

Григоренко Н. О., Купчик Л. А., Денисович В.О.
УДК 661.183.1:633.62

ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МІДІ ЛІГНІФІКОВАНОЮ БАГАСОЮ ІЗ ВОДНИХ ВИТЯЖОК ҐРУНТІВ

Н. О. ГРИГОРЕНКО кандидат технічних наук,
провідний науковий співробітник

Інститут продовольчих ресурсів НААН України,

E-mail: grygorenko.na@gmail.com

Л. А. КУПЧИК кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,

В.О. ДЕНИСОВИЧ кандидат технічних наук, старший науковий співробітник

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,

E-mail: kupchuk@ukr.net

Анотація. Проведено аналіз матеріалу водним розчином забруднення ґрунтів важкими мінеральною (органічною) кислотою, металами, що призводить до промивання водою, активування скорочення, а в деяких випадках, і до лігніну водним розчином гідроксиду загибелі видового складу рослин. лужного металу, фільтрування, Встановлено, що близько 20 % промивання водою, нейтралізацію території України забруднено залишкової лужності отриманого важкими металами. Обґрунтовано матеріалу водним розчином кислоти, доцільність підвищення вимог до зневоднення (пресування) та сушіння. якості ґрунтів, що змушує шукати нові, екологічно чисті та економічно властивості необробленої та вигідні способи вилучення з них іонів лігніфікованої багаси по відношенню важких металів, зокрема міді (II). Це до іонів міді (II). Встановлено, що можливо, за умов використання при лігніфікована багаса може бути очищенні ґрунтів сорбентів, застосована в агротехнологіях в отриманих із рослинних відходів, якості сорбенту для очищення ґрунтів хімічно або біологічно модифікованих. від забруднення іонами міді. Запропоновано спосіб лігніфікування багаси із сорго цукрового для біосорбенти, лігніфікована багаса, очищення ґрунтів, який передбачає сорго цукрове, важки метали гідроліз подрібненого рослинного

Актуальність проблеми. Бурхливий навантаження на компоненти розвиток сучасного суспільства природи, різні за характером впливу супроводжується збільшенням та площами прояву. Відбуваються масштабів антропогенного небажані зміни у закономірностях

протікання природних процесів у навколишньому середовищі. Саме ґрунт відображає рівень багаторічного антропогенного впливу на довкілля загалом. Забруднення ґрунтів важкими металами призводить до утворення кислої або лужної реакції ґрунтового середовища, до зміни щільності, пористості, до розвитку ерозії, зниження обмінної ємності катіонів, втрати поживних речовин, до скорочення видового складу рослинності, її пригнічення або повної загибелі. Важкі метали особливо небезпечні внаслідок їх здатності до біоаккумуляції. На відміну від інших середовищ, у ґрунтах відсутня можливість їх швидкого очищення. Хімічні забруднювачі можуть зберігатися в ньому довгі роки і, включаючись до екологічних ланцюгів, зумовлювати тривалу дію токсикантів. Так, за даними Національного центру Інституту ґрунтознавства і агрохімії, нині близько 20 % території України забруднено важкими металами [1].

Широке застосування міді та її сполук в промисловості неминуче призводить до потрапляння Cu (II) у водне та ґрунтове середовище [2]. Гранично допустима концентрація (ГДК) іонів міді у ґрунтах складає 100 мг/кг (сумарний вміст) та 3 мг/кг (вміст рухомих форм). Тому на сьогодні вилучення міді (II), що відноситься до важких металів I класу небезпеки, є важливим науково-

технічним та екологічним завданням [3].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Підвищення вимог до якості ґрунтів змушує шукати нові, екологічно чисті та економічно вигідні способи вилучення з них іонів важких металів, зокрема Cu (II) . До таких методів, можна віднести сорбцію на різних сорбентах, в тому числі хімічно або біологічно модифікованих [4,5].

На сьогодні рослинні відходи сільського господарства та харчової промисловості традиційно спалюють в печах котелень (близько 60%), що, крім збитку навколишньому середовищу викидами в атмосферу, свідчить про нераціональне використання цих цінних матеріальних ресурсів. Відомі роботи [6-8], в яких пропонували різноманітні способи обробки лігноцелюлозних відходів, зокрема, мокре розмелювання, заморожування, плазмове активування, обробка полісульфідами натрію, ферментування і т.п.. Перспективним напрямом переробки таких матеріалів є отримання сорбентів для очищення ґрунтів від іонів важких металів.

Одним з найбільш перспективних відходів для отримання сорбентів є багаса цукрового сорго (знецукрена маса технічних стебел цукрового сорго, яку одержують механічним пресуванням) [9,10]. Лігноцелюлоза стебла цукрового сорго в процесі віджимання з неї цукровмісного соку піддається

гідротермічному впливу, який полегшує подальшу фізико-хімічну обробку сировини.

Аналізуючи хімічний склад і фізико-хімічні властивості багаси (табл.1), ми дійшли висновку, що

завдяки поруватій будові та значному вмісту волокнистих рослинних полімерів – целюлози та лігніну, її можна використовувати як сировину для одержання сорбційних матеріалів різного призначення.

1. Хімічний склад багаси із стебел сорго цукрового

№ п/п	Показники	Одиниці виміру	Значення
1.	Вміст сухої речовини	%	65,8
2.	Клітковина (целюлоза)	%	39,2
3.	Лігнін	%	14,4
4.	Цукри	%	7,3
5.	Крохмаль	%	4,0
6.	Інші	%	0,9
7.	pH водної витяжки		4,02...4,30

Нативні (необроблені) відходи сорго, як правило, мають низькі сорбційно-кінетичні характеристики та сорбційну ємність. Тому нагальною проблемою є пошук способів обробки рослинних полімерів з метою зменшення тривалості процесу сорбції та збільшення їх сорбційної ємності.

Мета дослідження полягає у розробленні способу отримання сорбенту шляхом хімічного модифікування лігноцелюлозного відходу із сорго цукрового та визначенні можливих напрямків його подальшого практичного використання в агроекології.

Матеріали та методи дослідження. Для вирішення поставленої мети в роботі при дослідженні структурно-поруватих, сорбційних та іонообмінних властивостей необробленої та модифікованої багаси використовували як загальноприйняті, так і спеціальні методи. Так,

іонообмінні властивості рослинних матеріалів (статичну обмінну ємність, мг-екв/г) визначали за величиною сорбції 0,1н розчину HCl та 0,1н розчину NaOH [11]. Загальний об'єм сорбційних пор (W_s , см³/г) за сорбцією парів бензолу, метилового спирту та води визначали ексікаторним методом, а методом газової хроматографії за тепловою деструкцією аргону вимірювали величину питомої поверхні ($S_{\text{пит.}}$, м²/г) [12,13]. Відбір ґрунту та вміст рухомих форм міді у водних витяжках ґрунту визначали згідно стандартів [14, 15].

Результати досліджень та їх обговорення. На наш погляд, перспективним напрямом модифікування багаси з метою одержання сорбентів є його лігніфікування (збагачення лігніном) за запропонованим нами способом [16]. Сутність способу полягає у гідролізі лігнінвмісної рослинної

сировини водним розчином кислоти (мінеральною або органічною) з подальшим активуванням лігніну водним розчином лугу.

Гідроліз багаси може бути спрямований на вироблення різних продуктів залежно від технологічної схеми, температури, застосовуваної кислоти, її концентрації та інших умов. На основі проведених теоретичних і експериментальних досліджень, аналізу літературних даних було обґрунтовано технологію отримання сорбенту із багаси сорго цукрового. Технологічний процес включає наступні стадії: гідроліз подрібненого рослинного матеріалу водним розчином мінеральної (органічної) кислоти, промивання водою, активування лігніну водним розчином гідроксиду лужного металу, фільтрування, промивання водою, нейтралізацію залишкової лужності отриманого матеріалу водним розчином кислоти, зневоднення (пресування) та сушіння.

Запропоноване нами лігніфікування багаси дозволяє руйнувати складні ефіри, вільні насичені та ненасичені органічні кислоти, різні високомолекулярні спирти та деяку частину вуглеводів (геміцелюлози та пектину), покращувати сорбційно-порувагу структуру за рахунок “розпушування” рослинних волокон та збільшити кількість доступних функціональних груп, здатних до реакцій приєднання, комплексоутворення та іонного

обміну з іонами важких металів. Зростання сорбційної здатності лігніфікованої багаси відбувається за рахунок збільшення числа сорбційно-активних центрів на яких сорбція іонів важких металів (зокрема, міді) може відбуватись за рахунок утворення сольватоконкомплексів катіонного та нейтрального типів.

Проведено лабораторні дослідження структурно-порувагих, сорбційних та іонообмінних властивостей отриманої лігніфікованої багаси в порівнянні з необробленою. Результати досліджень наведені у таблиці 2.

Дослідження процесу сорбції іонів міді (II) необробленою та лігніфікованою багасою здійснювали в статичних умовах із водних витяжок ґрунтів забруднених іонами міді. Відбір ґрунту проводився у місті Києві на квадратній ділянці розміром 10'10 метрів методом “конверта”. Вміст рухомих форм міді в водних витяжках ґрунту визначався методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

Кінетику сорбції досліджували методом обмеженого об'єму: серію колб з наважками сорбенту по 0,2 г заливали 0,03 л водної витяжки з початковою концентрацією 15,6 мг/л, витримували на шейкері від 5 до 100 хв. при температурі 293К. Через певні проміжки часу розчини відфільтровували та визначали в фільтраті рівноважну концентрацію іонів міді методом атомно-

абсорбційної спектроскопії на приладі КАС-120М (“SELMI”, Україна).

Таблиця 2. Структурно-поруваті та іонообмінні властивості багаси

Показник	Розмірність	Багаса	
		вихідна	лігніфікована
$S_{\text{пит.}}$	м ² /г	2,5	21,3
W_s :	см ³ /г		
по C ₆ H ₆		0,05	0,10
по CH ₃ OH		0,14	0,22
по H ₂ O		0,12	0,19
СОЄ:	мг-екв/г		
по Cl ⁻		0,5	0,9
по Na ⁺		0,8	2,1

Сорбційну здатність сорбенту оцінювали за величиною сорбційної ємності:

$$A = (C_o - C_p) \cdot V / m,$$

де: A – сорбційна ємність (мг/г);

C_o – початкова концентрація металу в розчині (мг/л);

C_p – рівноважна концентрація металу в розчині (мг/л);

V – об’єм досліджуваного розчину (л);

m – наважка сорбенту (г).

Кінетичні дослідження вилучення іонів міді необробленою багасою засвідчили, що сорбційна рівновага в системі настає після

контакту фаз протягом 100-120 хв. (рис.1). При цьому максимальна сорбційна ємність по міді складає приблизно 15 мг/г. Ці дані свідчать про те, що необроблена багаса може бути віднесена до сорбентів з невисокими сорбційно-кінетичними властивостями.

При дослідженні кінетичних властивостей лігніфікованої багаси було встановлено, що сорбційна рівновага настає значно швидше, а сорбційна ємність лігніфікованої багаси в 4,5 рази вища за ємність необробленої.

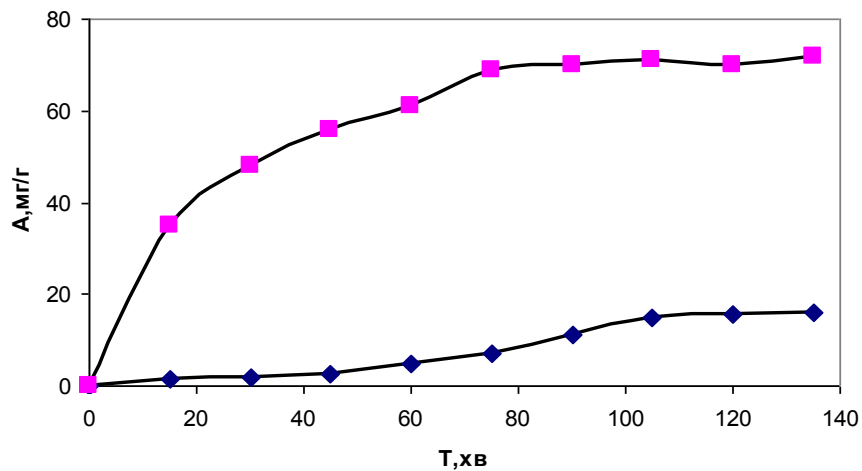


Рис.1. Кінетика сорбції іонів міді(II) необробленою (◆) та лігніфікованою (■) багасою.

Висновки. Таким чином, можна стверджувати, що лігніфікація багаси дозволяє отримувати біосорбент з високою обмінною ємністю, селективністю та функціональними властивостями. Отримані кількісні характеристики сорбції іонів міді(II) із складних сольових розчинів (грунтових витяжок) створюють підґрунтя для цілеспрямованого використання лігніфікованої багаси

для сорбційного зв'язування іонів міді (II). Здатність отриманих біосорбентів утворювати нерозчинні комплексні сполуки з іонами міді не поступається аналогічним властивостям більшості синтетичних сорбентів і може служити основою їх використання в агротехнологіях, спрямованих на очищення ґрунтів від забруднення іонами міді.

Список використаних джерел

1. В. М. Гришко, Д. В. Сишиков, О. М. Піскова, О. В. Данильчук, Н. В. Машталер. Важкі метали: надходження в ґрунти, транслокація у рослинах та екологічна безпека. – Донецьк: Донбас, 2012. – 304 с.
2. Филов В.А. Вредные вещества в окружающей среде. Справочник. – СПб.: ПНО “Профессионал“, 2005. – 462 с.
3. Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. – Киев: УМКВО, 1992. – 215 с.
4. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and future // *Biotechnol. Adv.* – 2009. – 27, № 2. – P. 195–226. – DOI: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.002
5. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
6. Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинового растительного сырья – отходов

агропромышленного комплекса. Купчик Л.А., Николайчук А.А., Картель Н.Т., Денисович В.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 7, вып. 3. – С. 489-498.

7. Сорбционные свойства «пищевых волокон» после вторичной переработке растительного сырья. Ставицкая С.С., Купчик Л.А., Картель Н.К., Стрелко В.В. // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – №4. – С. 531–536.

8. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. // Химия в интересах устойчивого развития, 2000, 8, с.763 – 772.

9. Ковальчук В.П., Григоренко Н.О., Костенко О.І. Цукрове сорго — цукровмісна сировина та потенційне джерело енергії // Цукрові буряки. — 2009. — № 6. — С. 6–7.

10. Григоренко Н.О., Штангеева Н.І., Купчик Л.А. Переробка відходів цукрового сорго (багаси) з метою отримання сорбентів// Цукор України, 2017, №5, с.33-36.

11. ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Методы определения статической обменной емкости.

12. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984, 592 с.

13. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973, 206с.

14. ДСТУ 4770.1:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю (цинку, кадмію, заліза, кобальту, міді, нікелю, хрому, свинцю) в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

15. ДСТУ 4287:2004. Якість ґрунту. Відбирання проб.

16. Спосіб одержання лігнінвмісного ентеросорбенту (варіанти). Патент України на винахід МПК А 61К 36/87. Денисович В.О., Ніколайчук А.А., Картель Н.Т., Купчик Л.А. - №76835; заявл.15.09.2004; опубл. 15.09.2006р., Бюл. №9.

References

1. Grishko, V.M., Syshchykov, D.V., Piskova, O.M., Danilchuk, O.V., Mashtaler N.V. (2012). Heavy metals: soil retrieval, translocation in plants and environmental safety. Donetsk: Donbass, 304.

2. Filov, V.A. (2005). Harmful substances in the environment. Directory. - SPb.: PNO "Professional", 462.

3. Skrylev, L.D., Sazonova, V.F. (1992). Colloid-chemical basis for environmental protection from heavy metal ions. - Kiev: UMKVO, 215.

4. Wang, J., Chen, C.(2009). Biosorbents for heavy metals removal

and future. *Biotechnol. Adv.*, 27(2), 195–226. doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.002

5. Tarasevich, Ju. I., Ovcharenko, F. D. (1975). Adsorption on clay minerals. Kiev: Naukova dumka, 351.

6. Kupchyk, L. A, Nikolaychuk, A. A., Cartel, N. T., Denisovich, V. A. (2006). Synthesis and properties of biosorbents obtained on the basis of cellulose-lignin plant material - wastes of the agro-industrial complex. *Sorption and chromatographic processes*, 7 (3), 489–498.

7. Stavitskaya, S.S., Kupchyk, L.A., Kartel, N.K., Strelko, V.V. (2001). Sorption properties of "dietary fiber" after the secondary processing of plant raw materials. *Journal of Applied Chemistry*, 74(4), 531-536.

8. Belyaev, E.Yu., Belyaeva, L.E.(2000). Use of vegetable raw materials in solving environmental problems. *Chemistry for Sustainable Development*, 8, 763 – 772.

9. Kovalchuk, V.P., Grigorenko, N.A., Kostenko, O.I. (2009). Sugar sorghum is a sugar-rich raw material and a potential source of energy. *Sugar beet*. 6, 6-7.

10. Grigorenko, N.A., Shtangeeva, N.I., Kupchyk, L.A. (2017). Processing of sugar sorghum waste (bagasse) for the purpose of obtaining sorbents. *Sugar Ukraine*, 5, 33-36.

11. Ion exchangers: Methods for determining exchange capacity. (1989). GOST 20255.1-89. Moscow, USSR.

12. Keltsev, N.V.(1984). Basics of adsorption technique. Moscow, Russia: Chemistry, 592.

13. Aivazov, B.V. (1973). Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption. Moscow, Russia: High School, 206.

14. Quality of soil. (2007). DSTU 4770.1:2007. Ukraine.

15. The quality of the soil. Sampling. (2004). DSTU 4287: 2004. Ukraine.

16. Denisovich, V.O., Nikolaichuk, A.A., Cartel, N.T.,

Kupchik, L.A. (2006). Method for obtaining a lignin-containing enterosorbent (variants). Patent of Ukraine for invention A 61K 36/87. №76835; declared 15.09.2004; published 15.09.2006, 9.

УДАЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ ЛИГНИФИКОВАНОЮ БАГАСОЮ С ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК ПОЧВ

**Н.О. Григоренко, Л.А. Купчик,
В.О. Денисович**

Аннотация. Проведен анализ загрязнения почв тяжелыми металлами, что приводит к сокращению, а в некоторых случаях и к гибели видового состава растений. Определено, что около 20% территории Украины загрязнено тяжелыми металлами. Обоснована целесообразность повышения требований к качеству почв, которая заставляет искать новые, экологически чистые и экономически выгодные способы извлечения из них ионов тяжелых металлов, в частности меди (II). Это возможно, при использовании в очистке почв сорбентов, полученных из растительных отходов, химически или биологически модифицированных. Предложен способ лигнификации багасы из сорго сахарного для очистки почв, предусматривающий гидролиз измельченного растительного материала водным раствором минеральной (органической) кислоты, промывку водой, активацию лигнина водным раствором гидроксида щелочного металла, фильтрование, промывание водой, нейтрализацию остаточной

щелочности полученного материала водным раствором кислоты, обезвоживание (прессование) и высушивание. Исследовано сорбционные свойства необработанной и лигнификованой багасы по отношению к ионам меди (II). Установлено, что лигнификованая багаса может быть использована в агротехнологиях в качестве сорбента для очистки почв от загрязнения ионами меди.

Ключевые слова: почва, биосорбенты, лигнификованая багаса, сорго сахарное, тяжелые металлы.

DELETION OF COPPER IONS WITH LIGNIFICANT BAGASSE FROM WATER SOIL EXTRACTS N. A. Grigorenko, L. A. Kupchyk, V. A. Denisovich

Annotation. Analysis of soil contamination with heavy metals has been carried out, which leads to a reduction, and in some cases, to loss of species composition of plants. It is determined that about 20% of the territory of Ukraine is contaminated with heavy metals. The expediency of increasing the requirements to the quality of soils is substantiated, it makes it necessary to search for new, environmentally friendly and economically viable ways of extracting heavy metal ions, in particular copper

(II) from them. This is possible, when using sorbents in soil purification, from plant wastes, chemically or biologically modified. A method for lignifying the bagasse from sorghum sugar for soil purification is proposed hydrolysis of the crushed plant material with an aqueous solution of mineral (organic) acid, washing with water, activating lignin with an aqueous solution of alkali metal hydroxide, filtering, washing with water, neutralizing the residual alkalinity of the resulting material with an aqueous solution of acid, dehydration (pressing) and drying. The sorption properties of untreated and lignified cadavers with respect to copper (II) ions have been studied. It has been established that lignified bagasse can be used in agrotechnologies as a sorbent for soil purification from contamination by copper ions.

Keywords: *soil, biosorbents, lignified bagasse, sorghum sugar, heavy metals.*