

**БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ МИКРОВОЛНОВОЙ КАРБОНИЗАЦИЕЙ  
СКОРЛУП КОСТОЧЕК АБРИКОСА**

**Օ. Ա. ԿԱՄԱԼՅԱՆ<sup>1, 3</sup>, Տ. Բ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ<sup>1</sup>, Տ. Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Национальный аграрный университет Армении  
Армения, 0009, г. Ереван, ул. Теряна, 74  
E-mail: sevda.mkhitaryan@mail.ru

<sup>2</sup> Ереванский государственный университет  
Армения, 0025, г. Ереван, ул. А. Манукяна, 1  
E-mail: swardapet@ysu.am

<sup>3</sup> Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения  
Армения 0014, г. Ереван, ул. П.Севака 5/3  
E-mail: kamalyan@ysu.am

Поступило 01.07.2024

Представлены некоторые результаты изучения текстурных параметров и сорбционных свойств бифункциональных сорбентов, полученных окислением поверхности карбонизаторов скорлуп косточек абрикоса. Показано, что образцы сорбентов, полученные микроволновой карбонизацией скорлуп, по сравнению с сорбентами, полученные традиционным способом нагревания, характеризуются более однородным распределением пор по размерам, большей удельной поверхностью, адсорбционной емкостью и низкой фрактальной размерностью поверхности.

Библ. ссылок 4, табл. 3, рис.3.

**Ключевые слова:** микроволновая карбонизация, бифункциональные сорбенты, окисленные угли, фрактальная размерность, сорбция тяжелых металлов.

**Введение:** Процессы адсорбции и ионного обмена наряду с традиционными областями применения, ныне широко используется в пищевой промышленности – для очистки разных биологических жидкостей от токсинов, обезвреживания сточных вод и в других областях [1, 2]. В

настоящее время разработано много способов получения разнообразных углеродных сорбентов на основании растительного сырья, имеющих высокую сорбционную емкость и селективность по отношению к тем или иным адсорбтивам. По мере глобального ухудшения экологической обстановки и загрязнения окружающей среды различными техногенными выбросами-пестицидами, а также соединениями тяжелых металлов и других токсинов, спрос на новые дешевые и высокоселективные сорбенты резко растет. По этой причине вопросы по разработке новых многофункциональных углеродных высокоселективных сорбентов находятся в сфере интересов не только исследователей, но и других специалистов – пищевиков, фармацевтов, экологов и др.

В данной статье приводятся некоторые результаты исследований по разработке нового способа получения бифункциональных углеродных сорбентов из скорлупы плодово-ягодных косточек, являющихся многотоннажным отходом пищевой промышленности, в том числе и в Армении.

**Экспериментальная часть:** Карбонизацию (обугливание) предварительно промытых водой, высушенных при температуре 120 °С и измельченных (размеры частиц – около 1 мм) скорлуп косточек абрикоса (СКА) осуществляли как способом прямого нагревания в электрической печи во вращающемся кварцевом реакторе в токе воздуха или азота (скорость потока 0,1–0,5 л/мин с программированным режимом нагревания со скоростью 50 °С/час, в интервале температур 200 – 700 °С) [3], так и в микроволновой печи марки “СЕ1073АР” фирмы “Samsung”, переделанной для проведения химических процессов в токе воздуха, азота или другого газа (рис. 1). Частота микроволн – 2,45 ГГц, мощность микроволновой печи – 900 Вт. После достижения требуемой температуры образцы были изъяты из реактора, охлаждены в эксикаторе

до комнатной температуры, взвешены для определения потери массы.

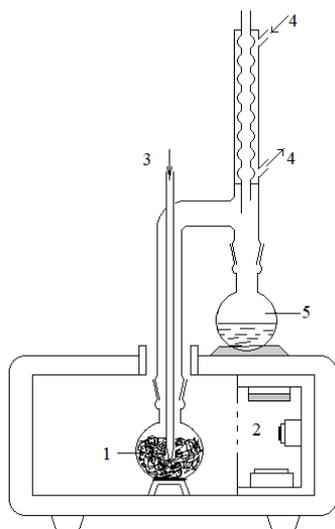


Рис.1. Схема установки для получения карбонизатов микроволновой карбонизацией скорлуп косточек абрикоса.

1 – измельченное сырье, 2 – узел микроволновой радиации, 3 – подача азота или воздуха, 4- обратный водяной холодильник, 5 – сборник смолы

Окисление карбонизатов СКА 10–50% растворами перекиси водорода осуществляли при комнатной температуре при интенсивном перешивании магнитной мешалкой. После сушки образцов при 105 °С было определено содержание кислородсодержащих поверхностных функциональных групп на поверхности окисленных углей избирательной нейтрализацией по методике, описанной в [4].

ИК-спектры поглощения были получены спектрофотометром SPECORD 75 IR в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Образцы сорбентов в виде тонких пластинок были получены прессованием смеси с КВг в массовом соотношении 1:200.

Сорбцию ионов меди (II) в динамических условиях осуществляли пропусканием через слой 10 г сорбента водного раствора с концентрацией ионов Cu<sup>2+</sup> 5 ммоль/л при pH=5.

**Результаты и их обсуждение.** В таблице 1 приведены данные, описывающие динамику потери массы исходной СКА при нагревании обычным способом (во вращающейся печи) и в микроволновой печи с обратным холодильником. Как свидетельствуют приведенные данные, при всех температурах нагревания потеря массы при нагревании в микроволновой печи значительно ниже. В результате этого выход конечного карбонизата при 500 °С составляет, соответственно, 31,6% и 53,2%, а при 700 °С – 23,5 и 35,2%.

Таблица 1

**Динамика потери массы при нагреве исходной СКА**

t, °С	m <sub>0</sub> , г	После нагревания, m <sub>1</sub> , г		Δm, г		Потеря массы, %	
		электр. печь	микроволн. печь	электр. печь	микроволн. печь	электр. печь	микроволн. печь
200	10,00	9,48	9,85	0,52	0,15	5,2	1,5
300	9,48	4,50	6,48	5,50	3,52	55	35,2
400	4,50	3,48	5,32	6,52	4,68	65,2	46,8
500	3,48	3,16	4,15	6,84	5,85	68,4	58,5
600	3,16	2,54	3,85	7,46	6,15	74,6	61,5
700	2,54	2,35	3,52	7,65	6,48	76,5	64,8

Нужно отметить, что при карбонизации растительного сырья в микроволновой печи не только существенно уменьшается потеря массы по сравнению с нагреванием обычным способом, но и уменьшается количество выделившейся при этом смолы.

Полученные карбонизаты существенно отличаются также по основным физико-механическим и сорбционным характеристикам. Как свидетельствуют данные, приведенные в табл. 2, удельные поверхности, объем пор и сорбционная емкость карбонизатов, полученных нагреванием исходного сырья в микроволновой печи существенно выше по

сравнению с карбонизатами, полученными обычным способом нагреванием во вращающейся печи.

Таблица 2

**Некоторые физико-химические характеристики карбонизатов  
СКА, полученные в токе азота при 700 °С**

Характеристика	Способ карбонизации	
	обычный	микроволн.
Удельная поверхность по Арановичу, $m^2/g$	175±5	215±5
Средний диаметр пор, $nm$	14±3	18±3
Объем пор по воде, $cm^3/g$	0,35±0,05	0,48±0,05
Механическая прочность на раздавливание, $kg/cm^2$	32±3	43±3
Фрактальная размерность поверхности	2, 2250	2,0150
Насыпная плотность, $kg/m^3$	420±5	415±5
Сорбционная емкость по йоду, $mg/g$	30±3	35±2
Сорбционная емкость по метиленовому синему, $g/g$	15±2	17±3
Зольность, %	2,1±0,2	2,8±0,2

В табл. 3 приведены сравнительные данные по удельному содержанию различных функциональных групп на поверхности окисленных карбонизатов, полученных обычным нагреванием и нагреванием в микроволновой печи. Полученные результаты свидетельствуют, что при окислении 30%-ным раствором перекиси водорода содержание функциональных групп, содержащиеся на поверхности карбонизатов, полученных обычным нагреванием, доходит до 0,68 ммол-экв./г, а в случае карбонизатов, полученных в микроволновой печи – до 0,55 ммол/г. Причем, если по содержанию поверхностных кислотных групп карбонизаты, полученные обычным нагреванием, в определенной степени превосходят карбонизаты, полученные микроволновым нагреванием СКА, то по содержанию поверхностных лактонных и фенольных групп они значительно уступают им. Такая закономерность сохраняется также при окислении поверхности обычных и микроволновых карбонизатов (табл. 3).

Таблица 3

**Результаты окисления поверхности карбонизатов СКА,  
полученных при 700 °С, растворами перекиси водорода**

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Содержание функциональных групп, ммол/г							
	суммарный		-COOH		лактонный		фенольный	
	Способ карбонизации СКА							
	обычное	мкв	обычное	мкв	обычное	мкв	обычное	мкв
10	0,50	0,56	0,15	0,08	0,17	0,28	0,18	0,20
15	0,54	0,55	0,25	0,15	0,12	0,19	0,17	0,21
30	0,68	0,55	0,43	0,22	0,11	0,15	0,14	0,18
45	0,56	0,50	0,45	0,25	0,08	0,10	0,03	0,15
50	0,51	0,44	0,43	0,24	0,08	0,12	0,04	0,08

При окислении микроволнового карбонизата 10%-ным раствором пероксида водорода содержание лактонных и фенольных поверхностных групп составляет 0,28 и 0,20 ммоль/г, в случае обычных карбонизатов они составляют 0,17 и 0,18 ммоль/г, соответственно. В результате этого бифункциональные окисленные сорбенты, полученные микроволновой обработкой СКА, по динамической сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 2) существенно превосходят данные сорбентов, полученных традиционным способом нагревания.

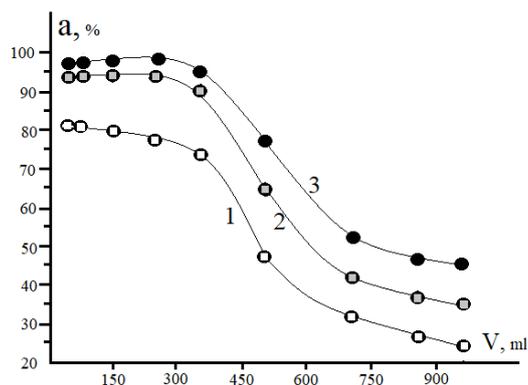


Рис. 2 Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  различными сорбентами от объема раствора, пропущенного через слой сорбента.  
1 – карбонизат, полученный обычным способом, 2 – микроволновый карбонизат, 3 – окисленный микроволновый карбонизат.

Как свидетельствуют ИК спектры микроволнового карбонизата (рис. 3), окисленного сорбента до и после сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , для всех образцов характерно наличие на их поверхности ароматических фрагментов. Об этом свидетельствуют как наличие полосы поглощения (п.п.) при  $2927 \text{ см}^{-1}$ , которая характерна для валентных колебаний - C-H групп, так и полос поглощения при  $1034$  и  $1054 \text{ см}^{-1}$ , характерных для деформационных колебаний C=C групп ароматического ядра. Кроме этого в ИК спектрах присутствуют полосы поглощения при  $1626 \text{ см}^{-1}$ , характерные для - C=O карбонильных групп ароматических и алифатических кислот, сложных эфиров и лактонов. Во всех спектрах присутствуют достаточно интенсивные полосы поглощения при  $3431 \text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний поверхностных - OH групп. При анализе приведенных ИК спектров выясняется, что окисление карбонизатов различными окислителями не приводит к существенным изменениям этих спектров. Однако, существенное увеличение количества поверхностных функциональных групп (ароматических и алифатических кислот, их сложных эфиров и лактонов) не проявляется в ИК спектрах, так как их концентрации достаточно малы. При сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  ионов интенсивности полосы поглощения, характерные для поверхностных - OH и - C=O групп, существенно не меняются. Однако, полоса поглощения - C=O смещается в сторону низких частот (около  $1605 \text{ см}^{-1}$ ). Это может свиде-

тествовать о том, что сорбция  $\text{Cu}^{2+}$  ионов протекает в основном за счет образования комплексов с поверхностными карбоксильными группами. Сорбция  $\text{Cu}^{2+}$  ионов за счет ионного обмена с кислотными протонами поверхности, по-видимому не происходит, так как никаких изменений ИК спектра в области поглощения поверхностных -ОН групп не наблюдается.

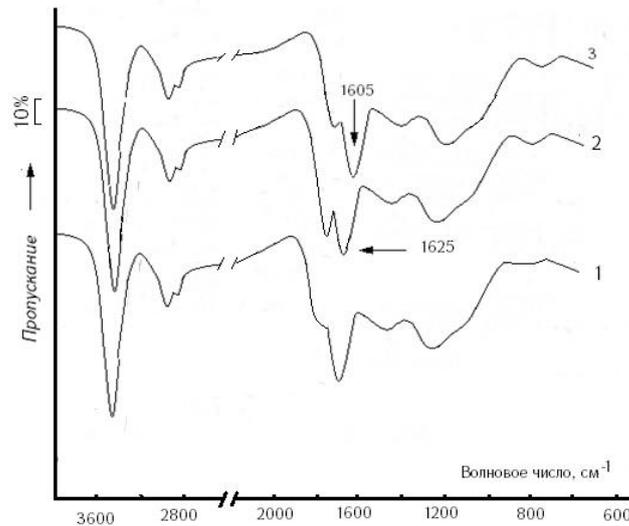


Рис. 3. ИК спектры карбонизата СКА (1), после окисления его поверхности пероксидом водорода (2) и после предельной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на окисленном сорбенте (3).

Таким образом, исходя из полученных данных, можно заключить, что углеродные бифункциональные сорбенты, полученные микроволновой карбонизацией растительного сырья, в частности, скорлуп плодово-ягодных косточек, не только характеризуются лучшими физико-механическими и сорбционными свойствами, но и легко поддаются поверхностному окислению как обычными окислителями, так и окислению электрохимическим способом [3].

**ԾԻՐԱՆԻ ԿՈՐԻՋՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈԱՎԻՔԱՅԻՆ ԿԱՐԲՈՆԱՑՄԱՄԲ ՍՏԱՅՎԱԾ ԲԻՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ԱՇԽԱՅԻՆ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐ**

**Օ. Ա. ՔԱՄԱՎՅԱՆ<sup>1,3</sup>, Ս. Բ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ<sup>1</sup>, Ս. Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ<sup>2</sup>**

Ներկայացված են ծիրանի կորիզների կեղևների կարբոնացման արգասիքների մակերևույթի օքսիդացմամբ ստացված բիֆունկցիոնալ սորբենտների տեքստուրային պարամետրերի և սորբումային հատկությունների ուսումնասիրության որոշ արդյունքներ: Ցույց է տրված, որ կեղևների միկրոավիքային կար-

բոնացմամբ ստացված սորբենտները, համեմատած տաքացման ավանդական եղանակներով կարբոնիզատներից ստացված սորբենտների հետ, բնութագրվում են ըստ չափերի ծակոտիների ավելի հավասարաչափ բաշխվածությամբ, մեծ տեսակարար մակերեսով ու սորբումային տարողությամբ, ինչպես նաև մակերևույթի փոքր ֆրակտալային չափողականությամբ:

## **BIFUNCTIONAL CARBON SORBENTS OBTAINED BY MICROWAVE CARBONIZATION OF APRICOT KERNEL SHELLS**

**O. A. KAMALYAN<sup>1,3</sup>, S. B. MKHITARYAN<sup>1</sup>, S. M. VARDAPETYAN<sup>2</sup>**

Some results of studying the textural parameters and sorption properties of bifunctional sorbents obtained by oxidation of the surface of apricot kernel shell carbonizates are presented. It is shown that the sorbent samples obtained by microwave carbonization of shells, compared to sorbents obtained by the traditional heating method, are characterized by a more uniform pore size distribution, a larger specific surface area and adsorption capacity, and a low fractal surface dimension.

### **ЛИТЕРАТУРА**

- [1]. *Пьянова Л.Г.* – Углеродные сорбенты в медицине и протеомике // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2011, № 19, с. 113–122.
- [2]. *Камалян О.А., Саргсян А.В., Камалян Т.О.* – Активированные угли из виноградных косточек как сорбенты для очистки вин // *Межд. Конф. “Химия и полная переработка биомассы леса”*. – тезисы докл. конф. Санкт-Петербург, 2010, с. 44.
- [3]. *Mkhitarian S.* – Preparation and study of sorption preparaties of oxidized sorbents from the ossicles of fruits and berries // *Bulletin of National Agrarian University of Armenia*, 2018, № 4, pp. 79–82.
- [4]. *Бозм Х.П.* – Химическая идентификация поверхностных групп // «Стереохимия и механизмы каталитических реакций», М.: Мир, 1968, с. 186–288.