

ЗАСТОСУВАННЯ ЛІГНІФІКОВАНОЇ БАГАСИ ІЗ СОРГО ЦУКРОВОГО В ЯКОСТІ СОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ҐРУНТІВ

Н.О. Григоренко, к.т.н., пр.н.с.

Інститут продовольчих ресурсів НААН,

Л.А. Купчик, к.т.н., с.н.с.,

В.О. Денисович, к.т.н., с.н.с.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

В статті висвітлено проблему забруднення ґрунтів важкими металами, що призводить до збіднення видового складу рослин і мікроорганізмів та погіршення умов росту, розвитку культурних рослин. Встановлено, що близько 20% території України забруднено важкими металами. Ця нагальна проблема потребує пошуку нових, екологічно чистих та економічно вигідних способів їх вилучення із ґрунту.

Метою роботи було розроблення способу отримання сорбенту для очищення ґрунтів шляхом лігніфікування багаси із сорго цукрового.

Досліджено сорбційні властивості необробленої та лігніфікованої багаси по відношенню до іонів міді (II). Встановлено, що лігніфікована багаса може мати практичне використання у агротехнологіях в якості сорбенту для очищення ґрунтів від забруднення іонами міді.

Ключові слова: *ґрунт, біосорбенти, лігніфікована багаса, сорго цукрове, важки метали*

APPLICATION OF LIGNIFIED BAGASSE FROM SUGAR SORGHUM AS SORBENTS FOR TREATMENT OF SOILS

N. Grigorenko, Ph.D., Technics, Leading Researcher

Institute of Food Resources of the NAAS,

L. Kupchik, Ph.D., Technics, Senior Researcher,

V. Denisovich, Ph.D., Technics, Senior Researcher,

Institute of sorption and problems of endoecology of NAS of Ukraine

The article highlights the problem of contamination of soils by heavy metals, which leads to reduce in number of species of plants and microorganisms and deterioration of conditions for the growth and development of cultivated plants.

It is established that about 20% of Ukraine's territory is contaminated with heavy metals. This urgent problem requires the search for new, environmentally friendly and economically viable ways of extracting them from the soil.

The method of obtaining a sorbent for soil treatment by lignifying bagasse from sugar sorghum was developed.

The sorption properties of untreated and lignified bagasse with respect to copper ions (II) have been investigated as it has been established that lignified bagasse can be used in agro technologies as a sorbent for purification of soils from copper ion contamination

Key words: *soil, biosorbents, lignified bagasse, sugar sorghum, heavy metals*

Упродовж останніх десятиліть у зв'язку з бурхливим розвитком промисловості спостерігається значне зростання вмісту важких металів у біосфері, атмосфері та гідросфері. За умов збільшення масштабів антропогенного впливу важких металів на природу, відбуваються небажані природні процеси у навколишньому середовищі. Так, забруднення сільськогосподарських земель важкими металами призводить до кислої або лужної реакції ґрунтового середовища, до зміни щільності, пористості, до розвитку ерозії, зниження

обмінної ємності катіонів, втрати поживних речовин, до збіднення видового складу рослин, до зниження врожайності та якості продукції рослинництва, яка стає небезпечною для людей і тварин.

Забруднення ґрунтів важкими металами, в основному, має локальний характер. Найбільше забруднені території зустрічаються поблизу промислових об'єктів, великих виробництв, біля транспортних студалей, що й призводить до накопичення підвищених концентрацій важких металів у ґрунтах.

На відміну від інших природних середовищ, у ґрунтах відсутня можливість їх швидкого очищення. Хімічні забруднювачі можуть зберігатися у ґрунті довгі роки і, включаючись до екологічних ланцюгів, зумовлювати тривалу дію токсикантів. За даними Національного наукового центру «Інститут землеробства НААН» нині близько 20% території України забруднено важкими металами [1].

Так, наприклад, широке застосування міді та її сполук в промисловості неминує призводити 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 (Cu (II)), що належить до важких металів I класу небезпеки, є важливим науково-технічним та екологічним завданням [3].

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%). При цьому атмосфера забруднюється викидами, що наносять шкоду довкіллю.

Таке використання вторинних ресурсів не є раціональним.

Існують різні способи переробки лігноцелюлозних відходів, зокрема, мокре розмелювання, заморожування, плазмове активування, обробка полісульфідами натрію, ферментування і т.п. [6-8].

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 сорго цукрового (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, 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.

Нативні (необроблені) відходи сорго, зазвичай 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 агроєкології.

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]. За сорбцією парів бензолу, метилового спирту та води ексікаторним методом визначали об'єм сорбційних пор (W_s , $\text{см}^3/\text{г}$), а методом газової хроматографії за тепловою деструкцією аргону

вимірювали величину питомої поверхні ($S_{\text{пит.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) [12,13]. Відбір ґрунту та вміст рухомих форм міді у водних витяжках ґрунту визначали згідно зі стандартами [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.

Умови обробки багаси (температура, тривалість процесу, застосовуваного окисника, його концентрації та ін.) суттєво впливають на властивості отриманого сорбенту.

На основі проведених теоретичних і експериментальних досліджень, аналізу літературних даних було обґрунтовано спосіб отримання сорбенту із багаси сорго цукрового. Цей спосіб передбачає наступні стадії технологічного процесу: 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-порову 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-порових, сорбційних та іонообмінних властивостей отриманої лігніфікованої багаси в порівнянні з необробленою. Результати досліджень наведені у таблиці 1.

Табл. 1

Табл. 1. Структурно-порові та іонообмінні властивості багаси

Показник	Розмірність	Багаса	
		вихідна	лігніфікована
$S_{\text{пит.}}$	$\text{м}^2/\text{г}$	2,5	21,3
W_s :	$\text{см}^3/\text{г}$		
за C_6H_6		0,05	0,10
за CH_3OH		0,14	0,22
за H_2O		0,12	0,19
COE:	мг-екв/г		
за Cl^-		0,5	0,9
за Na^+		0,8	2,1

Дослідження процесу сорбції іонів міді (II) необробленою та лігніфікованою багасою здійснювали в статичних умовах з 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, струшували на шейкері від 5 до 100 хв. за температури 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).

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).

На рис. 1. представлена кінетика сорбції іонів міді (П) необробленою та лігніфікованою багасою.

Кінетичні дослідження вилучення іонів міді необробленою багасою засвідчили, що сорбційна рівновага в системі настає після контакту фаз протягом 100-120 хвилин. 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.

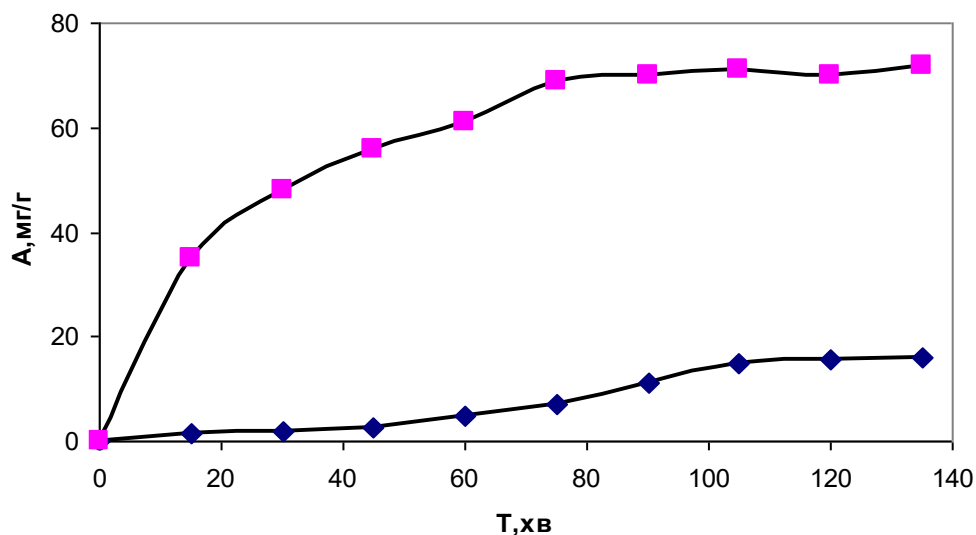


Рис.1. Кінетика сорбції іонів міді(II) необробленою (◆) та лігніфікованою (■) багасою.

Висновки. Таким чином, представлені результати досліджень свідчать, що лігніфікація багаси дозволяє отримувати біосорбент з високою обмінною ємністю, селективністю та функціональними властивостями. Отримані кількісні характеристики сорбції іонів міді(II) зі 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.

Використані джерела

1. Важкі метали: надходження в ґрунти, транслокація у рослинах та екологічна безпека / В. М. Гришко, Д. В. Сишиков, О. М. Піскова та ін. – Донецьк: Донбас, 2012. – 304с.
2. Філов В.А. Вредные вещества в окружающей среде. Справочник / В.А.Філов – СПб.: ПНО «Профессионал», 2005. – 462 с.

3. Скрылев Л.Д. Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов / Л.Д. Скрылев, В.Ф. Сазонова – К.: УМКВО, 1992. – 215 с.
4. Wang J. Biosorbents for heavy metals removal and future / J. Wang, C.Chen - Biotechnol. Adv., 2009. – 27, № 2. – P. 195–226. – DOI: 10.1016/j. biotechadv.2008.11.002
5. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с.
6. Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинного 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. Ставицкая С.С. Сорбционные свойства «пищевых волокон» после вторичной переработке растительного сырья / С.С. Ставицкая, Л.А. Купчик, Н.К. Картель, В.В. Стрелко // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – №4. – С. 531–536.
8. Беляев Е.Ю. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды / Е.Ю. Беляев, Л.Е. Беляева // Химия в интересах устойчивого развития, – 2000. – № 8, – С.763 – 772.
9. Ковальчук В.П. Цукрове сорго – цукровмісна сировина та потенційне джерело енергії / В.П. Ковальчук, Н.О. Григоренко, О.І. Костенко // Цукрові буряки. – 2009. – № 6. – С. 6–7.
10. Григоренко Н.О. Переробка відходів цукрового сорго (багаси) з метою отримання сорбентів / Н.О. Григоренко, Н.І. Штангеева, Л.А. Купчик // Цукор України. – 2017. – №5. – С. 33-36.
11. Иониты. Методы определения статической обменной емкости. ГОСТ 20255.1-89. – введен 1991-01-01. – Москва: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Изд-во стандартов, 2002. – 5с. – (Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу).
12. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В.Кельцев - М.: Химия, 1984, 592 с.
13. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции / Б.В. Айвазов - М.: Высшая школа, 1973, 206с.
14. Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук марганцю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з рН 4,8 методом атомно-абсорбційної спектроскопії: ДСТУ 4770.1:2007. – [Чинний від 2009-01-01]. – Київ: Держспоживстандарт України, 2007. – 18 с. – (Національні стандарти України).
15. Якість ґрунту. Відбирання проб. ДСТУ 4287:2004. - [Чинний від 2004-04-30]. – Київ: Держспоживстандарт України, 2004. – 9 с. – (Національні стандарти України).
16. Спосіб одержання лігнінвмісного ентросорбенту (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., Sishikov, D. V., Piskova, O. M., Danilchuk, O. V., Mashtaler, N.V. (2012). Vazhki metali: nadozhzhennya v grunti, translokaciya u roslinah ta ekologichna bezpeka [Heavy metals: soil retrieval, translocation in plants and environmental safety]. Donetsk: Donbas, 304.
2. Filov, V.A.(2005). Vrednye veshstva v okruzhayushej srede. Spravochnik. – SPb.: PNO «Professyonal» [Harmful substances in the environment. Directory. SPb.: PNO «Professional»]. 462.
3. Skrylev, L.D., Sazonova, V.F. (1992). Kolloidno-himicheskie osnovy zashity okruzhayushej sredy ot ionov tyazhelyh metallov [Colloid-chemical basis for environmental protection from heavy metal ions]. Kiev: UMKVO, 215.
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. Tarasevich, Yu.Y., Ovcharenko, F.D. (1975). Adsorbciya na glinistyh mineralah [Adsorption on clay minerals]. Kiev: Naukova dumka, 351.

6. Kupchik, L.A., Nikolajchuk, A.A., Kartel, N.T., Denisovich, V.A. (2006). Sintez i svojstva biosorbentov, poluchennyh na osnove cellulozno-ligninovogo rastitelnogo syrya – othodov agropromyshlennogo kompleksa [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. Stavickaya, S.S., Kupchik, L.A., Kartel, N.K., Strelko, V.V. (2001). Sorbcionnye svojstva «pishevyh volokon» posle vtorichnoj pererabotke rastitelnogo syrya [Sorption properties of «dietary fiber» after the secondary processing of plant raw materials]. Journal of Applied Chemistry, 74(4), 531-536.
8. Belyaev, E.Iu., Belyaeva, L.E. Ispolzovanie rastitelnogo syrya v reshenii problem zashity okruzhayushej sredy. (2000). [Use of vegetable raw materials in solving environmental problems]. Chemistry for Sustainable Development, 8, 763 – 772.
9. Kovalchuk, V.P., Grigorenko, N.O., Kostenko, O.I. (2009). Cukrove sorgo – cukrovmisna sirovina ta potencijne dzherelo energiyi [Sugar sorghum is a sugar-rich raw material and a potential source of energy]. Sugar beet. 6, 6-7.
10. Grigorenko, N.O., Shtangeyeva, N.I., Kupchik, L.A. (2017). Pererobka vidhodiv cukrovogo sorgo (bagasi) z metoyu otrimannya sorbentiv [Processing of sugar sorghum waste (bagasse) for the purpose of obtaining sorbents]. Sugar Ukraine, 5, 33-36.
11. Ionity. Metody opredeleniya staticheskoy obmennoj emkosti. (1989).[Ion exchangers: Methods for determining exchange capacity]. GOST 20255.1-89. Moscow, USSR.
12. Kelcev, N.V. (1984). Osnovy adsorbcionnoj tehniki. [Basics of adsorption technique]. Moscow, Russia: Chemistry, 592.
13. Ajvazov, B.V. (1973). Praktikum po himii poverhnostnyh yavlenij i adsorbicii [Workshop on the chemistry of surface phenomena and adsorption]. Moscow, Russia: High School, 206.
14. Yakist gruntu. (2007). [Quality of soil]. DSTU 4770.1:2007. Ukraine.
15. Yakist gruntu. Vidbirannya rob (2004). [The quality of the soil. Sampling]. DSTU 4287: 2004. Ukraine.
16. Denisovich, V.O., Nikolajchuk, A.A., Kartel, N.T., Kupchik, L.A. (2006) Sposib orderzhannya ligninvmisnogo enterosorbentu (varianti). [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.