

УДК 661.183.1:633.62

ПЕРЕРОБКА ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНИХ ВІДХОДІВ ІЗ ЦУКРОВОГО СОРГО З ОТРИМАННЯМ МІКРОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ

ГРИГОРЕНКО Н.О. - к.т.н., провідний науковий співробітник Інститут продовольчих ресурсів НААН України,
ШТАНГЕЄВА Н.І. д.т.н. - професор Національного університету харчових технологій,
КУПЧИК Л.А. - к.т.н., старший науковий співробітник,
КОТИНСЬКА Л.Й. - молодший науковий співробітник,
СИЧ Н.В. к.т.н. - старший науковий співробітник
 (Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України)

Вступ. Умови ринкової економіки, вимоги сучасної науки про харчування, потреба відновлення та захисту здоров'я населення вимагають розширення асортименту харчових продуктів підвищеної біологічної цінності за рахунок використання нових аналогів цукрів на основі сахарозо-глюкозно-фруктозних та високофруктозних сиропів, як із традиційної крохмалевмісної, так і з альтернативної сировини.

Україна має потужний сировинний потенціал для розширення асортименту продукції цукрової галузі, одним із яких є культура цукрового сорго. В стеблах соку цукрового сорго містяться цукри, аміно- та органічні кислоти, макро- і мікроелементи, вітаміни тощо, що в змозі забезпечити отримання цукровмісного продукту високої харчової та біологічної цінності. Дана технологія отримання цукровмісного продукту, розроблена нами [1,2], успішно може бути впроваджена на існуючих цукрових заводах.

В той же час, при отриманні цукровмісного продукту із цукрового сорго, залишається значна кількість лігноцелюлозного відходу – багаси (стебла сорго після вилучення соку). Так, при переробці 100 т стебел цукрового сорго гарантовано отримуємо від 6 до 10 т цукровмісного продукту і від 35 до 40 т багаси у вигляді відходу, який не має широкого попиту. Разом з тим, вторинний продукт може бути цінною сировиною для кормової промисловості в якості корму

для тварин, для біоенергетики в якості палива [3-5], а також має перспективу використання у різних галузях харчової та переробної промисловості в якості вуглецевих сорбентів.

Так, за останні два десятиліття сформувалася й утвердилася нова область знань – технічна хімія вуглецевих матеріалів. Вона знаходиться в постійному розвитку, уточнюються й збагачуються її теоретичні положення, удосконалюються технології виробництва та застосування вуглецевих сорбентів [6-8]. Однією з основних проблем технічної хімії вуглецевих сорбентів є дослідження нових видів вуглецевовмісної сировини для синтезу матеріалів спеціального призначення, підвищення ефективності їх використання в різних технологіях.

В сучасних умовах життєдіяльності людини важливе місце займають вуглецеві сорбенти на основі рослинної сировини [7-9]. До числа таких сорбентів відносяться вуглецевовмісні матеріали, отримані шляхом піролізу лігноцелюлозних відходів рослинництва, харчової і переробної промисловості. Цей напрям переробки досить актуальний і для лігноцелюлозного відходу з цукрового сорго.

Таким чином розроблення технології комплексного перероблення цукрового сорго, при об'єднанні двох технологій з отриманням продуктів харчового і технічного призначення буде сприяти підвищенню ефективності виробництва, зниженню собівартості продукції та збіль-

шенню валового доходу підприємств.

Метою даної роботи було:

- отримання активованого вугілля шляхом термічної активації лігноцелюлозних відходів із цукрового сорго, дослідження його структурно-сорбційних та фізико-хімічних властивостей;
- розробка способу термохімічного модифікування вуглецевої поверхні для поліпшення сорбційної та каталітичної здатності досліджених зразків і визначення можливих шляхів його практичного використання в якості каталізаторів у реакції гідролізу сахарози.

Матеріали та методи. В дослідженнях використовували лігноцелюлозну сировину – багасу, яку додатково подрібнювали до розмірів 0,2-0,5 мм, проводили її попередню карбонізацію з подальшою парогазовою активацією, відповідно до методик [9,10]. Для цього вихідний зразок багаси нагрівали у кварцевому реакторі, що був розміщений у муфельній печі, до температури 800°C та витримували при цій температурі в атмосфері інертного газу (аргону) годину. Отриманий таким чином карбоніат піддавали активуванню (при температурі 800°C) в атмосфері водяної пари протягом 20 хвилин.

Для підвищення сорбційних характеристик матеріалу, надання йому більшої мікропористості, іонообмінних і каталітичних властивостей отриманий зразок вугілля піддавали додатковій обробці шляхом окиснення його в рідкій фазі 25% азотної кислоти [11, 12].

Таблиця 1. Структурно-пористі та іонообмінні характеристики активованого вугілля, отриманого із лігноцелюлозного відходу

Назва зразка	Питома площа поверхні, м ² /г	Питома площа поверхні мезопор, м ² /г	Питома площа поверхні мікропор, м ² /г	Сумарний об'єм пор, см ³ /г	Об'єм мікропор, см ³ /г	Середній радіус пор, Å	Статична обмінна ємність по (Na ⁺), мг-екв/г	Статична обмінна ємність по (Cl ⁻), мг-екв /г
Активоване вугілля	1265	1147	118	0,46	0,18	5,58	0,25	0,22

При дослідженні структурно-сорбційних та фізико-хімічних властивостей отриманих зразків вугілля із багаси використовували як загальноприйнятні, так і спеціальні методи. Так, величини статичної обмінної ємності (СОЕ, мг-екв/г), визначали згідно стандарту [13], питому площу поверхні та об'єм пор визначали з ізотерми адсорбції-десорбції азоту при 77К. Вимірювання ізотерм адсорбції-десорбції азоту здійснювали за допомогою газоадсорбційного аналізатора NOVA-2300. Питому площу поверхні (SBET, м²/г) визначали методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [14, 15] у діапазоні відносних тисків 0,05-0,3. Питому поверхню мезопор (S_{ме}, м²/г) визначали методом порівняння ізотерми адсорбції з адсорбцією на непопоруваному адсорбенті з близькою хімією поверхні (t-метод). Питому поверхню мікропор та об'єм мікропор визначали методом Дубініна-Радушкевича [11]. Загальний об'єм сорбційних пор по бензолу (W_s, см³/г) визначали згідно [12]. Вологість зразків, їх зольність, рН водної витяжки визначали згідно стандартів [16, 17]. У гідролізаті вміст продуктів гідролізу визначали методом Найта і Аплена (метод ICUMSA) [18].

Результати досліджень та їх обговорення. Аналізуючи проведені дослідження по синтезу вуглецевого матеріалу із багаси, можна відмітити, що на початковій стадії термічної обробки зразка відбувається, по-перше, видалення вільної і зв'язаної вологи та інших летких складових (при 100-170°C), а по-друге, при підвищенні температури до 800°C має місце структурне перетворення матеріалу, при цьому маса його зменшується майже на 50%. На наступному етапі отриманий карбоніат піддавали активуванню. І саме процес активування призводить до зростання питомої поверхні матеріалу,

сумарного об'єму сорбційних пор і статичної обмінної ємності. За таких умов проведення процесу термічної обробки і парогазової активації із лігноцелюлозного відходу було отримано активоване вугілля, вихід якого склав 30...45% від початкової його маси.

Із таблиці 1 видно, що отримане нами вугілля має змішану пористу структуру, в якій переважають мезопори.

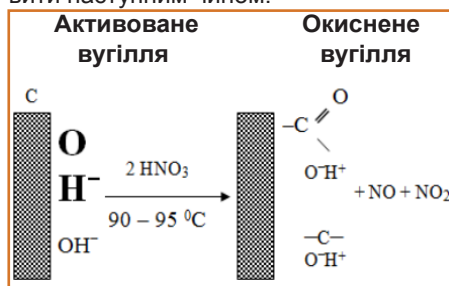
Таким чином, отримане активоване вугілля з багаси є вуглецевий матеріал середнього ступеня активування з питомою поверхнею 1265 м²/г, з переважним вмістом мезопор, середній радіус яких становить 5,58 Å.

На наступному етапі технологічного процесу намагались отримати новий вид мікропористого вуглецевого каталізатора, шляхом зміни хімічної природи поверхні досліджуваного активованого вугілля. Для цього отриманий зразок вугілля піддавали додатковій обробці:

- відмивання гарячою дистильованою водою до нейтрального рН водної витяжки;

- спеціальне окиснення у рідкій фазі 25% азотної кислоти, при кип'ятінні на водяній бані з метою надання вугіллю іонообмінних і каталітичних властивостей.

Процес окиснення вугілля азотною кислотою можна схематично представити наступним чином:



Порівняльна структурно-пориста характеристика отриманих вуглецевих

продуктів із лігноцелюлозного відходу, наведена у таблиці 2.

З даних таблиці 2 видно, що досліджувані зразки вугілля із лігноцелюлозного відходу за своїми структурно-сорбційними характеристиками не поступаються відомим гранульованим сорбентам, наприклад, вугіллю з природної кісточкової сировини (КАУ). Наявність мікропористої структури в отриманих зразках вугілля підтверджується результатами випробувань структурно-сорбційних характеристик зразків з азотом, які проводили на газоадсорбційному аналізаторі NOVA-2300. Виявилось, що отримане в ході кислотного модифікування вугілля має високу питому поверхню 2200-2950 м²/г, великий загальний об'єм сорбційних пор 1,1-1,16 см³/г.

На рис.1 наводиться крива розподілу пор по радіусах для окисненого вугілля.

Зразок виявився дійсно однорідним, мікропористим з розмірами пор w 3-10Å, що є цінною якістю для практичного використання матеріалів такого типу. Проведені дослідження показали, що процес окиснення вугілля відбувається досить швидко: за годину кип'ятіння в азотній кислоті на водяній бані вдалося досягти досить високої іонообмінної ємності вугілля (СОЕ = 4,6 мг-екв/г) з переважним вмістом поверхневих сильнокислотних і фенольних груп, тоді як за аналогічних умов, наприклад, вугілля із фруктових кісточок КАУ окиснюється до відповідних величин СОЕ лише за 15-20 годин [19, 20]. Ймовірно, що на швидкість окиснення досліджуваних зразків вугілля впливають мінеральні домішки (зольність вугілля складає до 10%), що суттєво підсилює їх каталітичну дію.

За допомогою хімічних методів визначення кількості кислотних груп окисненого вугілля, шляхом титрування їх лугами різної сили вдалося встановити, що на поверхні досліджуваних зразків вугілля із загальною обмінною ємністю 4,6 мг-екв/г містяться сильнокислотні карбоксильні в кількості 2,08 мг-екв/г і фенольні – 2,5 мг-екв/г іоногенні групи.

Таким чином, отримане окиснене вугілля можна охарактеризувати як поліфункціональний катіонообмінник з широким діапазоном зміни кислотних властивостей, який здатний до іонного обміну протоногенних груп. Завдяки досить розвинутій поверхні таке вугілля є хорошим сорбентом, а завдяки мікропористості може бути каталізатором для процесів рідино фазного окиснення.

Таблиця 2. Структурно-пористі характеристики вуглецевих продуктів із лігноцелюлозного відходу

Показники	Вугілля			КАУ
	Активоване	Відмите	Окиснене	
Ws по бензолу, см ³ /г	1,1	1,16	1,12	0,9
вологість, %	18	12	-	10
зольність, %	10,8	9,0	-	3,0
Насипна щільність, г/см ³	0,78	0,37	0,25	0,36
рН водної витяжки	4,4	6,0	-	6,5
Питома площа поверхні, м ² /г	1265	2950	2200	1010
СОЕ по NaOH, мг-екв/г	0,25	0,6	4,6	0,1
СОЕ по HCl, мг-екв/г	0,22	0,2	0,1	0,35

Каталітичну активність отриманих нами зразків вуглецевих матеріалів досліджували в реакції гідролізу сахарози (інвертування). Гідроліз сахарози здійснювали при температурі 100°C в присутності вуглецевого каталізатора. Вихідна концентрація сахарози становила 10 мас.%, співвідношення маси твердого каталізатора до маси сахарози становило 1:10. У гідролізаті визначали вміст продуктів гідролізу (глюкози та фруктози). Результати досліджень щодо гідролітичного розщеплення сахарози шляхом гетерогенного каталізу на вуглецевих матеріалах представлені на рис. 2.

З представлених даних видно, що каталітична активність отриманого вугілля з багаси (відмитого й окисненого) в процесі гідролізу цукрових розчинів для зразків зі статичною обмінною ємністю 0,6 і 4,6 мг-екв/г, відрізняється майже на порядок. Можна припустити, що визначальний вплив на кінетику розкладання сахарози має хімія поверхні матеріалу (наявність і концентрація кисневмісних груп). Максимальне розщеплення сахарози під дією отриманих каталізаторів становить 85-96% при тривалості гідролізу 60 хв, що перевершує властивості найбільш ефективно твердих кислотних каталізаторів V2O5 / γ -Al2O3, Amberlite IR-120B і Amberlite IR-120H [21-23].

Висновки

1. На основі лігноцелюлозних відходів цукрового сорго (багаси), шляхом проведення термічної обробки та парогазового активування отримані нові мікропористі вуглецеві матеріали. З використанням сучасних методів аналізу визначені основні структурні параметри синтезованих вуглецевих сорбентів, знайдені величини їх питомої поверхні (~ 1200 м² / г), загального обсягу сорбційних пор (Ws ~ 1,1 см³ / г). Встановлено переважну наявність в них мікропор, розраховані їх радіуси.

2. Проведена спрямована зміна хімічної природи поверхні досліджуваного вугілля за допомогою рідинно-фазного окиснення азотною кислотою (надання каталітичних властивостей). Каталізатори, досліджені методом низькотемпературної адсорбції азоту та кислотного-лужного титрування, мають досить високу питому поверхню по BET (2200 м² / г), кислотність поверхні досягає 4,5-4,6 мг-екв/г, встановлено переважну наявність в них мікропор радіусом 3 10Å.

3. Досліджено активність отрима-

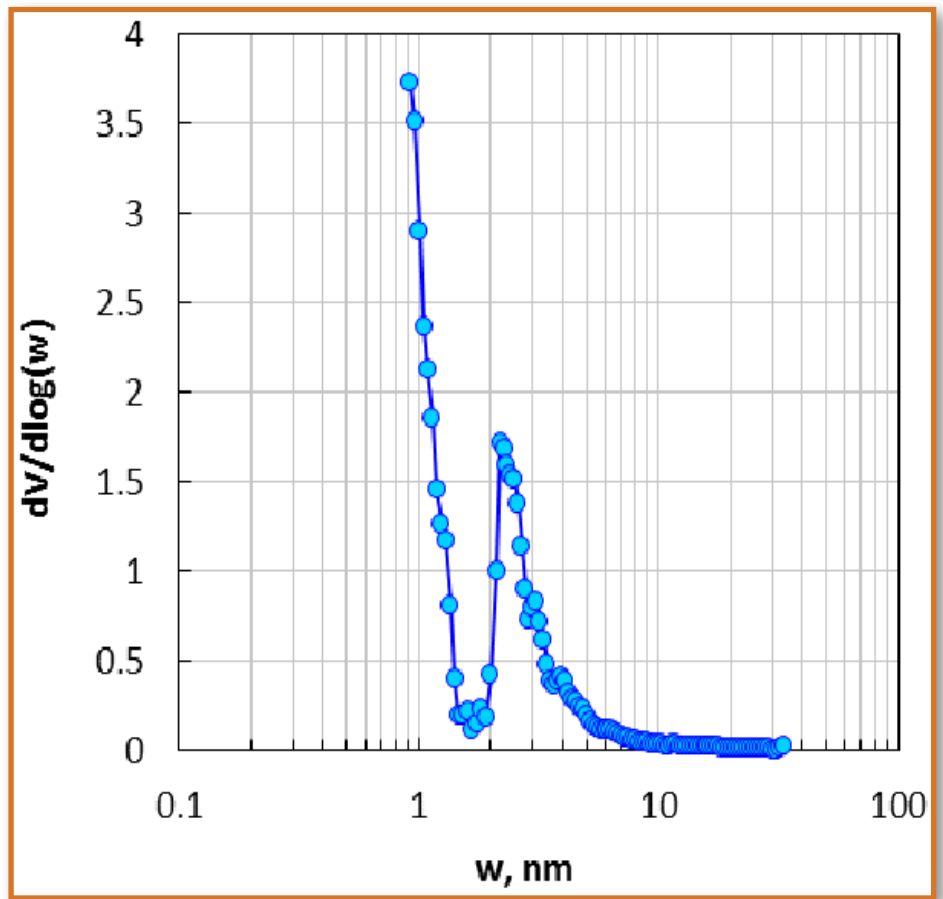


Рис.1 Розподіл пор за розмірами для окисненого вугілля, отриманого із лігноцелюлозного відходу.

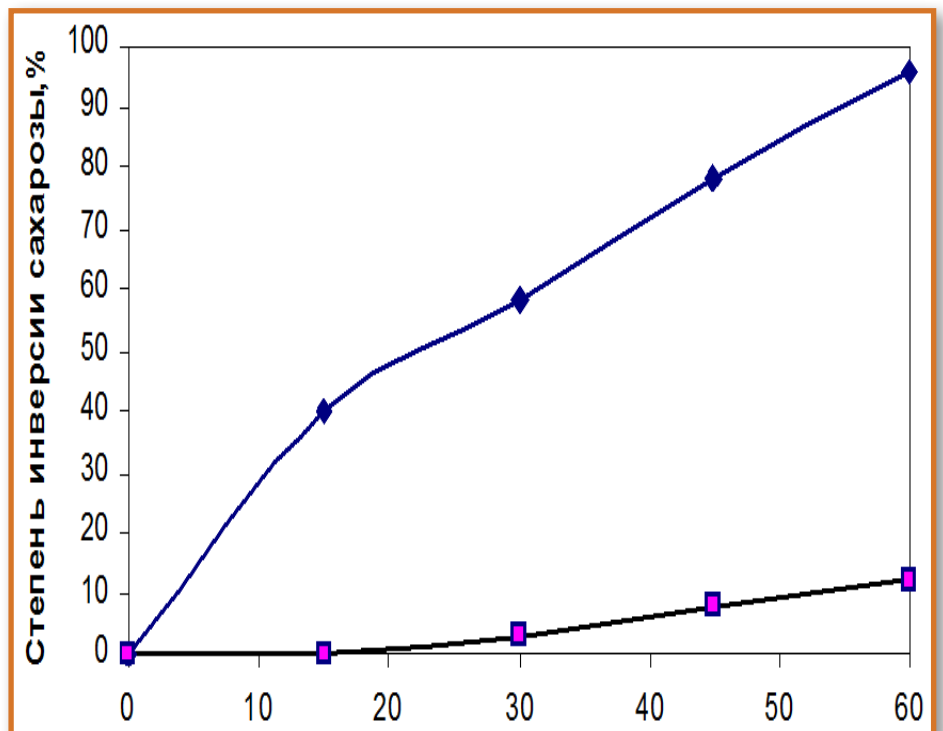


Рис.2. Кінетика каталітичного розкладання сахарози: ■ - активованим (відмитим), ♦ - окисненим вугіллям з багаси.

них каталізаторів в процесі гідролітичного розкладання сахарози. Показано, що визначальний вплив на кінетику розкладання сахарози має хімія поверхні

матеріалу (концентрація кисневмісних груп). Максимальне розщеплення сахарози під дією отриманих каталізаторів становить 85-96% при тривалості гід-

ролізу 60 хв, що перевершує властивості найбільш ефективних твердих кислотних каталізаторів V2O5 / γ -Al2O3, Amberlite IR-120B і Amberlite IR-120H.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Григоренко Н.О. Використання нетрадиційної рослинної сировини – сорго цукрового у цукровій промисловості / Н.О. Григоренко, В.О. Штангеев, Л.М. Хомічак // Продовольчі ресурси: проблеми і перспективи. Зб. наук. праць за матеріалами IV Міжнар. наук-практ. конф. ІПР НААН України. -2016. – С.11-14.
2. Григоренко Н.О. Шляхи пошуку розширення асортименту продукції цукрової галузі України / Н.О. Григоренко, В.О. Штангеев, Л.М. Хомічак, І.Г. Гріненко // Цукор України. - К. – 2017. - №2. – С. 41-44.
3. Крицкий А.Н. Силос из соргового жома – отходы сорго сиропного производства/ А.Н. Крицкий, Т.И. Елизарова// Материалы международной научно-практической конференции. – Воронеж: ФГОУ ВПО ВГАУ, 2010.- С.24-26.
4. Nimbkar N. Syrup Production from Sweet Sorghum / N. Nimbkar, N.M. Kolekar, J. H. Akade, A. K. Rajvanshi // Nimbkar Agricultural Research Institute (NARI), Phaltan. September 2006. s.10. E-mail: nariphaltan@gmail.com
5. Конкурентні переваги агробізнесу в альтернативних джерелах енергії. Кернасюк Ю.// Агробізнес сьогодні. – 2014. -№18(289). Ел.версія: <http://www.agro-business.com.ua>
6. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах /ред.Стрелко В.В.// К.: Наукова думка, 2007. -205с.
7. 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. 489-49.
8. Prospects of use of polysaccharide-containing natural materials for creation of adsorptive means / Kupchik L.A., E.Yu. Gololob, V.D. Korostyatynets, N.T. Kartel // Sorption Methods and Technologies in Settlement of Ecological and Endoecological Problems of the Chernobyl Accident. – 2000. – 30p.
9. Николайчук А.А. Синтез та властивості біосорбентів на основі целюлози та лігніну з рослинної сировини / А.А. Николайчук, М.Т. Картель, Л.А. Купчик // Наукові записки НАУКМА. Хімічні науки та технології. – 2005. – Т.42. – С. 28-31.
10. Mikhailovsky S. V., Nikolaev V. G. // Activated carbon surfaces in environmental remediation / Ed. by T. J. Bandoz. -Amsterdam: Academic Press, 2006 - P. 529-561.
11. Centi G., Lanzafame P., Perathoner S. Catal. Today, 2011. V.167. P. 14-30.
12. ТУ У 88.290.015-94 п.4.8.
13. ГОСТ 20255.1-09. Иониты: Методы определения обменной емкости 2009:6.
14. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers/ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. – Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60, No. 2. –P. 309-313.
15. Gregg S. J. Adsorption, Surface Area and Porosity/ S. J. Gregg, K. S. W. Sing. – 2nd ed. – London, New York, Paris, San Diego, San Francisco, San Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press. 1982. – 303 p.
16. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
17. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия.
18. ДСТУ 3945-2000. Цукор. Методи визначення редукувальних речовин.
19. Mikhailovsky S. V., Nikolaev V. G. // Activated carbon surfaces in environmental remediation / Ed. by T. J. Bandoz. -Amsterdam: Academic Press, 2006 - P. 529-561.
20. Даниленко В.С. Новый адсорбирующий препарат — уголь активированный «КМ» / В.С. Даниленко, В.М. Носенко, О.М. Забарський // Новые лекарственные препараты. Экспресс-информация. — 2002. — № 2.
21. Чесноков Н.В, Яценков О.В.и др. Изучение реакции кислотно-каталитического гидролиза сахарозы //Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3 (2012, 5) 311-319.
22. Zajseck K., Grizec A. A kinetic study of sucrose hydrolysis over Amberlite IR-120 as heterogeneous catalyst using in situ FTIR spectroscopy//React.Kinet.Mech.Cat.,2010.V.100.p.265-276.

23. Xiao-Yan Liu , Miao Huang , Hai-Long Ma. Preparation of a Carbon-Based Solid Acid Catalyst by Sulfonating Activated Carbon in a Chemical Reduction Process// Molecules 2010, 15, 7188-7196; doi:10.3390/molecules15107188.

АНОТАЦІЯ

УДК 661.183.1:633.62

Переробка лігноцелюлозних відходів із цукрового сорго з отриманням мікропористих вуглецевих сорбентів

Григоренко Н.О. - к.т.н., провідний науковий співробітник Інституту продовольчих ресурсів НААН України, Штангеева Н.І. - д.т.н., професор Національного університету харчових технологій,

Купчик Л.А. - к.т.н., старший науковий співробітник, Котинська Л.Й. - молодший науковий співробітник, Сич Н.В. - к.т.н., старший науковий співробітник.

Мета. Синтезувати нові мікропористі вуглецеві матеріали з лігноцелюлозних відходів переробки цукрового сорго (багаси) і вивчити їх структурно-пористі й іонообмінні характеристики. **Висновки.** Запропоновано спосіб термохімічного модифікування поверхні синтезованого вугілля для поліпшення сорбційної та каталітичної здатності. Досліджено активність отриманих вуглецевих каталізаторів в процесі гідролітичного розщеплення сахарози.

Ключові слова: багаса, структурно-сорбційні властивості, каталізатор, гідроліз, сахароза.

АННОТАЦИЯ

УДК 661.183.1: 633.62

Переработка лигноцеллюлозных отходов из сахарного сорго с получением микропористых углеродных сорбентов

Григоренко Н.А. - к.т.н., ведущий научный сотрудник Института продовольственных ресурсов НААН Украины Штангеева Н.И. - д.т.н., профессор Национального университета пищевых технологий,

Купчик Л.А. - к.т.н., старший научный сотрудник, Котинская Л.И. - младший научный сотрудник, Сич Н.В. - к.т.н., старший научный сотрудник, (Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины).

Цель. Синтезировать новые микропористые углеродные материалы из лигноцеллюлозных отходов переработки сахарного сорго (багасса) и изучить их структурно-пористые и ионообменные свойства. **Выводы.** Предложен способ термохимического модифицирования поверхности синтезированных углей для улучшения сорбционной и каталитической способности. Исследована активность полученных углеродных катализаторов в процессе гидролитического расщепления сахарозы.

Ключевые слова: багасса, структурно-сорбционные свойства, катализатор, гидролиз, сахароза.

ABSTRACT

UDC 661.183.1: 633.62

Recycling lignocellulosic waste from sugar sorghum to obtain microporous carbon sorbents

Grigorenko N.A. - Ph.D., leading researcher at the Institute of Food Resources of the Ukrainian Academy of Sciences, Shtangieva N.I. - Ph.D., Professor National University of Food Technologies,

Kupchik L.A.- Ph.D., senior researcher, Kotinskaya L.I. - junior researcher, Sych N.V. - Ph.D., senior researcher, (Institute of Sorption and Endoecology Problems, National Academy of Sciences of Ukraine).

Purpose. Synthesize new microporous carbon materials from lignocellulosic waste processing of sugar sorghum (bagasse) and study their structural-porous and ion-exchange properties. **Conclusions.** The method of thermochemical modification of the surface of synthesized coals is proposed for improving the sorption and catalytic ability. The activity of the obtained carbonaceous catalysts in the process of hydrolytic cleavage of sucrose is studied.

Keywords: bagasse, structural-sorption properties, catalyst, hydrolysis, sucrose.