

ЕКОЛОГІЯ ТА РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 661.728+66.081+547.97+544.723

ГАЛИШ В.В.^{1,2*}, ДЕЙКУН І.М.¹, ТРУС І.М.¹, РАДОВЕНЧИК В.М.¹, ГОМЕЛЯ М.Д.¹

1 - Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

2 – Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України

ВУГЛЕЦЕВІ СОРБЕНТИ З ПЕРОЦТОВОГО ЛІГНІНУ

Залучення вторинної сировини, наприклад, рослинних відходів сільського господарства, а саме соломи злакових культур, стебел олійних культур або стебел технічних рослин розглядається як перспективний напрямок розвитку хімічних технологій. Вчені багатьох країн світу проводять дослідження з використання відходів сільського господарства для одержання з них нових цінних продуктів та речовин для забезпечення потреб різних галузей промисловості. Мета роботи – дослідження процесу утилізації лігніну з відпрацьованого варильного розчину після органосольвентної делігніфікації соломи ріпаку шляхом карбонізації та подальшого використання його як сорбента. Оцінений вплив рН водних розчинів барвника, його концентрації та тривалості контакту на сорбційну ємність лігніну та вуглецевих матеріалів на основі пероцтового лігніну.

Ключові слова: лігнін, сорбент, карбонізація, метиленовий синій, сорбція.

DOI: 10.20535/2617-9741.3.2022.265362

* Corresponding author: v.galysh@gmail.com

Received 14 July 2022; Accepted 2 September 2022

Постановка проблеми. Перспективним напрямком розвитку хімічної технології є розроблення ефективних ресурсозберігаючих технологій перероблення вторинної рослинної сировини. Україна – агропромислова країна, яка є лідером у Європі з вирощування злакових та олійних культур, у результаті чого відбувається утворення великого обсягу різних рослинних відходів у вигляді стебел, соломи та лушпиння. Зазначені відходи мають волокнисту структуру, за хімічним складом вони є біополімерними комплексами, що загалом складаються з лігніну, целюлози та геміцелюлоз, а, отже, можуть бути цінною сировиною для хімічної промисловості. Зважаючи на волокнисту структуру, рослинні відходи сільського господарства можуть стати вигідною альтернативою деревині для одержання волокнистих напівфабрикатів для паперової галузі. Хімічне перероблення соломи, наприклад, окисно-органосольвентною делігніфікацією дозволяє отримати якісні волокнисті напівфабрикати з високим вмістом целюлози, які придатні для використання в композиціях різних видів паперу та картону. Однак внаслідок делігніфікації, крім цільового продукту, утворюється відпрацьований варильний розчин, до складу якого разом з реагентами входять розчинений лігнін і продукти гідролітичної деструкції полісахаридів. Одним із актуальних завдань у створенні ресурсозберігаючих технологій є розроблення ефективних способів утилізації всіх побічних продуктів.

Аналіз попередніх досліджень. Тенденція до збільшення зацікавленості науковців у одержанні широкого спектру продуктів з відновлюваної сировини є рушійною силою пошуку нових ефективних технологій для використання біомаси. Сучасні дослідження базуються на принципах необхідності використання всієї біомаси. Процеси органосольвентної обробки рослинної сировини на сьогоднішній день розглядаються як найбільш перспективні з цієї точки зору. Термін "органосольвентна делігніфікація" охоплює широкий спектр методів, за якими лігноцелюлозні матеріали обробляють органічними розчинниками для ефективного розділення їх на компоненти [1].

Органосольвентна делігніфікація вважається ресурсоощадним та екологічно безпечним процесом отримання целюлози. Органічні реагенти можуть селективно видаляти лігнін та геміцелюлози з рослинної сировини за температури кипіння. Делігніфікацію можна проводити з використанням різноманітних органічних розчинників таких, як складні ефіри, спирти, гліколи, кетони та органічні кислоти. Однак серед всього різноманіття розчинників оцтова кислота є більш привабливою через відносно низьку вартість.

Застосування пероксиду водню під час делігніфікації сприяє інтенсивній делігніфікації сировини. Процес варіння здійснюється за низької температури, що сприяє енергозбереженню [2].

У результаті процесу органосольвентної делігніфікації отримують волокнистий матеріал з високим вмістом целюлози, а також відпрацьований варильний розчин, що містить розчинений лігнін (який легко відновлюється осадженням у воді) [3].

Як вихідну сировину для хімічного перероблення задля розділення на окремі компоненти можна використовувати різні відходи сільського господарства, наприклад, солому пшениці, рису, стебла кукурудзи, соняшника та ін. [4-6]. Одним із джерел такої сировини може бути солома ріпаку, який культивується як олійна культура. Солома, невикористана в сільському господарстві, може розглядатися як альтернатива деревині для виробництва целюлози. Попередні дослідження показали, що в результаті варіння соломи ріпаку сумішшю оцтової кислоти та пероксиду водню можна отримати волокнистий напівфабрикат з високим вмістом целюлози та високою білістю [7]. Важливою невирішеною проблемою при цьому залишається утилізація відпрацьованих розчинів та побічних продуктів варіння.

Метою роботи було дослідження процесу утилізації лігніну з відпрацьованого варильного розчину після органосольвентної делігніфікації соломи ріпаку шляхом карбонізації та подальше використання його як сорбента.

Методика роботи. У роботі як вихідну сировину використовували лігнін, осаджений з відпрацьованого варильного розчину від варіння соломи ріпаку [7]. По закінченні варіння одержаний волокнистий напівфабрикат відокремлювали від відпрацьованого розчину фільтруванням з наступним центрифугуванням та промивали дистильованою водою, а відпрацьований розчин відбирали в окрему ємність та обробляли 5 об'ємами води, в результаті чого відбувалася конденсація лігніну. Сконденсований лігнін відділяли від варильного розчину центрифугуванням за 5500 об/хв протягом 10 хв та промивали дистильованою водою, зневоднювали центрифугуванням та висушували за температури 80 °С до досягнення постійної вологості 7 – 8 %.

Для одержання вуглецевих сорбційних матеріалів лігнін висушували в сушильній шафі за температури 105±5 °С протягом 12 год. Потім дві серії лігніну обробляли 20 % розчином ортофосфорної кислоти та 20 % розчином гідроксиду натрію за кімнатної температури протягом 12 годин при постійному перемішуванні. Гідромодуль складав 5:1. Оброблений лігнін поміщали в сушильну шафу та висушували за температури 105±5 °С протягом доби. Просочений лігнін та вихідний лігнін для порівняння карбонізували у муфельній печі протягом 1 год за температури 400 °С. Таким чином було одержано зразки лігніну, які маркували як Л – пероцтовий лігнін, Вл – вуглецевий сорбент з пероцтового лігніну; Вл1 – вуглецевий сорбент з лігніну, просоченого розчином гідроксиду натрію; Вл2 – вуглецевий сорбент з лігніну, просоченого ортофосфорною кислотою. Одержані вуглецеві матеріали промивали 100 мл 0,1 н. розчином соляної кислоти, а потім дистильованою водою та висушували за температури 80 °С протягом 24 год.

Питома площу поверхні та розміри пор визначали за даними низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту за -196 °С (автоматичний сорбційний аналізатор ASAP 2420, Micromeritics, США). Перед кожним вимірюванням зразки дегазували під вакуумом при 150 °С протягом 4 год.

Вплив рН на сорбційну здатність лігніну та вуглецевих матеріалів метиленового синього вивчали з використанням модельних розчинів: наважка лігніну – 0,2 г; об'єм розчину барвника – 50 мл; концентрація барвника – 100 мг/л, тривалість сорбції – 400 хв. Для регулювання рН в діапазоні 2,0 – 9,0 використовували розчини 0,1 н. HCl та 0,1 н. NaOH. Початкову та рівноважну концентрацію в розчині визначали спектрофотометричним методом ($\lambda=664$ нм).

Сорбційну ємність розраховували в мг/г за формулою:

$$q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \quad (1)$$

де C_0 та C_p – початкова та рівноважна концентрації сорбата, мг/л; V – об'єм модельного розчину барвника, л; m – наважка сорбенту, г.

Для дослідження кінетики поглинання використовували модельний розчин з нейтральним рН. Дослідження тривалості сорбції проводили протягом 8 годин.

Опис кінетики сорбції виконували з використанням моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку, а також внутрішньомолекулярної дифузії [8]:

$$\ln(q_p - q_t) = \ln q_p - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_p^2} + \frac{t}{q_p} \quad (3)$$

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C \quad (4)$$

де q_p та q_t – кількість сорбованого барвника в рівноважному стані та в часі t , відповідно, мг/г; k_1 – константа швидкості моделі псевдо-першого порядку, хв⁻¹; k_2 – константа швидкості моделі псевдо-другого порядку, мг/г·хв; k_3 – константа швидкості моделі внутрішньомолекулярної дифузії, мг/г·хв^{1/2}; C – товщина граничного шару, мг/г.

Дослідження впливу концентрації метиленового синього на ефективність його вилучення проводили з використанням наважки лігніну 0,2 г та об'єму модельного розчину (концентрація барвника 30–900 мг/л) 50 мл, тривалість процесу – 240 хв. Ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха були використані для вивчення механізму сорбції:

$$\frac{C_p}{q_p} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_p}{Q_m} \quad (5)$$

$$\log q_p = \log K_F + \frac{\log C_p}{n} \quad (6)$$

де C_p – рівноважна концентрація метиленового синього, мг/л; q_p – кількість сорбату на одиницю маси сорбенту, мг/г; Q_m – максимальна адсорбційна ємність, мг/г; k_L – константа рівняння Ленгмюра, л/мг; K_F – константа рівняння Фрейндліха, л/г; n – емпірична константа.

Виклад основного матеріалу. Ресурсоефективність технології одержання целюлози визначається повнотою перероблення побічних продуктів та утилізації відходів. Основним компонентом відпрацьованого варильного розчину є лігнін, який може використовуватися як сорбент для вирішення проблеми забруднення водних середовищ синтетичними забрудненнями.

Пероцтовий лігнін та карбонізований лігнін були використані як сорбенти для поглинання метиленового синього. Результати аналізу даних сорбції/десорбції азоту представлені у табл. 1. Аналіз БЕТ свідчить про те, що лігнін має невисоку пористість та малий об'єм пор. Це може бути причиною того, що в процесі сорбції фіксація барвника відбувається на зовнішній поверхні, а не внутрішніми порами.

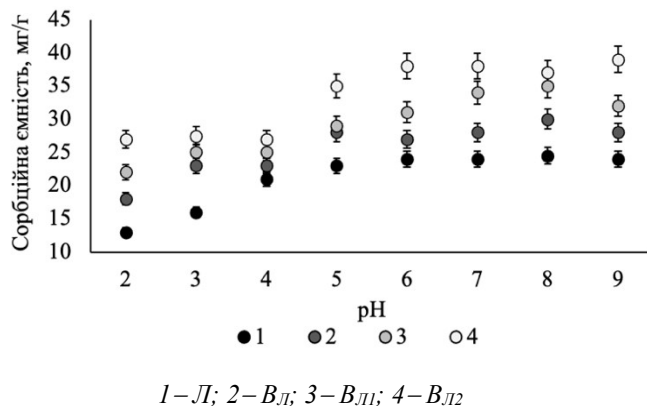
Таблиця 1 – Характеристика поверхні лігніну та вуглецевих матеріалів на основі лігніну

Параметри	Зразок			
	Л	Вл	Вл1	Вл2
БЕТ, м ² /г	11,3	87,1	191,7	374,3
Середній розмір пор, нм	47,102	2,191	3,961	4,421
Об'єм пор, см ³ /г	0,02	0,03	0,31	2,57
Середній діаметр пор, нм	18,21	1,19	2,57	2,82

Наведені результати свідчать про те, що карбонізація лігніну призводить до утворення вуглецевих матеріалів з розвиненою поруватою структурою. Значення площі питомої поверхні одержаних Вл, Вл1 та Вл2 суттєво перевищує значення зазначеного параметру для пероцтового лігніну. Середній розмір пор в результаті карбонізації зменшується, проте об'єм пор збільшується, що матиме позитивний вплив на сорбційну здатність вуглецевих матеріалів. Середній діаметр пор одержаних вуглецевих сорбентів складає 2,191-4,421 нм, а це свідчить про те, що карбонізовані лігніни характеризуються мікропористою структурою. Аналіз характеристик пористості структури дає можливість встановити чіткий вплив хімічного просочення на розмір та кількість пор. Попереднє просочення лігніну розчином 20 мас.% гідроксиду натрію сприяє збільшенню середнього розміру пор в 1,8 рази, а 20 мас.% ортофосфорною кислотою – в 2,0 рази. Ймовірно, це обумовлено тим, що обробка кислотою сприяє гідролітичній деструкції полісахаридних компонентів в осадженому лігніні.

Вплив рН водного розчину на процес сорбції полютантів є визначальним, оскільки на поверхні сорбентів присутня різна кількість оксигеновмісних функціональних груп, які впливають на електрокінетичні властивості поверхні. Рис. 1 демонструє вплив рН водного розчину на ефективність сорбції метиленового синього. В усіх випадках ефективність поглинання катіонного барвника дослідженими сорбційними

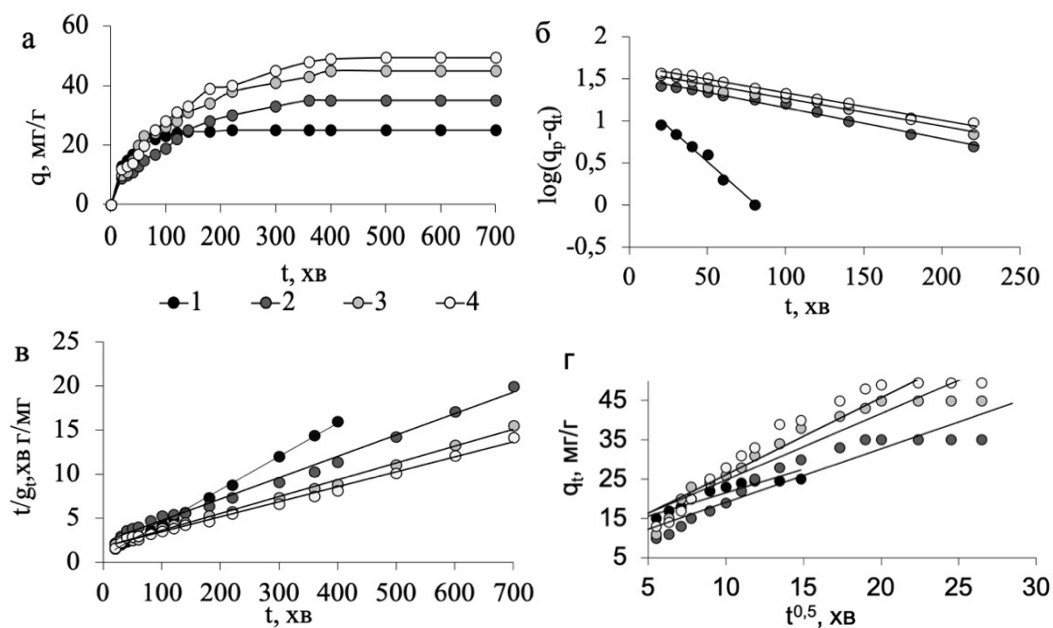
матеріалами збільшується зі зростанням рН. У кислотному середовищі оксигеновмісні функціональні групи надають поверхні сорбційних матеріалів позитивного заряду. Оскільки катіон барвника також має позитивний заряд, це призводить до виникнення сил електростатичного відштовхування, що знижує адсорбційну ємність сорбентів. Зміна рН середовища до слабо-лужного та лужного призводить до дисоціації функціональних груп, у результаті чого поверхня сорбенту набуває негативного заряду, що призводить до виникнення сил електростатичного притягання і до покращення сорбційної здатності щодо метиленового синього. Сорбційна ємність матеріалів збільшується в діапазоні рН від 2,0 до 6,0.



1–Л; 2–ВЛ; 3–ВЛІ; 4–ВЛ₂

Рис. 1 – Вплив рН на сорбційну ємність лігніну та вуглецевих матеріалів на його основі

Результати визначення впливу тривалості контакту на ефективність кількісної адсорбції метиленового синього на грам лігніну та вуглецевих сорбентів представлені на рис. 2. Рис. 2 також демонструє графічне відображення кінетики сорбції відповідно до лінійних моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядку, а також внутрішньодифузійної моделі. Розраховані параметри кінетичних моделей наведені в табл. 2.



а – кінетика сорбції; б – модель псевдо-першого порядку; в – модель псевдо-другого порядку; г – внутрішньодифузійна модель; 1–Л; 2–ВЛ; 3–ВЛІ; 4–ВЛ₂

Рис. 2 – Вплив рН на сорбційну ємність лігніну та вуглецевих матеріалів на його основі

Дослідження впливу тривалості сорбції на ефективність видалення барвника з водного середовища показує, що максимальна швидкість поглинання метиленового синього лігніном спостерігається протягом перших 80 хв, повна сорбційна рівновага досягається протягом 180 хв контакту (рис. 2а). Для досягнення повної сорбційної рівноваги під час поглинання катіонного барвника карбонізованими лігнінами В_л, В_{л1} та В_{л2} потрібен довший період контакту, ніж за використання вихідного лігніну. Вочевидь, це пов'язано з більш розвиненою поруватою структурою, яка обумовлює швидкість дифузійних процесів барвника вглиб пор.

Таблиця 2 – Параметри кінетичних моделей

Параметри	Значення			
	Л	В _л	В _{л1}	В _{л2}
Модель псевдо-першого порядку				
k ₁ , хв ⁻¹	0,0300	0,0085	0,0078	0,0075
q _p , мг/г	21,38	33,47	39,47	44,67
R ²	0,9874	0,9894	0,9890	0,9881
Модель псевдо-другого порядку				
k ₂ , мг/(г хв)	0,0021	0,0002	0,0003	0,0001
q _p , мг/г	25,36	35,32	45,36	48,80
R ²	0,9988	0,9928	0,9960	0,9942
Внутрішньодифузійна модель				
k ₃ , мг/(г хв ^{1/2})	1,19	1,35	1,69	1,95
C	9,61	5,41	7,78	6,55
R ²	0,8854	0,8919	0,8988	0,9064

Значення коефіцієнта регресії (R² = 0,98) є підтвердженням того, що модель псевдо-першого порядку не підходить для опису поглинання метиленового синього на досліджених матеріалах. Крім того, розраховане значення q_p не корелюється з експериментальним. Відповідно до розрахованих параметрів моделі псевдо-другого порядку, у всіх випадках q_p близькі до експериментальних значень, а коефіцієнт регресії R² наближається до одиниці, що вказує на найбільшу придатність цієї моделі для опису кінетики поглинання барвника. Значення коефіцієнта регресії для внутрішньодифузійної моделі було найменшим, а константа С більша за нуль, тобто дифузія прикордонного шару впливає на сорбцію барвника. Подібні результати були отримані при сорбції метиленового синього на інших сорбційних матеріалах, що містять лігнін [9, 10].

Ізотерми адсорбції дають можливість оцінити як метиленовий синій взаємодіє з адсорбентом і дозволяють оцінити адсорбційну ємність сорбенту (рис. 3). Дослідження впливу концентрації барвника на сорбційну ємність Л, В_л, В_{л1} та В_{л2} виконували з використанням модельних розчинів з початковими концентраціями метиленового синього у розчині від 30 до 700 мг/л. У діапазоні концентрації барвника нижче 50 мг/л зростання сорбційної ємності відбувається лінійно (рис. 5а). Потім збільшення сорбційної ємності відбувається більш повільно до максимуму 58,2 мг/г, 175,3 мг/г, 255,7 мг/г та 325,2 мг/г відповідно.

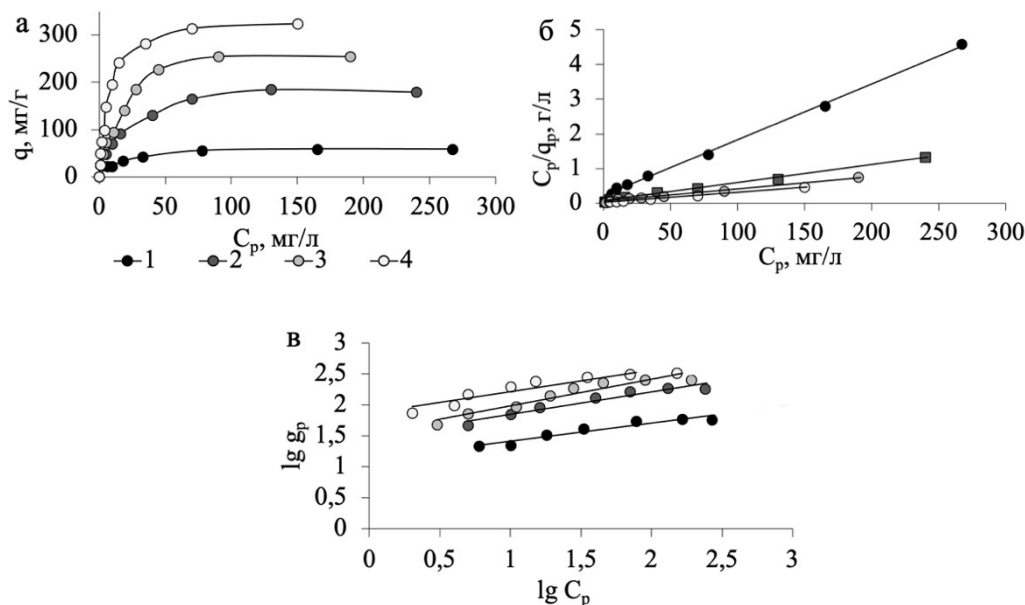
Для оцінки механізмів взаємодії метиленового синього з сорбентами Л, В_л, В_{л1} та В_{л2} були застосовані загальноприйняті ізотерми Ленгмюра та Фрейндліха, які описують моношарову адсорбцію на однорідній поверхні та багатошарову адсорбцію на неоднорідній поверхні відповідно. Лінійні форми обраних ізотерм представлені на рис. 3, а значення розрахованих параметрів ізотерм адсорбції та коефіцієнтів регресії R² моделей наведені у табл. 3.

Оцінку ізотерми сорбції, що придатна до опису процесу поглинання барвника, виконують за значенням коефіцієнтів регресії (R²). Враховуючи це можна сказати, що рівняння Ленгмюра, порівняно з рівнянням Фрейндліха, є більше придатним для опису адсорбції метиленового синього на одержаних сорбентах, відповідно, це вказує на те, що вакантні місця адсорбції на поверхні лігніну є однорідними і адсорбція барвника є моношаровою.

Представлені результати свідчать про високу сорбційну здатність одержаних вуглецевих матеріалів, яка в деяких випадках навіть перевищує за значенням сорбційну ємність літературних аналогів [11, 12].

Висновки. Виконано оцінку поверхневих характеристик сорбентів на основі пероцтового лігніну, а саме площі питомої поверхні, об'єму та розміру сорбційних пор. Досліджено сорбційні властивості лігніну та вуглецевих матеріалів на його основі щодо метиленового синього. Показано, що карбонізація дозволяє підвищити питому поверхню сорбційного матеріалу на порядок. Результати свідчать про те, що пероцтовий лігнін, як і вуглецеві матеріали на його основі, може бути потенційним біосорбентом синтетичних барвників, які широко використовуються в паперовій, поліграфічній та текстильній галузях. Показано, що адсорбція

катіонного барвника на таких сорбентах залежить від рН водного середовища і є оптимальною за рН 6,0, подальше збільшення рН не супроводжується суттєвим збільшенням сорбційної ємності. У всіх досліджених випадках кінетика сорбції описується моделлю псевдо-другого порядку, а ізотерма сорбції – рівнянням Ленгмюра, що свідчить про моношарову адсорбцію.



а – залежність сорбційної ємності від концентрації барвника; б – ізотерма Ленгмюра; в – ізотерма Фрейндліха; 1 – Л; 2 – ВЛ; 3 – ВЛ1; 4 – ВЛ2

Рис. 3 – Вплив концентрації метиленового синього на сорбційну здатність лігніну та вуглецевих матеріалів на його основі

Таблиця 3 – Параметри ізотерм

Параметри	Значення			
	Л	ВЛ	ВЛ1	ВЛ2
Ленгмюра				
K_L , мг/л	0,054	0,071	0,070	0,124
Q_m , мг/г	63,29	192,31	277,78	344,82
R^2	0,9963	0,9960	0,9951	0,9979
Фрейндліха				
K_F , л/г	2,481	27,27	30,43	49,06
$1/n$	1,087	2,556	2,103	2,151
R^2	0,8253	0,9630	0,9433	0,8489

Перспективи подальших досліджень. Створення та впровадження ресурсоефективних технологій є актуальною задачею хімічної технології та екології. Забезпечити це можна шляхом комплексного використання всіх компонентів сировини, що переробляється. З точки зору хімічного складу, рослинна біомаса є перспективним джерелом компонентів полісахаридної та ароматичної природи, які можуть бути використані для одержання цінних продуктів багатофункціонального призначення. Лігнін є багатообіцяючим матеріалом для одержання селективних сорбентів шляхом хімічного оброблення або створення композитних сорбентів. Перспективним є виконання подальших досліджень з надання лігніну додаткових властивостей шляхом хімічного модифікування.

Список використаної літератури

1. Halysh V., Sevastyanova O., de Carvalho D.M., Riazanova A.V., Lindström M.E., Gomelya M. Effect of oxidative treatment on composition and properties of sorbents prepared from sugarcane residue // *Ind. Crop. Prod.* 2019. Vol. 139. P. 111566. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111566>
2. Trembus I, Halysh V. Wheat straw solvolysis delignification // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy.* 2019. Vol. 54 (5). P. 986-992
3. Галиш В. В., Соколовська Н. В., Ніколайчук А. А., & Трембус І. В. Сорбційні властивості органосольвентного лігніну щодо метиленового синього // *Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського»*. Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. № 2. С. 47-58. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208327>
4. Mittal A., Katahira R., Donohoe B. S., Black B. A., Pattathil S., Stringer J. M., & Beckham G. T. Alkaline peroxide delignification of corn stover // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2017. Vol. 5(7). P. 6310-6321. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.7b01424>
5. Trembus I., Trophimchuk J., Deykun I., & Cheropkina R. The catalytic delignification of sunflower stalks with hydrogen peroxide in the environment of acetic acid // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy.* 2021. Vol. 56(2). P. 296-301.
6. Suopajärvi T., Ricci P., Karvonen V., Ottolina G., & Liimatainen H. Acidic and alkaline deep eutectic solvents in delignification and nanofibrillation of corn stalk, wheat straw, and rapeseed stem residues. *Industrial crops and products*, 2020. Vol. 145. P. 111956. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111956>
7. Deykun I., Halysh V., and Barbash V. Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking // *Cellulose Chemistry and Technology.* 2018. Vol. 52 (9-10). P. 833-839.
8. Halysh V., Sevastyanova O., Riazanova A. V., Pasalskiy B., Budnyak T., Lindström M. E., & Kartel M. Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions // *Cellulose.* 2018. Vol. 25(8). P. 4729-4742. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1896-y>
9. Islam M.A., Ahmed M.J., Khanday W.A. et al. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption // *Journal of Environmental Management.* 2017. Vol. 203. P. 237 – 244. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.029>
10. Manna S., Roy D., Saha P. et al. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials // *Process Safety and Environmental Protection.* 2017. Vol. 107. P. 346 – 356. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.008>
11. Liu X.J., Li M.F., Singh S.K. Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue // *Journal of Materials Research and Technology.* 2021. Vol. 12. P. 1434-1445. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.076>
12. Zhu S., Xu J., Kuang Y. et al. Lignin-derived sulfonated porous carbon from cornstalk for efficient and selective removal of cationic dyes // *Industrial Crops and Products.* 2021. Vol. 159. P. 113071. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113071>

Vita Halysh, Iryna Deykun, Inna Trus, Vyacheslav Radovenchik, Mykola Gomelya

CARBON SORBENTS FROM PERACETIC LIGNIN

The transition to non-traditional types of plant raw materials for the production of cellulose and materials based on it is becoming more and more relevant for scientists and industry around the world. The most expedient for this is the use of waste from the agro-industrial complex in the form of straw or stalks. During the delignification of non-wood lignocellulosic raw materials by the organosolv method, which is quite environmentally friendly, spent solutions with a high soluble lignin content are formed. From an ecological point of view, it is important to create a complex, practically waste-free technology for processing lignin into target products. The paper investigated the possibility of using lignin precipitated from the spent cooking solution after organosolv delignification of rapeseed straw with the following carbonization for obtaining sorbents for the removal of dangerous synthetic dyes from water solution. At the end of cooking, the cellulosic product was separated from the spent solution by filtration. The spent solution was collected in a separate container and treated with 5 volumes of water, resulting in lignin condensation. Condensed lignin was separated from the cooking solution by centrifugation at 5500 rpm for 10 min and washed with distilled water, dehydrated by centrifugation and dried at a temperature of 80 °C until a constant moisture content of 7-8% was reached. Then lignin was treated with a 20 wt.% solution of orthophosphoric acid or 20 wt.% solution of sodium hydroxide, after which it was carbonized in a muffle furnace.

Carbonization of lignin leads to a decrease in the average pore size to 2.191-4.421 nm and to an increase in the pore volume by 1.8 times when treated with sodium hydroxide and 2.0 times when treated with orthophosphoric acid, which allows to increase the sorption capacity of the material.

The influence of the pH of an aqueous solution on the process of pollutant sorption is decisive. Oxygen-containing functional groups give the surface of sorption materials a positive charge in an acidic environment, which leads to the formation of electrostatic repulsion forces with the dye cation, which also has a positive charge. When the pH is increased to slightly alkaline, dissociation of functional groups occurs, therefore the surface of the sorbent acquires a negative charge, which leads to the emergence of forces of electrostatic attraction with the dye. Adsorption of cationic dye increases with increasing pH from 2.0 to 6.0, further increase in pH does not affect the efficiency of the process.

Carbonization of lignin leads to an increase in the porosity of the sorbent, so it takes more time to reach full sorption equilibrium. During the first 80 minutes, the maximum absorption rate of methylene blue is observed, after 180 minutes of contact, full sorption equilibrium is reached.

Using the Langmuir equation, the sorption isotherm of dye absorption on the obtained sorbents was estimated, and it was established that the vacant adsorption sites on the lignin surface are homogeneous and the dye adsorption is monolayer. It was established that the sorption kinetics is described by a pseudo-second-order model.

The development of an effective method of peracetic lignin utilization as carbon sorbent allows to create resource-saving technologies.

Keywords: lignin, sorbent, carbonization, methylene blue, sorption.

References

1. Halysh, V., Sevastyanova, O., de Carvalho, D.M., Riazanova, A.V., Lindström, M.E., Gomelya, M. (2019), "Effect of oxidative treatment on composition and properties of sorbents prepared from sugarcane residue", *Ind Crop Prod*, no. 139, pp. 111566. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111566>
2. Trembus, I, Halysh, V. (2019), "Wheat straw solvolysis delignification, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, no.54 (5), pp. 986-992
3. Halysh, V. V., Sokolovska, N. V., Nikolaichuk, A. A., Trembus, I. V. (2020). Sorption properties of organosol v lignin tow ards methylene blue, *Bulletin of NTUU «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving», no. 2, pp. 47-58.*
4. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.2.2020.208327>
5. Mittal, A., Katahira, R., Donohoe, B. S., Black, B. A., Pattathil, S., Stringer, J. M., & Beckham, G. T. (2017), "Alkaline peroxide delignification of corn stover", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, no. 5(7) , pp. 6310-6321. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.7b01424>
6. Trembus, I, Trophimchuk, J., Deykun, I., & Cheropkina, R. (2021), "The catalytic delignification of sunflower stalks with hydrogen peroxide in the environment of acetic acid", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, no. 56(2), pp. 296-301.
7. Suopajärvi, T., Ricci, P., Karvonen, V., Ottolina, G., & Liimatainen, H. (2020), "Acidic and alkaline deep eutectic solvents in delignification and nanofibrillation of corn stalk, wheat straw, and rapeseed stem residues". *Industrial crops and products*, no.145, pp. 111956. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111956>
8. Deykun, I., Halysh, V., and Barbash, V. (2018), "Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking", *Cellulose Chemistry and Technology*, no. 52 (9-10) , pp. 833-839.
9. Halysh, V., Sevastyanova, O., Riazanova, A. V., Pasalskiy, B., Budnyak, T., Lindström, M. E., & Kartel, M. (2018), "Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions", *Cellulose*, no. 25(8), pp. 4729-4742. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1896-y>
10. Islam, M.A., Ahmed, M.J., Khanday, W.A. et al. (2017), "Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption", *Journal of Environmental Management*, no. 203, pp. 237 – 244. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.029>
11. Manna, S., Roy, D., Saha, P. et al. (2017), "Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials", *Process Safety and Environmental Protection*, no.107, pp. 346 – 356. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.008>
13. Liu, X.J., Li, M.F., Singh, S.K. (2021), "Manganese-modified lignin biochar as adsorbent for removal of methylene blue", *Journal of Materials Research and Technology*, no.12, pp. 1434-1445. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.076>
14. Zhu, S., Xu, J., Kuang, Y. et al. (2021), "Lignin-derived sulfonated porous carbon from cornstalk for efficient and selective removal of cationic dyes", *Industrial Crops and Products*, no. 159, pp. 113071. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113071>