრამა 11. ციტრუსოვანთა ნაყოფების პექტინისგალაქტურმჟავას შემცველობის დამოკიდებულება ნაყოფის მოკრეფის დროზე და pH-ზე



დიაგრამა 12

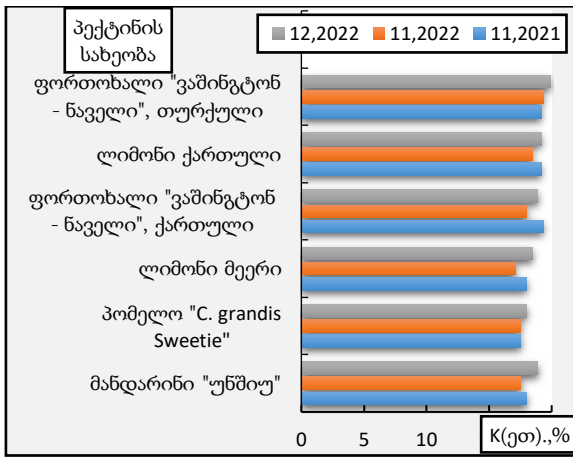


დიაგრამა 13.

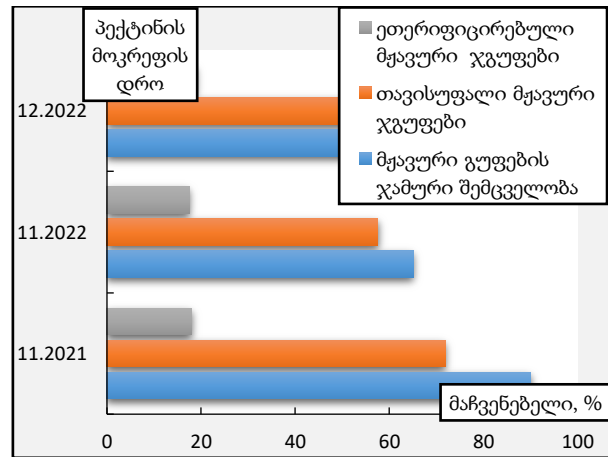
დიაგრამა 12. პექტინის ეთერიფიკაციის ხარისხის დამოკიდებულება ნაყოფის სახეობასა და მოკრეფის დროზე.

დიაგრამა 13. პექტინის თავისუფალი მჟავური ჯგუფების შემცველობის დამოკიდებულება ნაყოფის სახეობასა და მოკრეფის დროზე.

მიღებულია: თავისუფალი მჟავური ჯგუფების რაოდენობა (დიაგრამა 13) დამწიფებით იზრდება 10-20% -ით, 70%-მდე ქართულ ლიმონსა და თურქულ ფორთოხალში. გამონაკლისს წარმოადგენს მხოლოდ პომელოს ნაყოფი, რომელშიც თავისუფალი მჟავური ჯგუფების რაოდენობა მცირდება 5%-ით.



დიაგრამა 14

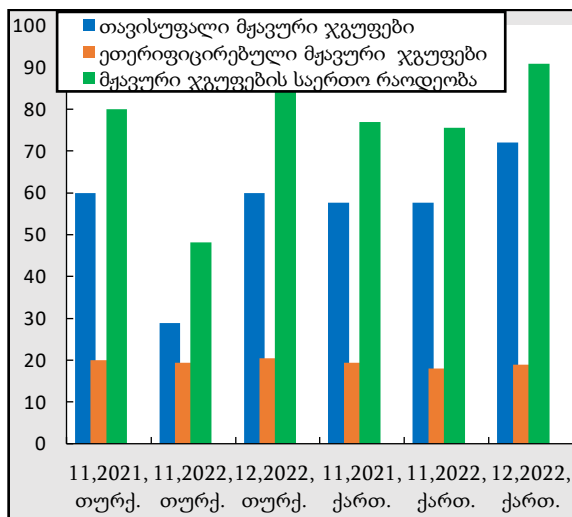


დიაგრამა 15.

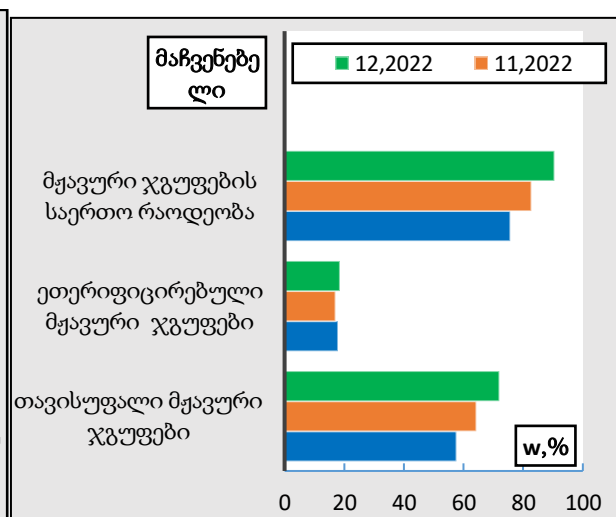
დიაგრამა 14. პექტინის ეთერიფიცირებული მჟავური ჯგუფების შემცველობის დამოკიდებულება ნაყოფის სახეობასა და მოკრეფის დროზე

დიაგრამა 15. მანდარინი "უშიუ"-ს პექტინის მჟავური ჯგუფების შემცველობა

ეთერიფიცირებული მჟავური ჯგუფების რაოდენობა (დიაგრამა 14) დამწიფებით იზრდება 5 -10%-მდე , რაოდენობის შემცირების მიხედვით (12.2022) მიიღება შემდეგი რიგი (%) :თურქული ფორთოხალი (19,9) - ქართული ლიმონი (19,2) - ქართული ფორთოხალი (18,9) - მანდარინი (18,9) - პომელო (18.0).



დიაგრამა 16.



დიაგრამა 17

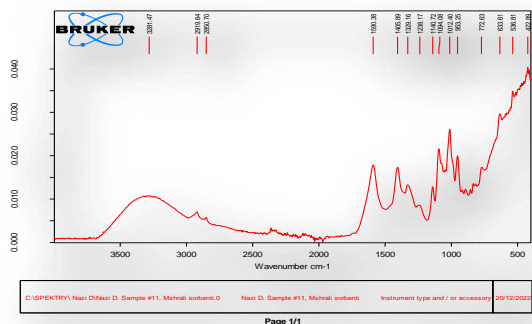
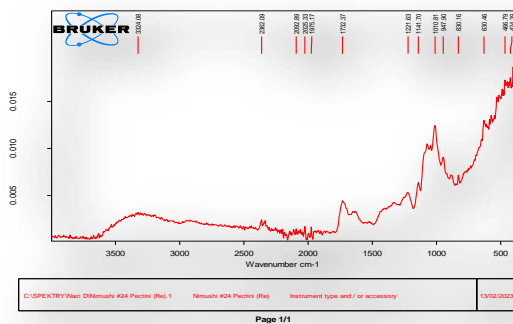
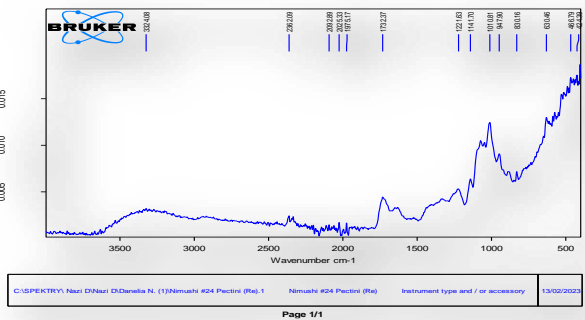
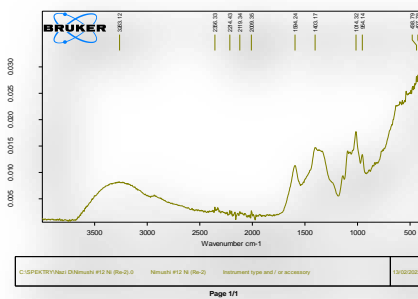
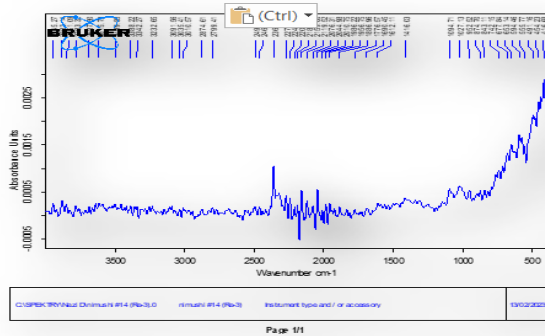
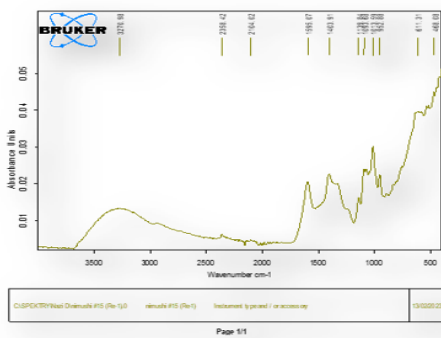
დიაგრამა 16. ფორთოხლის პექტინის მჟავური ჯგუფების შემცველობა.

დიაგრამა 17. ლიმონი "მეერი" პექტინის მჟავური ჯგუფების შემცველობა .

თუ შევადარებთ ჯგუფების რაოდენობას ერთ ნაყოფში (დიაგრამა 15-17) : დამწიფებით იზრდება თავისუფალი და ეთერიფიცირებული ჯგუფების

რაოდენობა, იმ განსხვავებით, რომ თავისუფალი ჯგუფების რაოდენობა იზრდება 10%-ით, ხოლო ეთერიფიცირებული მხოლოდ - 5%-ით. ჯამური შემცველობა ~ 30%-ით მანდარინში. თურქულ ფორთხლის პექტინში თავისუფალი მჟავური ჯგუფების რაოდენობა იზრდება 50%-ით, ეთერიფიცირებული ჯგუფები 5%-ით. თუ შევადარებთ თურქულსა და ქართულ ფორთხალს დამწიფებით, თავისუფალი ჯგუფების რაოდენობა თურქულში იზრდება ~ 2-ჯერ მეტი რაოდენობით, ვიდრე ქართულში.

სორბენტის სტრუქტურა დამტკიცდა - IK -სპექტრებით



სურათი 2. სორბენტების სპექტროგრამები.

ცხრილების გამოყენებით დადგინდა ნიმუშების სტრუქტურული შედგენილობა მაგალითისათვის მოყვანილია Ni კომპლექსის სპექტროგრამის ანალიზი (ცხრილი.2 -4)

ცხრილი 2. ფორთოხლის პექტინის Ni²⁺ კომპლექსის სპექტროგრამის ანალიზი

ტალღური რიცხვი, სმ ⁻¹	შესაბამისი ჯგუფები
1014,32	CH ბრტყელი დეფორმაციული რხევები, პირველადი სპირტი
1403,17	- N=N-, OH ჯგუფები
1594,24	არომატული ბირთვები, პირველადი და მეორეული ამინები
2356,33	O=C=O R ₂ NH ₂
3263,12	შიდა და მოლეკულათაშორისი H ბმები პოლიმერებში, ამიდების ჯგუფები, დაკავშირებული OH ასოცირებული NH ₂ ჯგუფები და NH

ცხრილი 3. პომელოს პექტინის Ni²⁺ კომპლექსის სპექტროგრამის ანალიზი

ტალღური რიცხვი, სმ ⁻¹	შესაბამისი ჯგუფები
1010,81	CH ₂ - მეთილენის ჯგუფი - ციკლოპროპანი
1141,70	მესამეული სპირტები C(CH ₂) ₂ , RSO ₂ R
1221,63	კარბონილის ჯგუფი CO
1732,37	ნაჯერი ალიფატური ალდეჰიდები, მონაწილეობენ H ბმების წარმოქმნაში, α-ჰალოგენ მჟავები, დიკარბონ α-ამინომჟავები,
2025,33	დიაზონაერთები
2362,09	R ₂ NH ₂ ⁺ ; R ₃ NH ⁺
3324,08	შიდა და მოლეკულათაშორისი H ბმები პოლიმერებში, ამიდების ჯგუფები, დაკავშირებული OH ასოცირებული NH ₂ ჯგუფები და NH, NH ₂ ჯგუფი, პირველადი ამიდები -CO- NH ₂ (ასოცირებული NH ₂ ჯგუფი), მეორადი ამიდები CONHR, იმინები C=NH,

ცხრილი 4. მანდარინის პექტინის Ni²⁺ კომპლექსის სპექტროგრამის ანალიზი

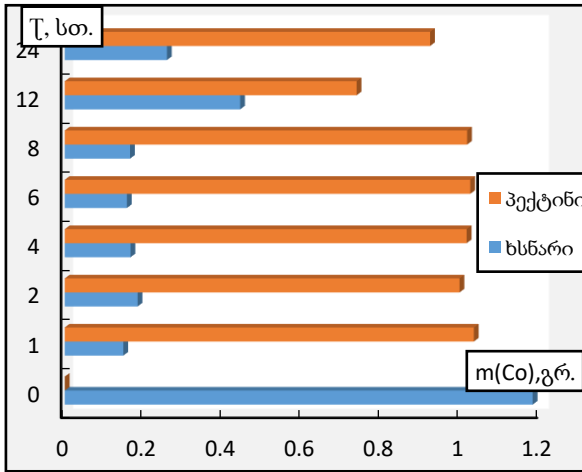
ტალღური რიცხვი, სმ ⁻¹	შესაბამისი ჯგუფები
952,88	არომატული ბირთვი, ალიფატური ამინების ოქსიდები
1013,59	პირველადი სპირტები
1093,68	CH ბრტყელი დეფორმაციული რხევები, მეორადი სპირტები, ალიფატური COC, ალიფატური ამინები, C=S,
1139,84	მესამეული სპირტები, ეთერები დიდი ციკლებით.
1403.91	CH ბმების დეფორმაციული რხევები ალკენებში, ROH, ფენოლები, OH ჯგუფები, აზონაერთები -N=N-
1595.07	- NH ⁺ , NH ₃ ⁺ დეფორმაციული, არომატული რგოლის ვალენტური რხევები
2104.02	RC ≡ C, NH ₃ ⁺ დეფორმაციული რხევები , პირველადი NH ₂ მეორეული N ₂ NH, NH ⁺
3270.98	CH ბმები, შიდა და მოლეკულათაშორისი H ბმები, მეორეული ამიდები CONHR ასოცირებული NH ₂ ჯგუფები, იმინები C=NH და NH ასოცირებული ჯგუფები, კარბონმჟავები

IV ეტაპი: მძიმე ლითონების გამოყოფა სორბენტებით.

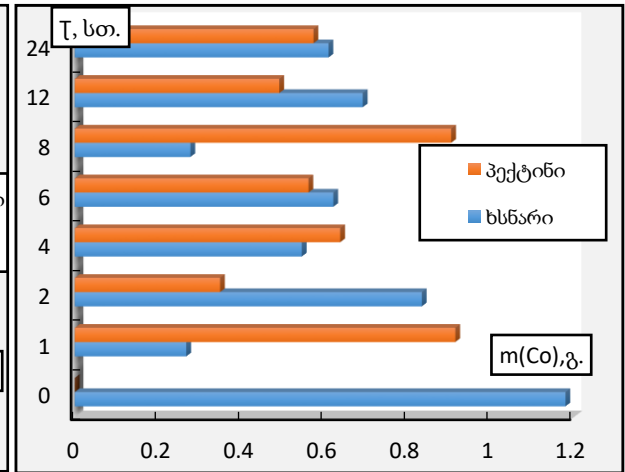
- მძიმე ლითონების (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Pb^{+2}) გამოყოფა ერთკომპონენტური და შერეული (კომბინირებული) სორბენტებით;
 - ✓ ლითონების ერთკომპონენტური ხსნარებიდან:
 - $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 - $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 - ✓ ლითონების მრავალკომპონენტური ხსნარებიდან :
 - ორკომპონენტური : $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 - სამკომპონენტური : $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 - ოთხკომპონენტური : $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- სორბციის კინეტიკის განსაზღვრა : 2, 8, 12 და 24სთ.
- ლითონის კონცენტრაციის დადგენა ფილტრატში (თავისუფალ ხსნარში) და სორბენტზე: კონდუქტომეტრიული (ელექტროგამტარობა) და სპექტროფოტომეტრიული მეთოდებით.
- ლითონის კონცენტრაციის დადგენა სორბენტში

დადგინდა სხვადასხვა სახის სორბენტებით მძიმე ლითონების გამოყოფის კანონზომიერებები, კერძოდ შესწავლილია Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} და Pb^{+2} იონების სორბციის კინეტიკა, დამოკიდებულება ნაყოფის სახეობაზე და დამწიფების დროზე Co^{+2} იონის სორბციის კინეტიკა 0,02მ. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ხსნარიდან მოყვანილია დიაგრამა 18-21-ზე.

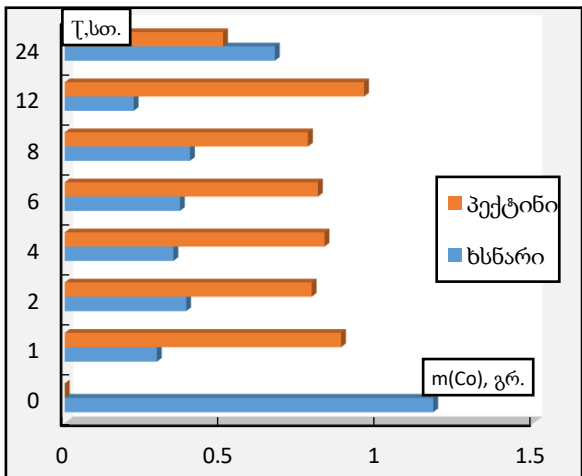
დადგენილია: ყველა სახის ნაყოფიდან მიღებული სორბენტი ადსორბირებს Co^{+2} იონს და სორბცია მიმდინარეობს დროში (დიაგრამა 18-21). მანდარინის (1,032გრ $\text{Co}^{+2}/$ გრ) და ქართული ფორთოხლის (0,913გრ $\text{Co}^{+2}/$ გრ.) პექტინური სორბენტი კობალტის მაქსიმალურ რაოდენობას სორბირებს ერთ საათში.ლიმონ მეერზე მაქსიმალური სორბცია მიიღწევა 12 საათში (0,959 გრ.) პომელოზე კი 24 საათში.



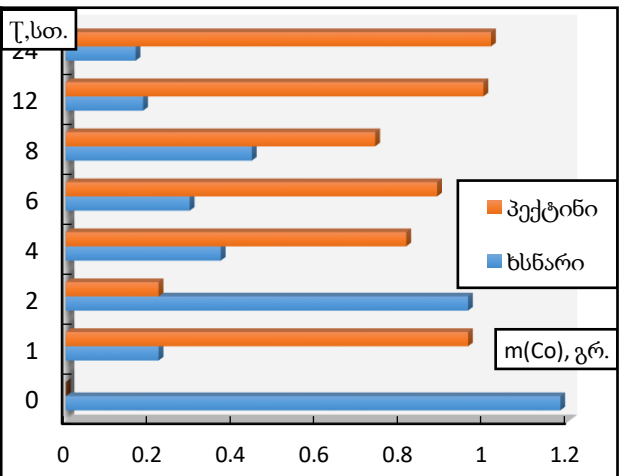
დიაგრამა 18.



დიაგრამა 19.



დიაგრამა 20.



დიაგრამა 21.

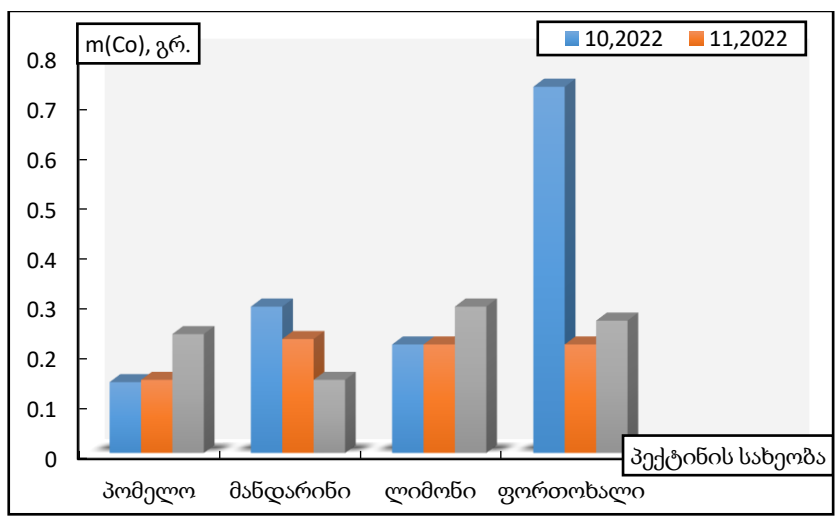
დიაგრამა 18. Co^{2+} იონის სორბციის კინეტიკა Na-პექტატის მანდარინის სორბენტზე

დიაგრამა 19. Co^{2+} იონის სორბციის კინეტიკა Na-პექტატის ფორთოხლის სორბენტზე

დიაგრამა 20. Co^{2+} იონის სორბციის კინეტიკა Na-პექტატის ლიმონის სორბენტზე

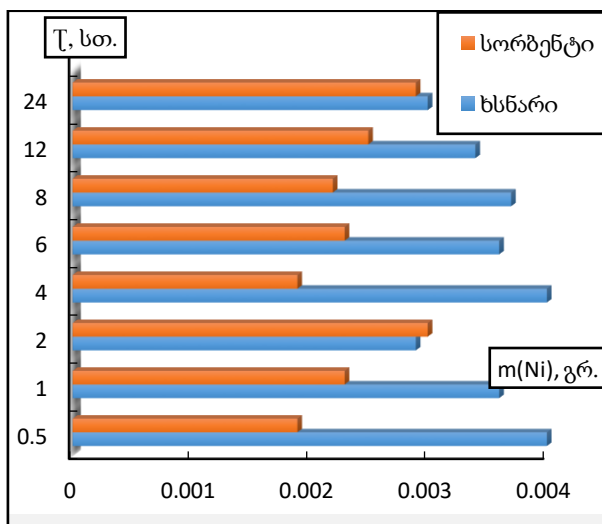
დიაგრამა 21. Co^{2+} იონის სორბციის კინეტიკა Na-პექტატის პომელოს სორბენტზე

თუ შევადარებთ ერთ საათში Co^{2+} იონის სორბციას ნაყოფის სახეობაზე და მოკრეფის დროზე დამოკიდებულებით (დიაგრამა 22) თუ შევადარებთ პომელოს და ლიმონის ნაყოფს დამწიფებით Co^{2+} იონის სორბცია იზრდება: ოქტომბერში და ნოემბერში რჩება მუდმივი, დეკემბერში იზრდება ~2-ჯერ. მანდარინისა და ფორთოხლის ნაყოფში პირიქით ოქტომბრიდან ნოემბრამდე Co^{2+} იონის სორბცია მცირდება: მანდარინის ნაყოფში თანმიმდევრულად, ფორთოხალში ნოემბრამდე იზრდება შემდეგ -მცირდება.

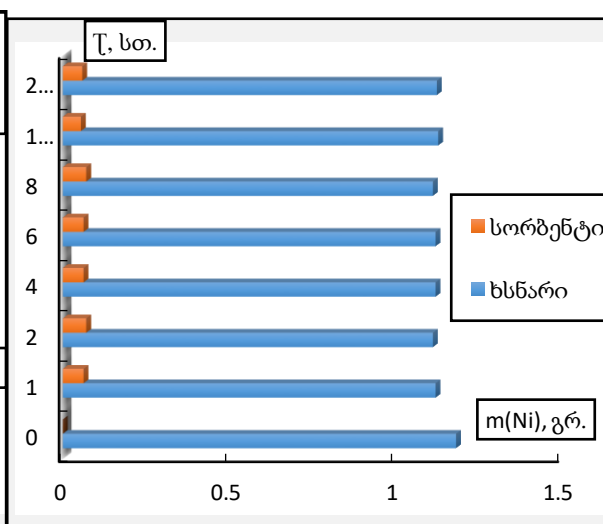


დიაგრამა 22. Co^{+2} იონის სორბციის კინეტიკის ($T=1\text{სთ.}$) შედარება ნაყოფის სახეობაზე დამოკიდებულებით ($0,02\text{მ. CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Ni^{+2} იონის სორბცია $0,02\text{მ. NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ხსნარიდან (დიაგრამა 23-26) პომელო, ლიმონისა და მანდარინის სორბენტზე პრაქტიკურად არ მიმდინარეობს, მცირედ მიმდინარეობს მხოლოდ ფორთოხლის სორბენტზე და შეადგენს $0,003\text{გრ}/100\text{გრ}$ სორბენტზე (2 და 24 სთ).



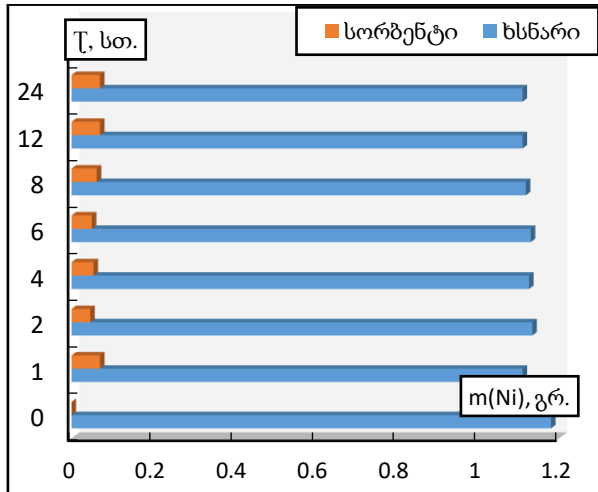
დიაგრამა 23



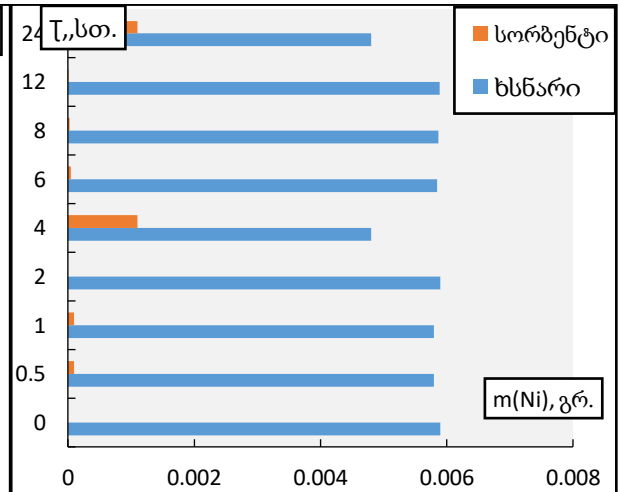
დიაგრამა 24

დიაგრამა 23. Ni^{+2} იონის სორბციის კინეტიკა ციტრუსოვანთა ნაყოფების Na-პექტატის ფორთოხლის სორბენტზე

დიაგრამა 24. Ni^{+2} იონის სორბციის კინეტიკა ციტრუსოვანთა ნაყოფების Na-პექტატის პომელოს სორბენტზე



დიაგრამა 25.

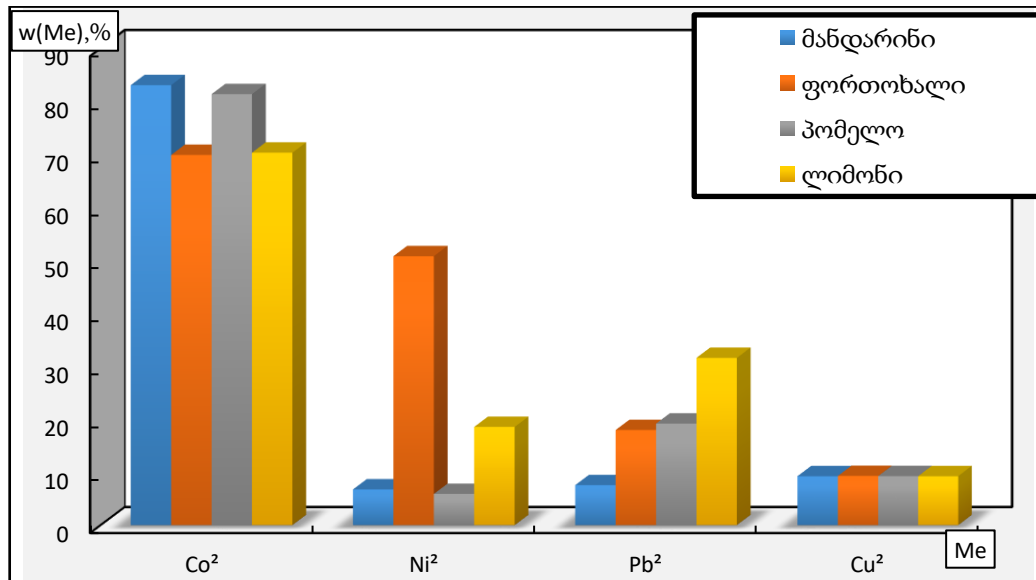
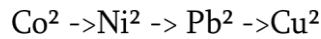


დიაგრამა 26.

დიაგრამა 25 . Ni⁺² იონის სორბციის კინეტიკა ციტრუსოვანთა ნაყოფების Na-პექტატის მანდარინის სორბენტზე

დიაგრამა 26. Ni⁺² იონის სორბციის კინეტიკა ციტრუსოვანთა ნაყოფების Na-პექტატის ლიმონის სორბენტზე

მიღებულია ლითონთა მაქსიმალური სორბციის შედეგები:



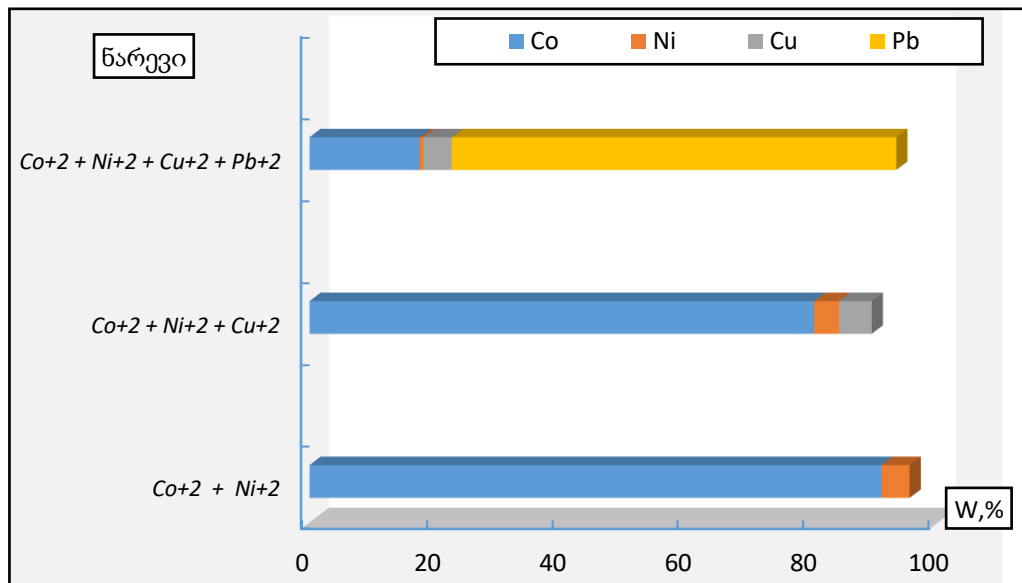
დიაგრამა 27. ლითონთა სორბციის ანუ სორბენტების სელექტიურობის შედარება ლითონების მიმართ

ციტრუსოვანთა ნაყოფებიდან მიღებულ Na-პექტატის სორბენტები ლითონების

მაქსიმალური სორბციის ანუ სელექტიურობის მიხედვით განლაგდება შემდეგ რიგში (%) (დიაგრამა 27):

- ✓ Co^{+2} : მანდარინი (83.1) - ჰომელო(81.4)- ლიმონი(70.3)- ფორტოხალი (69.9)
- ✓ Ni^{+2} : ფორტოხალი (50.9) - ლიმონი (18.6) – მანდარინი (6.8) -ჰომელო(5.9)
- ✓ Pb^{+2} : ლიმონი(31.7) - ჰომელო (19.3)– ფორტოხალი (18.1)- მანდარინი (7.6)
- ✓ Cu^{+2} : ფორტოხალი(9.34)-ჰომელო (9.31) – მანდარინი (9.29) = ლიმონი(9.29)

ჩატარდა მძიმე ლითონების სორბცია მრავალკომპონენტური ნარევიდან (დიაგრამა 28).

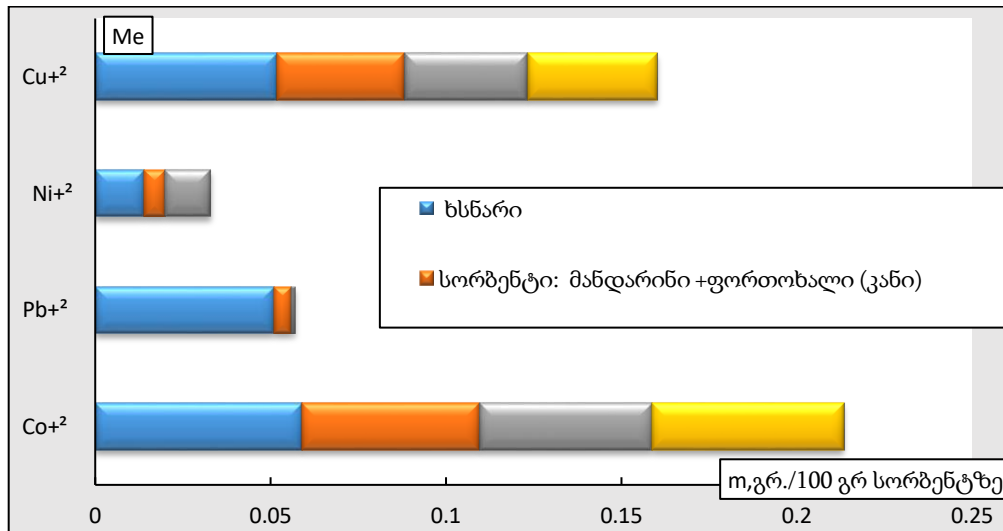


დიაგრამა 28. მძიმე ლითონების მაქსიმალური სორბცია ფორტოხლის სორბენტზე შერეული ხსნარებიდან

მიღებულია: ფორტოხლის სორბენტი (დიაგრამა 28) ორ ($\text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$) და სამკომპონენტური ($\text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$) ნარევიდან ყველაზე მეტად სორბირებს Co^{+2} - იონს ანუ ამჟღავნებს მაქსიმალურ სელექტიურობას Co^{+2} მიმართ, რომელიც შესაბამისად შეადგენს 91 და 80,3 % . თუ ნარევი - ოთხკომპონენტურია ($\text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2} + \text{Cu}^{+2} + \text{Pb}^{+2}$) Pb^{+2} -იონი უწევს კონკურენციას Co^{+2} -იონს და Pb^{+2} -იონის სორბცია შეადგენს 70,8 %, Co^{+2} -17,6%.

შესწავლილია ლითონთა იონების სორბცია ერთკომპონენტური ხსნარებიდან შერეული სორბენტებით (დიაგრამა 29).

დადგენილია: Co^{+2} და Cu^{+2} იონების სორბცია არ არის დამოკიდებული სორბენტის სახეობაზე (კანი , ტიხრები) და შემადგენლობაზე (ციტრუსივანთა ნაყოფი) და მიმდინარეობს პრაქტიკულად თანაბარი რაოდენობით: ნაკლებად Cu^{+2} , მეტად - Co^{+2}



დიაგრამა 29. ლითონთა იონების სორბცია შერეულ სორბენტებზე

დასკვნა

- შემუშავდა ელექტროდიალიზის, ულტრაფილტრაციის, პექტინისა და ნატრიუმ პექტატის სორბენტის მიღების ტექნოლოგიური სქემები და ოპტიმალური პირობები.
- პირველად გამოყენებულია ზღვის წყლის ელექტროდიალიზი, პექტინის ექსტრაგენტის -HCl-ის და NaOH - ნატრიუმ პექტატის სორბენტის მისაღებად.
- შემუშავებულია მჟავასა და ტუტის ერთდროულად მიღების ჰიდრავლიკური სქემა.
- სხვადასხვა ძაბვის პირობებში განსაზღვრულია მჟავასა და ტუტის კონცენტრაციის, pH, ტემპერატურის, პროცესის წარმადობის და დენის ცვლილების დამოკიდებულება პროცესის ხანგრძლიობაზე;
- მიღებულია: მჟავასა და ტუტის pH ძაბვის გაზრდით - იზრდება და მაქსიმალურ მნიშვნელობას აღწევს ძაბვაზე $U = 30\text{v}$: მჟავასთვის - $\text{pH}=0,85$, ტუტისთვის - $\text{pH} = 12,8$. ეს მნიშვნელობები შეესაბამება $0,08\text{ N HCl}$ და $0,1\text{ N NaOH}$;
- დადგენილია: მჟავასა და ტუტის მიღების ოპტიმალური ტექნოლოგიური სქემა: პროცესი უნდა ჩატარდეს ცირკულაციურ რეჟიმში, ბიპოლარული მემბრანების განოყენებით, $U = 200\text{ v}$, $Q = 200\text{ ლ/სთ}$.
- ელექტროდიალიზით მიღებული მჟავასა და ტუტის კონცენტრაცია და ხარისხი საკმარისია ნარჩენებიდან პექტინის იზოლატებისა და შემდგომ სორბენტის მისაღებად.
- დადგენილია : თუ პექტინი მიიღება მანდარინის ან ლიმონის ნაყოფის ანარჩენებიდან, ის უნდა დამზადდეს ოქტომბრის თვეში, თუ ფორთოხლის ნაყოფის ანარჩენებიდან - ნოემბრის ან დეკემბრის თვეში მოკრეფილი ნაყოფის ტიხრებიდან. პექტინის ყველაზე მაღალი შემცველობით გამოირჩევა ყველა თვეში ლიმონის ნაყოფის ტიხრები.
- პექტინის იზოლატის მიღება უნდა ჩატარდეს ნაყოფის ტიხრებიდან ჰიდრომოდულით H_2O : მჟავა = $1:10$, $\text{pH} = 1,8-2,0$, მჟავას სახით გამოიყენოს HCl , H_2SO_4 ან $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7$.
- პექტინის ექსტრაქცია უნდა ჩატარდეს $95\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$, მოდულით $1:3$, ოთახის

ტემპერატურაზე.

- პირველად გამოყენებულია პექტინის იზოლატების დაკონცენტრირება ულტრაფილტრაციით. ამით შემცირდა ექსტრაგენტის რაოდენობა 10-12ჯერ.
- დადგენილია: პექტინის იზოლატების დაკონცენტრირება უნდა ჩატარდეს ულტრაფილტრაციის ცირკულაციურ რეჟიმში, პოლიამიდურ ღრუ ბოჭკოებზე გამოყოფი აპარატის AP-2.0 სახით, წნევა $P=0.15-0,18$ ატმ., გამფილტრავი ფართობი $-2m^2$;
- სრულყოფილად შესწავლილია პექტინის შემცველობა ციტრუსოვანთა ნაყოფებში (მანდარინი, ფორთოხალი, ლიმონი, პომელო) : თავისუფალი და ეთერიფიცირებული მჟავური ჯგუფების, გალაქტურონმჟავას რაოდენობა, სორბციული ტევადობა, ეთერიფიკაციის ხარისხი, ნაყოფის სახეობაზე, გავრცელების არეალზე, pH -ზე და მოკრეფის პერიოდზე - დამწიფებაზე დამოკიდებულებით.
- მიღებულია: თავისუფალი მჟავური ჯგუფების რაოდენობა ნაყოფის დამწიფებით -იზრდება 10-20% -ით, 70%-მდე ქართულ ლიმონსა და თურქულ ფორთოხალში. გამონაკლისს წარმოადგენს პომელოს ნაყოფი, რომელშიც თავისუფალი მჟავური ჯგუფების რაოდენობა მცირდება 5%-ით.
- ეთერიფიცირებული მჟავური ჯგუფების რაოდენობა დამწიფებით იზრდება 5 -10%-მდე , რაოდენობის შემცირების მიხედვით მიიღება შემდეგი რიგი (%): თურქული ფორთოხალი (19,9) - ქართული ლიმონი (19,2) - ქართული ფორთოხალი (18,9) - მანდარინი (18,9) - პომელო (18.0).
- შესწავლილია მძიმე ლითონთა Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} და Pb^{+2} იონების სორბციის კინეტიკა პექტინური სორბენტებით, მაქსიმალური სორბციის დამოკიდებულება სორბენტის სახეობაზე: ერთ და მრავალ კომპონენტური და ხსნარის კომპონენტების რაოდენობაზე - პექტინური სორბენტების სელექტიურობა ცალკეული ლითონების მიმართ.
- მიღებულია ლითონთა მაქსიმალური სორბციის შედეგები:
 $Co^2 \rightarrow Ni^2 \rightarrow Pb^2 \rightarrow Cu^2$
- ციტრუსოვანთა ნაყოფებიდან მიღებულ Na-პექტატის სორბენტები ლითონების მაქსიმალური სორბციის ანუ სელექტიურობის მიხედვით

განლაგდება შემდეგ რიგში (%) :

- Co^{2+} : მანდარინი (83.1) - პომელო(81.4)- ლიმონი(70.3)- ;ფორტოხალი (69.9);
- Ni^{2+} : ფორტოხალი (50.9) - ლიმონი (18.6) – მანდარინი (6.8) - პომელო(5.9);
- Pb^{2+} : ლიმონი(31.7) - პომელო (19.3) – ფორტოხალი (18.1)- მანდარინი (7.6);
- Cu^{2+} :ფორტოხალი (9.34) -პომელო (9.31) – მანდარინი (9.29) = ლიმონი(9.29).
- მაღალეფექტური სითხური ქრომატოგრაფიის, ელექტროთერმული ატომიზაციით ატომურ-აბსორბციული სპექტრომეტრიის და IK-სპექტრული ანალიზის საშუალებით დამტკიცდა პექტინების რაობა და კომპლექსების შედგენილობა.
- დადგენილია: პრაქტიკულად ყველა ნიმუში შეიცავს პექტინსა და გალაქტურონ მჟავას და არ შეიცავს პოლიგალაქტურონ მჟავას, რაც მოწმობს პექტინის სრულ გამოყოფაზე.
- შესწავლილია მძიმე ლითონების სორბცია მრავალკომპონენტური ნარევიდან.
- დადგენილია: ფორტოხლის სორბენტი ორ ($\text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$) და სამკომპონენტური ($\text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$) ნარევიდან ყველაზე მეტად სორბირებს Co^{+2} - იონს ანუ ამჟღავნებს მაქსიმალურ სელექტიურობას Co^{+2} მიმართ, რომელიც შესაბამისად შეადგენს 91 და 80,3 % . თუ ნარევი - ოთხკომპონენტურია ($\text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2} + \text{Cu}^{+2} + \text{Pb}^{+2}$) Pb^{+2} -იონი უწევს კონკურენციას Co^{+2} -იონს და Pb^{+2} - იონის სორბცია შეადგენს 70,8 %, Co^{+2} -17,6%.
- შესწავლილია ლითონთა იონების სორბცია ერთკომპონენტური ხსნარებიდან შერეული სორბენტებით.
- დადგენილია: Co^{+2} და Cu^{+2} იონების სორბცია არ არის დამოკიდებული სორბენტის სახეობაზე (კანი,ტიხრები) და შემადგენლობაზე (ციტრუსოვანთა ნაყოფი)და მიმდინარეობს პრაქტიკულად თანაბარი რაოდენობით: ნაკლებად Cu^{+2} , მეტად - Co^{+2} .

დამუშავებული პექტინისა და სორბენტის მიღების ტექნოლოგია უარეაგენტოა, ეკოლოგიურად სუფთა და იძლევა სამი პრობლემის გადაჭრის საშუალებას:

- ეკოლოგიური: ნარჩენების გამოყენებით და მძიმე ლითონების გამოყოფით შენარჩუნებული იქნება გარემოს ეკოლოგიური სისუფთავე..

- ეკონომიური: ნარჩენების გადამუშავებით და ძვირადღირებული პექტინის მიღებით გაიზრდება წარმოების რენტაბელურობა (1ტონა ციტრუსოვანთა ნაყოფების გადამუშავებით მიღებული ნარჩენებიდან გამოიყოფა 2,4 კგ. პექტინი, რაც შეადგენს მინიმუმ 1285 და 80 ტონაზე -102800\$).
- სოციალური: სუფთა სამედიცინო პექტინის წარმოების განვითარებით შესაძლებელი გახდება ენტეროსორბენტების მიღება და პექტინის , როგორც საკვები ბოჭკოს, კვების დანამატის სახით გამოყენება

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ შრომებში:

1. N. Davitadze. Modification of the Process of Obtaining Pectin by the methods of Membrane Technology. Journal of Ecological Engineering 2023, 24(11), 117-126;; ISSN 2299-8993, License CC-BY 4.0 Indexation in Scopus
2. N. Davitadze, I. Bejanidze, M. Tsintsadze. Development of technology for the extraction of natural pectin from juice production waste. Ecological Engineering & Environmental Tecnology 2023, 24(5), 117-130; Indexation in Scopus
3. N. Davitadze, I. Bejanidze. Valorization of citrus Fruit processing waste. SGEM Multidisciplinary Scientific Geo Conference 07.2023, Albena Resort & Spa, Bulgaria, Issue 1-2, p 1-7. Indexation in Scopus
4. N. Davitadze, I. Bejanidze, M. Tsintsadze. Electrodialysis in pectin production technology. International Scientific Conference „Chemistry – achievements and perspectives“ dedicated to the 90th anniversary of the birth of academician Givi Tsintsadze; Colection of abstracts, Georgian Tecnical University, Tbilisi 2023, p.52-53
5. ნ. დავითაძე, ი. ბეჟანიძე, მ. ცინცაძე. წყალხსნარებიდან მძიმე ლითონების გამოყოფა მცენარეული ნარჩენებიდან მიღებული ბუნებრივი სორბენტით. „ქიმია - მიღწევები და პერსპექტივები“. აკადემიკოს გივი ცინცაძის დაბადებიდან 90 წლისადმი მიძღვნილი საერთაშორისო - სამეცნიერო კონფერენციის შრომების კრებული. საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, თბილისი 2023, გვ. 113-129, ISBN 978-9941-28-970-5

6. N. Davitadze, I. Bejanidze, M. Tsintsadze High quality pectin from citrus juice waste. Book of abstracts Kyiv conference on analytical chemistry modern trends 2022. Наукове виданняю Kyiv, Інтерсервіс 2022, pp.53-54. ISBN 978-966-999-298-7
7. I. Bejanidze, T. Kharebava, V. Pohrebennyk, N. Davitadze, N. Didmanidze, N. Nakashidze. Processing of industrial plant waste into pectin – maintaining the ecological balance of the environment. IV International Scientific-practical Conference: water Supply and Wastewater Disposal: Designing, construction, Operation and Monitoring. Lviv Politecnic National University, 2021. p.36-37 ISBN 978-617-7227-69-3. DOI:10.23939/wswr 2021

ABSTRACT

The work discusses the development of a technology for producing environmentally friendly water-soluble and insoluble single- and multicomponent pectin polysaccharide sorbents from industrial processing waste of various types of citrus fruits without reagents using modern membrane technologies, studying the composition, properties and ability to form complexes with heavy metals and establishing patterns.

Technological schemes and optimal conditions for receiving electro dialysis, ultrafiltration, pectin and sodium pectate sorbent were developed. Electro dialysis of sea water was used for the first time to obtain pectin extractant -HCl and NaOH - sodium pectate sorbent. A hydraulic scheme for simultaneous reception of acid and alkali has been developed. The dependence of acid and alkali concentration, pH, temperature, process performance and current change on the duration of the process under different voltage conditions. Obtained: pH of acid and alkali with increasing voltage - increases and reaches maximum value at voltage $U = 30\text{v}$: for acid - $\text{pH}=0.85$, for alkali - $\text{pH} = 12.8$. These values correspond to 0.08 N HCl and 0.1 N NaOH; It has been determined: the optimal technological scheme for receiving acid and alkali: the process should be carried out in circulation mode, using bipolar membranes, $U = 200\text{ v}$, $Q = 200\text{ l/h}$. The concentration and quality of acid and alkali obtained by electro dialysis is sufficient to obtain pectin isolates from waste and subsequent sorbent.

It is established: if pectin is obtained from the remains of mandarin or lemon fruits, it should be made in the month of October, if from the remains of orange fruits - from the partitions of the fruits harvested in the months of November or December. The highest content of pectin is distinguished by lemon fruit partitions of all months. Extraction of pectin isolate should be carried out from fruit partitions with hydromodule H_2O : acid = 1:10, $\text{pH} = 1.8-2.0$, use HCl, H_2SO_4 or $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7$ as an acid. Pectin extraction should be carried out with 95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, modulus 1:3, at room temperature.

Concentration of pectin isolates by ultrafiltration is used for the first time. This reduced the amount of extractant by 10-12 times. It is established: concentration of pectin isolates should be carried out in the circulation mode of ultrafiltration, on polyamide hollow fibers (in the form of a separation device AP-2.0, pressure $P=0.15-0.18\text{ atm.}$, filtering area - 2m^2 ;

The content of pectin in citrus fruits (tangerine, orange, lemon, pomelo) has been thoroughly studied: the amount of free and esterified acid groups, galacturonic acid, sorption capacity, degree of esterification, depending on the type of fruit, the distribution area, pH and the period of harvesting - ripening.

It is obtained: the amount of free acid groups with fruit ripening increases by 10-20%, up to 70% in Georgian lemon and Turkish orange. An exception is pomelo fruit, in which the amount of free acid groups decreases by 5%.

The amount of esterified acid groups increases with ripening to 5-10%, according to the decrease in the amount, the following order is obtained (%): Turkish orange (19.9) - Georgian lemon (19.2) - Georgian orange (18.9) - Mandarin (18.9) - Pomelo (18.0).

The kinetics of sorption of Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} and Pb^{+2} ions of heavy metals by pectin sorbents, the dependence of maximum sorption on the type of sorbent: single and multi-component and on the number of components of the solution - the selectivity of pectin sorbents towards individual metals have been studied. The results of the maximum sorption of metals were obtained: $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Pb}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+2}$

Na-pectate sorbents obtained from citrus fruits are arranged in the following order (%) according to the maximum sorption or selectivity of metals: Co^{+2} : tangerine (83.1) - pomelo (81.4) - lemon (70.3) - orange (69.9); Ni^{+2} : orange (50.9) - lemon (18.6) - tangerine (6.8) - pomelo (5.9); Pb^{+2} : lemon (31.7) - pomelo (19.3) - orange (18.1) - tangerine (7.6); Cu^{+2} : orange (9.34) - pomelo (9.31) - tangerine (9.29) = lemon (9.29).

The amount of pectins and the composition of the complexes were confirmed by means of high-performance liquid chromatography, electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry and IR-spectral analysis. It was established: practically all samples contain pectin and galacturonic acid and do not contain polygalacturonic acid, which testifies to the complete extraction of pectin.

Sorption of heavy metals from multi-component mixtures is studied. It has been determined: the orange sorbent from the two-component ($\text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2}$) and three-component ($\text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$) mixture sorbs the Co^{+2} - ion the most, i.e. it exhibits the maximum selectivity for Co^{+2} , which accordingly amounts to 91 and 80.3%. If the mixture is four-component ($\text{Co}^{+2} + \text{Ni}^{+2} + \text{Cu}^{+2} + \text{Pb}^{+2}$), the Pb^{+2} ion competes with the Co^{+2} ion, and the sorption of the Pb^{+2} ion is 70.8%, Co^{+2} - 17.6%. The sorption of metal ions from single-component solutions by mixed sorbents is studied. It is established: sorption of Co^{+2} and Cu^{+2} ions does not depend on the type of sorbent (skin, partitions) and composition (citrus fruits) and takes place in practically equal amounts: less Cu^{+2} , more - Co^{+2} .

The technology of obtaining processed pectin and sorbent is less reactive, environmentally friendly and allows solving three problems: Ecological- the ecological cleanliness of the environment will be maintained by the use of waste and the release of heavy metals; Economical: by processing waste and receiving expensive pectin, the profitability of production will increase (2.4 kg of pectin is released from the waste obtained by processing 1 ton of citrus fruits, which amounts to at least \$1285 and \$102800 per 80 tons); Social: the development of pure medical pectin production will make it possible to obtain enter sorbents and use pectin as a dietary fiber as a food supplement.