



Зберігання та переробка продукції

УДК 661.183:633.282

© 2020

СПОСОБИ ОДЕРЖАННЯ СОРБЕНТІВ ІЗ МІСКАНТУСУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЩОДО ІОНІВ Pb(II) ТА Cd(II)

Л.А. Купчик¹, Н.О. Григоренко², М.В. Роїк³, Н.В. Сич⁴,
А.В. Хохлов⁵, О.О. Антофій⁶

^{1, 2, 4, 5}кандидати технічних наук

³доктор сільськогосподарських наук, академік НААН

^{1, 4–6}Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164, Україна

^{2, 3}Інститут біоенергетичних культур і цукрових буряків НААН
вул. Клінічна, 25, м. Київ, 03141, Україна

e-mail: ¹kupchik@ukr.net, ²grygorenko.na@gmail.com, ³sugarbeet@ukr.net; ^{4–6}ispe@ispe.kiev.ua

ORCID: ¹0000-0002-0851-1724, ²0000-0001-7291-6331

Надійшла 4.03.2020

Мета. Розробити спосіб комбінованого модифікування листа та стебел міскантусу з отриманням нових, ефективних сорбційних матеріалів екологічного призначення. **Методи.** Загальноприйняті і спеціальні. **Результати.** За умов використання енергетичної рослинної сировини міскантусу для отримання сорбентів проводиться її хімічне модифікування, оскільки вона в необробленому вигляді має слабкі сорбційні властивості. Під час обробки зразків міскантусу розчином луку (мерсеризація) з наступним термохімічним модифікуванням через НВЧ та екструзійну обробку отримуємо модифікований продукт. У ньому зберігається цілісність структурно-каркасної лігноцелюлозної матриці та істотно поліпшуються його іонообмінні, структурно-пороваті і сорбційні властивості. Властивості отриманих сорбентів свідчать про їх здатність до іонообмінної і комплексоутворювальної сорбції багатозарядних катіонів, зокрема іонів важких металів Pb²⁺ та Cd²⁺. **Висновки.** Запропоновані способи обробки сировини міскантусу можуть мати практичне використання у сільськогосподарському виробництві, а отримані модифіковані зразки із сорбційними властивостями є перспективними матеріалами в технологіях молекулярної та іонообмінної сорбції. Отримані сорбенти мають високу сорбційну здатність щодо іонів важких металів, зокрема Pb²⁺ та Cd²⁺, і за своїми структурно-сорбційними характеристиками не поступаються класичним сорбційним матеріалам на основі вугілля, кремнеземів, алюмосилікатів тощо. Тому можуть бути використані як ефективні сорбційні матеріали екологічного призначення для очищення забруднених іонами важких металів стічних вод і ґрунтів.

Ключові слова: біомаса, енергетичні рослини, важкі метали, екологічні технології.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202006-08>

Упродовж останніх десятиліть у зв'язку з бурхливим розвитком промисловості спостерігається істотне погіршення екологічного стану сільськогосподарських земель і водних ресурсів. Зі збільшенням масштабів антропогенного впливу, зокрема накопичення важких металів у природі, відбуваються негативні процеси в навколишньому середовищі. Актуально і соціально значущим є виробництво нових ефективних сорбентів для оперативного вилучення забруднювачів із природних середовищ, зокрема зі стічних вод і ґрунтів. Часто як сировину для виробництва сорбентів використовують дешеві багатотоннажні рослинні відходи: шроти, лушпиння, висівки, ошурки та ін. Однак вторинні відходи є сезонними, що призводить до нестабільної роботи переробних виробництв. Тому виникає потреба в пошуку нових високопродуктивних енергетичних культур, які в змозі забезпечити промисловість лігноцелюлозовмісною сировиною. Дослідження останніх років показали, що рослинна лігноцелюлозовмісна сировина після певної обробки може бути успішно використана як сорбент для вилучення ряду важких металів, радіонуклідів та інших забруднювачів із водних і ґрунтових об'єктів [1, 2].

У дослідженнях розглядається можливість розроблення способів отримання сорбентів екологічного призначення через залучення у переробку біомаси енергетичних рослин роду *Miscanthus*.

Міскантус — багаторічна злакова культура, яка широко розповсюджена в Південно-Східній Азії, Китаї, Японії, Полінезії, країнах Африки. Ця культура має ефективний механізм фотосинтезу C4 і може досить швидко засвоювати і трансформувати світлову енергію навіть за температури повітря

понад 35°C. Її рослини мають розвинену кореневу систему і невибагливі до ґрунтів і рівня мінерального живлення. Ці фізіологічні властивості культури позитивно впливають на її адаптацію у різних ґрунтово-кліматичних умовах України та формування продуктивних урожаїв біомаси, навіть на землях, непридатних для вирощування інших сільськогосподарських культур [3–5].

Систематика роду міскантусу нині нестала і потребує перегляду. Так, за одними джерелами, вона містить близько 20, за іншими — понад 40 морфологічних видів. Найпопулярніші — міскантус китайський (*Miscanthus sinensis*), міскантус цукроквітковий (*Miscanthus sacchariflorus*), міскантус гігантський (*Miscanthus giganteus*) [6, 7].

Найціннішим за показниками продуктивності є вид *Miscanthus giganteus*, який забезпечує урожайність сухої біомаси 11,7–25,3 т/га в рік і здатний досягати висоти рослин до 3 м. Стебла рослин прямостоячі, листки шкірясті, лускоподібні. Листкові пластинки мають ширину 0,5–1,8 см, лінійні або ланцето-лінійні, дуже жорсткі. Ці рослини характеризуються високим умістом клітковини (целюлози) у межах 40–60%, яка є головним складовим компонентом і відповідає за формування каркасу рослини. Уміст геміцелюлози в них становить 20–40% і є матричною речовиною, що складається із різних полісахаридів. Уміст лігніну, який являє собою аморфну речовину, що заповнює проміжки між полімерними молекулами целюлози і забезпечує жорсткість структури, невисокий — 10–15% [8].

Хімічний склад досліджуваної сировини *Miscanthus giganteus* наведено в табл. 1.

За використання цієї сировини для отримання сорбентів важливо зазначити, що кристалічність целюлози завдяки сильним

1. Хімічний склад листя та стебел *Miscanthus giganteus*

Сировина	Целюлоза	Геміцелюлоза	Лігнін	Смоли, воски, жири	Пентозани	Зола
Листя	42,9	24,4	9,6	2,2	17,8	2,7
Стебла	44,8	27,5	10,9	3,4	11,9	3,3

міжмолекулярним водневим з'єднанням важче піддається гідролізу, ніж аморфні домени. Так, автори [9] стверджують, що початкова швидкість гідролізу целюлози міскантусу збільшується зі зменшенням кристалічності.

Аналізуючи хімічну складову рослин роду *Miscanthus giganteus*, можна констатувати, що ця культура за хімічним складом наближається до соломи інших злакових культур, зокрема пшениці, і порівняно з листяною деревиною (березою) містить більше полісахаридів (целюлози і пентозанів). Це свідчить про можливість використання рослин *Miscanthus giganteus* не лише як біопалива, а й для одержання волокнистих напівфабрикатів, виробництва паперу, картону та сорбентів екологічного призначення. Підтвердженням вірних припущень щодо широких напрямів переробки міскантусу є збільшення в Україні площ під вирощування цієї культури. Так, у 2018 р. її вирощували на 400 тис. га, 2019 р. — 700 тис. га.

Традиційно технологія отримання сорбентів із рослинної сировини передбачає окиснення (гідроліз) рослинного матеріалу під дією сильних мінеральних кислот за високої температури. Після кислотної обробки проводять лужне активування і багаторазове промивання до нейтральної реакції промивних вод тощо [10]. За такої обробки вихід сорбенту становить лише 20–30%, водночас утворюється значна кількість продуктів розкладання і великі обсяги шкідливих стічних вод, які забруднюють довкілля і потребують використання високовартісного антикорозійного обладнання.

З урахуванням цього виникає потреба в пошуку менш затратних і екологічно безпечних технологій переробки рослинних біополімерів з метою одержання сорбентів.

Альтернативним способом отримання сорбентів може бути обробка лігноцелюлозних рослинних біополімерів розчином луго (мерсеризація) [11, 12]. Під час обробки відходів рослинної сировини лугом спостерігається часткова руйнація молекулярних зв'язків між волокнами біополімерів і перехід у розчин низькомолекулярних фракцій полісахаридів. Структурний каркас лігноцелюлозної матриці при цьому зберігається, а його здатність до набрякання — зростає.

Важливо те, що, зберігаючи цілісність, рослинні волокна поліпшують свою структурно-порувату будову за рахунок збільшення внутрішньої адсорбційної поверхні. Головними перевагами цього способу є незначні витрати води і відсутність шкідливих стічних вод.

Вважаємо, що перспективним напрямом удосконалення технології виготовлення рослинних сорбентів є спосіб отримання сорбенту для іонів токсичних металів мерсеризацією лігноцелюлозного рослинного матеріалу з наступним термохімічним модифікуванням шляхом НВЧ-обробки чи екструзії.

Мета досліджень — розробити спосіб комбінованого модифікування листя та стебел міскантусу з отриманням нових, ефективних сорбційних матеріалів екологічного призначення. Для її досягнення слід виконати такі дослідження: установити технологічні умови проведення процесу модифікування листя та стебел міскантусу; визначити особливості НВЧ- та екструзійної обробки досліджуваних зразків; вивчити структурно-поруваті та іонообмінні властивості вихідної та модифікованої біомаси міскантусу; дослідити сорбційно-кінетичні властивості вихідних і модифікованих продуктів після НВЧ- та екструзійної обробки щодо іонів Cd^{2+} і Pb^{2+} .

Матеріали та методи досліджень. Як вихідну сировину використовували біомасу рослин роду *Miscanthus giganteus*, вирощених і відібраних на дослідному полі Інституту біоенергетичних культур і цукрових буряків НААН (с. Ксаверівка Васильківського р-ну Київської обл.). Вихідну сировину (листя та стебла) попередньо подрібнювали і піддавали 2-стадійній обробці. На 1-му етапі проводили хімічне модифікування сировини 10%-м розчином NaOH за співвідношення тверда фаза : розчин (1:10) за температури 100°C упродовж 30 хв із подальшим промиванням твердого залишку до нейтрального значення рН та фільтруванням. На 2-му етапі проводили мікрохвильове висушування (термоекструзію) вологої модифікованої сировини.

Мікрохвильове висушування здійснювали на лабораторній установці (НВЧ-печі), а термоекструзію зразків — на 2-шнековому

екструдері дослідного типу. Його технічні характеристики: діаметр вихідних отворів — 52 мм, частота обертання шнеків — 30–45 об./хв, температура в зоні максимального тиску — 160–180 °С. Вихідні продукти подавали на екструзію зволоженими, з умістом вологи 25%.

Під час дослідження структурно-поруватої будови отриманих матеріалів і їх здатності до молекулярної та іонообмінної сорбції використовували загальноприйняті і спеціальні методи [13–14]. Питому площу поверхні та об'єм пор визначали з ізотерм адсорбції–десорбції азоту при 77К. Вимірювання ізотерм адсорбції–десорбції азоту здійснювали газо-адсорбційним аналізатором AUTOSORB–6B (Quantachrome, USA). Параметри поруватості структури розраховували за допомогою програмного забезпечення AUTOSORB-1 (Quantachrome, USA). Питому площу поверхні визначали методом Брунауера–Еммета–Теллера (БЕТ) у діапазоні відносних тисків 0,05–0,3. Сумарний об'єм пор обчислювали, перераховуючи максимальну адсорбцію азоту (за відносного тиску близько 1) на об'єм пор із використанням молярного об'єму рідкого азоту при 77К (0,03467 см³/ммоль). Величини статичної обмінної ємності (СОС, мг-екв./г) визначали згідно зі стандартом за величинами сорбції

0,1 н розчину HCl та 0,1 н розчину NaOH. За ізотермами адсорбції із розчинів солей важких металів оцінювали здатність одержаних матеріалів сорбувати зазначені забруднювачі. При цьому використовували метод окремих наважок: співвідношення твердої фази до розчину становило 1:250, тривалість контакту фаз — 4 год. Рівноважні концентрації металу визначали методом атомно-адсорбційної спектроскопії на приладі КАС-1 (SELMA) після атомізації проби в повітряно-ацетиленовому полум'ї.

Результати досліджень. Головна мета модифікування рослинних матеріалів полягає у збільшенні внутрішньої адсорбційної поверхні та можливості доступу до активних центрів адсорбатів. Для вивчення сорбційних характеристик отриманих модифікацій визначали їх сорбційну ефективність щодо іонів важких металів Pb²⁺ та Cd²⁺.

Результати проведених досліджень, що характеризують структурно-порува-ті та іонообмінні властивості вихідної і модифікованої сировини міскантусу, наведено в табл. 2.

Отримані результати свідчать про те, що вихідні зразки мають дуже низьку порува-тість. Проварювання зразків у 10%-му лузі та наступне мікрохвильове висушування спричинило порува-тість і зростання питомої поверхні матеріалів. Різниця у значеннях питомої площі поверхні для модифікованих

2. Структурно-порува-ті та іонообмінні характеристики вихідних і модифікованих зразків листя і стебел міскантусу

Показник	Біомаса <i>Miscanthus giganteus</i>			
	вихідна		модифікована	
	листя	стебла	листя	стебла
Насипна вага, г/см ³	0,6	0,9	0,20	0,25
Ступінь набрякання у воді, г/г	3,8	2,6	12,05	10,53
Питома площа поверхні, м ² /г	2	1,6	29,8	17,5
Сумарний об'єм пор, см ³ /г	0,09	0,14	0,22	0,35
Статична обмінна ємність по катіонам (Na ⁺), мг-екв./г	1,6	1,6	1,9	2,2
Статична обмінна ємність по аніонам (Cl ⁻), мг-екв./г	0,2	0,3	0,52	0,52
Вихід сорбенту, %	—	—	39,3	51,3
Сорбційна ємність по Cd ²⁺ , мг/г	21,2	19,3	81,9	60,2
Сорбційна ємність по Pb ²⁺ , мг/г	26,6	20,7	180,4	132,6

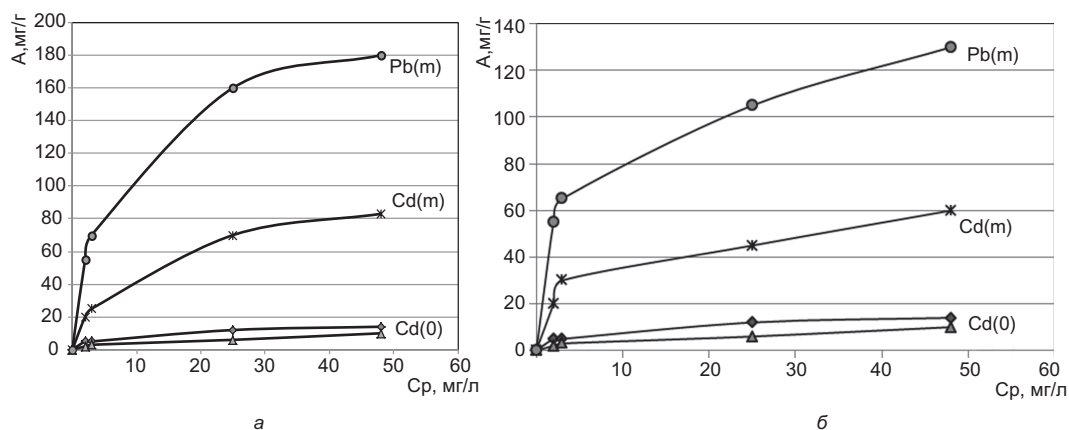


Рис. 1. Ізотерми сорбції іонів важких металів вихідними зразками листя (а) і стебел (б) міскантусу (0) до та після мерсеризації і НВЧ-висушування (т): A — величина адсорбції, мг/г; C_p — рівноважна концентрація іонів, мг/л

зразків міскантусу досить значна і зростає приблизно на порядок. Ймовірно, ефект виникає за рахунок взаємодії луку з целюлозою. При цьому утворюється алкаліцелюлоза ($C_6H_{10}O_5 \cdot NaOH$)_n, матеріал набрякає, структура матеріалу зі здувлених пор перетворюється на випрямлені циліндри. Крім того, у результаті термічної обробки лугом розчиняється і видаляється з матеріалу переважна кількість лігніну, а НВЧ-висушування ще більше сприяє поліпшенню поруватості матеріалу. При цьому внаслідок мерсеризації ступінь набрякання та статична обмінна ємність матеріалу збільшуються у 4–6 разів. Зразки з модифікованого листя міскантусу мають дещо кращі структурно-поруваті властивості, ніж зразки, одержані зі стебел.

Результати титрування вихідних і модифікованих зразків розчинами 0,1н HCl та 0,1н NaOH свідчать про значне зростання величини статичної обмінної ємності. Зростання показників СОЕ по катіонам (Na^+) до величин 1,9–2,2 мг-екв./г свідчить про наявність у модифікованих зразках протогенних груп переважно спиртового типу (з урахуванням будови целюлозного каркасу). Це підвищує здатність модифікованих продуктів із міскантусу до іонообмінної та комплексоутворювальної сорбції багатозарядних катіонів, зокрема іонів важких металів.

Так, зразки листя міскантусу модифікованого після лужної обробки мають досить високу адсорбційну активність щодо іонів токсичних металів — для свинцю і кадмію.

3. Структурно-поруваті, іонообмінні та сорбційні властивості зразків листя і стебел міскантусу після хімічного та екструзійного модифікування

Показник	Біомаса <i>Miscanthus giganteus</i>	
	листя	стебла
Ступінь набрякання, г/г	9,2	8,8
Сумарний об'єм пор, см ³ /г	0,8	0,6
Питома площа поверхні, м ² /г	27,4	24,0
Статична обмінна ємність по катіонам Na^+ , мг-екв./г	1,01	0,85
Статична обмінна ємність по аніонам Cl^- , мг-екв./г	0,29	0,20
Сорбційна ємність по Pb^{2+} , мг/г	130,00	98,00
Сорбційна ємність по Cd^{2+} , мг/г	49,5	57,9

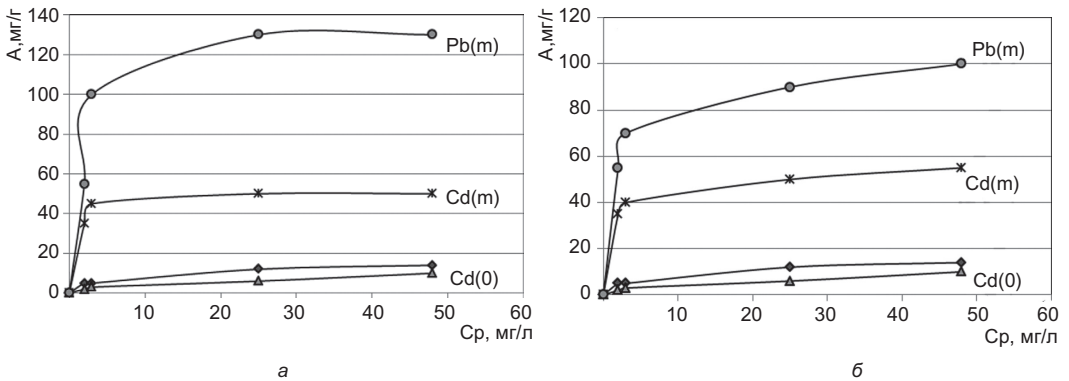


Рис. 2. Ізотерми сорбції Pb(II) та Cd(II) вихідними зразками листя і стебел (0) міскантусу до і після мерсеризації та екструзії (m)

За ізотермами адсорбції цих металів, представлених на рис. 1, поглинальна здатність модифікованих зразків листя міскантусу (m) істотно переважає поглинальну здатність вихідних зразків (0) і досягає значень для свинцю 130–180 мг/г, кадмію — 60–80 мг/г.

Досліджено ще один розроблений нами спосіб поліпшення сорбційних характеристик зразків із листя та стебел міскантусу комбінуванням хімічного та екструзійного модифікування. Сутність способу полягає в попередньому просочуванні вихідних зразків гідроксидом натрію (концентрацією

10% за гідромодуля 1:10) та наступній екструзійній обробці, за якої відбувається стискування і розпушування целюлозних волокон. У результаті цього формується розвинутіша поверхня (порівняно з вихідним матеріалом), що підвищує сорбційну ємність одержаних продуктів. Виробництво такого виду сорбентів є безвідходним.

Як показали випробування, лужна обробка та наступне екструдювання значно поліпшують іонообмінні, структурно-пороваті та сорбційні властивості отриманих модифікованих зразків міскантусу (табл. 3, рис. 2).

Висновки

За результатами теоретичних та експериментальних досліджень розроблено способи отримання сорбентів із біомаси (листя і стебел) міскантусу. Показано, що запропоновані способи обробки істотно поліпшують іонообмінні, структурно-пороваті та сорбційні властивості отриманих модифікованих зразків міскантусу і є перспективними матеріалами в технологіях молекулярної та іонообмінної сорбції. Установлено, що отримані сорбенти

мають високу сорбційну здатність щодо іонів важких металів, зокрема Pb^{2+} та Cd^{2+} , і за своїми структурно-сорбційними характеристиками не поступаються класичним сорбційним матеріалам на основі вугілля, кремнеземів, алюмосилікатів тощо. Тому можуть бути використані як ефективні сорбційні матеріали екологічного призначення для очищення забруднених іонами важких металів стічних вод і ґрунтів.

Kupchuk L.¹, Hryhorenko N.², Roik M.³, Sych N.⁴, Khokhlov A.⁵, Antofii O.⁶

^{1, 4-6} Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAAS, 13 Henerala Naumova Str., Kyiv, 03164, Ukraine, ^{2, 3} Institute of Bioenergy Crops and Sugar Beet of NAAS, 25 Klinichna Str., Kyiv, 03141, Ukraine; e-mail: ¹kupchuk@ukr.net,

²grygorenko.na@gmail.com, ³sugarbeet@ukr.net; ⁴⁻⁶ispe@ispe.kiev.ua ORCID: ¹0000-0002-0851-1724, ²0000-0001-7291-6331

Methods for producing sorbents from miscanthus and study of their sorption properties for ions Pb(II) and Cd(II)

Goal. To develop a method for the combined modification of the leaves and stems of miscanthus with the obtaining of new effective sorption materials for environmental purposes. **Methods.** General and special. **Results.** At use of miscanthus for obtaining sorbents, the plants are chemically modified, since the raw form has weak sorption properties. The resulting modified product can be got after processing plants with an alkaline solution (mercerizing), subsequent thermochemical modification in microwave followed by extrusion. Such processing preserves the integrity of the structural-frame lignocellulosic matrix and significantly improves plants' ion-exchange, structural-porous, and sorption properties. Properties of the obtained sorbents indicate their ability to ion-exchange and complex-creation sorption of multiply charged cations, in particular ions of heavy

metal Pb²⁺ and Cd²⁺. **Conclusions.** The proposed methods of processing raw materials of miscanthus can be of practical use in agricultural production, and the resulting modified samples with sorption properties are promising materials in technologies of molecular and ion-exchange sorption. The obtained sorbents have a high sorption capacity concerning ions of heavy metals, particularly Pb²⁺ and Cd²⁺, and their structure-sorption characteristics are not inferior to the classical sorption materials based on carbon, silicon dioxide, aluminosilicates, etc. Therefore they can be used as efficient sorption materials for environmental clean-up of lands, contaminated with ions of heavy metal, wastewater, and soil.

Key words: biomass, energy plants, heavy metals, environmental technology.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202006-08>

Бібліографія

1. Купчик Л.А., Сыч Н.В., Григоренко Н.А. Методы получения сорбентов из лигноцеллюлозных отходов. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2019. 72 p.
2. Kartel N.T., Kupchuk L.A., Nikolaychuk A.A. Adsorbents from plants biomass for solving environmental and endoecology tasks. *INCD ECOIND-INTERNATIONAL Symposium SIMI*. 2007. 176 p.
3. Brosse N., Dufour A., Meng X. et al. Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2012. doi: 10.1002/bbb.1353
4. Kovalchuk N., Roik M. Miscanthus: genetic diversity and a method of ploidy variability identification using fluorescent cytophotometry. *Agricultural Science and Practice*. 2017. V. 4, № 3. doi: 10.15407/agrisp4.03.019
5. Кравчук В., Ковальчук В., Новохацький М. та ін. На шляху до створення плантацій енергетичних культур. *Техніка і технологія АПК*. 2013. № 2(41). С. 31–34.
6. Зінченко О.В. Біохімічні особливості рослин *miscanthus* × *giganteus* в умовах Полісся України. *Агропромислове виробництво Полісся*. 2015. Вип. 8. С. 127–129.
7. Баб'яж А.І., Чередничок О.І., Григоренко Н.О. Використання RAPD маркерів для вивчення молекулярно-генетичного поліморфізму у видів роду *Miscanthus*. *Агробіологія: зб. наук. праць*. 2019. № 1 (146). С. 6–12.
8. Шумный В.К., Вепрев С.Г., Нечипоренко Н.Н. и др. Новая форма мискантус китайского (Веерника китайского *Miscantus sinensis* Anders.) как перспективный источник целлюлозосодержащего сырья. *Вестник ВОГУС*. 2010. Т. 14, №. 1. С. 122–126.
9. Ястремська Л.С., Пришляк Р.І., Федонюк Ю.В. Міскантус — енергетична культура для отримання біопалива. *Зб. наук. праць ІБКЦБ*. 2014. Вип. 21. С. 249–254.
10. Купчик Л.А., Торгонская С.А., Николайчук А.А. Способ получения и сорбционные свойства лигнифицированной шелухи подсолнечника. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2011. № 4. С. 58–62.
11. Grygorenko N., Kupchik L., Stangeeva N. Development of a method for obtaining sorbent from bagasse of sweet sorghum for neutralization of soil contamination by heavy metal ions. *Technology audit and production reserves*. 2019. № 1/3(45). doi: 10.15587/2312-8372.2019.155537
12. Купчик Л.А., Денисович В.А., Ничик О.В. Влияние мерсеризации рисовой шелухи на ее сорбционные свойства при удалении ионов Cd(II), Pb(II) и Sr(II) из растворов. *Вестник Витебского технологического университета*. 2017. № 11. С. 56–59.
13. ГОСТ 20255.1–89. Иониты. Методы определения статической обменной емкости. Введен 1991-01-01. Москва: Изд-во стандартов, 2005. 5 с.
14. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ: методы определения неметаллов. Москва: Химия, 1974. 360 с.