

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3–4, 2008 Химический журнал Армении

УДК 661.183.2

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ СКОРЛУПЫ ПЕРСИКОВЫХ КОСТОЧЕК

Г. Г. МАРТИРОСЯН, В. Г. МАРТИРОСЯН, Ю. С. САРКИЗОВА и А. А. КАЗИНЯН

Институт общей и неорганической химии им. Манвеляна
НАН Республики Армения

Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., 10
Факс: (374-10)23 12 75 E-mail: ionx@armline.am

Поступило 29 VI 2008

Исследована возможность получения угольных сорбентов на основе персиковых косточек. Разработаны оптимальные условия карбонизации скорлупы косточек и активации полученного карбонизата. Показано, что полученные образцы по своим адсорбционно-структурным характеристикам и адсорбционной активности по метиленовому голубому и йоду не уступают известным лучшим образцам угольных сорбентов.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 6.

С развитием промышленного производства активированного угля его применение неуклонно возрастает, а области применения непрерывно расширяются [1]. Активированные угольные сорбенты применяются для очистки отходящих газов, сточных вод, питьевой воды, сахарных сиропов, в производстве табачных, ликеро-водочных изделий, в золотодобывающей промышленности и медицине (в качестве гемосорбентов, энтеросорбентов) и т. д. Традиционным сырьем для получения активных углей являются древесина, торф, торфяной кокс и некоторые каменные угли [1], которыми Армения не богата. По-видимому, из-за этого угольные сорбенты, несмотря на их важность и большой спрос на них, не производятся ни в Армении, ни в соседних странах. По этой причине активные угли привозятся издалека, они в основном дороги, труднодоступны и часто низкого качества. Исходя из этого вопрос разработки высококачественных и дешевых угольных сорбентов на основе отходов производства нам кажется весьма актуальным. Такими отходами являются, в частности, фруктовые косточки, которые ежегодно образуются в больших количествах при переработке фруктов в Армении и не используются эффективно.

Существует достаточно подробная информация о переработке ядра фруктовых косточек в ценные продукты [2], но литературные данные по получению и применению угольных сорбентов на основе скорлупы косточек немногочисленны [1, 3, 4].

Нами предпринята попытка разработки экономически выгодных методов получения и технологии разнопрофильных дешевых угольных сорбентов с улучшенными качественными показателями и решения вопросов утилизации указанных отходов.

Методика эксперимента

Для экспериментов использовалась измельченная скорлупа персиковых косточек фракции 0,3-3,0 мм. Карбонизация проводилась в полулитровом корундовом тигле при 300-700°C и продолжительности процесса 1-3 ч в среде азота, а активация – в 300-миллилитровом кварцевом стакане при 700-1000°C и продолжительности процесса 1-5 ч с использованием водяного пара и парогазовой смеси.

Качество полученных продуктов контролировалось измерением их адсорбционной активности по метиленовому голубому (ГОСТ 4453-74, 1991) и по йоду (ГОСТ 6217-74, 1993). Для представительных проб были получены также изотермы адсорбции азота и паров воды. Эксперименты проводились объемным методом на вакуумно-адсорбционной установке. Адсорбционно-структурные параметры рассчитывались по уравнениям БЭТ [5] и Дубинина-Радужкевича [6].

Результаты и их обсуждение

Анализ свежих персиковых косточек показал, что содержание в них скорлупы составляет 85-90, ядра – 15-10%. Влажность ядра колеблется в пределах 50-55, скорлупы – 20-21, а зольность последней – 0,27-0,35%.

Как отмечалось выше, мы изучали процесс карбонизации скорлупы персиковых косточек в интервале температур 300-700°C и при продолжительности процесса 1-3 ч. Исходя из твердости карбонизата, степени его карбонизации и степени активности полученного из него активного угля были выбраны оптимальные условия карбонизации: продолжительность процесса 1 ч при 500°C.

Процесс активации полученного карбонизата изучался в интервале температур 700-1000°C, при продолжительности процесса 1-5 ч. На основе полученных данных (табл. 1), сопоставляя степень обгара и активность полученного продукта, оптимальными условиями активации персикового

косточкового сырья были выбраны: температура – 900°C, продолжительность процесса – 2 ч.

Таблица 1

Активация персикового угля сырца при различных температурах

Температура активирования, °С	Степень обгара, %	Адсорбционная активность, мг г ⁻¹	
		по метиленовому голубому	по йоду
700	30-52	100-200	533-697
750	31-60	115-350	610-930
800	33,2-85	140-373	686-970
850	48,9-90	245-370	850-980
900	57,0-95	340-375	965-1118
950	72,0-98	348-356	990-1067
1000	75,0-99	348-398	900-1000

Выяснилось, что полученный продукт по адсорбционной активности находится на уровне активированного угля марки СКТ-6А, который является одним из самых качественных российских активированных промышленных углей, и значительно превосходит многие другие известные угольные сорбенты (табл. 2).

Таблица 2

Некоторые характеристики образцов угольных сорбентов

Марка угольных сорбентов	Адсорбционная активность, мг г ⁻¹		Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹
	по метиленовому голубому	по йоду	
КАУ*	350-375	1080-1118	1300-1600
СКТ-6А	368	1100	1300
ОУА	248	860	910
БАУ-А	154	428	450
карболен (Украина)	185	510	530

* Полученный нами образец косточкового активного угля.

Исследования показали, что полученные нами образцы отличаются довольно хорошими сорбционно-структурными характеристиками (удельная поверхность – $1630 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (в том числе поверхность мезопор – $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), объем микропор – $W_0 = 0,59 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, общий объем микро- и мезопор – $0,8 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, энергия адсорбции – $E_0 = 19,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, полуширина микропор для щелевидной модели – $X_0 = 0,64 \text{ нм}$). По этим показателям адсорбент находится на уровне угля марки СКТ-6А ($W_0 = 0,59-0,62 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, $X_0 = 0,70-0,73 \text{ нм}$).

Изотерма адсорбции паров воды также свидетельствует о микропористости структуры полученных образцов (рис.).

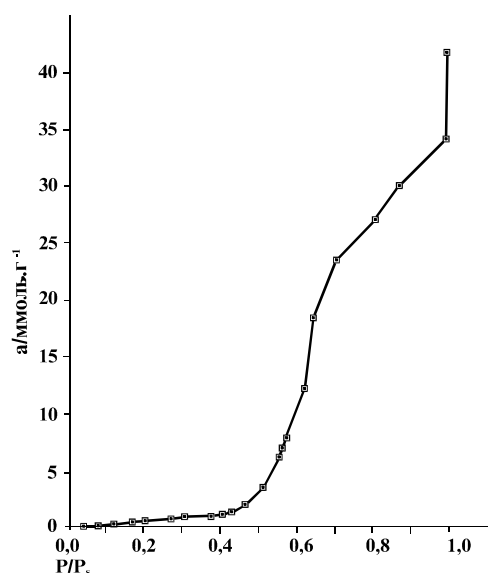


Рис. Изотерма адсорбции паров воды при 20°C на поверхности косточкового активного угля (КАУ), полученного из персиковых косточек.

Испытания полученных образцов в качестве сигаретных угольных фильтров, проведенные в Англии, показали, что по поглощающей способности (29,1%) они отвечают требованиям стандарта Великобритании (28-32%).

Качество исследуемых углей проверялось также в центральной лаборатории предприятия “Ведди-Алко” в процессе очистки водно-спиртового раствора (40° по объему) в сопоставлении с традиционным адсорбентом БАУ-А. Данные анализов (ГОСТ 5363-82), приведенные в табл. 3, а также результаты дегустации обработанных образцов водки показывают, что предлагаемые нами активные угли из персиковых косточек по всем показателям значительно превосходят традиционный активный уголь марки БАУ-А. Они полностью отвечают требованиям, предъявляемым к углю БАУ-А, который предназначен для применения в ликеро-водочной промышленности, и сравнительно глубоко очищают водку.

Испытания, проведенные в центральной лаборатории Араратской золотодобывающей фабрики, свидетельствуют о высокой износостойкости (86-89%) и золотопоглощающей способности полученного адсорбента (табл. 4). Испытания проводились в среде цианистого раствора золота ($\text{Au} - 2\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$), адсорбент добавлялся в раствор из расчета 1 г на каждый миллиграмм золота. Износостойкость определялась на лабораторной флотационной машине в течение 60 мин и оценивалась по отношению конечного и начального весов угольного сорбента.

Таблица 3

**Результаты лабораторного испытания активных углей в процессе
очистки водки**

Активные угли		Адсорбционная активность угля				Изменение содержания сложных эфиров в водке, мг/л
		по уксусной кислоте, единица	потери активности по уксусной кислоте, %	по йоду, %	потери активности по йоду, %	
КАУ*	свежий уголь	182	–	82,6	–	исх. водка 70
	после 10-го литра водки	37	79,6	62,1	24,8	20,2
БАУ-А	свежий уголь	160	–	60	–	исх. водка 70
	после 10-го литра водки	0	100	37,5	37,5	66

* Полученный нами образец косточкового активного угля.

Таблица 4

Интенсивность поглощения адсорбентами золота из цианистого раствора

Продолжительность процесса, ч	Степень извлечения золота угольными адсорбентами, %		
	стандартный	промышленный (Индия)	наш
1	94,40	94,40	99,00
3	98,00	99,00	99,75
6	99,20	99,50	99,85
9	99,40	99,60	–
24	99,65	99,80	99,90

Таким образом, показана возможность получения высококачественного угольного адсорбента на основе местных персиковых косточек, который может успешно заменить привозные угольные сорбенты во многих областях их применения.

ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ԱԾՈՒԽՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ ԴԵՂՁԻ ԿՈՐԻՁԻ ԿՃԵՊՆԵՐԻՑ

Գ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Յու. Ս. ՄԱՐԿԻՋՈՎԱ և Ա. Ա. ԴԱԶԻՆՅԱՆ

Հետազոտվել է դեղձի կորիզների կճեպներից որակական բարձր ցուցանիշներով օժտված բազմապրոֆիլ ածխային սորբենտների ստացման հնարավորությունը: Փորձարկումների ընթացքում օգտագործվել են 0,3-3,0 մմ չափսի մանրացված դեղձի կորիզների կճեպներ: Մշակվել են նրանց ածխացման և ստացված կարբոնիզատի ակտիվացման օպտիմալ պայմանները: Կորիզների ածխացումը կատարվել է ազոտ գազի միջավայրում, 500 °C ջերմաստիճանում, 1 ժամ տևողությամբ, իսկ ակտիվացումը 900 °C ջերմաստիճանում, 2 ժամ տևողությամբ ջրային գոլորշիների և գազ-գոլորշի խառնուրդի կիրառությամբ:

Ստացված ակտիվ ածուխները փորձարկվել են որպես ծխախոտի ածխային ֆիլտրեր, ջրա-սպիրտային լուծույթների մաքրման պրոցեսում և ցիանային լուծույթներից ոսկու կորզման ընթացքում:

Ցույց է տրված, որ ստացված ածուխները իրենց սորբցիոն-կառուցվածքային բնութագրերով և մեթիլենային կապույտի ու յոդի նկատմամբ սորբցիոն ակտիվությամբ CKT-6A տեսակի ակտիվացված ածխի կարգի են, որը համարվում է ռուսական արդյունաբերական ակտիվացված ածուխների մեջ լավագույններից մեկը և զգալիորեն գերազանցում են հայտնի այլ ածխային սորբենտներին:

OBTAINMENT OF ACTIVATED CARBONS FROM PEACH STONES SHELLS

**G. G. MARTIROSYAN, V. G. MARTIROSYAN,
Yu. S. SARKISOVA and A. A. KAZINYAN**

M.G.Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Armenia, 0051, Yerevan, Argutyan str., 10
E – mail: ionx@armline.am

An attempt has been made to develop economically effective methods and technology of obtaining the various profile and inexpensive carbon sorbents with improved quality index and for solving the problem of waste utilization (fruit stones).

The grinded peach stones shells of 0.3-3.0 mm fraction were used for experiments. The carbonization was carried out at 300-700°C for 1-3 hours, in the nitrogen medium. The activation was carried out at 700-1000°C for 1-5 hours using water vapor and vapor-gas mixture. Optimal conditions of carbonization and activation of fruit stones shells have been developed.

The obtained activated carbon was tested as a cigarette carbon filter, and used in the process of purification of aqueous-alcoholic solution, as well as in the gold extraction from the cyanic solution.

It has been shown that the obtained product by its adsorption-structure characteristics and adsorption activity by methylene blue and iodine does not yield to the known high-quality Russian activated industrial carbons type of CKT-6A and greatly exceeds many other well known carbon adsorbents.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кинле Х., Бадер Э.* Активные угли и их промышленное применение (пер. с нем.). Л., Химия, 1984, с.215.
- [2] *Сергеев А.Г.* Руководство по технологии получения и переработке растительных масел и жиров. Л., Химия, 1975, т.1, кн.1, с.648.
- [3] *Бутырин Г.М.* Высокопористые углеродные материалы. М., Химия, 1976, с.187.
- [4] *Галушко Л.Я., Хазипов В.А., Пащенко П.В., Саранчук В.И.* // Химия твердого топлива, 1998, №3, с.33.
- [5] *Грег С., Синг Н.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., Мир, 1970, с.408.
- [6] *Дубинин М.М., Радужкевич Л.В.* // ДАН СССР, 1947, т.55, с.331.