

Камбарова Г.Б.

**СОСТАВ И СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ
ОРЕХОВОГО ДЕРЕВА**

G.B. Kambarova

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF ACTIVE CARBONS OBTAINED
FROM WASTE OF A NUT TREE**

УДК: 662.732:661183

В работе проведены исследования по изучению состава и свойств отходов орехового дерева - скорлупы и веток грецкого ореха. Изучена сорбционная активность адсорбентов на их основе на возможность извлечения тяжелых металлов из объектов окружающей среды.

In this work the researches on learning a structure and properties of waste of a nut tree - shell and branch Juglans regia L are conducted. The sorption activity of adsorbents on their basis on a capability of extract of heavy metals from objects of an environment is studied.

В последние годы активно развивающимся направлением переработки твердых биоотходов является получение на основе углеродных адсорбентов различного назначения.

Применение адсорбентов на основе древесины продиктовано уникальной особенностью их свойств, заключающихся в незначительном содержании минеральных компонентов в пористом растительном материале, что стало возможным благодаря использованию практически беззольного сырья растительного происхождения [1].

Учитывая наличие богатейшей сырьевой базы, а также высокую цену углеродных адсорбентов на мировом рынке, нетрудно оценить экономическую целесообразность разработки новых эффективных процессов переработки древесины и древесных отходов в углеродные адсорбенты для различных направлений использования.

Выбор сырья по типу древесины обоснован следующим: исследованием новых видов сырья, не используемого ранее для промышленного получения активных углей (как, например, береза) [2].

В данной работе впервые в качестве сырья для получения активных углей (АУ) исследованы отходы переработки орехового дерева - скорлупа и ветки грецкого ореха.

Скорлупу и ветки грецкого ореха (СО и ВО) измельчали до фракции 1-3 мм, которую высушивали до воздушно-сухого состояния, затем измельчали до размера частиц <0,25 мм для определения технического и элементного состава (табл. 1).

Таблица 1

Технический и элементный состав сырья

Сырье	Обозначение образца	Технический состав, %			Элементный состав, масс.% на daf				
		W ^a	A	ydaf	C	H	N	S	O
Скорлупа ореха	СО	7,93	1,30	77,58	51,17	6,37	0,47	0,08	41,91
Ветки ореха	ВО	9,43	1,87	71,37	50,02	6,51	0,44	0,08	42,95

Как видно из представленных данных, оба вида исследуемого сырья характеризуются очень низким содержанием минеральных компонентов, что является благоприятным фактором для переработки сырья в углеродные адсорбенты. Образец СО содержит меньше влаги и зольности, но выход летучих веществ выше, чем у образца ВО; по элементному составу образцы близки.

Измельченное высушенное сырье фракцией 1-3 мм исследовали по следующим параметрам - определяли насыпную плотность, суммарный объем пор по воде и эксикаторным методом - предельный объем сорбционно-го пространства по бензолу. Результаты исследования представлены в табл.2.

Таблица 2

Физико-механические и структурные характеристики исходного сырья

Образец	Насыпная плотность, г/дм ³	Объемы пор, см ³ /г		
		V _E	W _s	V _{ma}
СО	610	0,390	0,160	0,230
ВО	590	0,670	0,172	0,498

Переработку отходов орехового дерева в активные угли осуществляли по технологии, состоящей из двух основных стадий - карбонизации подготовленного материала и активации продукта пиролиза - карбонизата (угля-сырца). Такая схема позволяет на первой стадии термообработки заложить прочностные свойства будущего активного угля и создать первичную пористую структуру, поэтому парогазовой активации подвергается прочный высокореакционный карбонизованный материал.

Карбонизацию углеродсодержащего сырья осуществляли при скорости подъема температуры 10°C/мин до 500 °С. Активацию с водяным паром проводили при температуре 800-850°C в течение 20 минут.

В табл.3 представлен материальный баланс процесса пиролиза исследуемого сырья.

Таблица 3

Материальный баланс процесса пиролиза скорлупы и веток ореха

Продукты пиролиза, образованные при 500°C	Полученные из:			
	Скорлупы ореха		Веток ореха	
	г	%	г	%
Твердый углеродный остаток	16,0	32,0	14,28	28,57
Жидкие, в том числе:	24,86	49,72	26,0	52,0
вода	16,66	33,32	15,57	31,14
смола	8,2	16,40	10,43	20,86
Газ + потери	9,14	18,28	9,72	19,43
Итого	50	100	50	100

Жидкие и газообразные продукты пиролиза скорлупы и веток ореха собирали и анализировали. Влажность смолы определяли по методу Дина-Старка, которая составляет для скорлупы ореха 33,32%, веток ореха 31,14%.

Смолу подвергали следующему систематическому анализу: сначала смолу разделяли на части, растворимую в серном эфире и нерастворимую. Из эфирной вытяжки путем промывки 3% раствором бикарбоната натрия извлекали сильные органические кислоты, затем промывкой 10% раствором едкого натрия извлекали слабые органические кислоты и главным образом фенолы. После промывки кислых продуктов в оставшемся эфирном растворе определяли нейтральные вещества. Результаты представлены в табл.4.

Таблица 4

Состав смолы, образовавшейся в процессе пиролиза исследуемого сырья, %

Образец	Состав смолы		
	Фенолы	Органические кислоты	Нейтральные вещества
СО	70,76	12,85	7,82
ВО	55,6	14,4	24,7

Как видно из этих данных в смолах СО и ВО содержится большое количество фенолов - 70,76% и 55,6% соответственно. Значит смола, полученная в процессе пиролиза скорлупы и веток ореха, может служить ценным сырьем для получения фенолов, применяющихся в производстве фенолформальдегидных смол, различных красителей, лекарственных средств и т.д.

Состав газообразных продуктов представлен в табл.5.

Таблица 5

Компонентный состав газообразных продуктов пиролиза сырья, об. %

Образец	H ₂	CH ₄	C _n H _m	CO ₂	CO
СО	13,1	19,73	1,97	36,4	28,8
ВО	26,08	14,12	1,20	32,4	26,2

Состав газобразных продуктов обогащен оксидами углерода, что характерно для газов пиролиза растительного сырья, содержащего большое количество карбоксильных групп.

Полученные карбонизаты активировали водяным паром при температуре 800-850°C в течение 20 минут. Рассчитывали обгар по изменению насыпной плотности при переходе от карбонизата к углеродному адсорбенту. Показатели качества активных углей, полученных активацией карбонизатов СО и ВО, представлены в табл.6.

Таблица 6.

Свойства активных углей из скорлупы и веток ореха

Образец АУ	Режим активации		Степень обгара, %	Насыпная плотность, г/дм ³	Объем пор, см ³ /г		
	Т°C	t, мин			V _E	W _s	V _{ма}
СО	800	20	40	300	1,400	0,424	0,976
ВО	800	20	45	387	2,339	0,870	1,469

Возрастающая роль адсорбции в разных технологических процессах, включая адсорбцию тяжелых металлов, способствует продолжению поиска углеродных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.

Многие тяжелые металлы проявляют высокую токсичность даже в следовых количествах и способны концентрироваться в живых организмах. В отличие от органических соединений, подвергающихся процессам разложения, металлы лишь перераспределяются между природными средами и постепенно накапливаются в них. Для их удаления из сточных вод наиболее распространены реагентные методы очистки, связанные с осаждением малорастворимых гидроксидов и сульфидов [3]. Широко применяются для тонкой очистки воды цеолиты [4], ионообменные смолы в виде катионитов [5], активные угли [3]. Перспектива использования углеродных материалов для извлечения ионов тяжелых металлов обусловлена сочетанием в одном адсорбенте фильтрующих и сорбционных свойств, высокой удельной поверхностью и развитой пористостью [6, 7].

Изучена сорбционная активность активированного угля, полученного из скорлупы и веток грецкого ореха, на возможность извлечения микроколичеств тяжелых металлов из объектов окружающей среды.

Определение сорбции ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} проводили из растворов уксуснокислых солей металлов определенной концентрации при статических условиях. После установления сорбционного равновесия в течение 96 ч в исходных и равновесных растворах определяли содержание металлов трилонометрическим методом. Данные титрования использовали для расчетов сорбционной активности адсорбента по отношению к металлам. Экспериментальные данные показали, что лучше сорбируют ионы металлов адсорбенты на основе веток ореха, активированный уголь из скорлупы ореха связывает ряд тяжелых металлов, кроме кобальта.

По способности поглощаться исследованные катионы могут быть расположены в следующие ряды активности: для активных углей из скорлупы ореха $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{C} < \text{P} > \text{Cu}^{2+}$, из веток ореха $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

Активные угли, полученные из отходов переработки орехового дерева, по своему составу и свойствам вполне пригодны для очистки сточных вод от различного рода примесей, в том числе и для удаления тяжелых металлов.

Литература:

1. Карасева М.С., Маликов И.Н., Носкова Ю.А., Передерий М.А. // ХТТ. 2006. №5. с. 50-60.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Москва: Металлургия. 2000. 352 с.
3. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Изд-во Бочкаревой. 2000. 800 с.
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки воды. Киев: Наукова думка. 1981. 245 с.
5. Аширов А.Н. Ионообменная очистка сточных вод, растворов, газов. Москва: Химия. 1983. 483 с.
6. Земскова Л.А., Авраменко В.А., Черных В.В. и др. // ЖПХ. 2004. т. 77. №7. с. 1116-1119.
7. Ракитская Т.Д., Редько Т.Д., Литвинская В.В. // ЖПХ. 1992. т.65. №9. с. 1977-1981.

Рецензент: к.хим.н. Усубалиева Г.К.