

Охрана окружающей среды

УДК 617.081

Способ получения и сорбционные свойства лигнифицированной шелухи подсолнечника

Купчик Л.А.¹, Торгонская С.А.¹, Николайчук А.А.²

¹ *Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев*

² *Институт химии поверхности НАН Украины, Киев*

Исследованы химическое строение и сорбционные свойства природного и химически модифицированного (лигнифицированного) растительного материала — шелухи подсолнечника — по отношению к ионам токсичных тяжелых металлов. Показано, что химическая обработка шелухи ее лигнифицированием существенно сокращает длительность достижения сорбционного равновесия и повышает сорбционную емкость в 2–3 раза. ИК-спектры образцов исходной и лигнифицированной шелухи подсолнечника свидетельствуют об изменениях в структуре материала, обусловленные частичным разрушением внутримолекулярных связей биополимеров, входящих в ее состав.

Ключевые слова: лигнин, целлюлоза, тяжелые металлы, сорбция, кинетика.

Досліджено хімічну будову та сорбційні властивості природного та хімічно модифікованого (лігніфікованого) рослинного матеріалу — лушпиння соняшника — по відношенню до іонів токсичних важких металів. Показано, що хімічна обробка лушпиння її лігніфікуванням суттєво скорочує тривалість досягнення сорбційної рівноваги та підвищує сорбційну ємність у 2–3 рази. ІЧ-спектри зразків вихідного та лігніфікованого соняшникового лушпиння свідчать про зміни у структурній будові матеріалу, зумовлені частковим руйнуванням внутрішньомолекулярних зв'язків біополімерів, що входять до його складу.

Ключові слова: лігнін, целюлоза, важкі метали, сорбція, кінетика.

Промышленная переработка растительного сырья в Украине сопровождается возникновением экологических и экономических проблем, связанных с образованием миллионов тонн растительных отходов, что требует серьезного квалифицированного подхода к решению вопроса их утилизации и рекуперации. Одним из путей рекуперации лигниоцеллюлозных отходов (шелухи подсолнечника, шелухи зерновых культур, оболочек соевых бобов, обрушенных початков кукурузы, свекловичного жома и т.п.) есть реализация технологий получения сорбционных материалов экологического и ветеринарного назначения [1–6].

В настоящее время шелуху подсолнечника традиционно сжигают в котельных (около 60 %), что свидетельствует о нерациональном использовании этого отхода. В работах [1–4] предлагались разнообразные способы обработки шелухи, в частности, мокрый помол, замораживание, плазменное активирование, обработка полисульфидами натрия, ферментирование и т.п. Перспективным направлением переработки шелухи является получение сорбирующих кормовых добавок для животноводства методом ферментирования, однако процент такого использования шелухи очень низкий и не решает глобальной проблемы ее утилизации.

Анализируя химический состав и физико-химические свойства шелухи, мы пришли к выводу, что благодаря пористой структуре и значительному содержанию волокнистых растительных полимеров — целлюлозы и лигнина, — ее можно использовать как сырье для получения сорбционных материалов различного назначения. Нативные (необработанные) отходы подсолнечника, как правило, имеют низкие сорбционно-кинетические характеристики, поэтому главной проблемой является поиск способов обработки шелухи с целью уменьшения продолжительности процесса сорбции и увеличения ее сорбционной емкости.

Перспективным направлением модифицирования шелухи есть, на наш взгляд, ее лигнифицирование по предложенному нами способу [7]. Сущность способа заключается в гидролизе лигнинсодержащего растительного сырья минеральной или органической кислотой с дальнейшим активированием щелочью. Гидролиз шелухи может быть направлен на изготовление различных продуктов в зависимости от технологической схемы, температуры, применяемой кислоты, ее концентрации и других показателей.

В работе была использована шелуха подсолнечника, которая представляет собой отход масложировой промышленности следующего химического состава, % (мас.): целлюлоза — 44–46; гемицеллюлоза — 21–23,9; лигнин — 27,8; пектиновые вещества — 1,9–2,2; воско- и жиросодержащие вещества — 2,7; азотсодержащие вещества (в перерасчете на белки) — 1,9–2,1; минеральные вещества — 2,4–3,8.

Технологические параметры получения лигниноцеллюлозного сорбента следующие: измельчение растительного отхода до размера частичек 0,1–0,05 мм; гидролиз измельченного растительного сырья минеральной (HCl или H₂SO₄) или органической (C₆H₈O₇, C₂O₄H₂ или CH₃CO₂H) кислотой концентрацией 0,5–10% (мас.) при температуре 80–200 °С, гидромодуле 1–10 на протяжении 20–180 мин; фильтрование и промывание остатка водой; активация лигнина водным раствором соли карбонатной кислоты щелочного металла концентрацией 0,5–15 % (мас.) (в перерасчете на Me₂O), при 70–110 °С, гидромодуле от 1–10 на протяжении 20–180 мин; промывание лигниноцеллюлозного остатка водой; нейтрализация остаточной щелочности водным раствором органической кислоты до pH 5,5–7,5.

Предложенное нами лигнифицирование шелухи позволяет разрушать сложные эфиры, свободные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, различные высокомолекулярные

спирты и некоторую часть углеводов (гемицеллюлозу и пектин), улучшать сорбционно-пористую структуру за счет рыхления растительных волокон и увеличить количество доступных функциональных групп, способных к реакциям присоединения, комплексообразования и ионного обмена.

При исследованиях структурно-пористых, сорбционных и ионообменных свойств необработанной и модифицированной шелухи использовали общепринятые методики [8, 9]. Методом газовой хроматографии по тепловой деструкции аргона измеряли величину удельной поверхности S_{уд}. По сорбции паров бензола, метилового спирта и воды эксикаторным методом определяли объем сорбционных пор W_s. Ионообменные свойства растительных материалов (статическую обменную емкость) определяли по величине сорбции раствора HCl концентрацией 0,01 моль/л и раствора NaOH (0,1 моль/л).

Исследование процесса сорбции ионов токсичных тяжелых металлов нативной и химически модифицированной шелухой осуществляли в статических условиях из водных растворов солей: хлоридов свинца, кадмия, стронция. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема: серию колб с навесками сорбента 0,2 г заливали 0,03 л модельного раствора с начальной концентрацией 2,5 ммоль/л, выдерживали на шейкере от 5 до 100 мин при 20 °С. Через определенные промежутки времени растворы фильтровали и определяли в фильтрате равновесную концентрацию ионов металла методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе КАСС-120М («SELMI», Украина).

Сорбционную способность материала оценивали по величине сорбционной емкости:

$$A = (C_0 - C_p) V / m,$$

где A — сорбционная емкость, ммоль/г; C₀, C_p — начальная и равновесная концентрация металла в растворе, ммоль/л; V — объем модельного раствора, л; m — масса навеска сорбента, г.

ИК-спектры образцов нативной и лигнифицированной шелухи были сняты методом отражения. Запись спектров осуществляли на спектрофотометре М-40 в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹.

В таблице приведены данные, характеризующие структурно-пористые и ионообменные свойства исходной и лигнифицированной шелухи подсолнечника при удельной поверхности материала S_{уд} шелухи подсолнечника исходной — 2 м²/г; лигнифицированной — 19 м²/г.

Нативная шелуха была низкопористой, химическая обработка привела к появлению сорб-

Структурно-пористые и ионообменные свойства шелухи подсолнечника

Показатель	по C_6H_6	по CH_3OH	по H_2O	по Cl^-	по Na^+
$W_s, \text{ см}^3/\text{г}$	0,05/0,10	0,14/0,22	0,12/0,19	—	—
СОЕ, мг-экв/г	—	—	—	0,4/0,8	0,9/1,6

Примечание. В числителе — шелуха подсолнечника исходная, в знаменателе — лигнифицированная.

ционных пор и увеличению удельной поверхности материала $S_{уд}$ в 8 раз. Кроме того, значительно повысилась сорбционная активность шелухи W_s по отношению к различным по природе сорбатам: бензолу, метиловому спирту и воде. Величины W_s для сравнительно небольших молекул метилового спирта и воды (критический размер до 0,3 нм) приблизительно в 2–3 раза больше, чем для бензола (критический размер 0,6 нм). Низкая сорбционная активность по отношению к бензолу указывает, что содержание макропор в исходном материале незначительно, однако при его лигнификации оно возрастает в 2 раза.

Результаты титрования сорбентов из шелухи растворами HCl (0,01 моль/л) и $NaOH$ (0,1 моль/л) свидетельствуют о довольно высоких величинах сорбции ионов щелочных металлов. Статическая обменная емкость (СОЕ) по катионам Na^+ составляет для необработанной шелухи 0,9 мг-экв/г, что свидетельствует о наличии в продукте протогенных групп, скорее всего спиртового типа. Это обстоятельство обуславливает способность нативной шелухи к ионообменной и комплексообразовательной сорбции многозарядных катионов щелочноземельных и переходных металлов. В результате лигнификации шелухи увеличивается СОЕ материала по анионам Cl^- и по катионам Na^+ , что создает предпосылки для улучшения его сорбционной активности к катионам тяжелых металлов: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} .

Кинетические исследования по извлечению ионов тяжелых металлов исходной шелухой показали, что сорбционное равновесие в системе наступает в течение 40–60 мин (рис.1,а). При

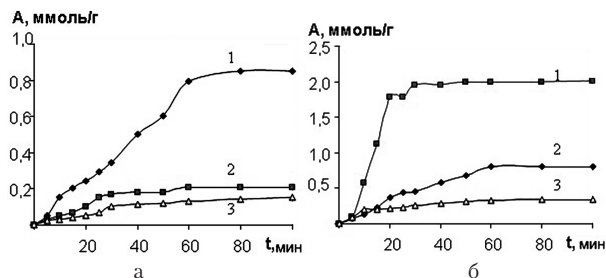


Рис.1. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов исходной (а) и модифицированной (б) шелухой подсолнечника: 1 — Pb^{2+} ; 2 — Cd^{2+} ; 3 — Sr^{2+} .

этом максимальная сорбционная емкость составляет по свинцу примерно 0,85, по кадмию — 0,17, по стронцию — 0,14 ммоль/г. Эти данные свидетельствуют о том, что нативная шелуха относится к сорбентам с невысокими сорбционно-кинетическими свойствами.

Исследование кинетических свойств сорбции ионов тяжелых металлов лигнифицированной шелухой (рис.1, б) показали, что сорбционное равновесие достигается приблизительно вдвое быстрее, а сорбционная емкость возрастает в 2–3 раза.

Полученные данные могут быть объяснены тем, что шелуха подсолнечника является сложным биополимерным субстратом, в состав которого, кроме лигнина и целлюлозы, входят воск, жиры, азотсодержащие и минеральные вещества. Гидрофобные компоненты шелухи затрудняют сорбцию водных солевых растворов (ионов тяжелых металлов) и замедляют скорость их проникновения вглубь растительных волокон. Видно, что гидролиз и извлечение гидрофобных компонентов приводят к повышению пористости растительного материала и улучшению доступа компонентов водного раствора к активным функциональным группам сорбента.

Для определения характера взаимодействия ионов тяжелых металлов с функциональными группами растительного комплекса нами были исследованы ИК-спектры образцов исходной и химически модифицированной шелухи подсолнечника (рис.2). ИК-спектр нативной шелухи имеет характерный набор полос поглощения целлюлозы, связанной с лигнином. В нем наблюдаются интенсивные полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей $C=O$, $C-O-C$, $O-H$ [10].

Сравнительный анализ ИК-спектров необработанной и обработанной шелухи свидетельствует о некотором снижении интенсивности полос, связанным с уменьшением энергии между- и внутримолекулярных водородных связей полимеров шелухи, подвергнутой химической обработке. Нарушение стабильности системы межмолекулярных связей целлюлоза — лигнин — полисахариды под воздействием гидролизующих химических реагентов приводит к извлечению из растительного материала гемицеллюлоз, пектинов, жиров, воска и частичной деструкции целлюлозы.

Уменьшение диффузности широкой полосы поглощения в интервале $3100-3600 \text{ см}^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями гидроксильных групп, включенных в водородные связи, и может объясняться снижением интенсивности межмолекулярного взаимодействия

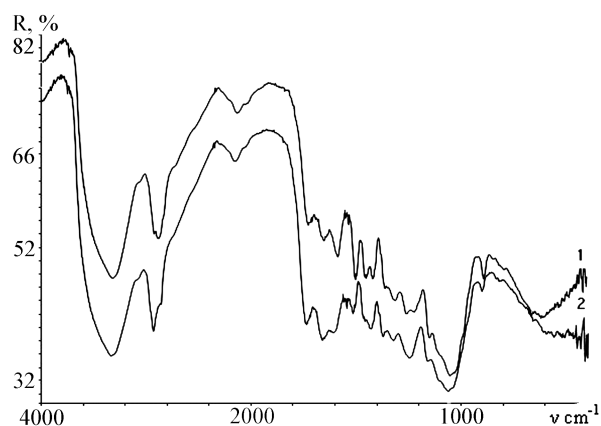


Рис.2. ИК-спектры нативной (1) и лигнифицированной (2) шелухи подсолнечника.

за счет водородных связей лигнина и целлюлозы, увеличением доступности лигнина в результате удаления части гидрофобных составляющих и разрушения структуры растительного материала.

В спектрах шелухи, обработанной химическими модификаторами, можно видеть изменения в интервале $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, где появляются характерные полосы поглощения моно- и полифенолов, то есть лигнина. В этом интервале находятся полосы поглощения, вызванные валентными колебаниями групп —CH и —CH_2 . Так, интенсивность полос при 2917 и 2852 см^{-1} снижается по сравнению с нативной шелухой, что может быть связано с изменением структуры субстрата.

Наличие в ИК-спектре нативной шелухи полос поглощения при 1646 , 1664 , 1740 см^{-1} в интервале $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ объясняется присутствием в исследуемом образце карбоксильных групп. Спектр в этом интервале имеет довольно сложную структуру, которая обусловлена разной природой карбоксильных групп. На спектрах лигнифицированных образцов интенсивность полосы при 1740 см^{-1} заметно снижается. На интенсивность поглощения в интервале $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ может влиять влага, содержащаяся в шелухе.

Полосы поглощения при $1600\text{--}1510\text{ см}^{-1}$ обусловлены скелетными колебаниями ароматических структур. Спектр нативной шелухи характеризуется наличием рядом расположенных полос при 1568 см^{-1} , 1560 см^{-1} и полосы при 1520 см^{-1} . На спектрах модифицированной шелухи такая конфигурация выражена менее интенсивно. В интервале $1210\text{--}830\text{ см}^{-1}$ в спектрах лигнифицированной шелухи имеет место снижение интенсивности полос поглощения, вызванное колебаниями связей —C—C и —C—O .

Таким образом, изменения в спектре химически модифицированной шелухи свидетельст-

вуют об изменениях в структуре материала, обусловленных разрушением под действием гидролизуемых реагентов между- и внутримолекулярных связей биополимеров.

Выводы

Предложен способ получения сорбента лигнифицированием шелухи подсолнечника, позволяющий увеличить удельную поверхность материала $S_{уд}$ в 8 раз и сорбционную активность W_s по отношению к различным по природе сорбатам в 2–3 раза. В результате лигнифицирования шелухи увеличивается СОЕ материала по анионам Cl^- и по катионам Na^+ , причем в последнем случае на величину $0,7\text{ мг-экв/г}$.

Установлено, что химическая обработка шелухи ее лигнифицированием существенно уменьшает продолжительность достижения сорбционного равновесия и увеличивает максимальную сорбционную емкость по отношению к ионам Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} .

Улучшение сорбционно-кинетических характеристик лигнифицированной шелухи можно объяснить изменениями в ее структуре, обусловленными разрушением между- и внутримолекулярных связей. Эти изменения подтверждаются ИК-спектрами шелухи, подвергнутой химической обработке.

Список литературы

1. Николайчук А.А., Картель Н.Т., Купчик Л.А., Денисович В.А. Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинового растительного сырья — отходов агропромышленного комплекса // Сорбц. и хроматограф. процессы. — 2006. — Т. 7, вып. 3. — С. 489–498.
2. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды // Химия в интересах устойчивого развития. — 2000. — Т. 8. — С. 763–772.
3. Фомин А.Ю., Бубнова Н.Ю., Свергузова С.В. Разработка способов утилизации твердого отхода масложировой промышленности — лузги подсолнечника // Тез. докл. междунар. науч.-метод. конф. «Экология — образование, наука и промышленность». Направление: Развитие энерго- и ресурсосберегающих технологий, Белгород, РФ, 23–25 янв. 2002 г. — Белгород: Белгород. гос. технол. ун-т., 2002.
4. Купчик Л.А., Картель Н.Т., Николайчук А.А., Денисович В.А. Модифицирование целлюлозосодержащих отходов для сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов // Экологические и ресурсосбережение. — 2005. — № 3. — С. 31–33.
5. Купчик Л.А., Семак О.Ю., Картель Н.Т., Миронюк Т.И. Переработка отходов кукурузных кочерыжек для получения сорбентов ионов тяжелых металлов // Там же. — 2006. — № 3. — С. 44–47.

6. Пат. 2217389 РФ, МКИ⁷ В 01 J 20/30. Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А.Козлов, С.А. Лилин и др. — Оpubл. 10.02.03, Бюл. №3.
7. Пат. 76835 Укр., МКИ8 В 01 J 20/04, В 01 J 20/22. Способ получения лигнинсодержащего энтеросорбента (варианты) / А.А.Николайчук, Н.Т. Каргель, Л.А.Купчик, В.О. Денисович. — Оpubл. 15.09.06, Бюл. № 9.
8. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. — М.: Химия, 1984. — 592 с.
9. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. — М.: Вышш. шк., 1973. — 206 с.
10. Бинден Р.З. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. — М., 1966. — 208 с.

Поступила в редакцию 27.04.11

The Manufacture Method and Sorption Properties of Lignified Sunflower Husk

Kupchik L.A.¹, Torhonska S.A.¹, Nikolaychuk A.A.²

¹ *Institute for Sorption and Problems of Endjekology of NASU, Kiev*

² *Institute of Surfase Chemistry of NASU, Kiev*

Chemical structure and sorption properties of natural and chemically modified (lignified) vegetative material such as sunflower husk relative to toxic heavy metals ions are investigated. It is displayed that husk chemical processing by its lignification essentially reduces sorption balance achievement duration increases sorption capacity in 2–3 times. IR-spectrums of initial and lignin riched sunflower husk samples exhibit structural material changes. It is caused by biopolymers included in husk structure partial intramolecular destruction.

Key words: lignin, cellulose, heavy metals, sorption, kinetics.

Received April 27, 2011

УДК 621.798+658.567

Поглощение техногенных загрязнителей активированными углями из лигноцеллюлозного сырья

Сыч Н.В., Трофименко С.И., Пузий А.М., Ставицкая С.С., Цыба М.М., Ковтун М.Ф.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Исследованы характеристики пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей (АУ), полученных из кочерыжек кукурузы и кизиловой косточки путем химического активирования с использованием H_3PO_4 . Показано, что удельная поверхность по БЭТ для АУ из кукурузных кочерыжек достигает почти $1500 \text{ м}^2/\text{г}$, а из кизиловой косточки $2100 \text{ м}^2/\text{г}$. Переработка лигноцеллюлозных отходов позволяет получать высокопористые угли с высокой селективностью по отношению к техногенным загрязнителям.

Ключевые слова: лигноцеллюлозные отходы, пористая структура, сорбционные свойства, высокопористый активированный уголь.

Досліджено характеристики поруватої структури та сорбційні властивості активованого вугілля (АВ), отриманого із качанів кукурудзи та кизилової кісточкі шляхом хімічної активації з використанням H_3PO_4 . Показано, що питома поверхня за БЕТ для АВ з кукурудзяних качанів досягає майже $1500 \text{ м}^2/\text{г}$, а із кизилової кісточкі $2100 \text{ м}^2/\text{г}$. Переробка лігноцелюлозних відходів дозволяє отримувати високопорувате вугілля з високою селективністю по відношенню до техногенних забруднювачів.

Ключові слова: лігноцелюлозні відходи, порувата структура, сорбційні властивості, високопористе активоване вугілля.