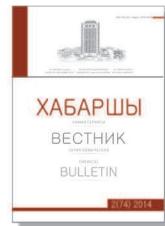




CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 541.183

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_3103-113

¹Павленко В.В.*^{, 2}Ануров С.А., ³Мансуров З.А., ³Бийсенбаев М.А.,
²Конькова Т.В., ¹Азат С., ³Танирбергенова С.К., ³Жылыбаева Н.К.

¹ Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
г.Алматы, Республика Казахстан

² Российский химико-технологический Университет имени Д.И. Менделеева,
г.Москва, Российская Федерация

³ Институт проблем горения, г.Алматы, Республика Казахстан
*E-mail: pavlenko-almaty@mail.ru

Получение микропористых активных углей на основе карбонизированной скорлупы абрикоса

Представлены результаты применения метода термоокислительной модификации лигноцеллюлозных материалов растительного происхождения. В качестве исходного прекурсора для получения микропористых углеродных материалов была выбрана и использована скорлупа абрикоса (лат. *Prunus armeniaca*), сорта «Краснощекий Никитский». Углеродсодержащие образцы материалов, полученные на основе скорлупы абрикоса, характеризуются микропористой структурой и обладают высокой удельной поверхностью. Физико-химический анализ объектов исследования проводился с использованием методов рентгеноструктурного и рентгено-флуоресцентного анализов, а также метода ИК-Фурье спектрометрии. Морфологические особенности поверхности полученных активных углей изучались с помощью микроскопии СЭМ; пористая структура и удельная поверхность исследовалась с применением метода низкотемпературной адсорбции азота и высокотемпературной десорбции азота.

Ключевые слова: скорлупа абрикоса; активный уголь; карбонизация; физическая активация; удельная поверхность; сканирующая электронная микроскопия; элементный анализ; ИК-Фурье спектрометрия; метод низкотемпературной адсорбции азота; метод БЭТ; метод Дубинина-Радушкевича.

¹Павленко В.В.*^{, 2}Ануров С.А., ³Мансуров З.А., ³Бийсенбаев М.А.,
²Конькова Т.В., ¹Азат С., ³Танирбергенова С.К., ³Жылыбаева Н.

¹Әль-Фараби атындағы Қазак ұлттық университеті,
Алматы қ., Қазақстан Республикасы

² Д.И. Менделеев атындағы Ресей химия-технологиялық университеті, Мәскеу қ., Ресей Федерациясы
³ Жану мәселелерінің институты, Алматы қ., Қазақстан Республикасы

Карбондалған өрік қабығы негізінде микропорлы белсендірілген көмірді алу

Жұмыста табигаты осімдік болатын лигноцеллюлозалық материалдардың термоқышқылдандырылған модификация әдісін қолдану нәтижелері көрсетілді. Микрокеуекті көмір материалдарын алу үшін сорты «Краснощекий Никитский» өрік қабығы (лат. *Prunus armeniaca*) таңдалынып қолданылды. Өрік қабығы негізінде алынған материалдардың көмірtekкүрамды үлгілері дамыған микрокеуекті құрылымымен сипатталады және жоғары меншікті бетке ие. Объектілердің физика-химиялық анализі рентген құрылымды және рентген-флуоресцентті анализдерінің әдістерін, сондай-ақ ИК-Фурье спектрометрия әдісін қолдану арқылы зерттеу жүргізілді. Алынған белсендірілген көмір бетінің морфологиялық ерекшеліктері СЭМ микроскоптың көмегімен зерттелді; ал олардың кеуекті құрылымы мен меншікті беттігі азоттың төмөнгемпературалы адсорбция әдісін және жоғарытемпературалы десорбция әдісін қолдану арқылы зерттелді.

Тұйин сөздер: өрік қабығы, активтелген көмір, карбонизация, физикалық белсендіру, меншікті бет, сканирлеуші электрондық микроскопия, элементтік анализ, ИК-Фурье спектрометрия; азоттың төмөнгемпературалық адсорбция әдісі; БЭТ әдісі; Дубинин-Радушкевич әдісі

¹Pavlenko V.V., ²Anurov S.A., ³Mansurov Z.A., ³Biisenbayev M.A.,

²Konkova T.V., ¹Azat S., ³Tanirbergenova S.K., ³Zhylybayeva N.

¹ Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan

² Russian Chemical Technological University named after D.I. Mendeleev, Moscow, Russian Federation

³ Institute of Combustion Problems, Almaty, Republic of Kazakhstan

Preparation of microporous activated carbons based on carbonized apricot shell

Results of applying the method of thermo-oxidative modification of plant fiber are shown. Apricot shell (lat. *Prunus armeniaca*), cultivar "Krasnoshekiy Nikitskiy" was chosen and used as the initial precursor for producing microporous carbon materials. The carbonaceous materials derived from apricot shells, characterized by microporous structure and high specific surface area. Physical and chemical analysis of samples were carried out using methods of X-ray diffraction and X-ray fluorescence analysis, as well as by Fourier-Transform Infrared spectroscopy. Morphological features of activated carbon surface were studied using scanning electron microscopy; pore structure and the specific surface area were investigated using the methods of low-temperature nitrogen adsorption and high-temperature desorption of nitrogen.

Keywords: apricot shells; activated carbon; carbonization; physical activation; specific surface area; scanning electron microscopy; elemental analysis; FTIR spectroscopy; low-temperature nitrogen adsorption method; BET method; method of Dubinin-Radushkevich

Введение

Обострение экологических проблем, необходимость комплексной очистки сточных вод, очистка газовых выбросов и утилизация опасных компонентов определяют потребность в разработке новых методов и подходов к созданию промышленных адсорбентов. Это также касается более рационального подхода к использованию природных ресурсов, например, в процессах рекуперации углеводородов или концентрирования редких металлов из сильно-разбавленных растворов. Для решения этих за-

дач необходимо использование качественных, но доступных по стоимости адсорбентов, в качестве которых могут выступать углеродные адсорбенты, а именно, активные угли (АУ).

В настоящее время во многих странах мира наблюдается дефицит доступного низкозольного углеродсодержащего сырья, необходимого для получения различных марок АУ, производство которых, в связи с обострением экологических проблем, а также успешным освоением новых областей применения все более возрастает.

Альтернативой применению ископаемых углей, использование которых по ряду направлений ограничено, может служить производство АУ из быстро возобновляемых источников лигноцеллюлозных материалов. Данными источниками могут служить отходы сельскохозяйственного производства, косточки плодовых растений, скорлупа различных орехов и пр.

Результаты проведенных научных исследований [1-4], с целью подбора подходящих углеродсодержащих прекурсоров для получения широко используемых марок углеродных адсорбентов (марки «СКТ», «АРТ», «БАУ» «КАД»), из экологически чистого сырья, показали, что растительная клетчатка на основе плодовых косточек является весьма многообещающим объектом для подобных исследований. Растительная клетчатка, на основе скорлупы абрикоса, является низкозольной, а ее высокая плотность определяет возможность получения из нее прочных адсорбентов. Выращивание данной растительной культуры широко распространено в юго-восточных областях Казахстана, где в производстве используется в основном только мякоть плодов, а скорлупа абрикоса, которая является ценным углеродсодержащим, низкозольным и пористым материалом, практически не применяется. Также этот вид сырья характеризуются тем, что уже имеет в своей структуре естественную систему пор и каналов, которая может быть развита с помощью применения соответствующих методов карбонизации и активации.

Существующие методы формирования высокоразвитой пористой поверхности углеродных материалов разделяют на два основных: метод физической активации и метод химической активации [5]. Применение метода химической активации осложнено образованием больших объемов газообразных и жидких отходов, содержащих токсичные компоненты, что требует дополнительных затрат на природозащитные мероприятия, а также необходимость дополни-

тельной отмычки полученных активных углей может значительно увеличить себестоимость конечного продукта. В этой связи, наиболее целеобразным и экологически безопасным методом активации углеродных матриц является метод физической активации с помощью газообразных окислителей. Среди всех прочих окислителей, в данной работе предпочтение отдается смеси диоксида углерода с водяным паром. Молекулы воды, обладая высокой полярностью, большим дипольным моментом, наименьшим кинетическим диаметром, большей скоростью движения, легко проникают в глубину мезопор углеродного материала, а, следовательно, и лучше способствуют развитию микропор по сравнению с активированием чистым диоксидом углерода или кислородом. По сообщениям авторов [5-6] необходимый температурный профиль изотермической выдержки при проведении процесса парогазовой активации находится в интервале 850-950 °C.

В процессе термоокислительной модификации скорлупы абрикоса основная часть смолистых и летучих компонентов скорлупы абрикоса удаляются в виде жидких и газообразных продуктов в интервале температур от 100 до 550 °C, при этом содержание углерода в полученных образцах увеличивается, а содержание кислорода, водорода и азота уменьшается. В результате реакций полимеризации и поликонденсации продуктов пиролиза растительной клетчатки, приводящих к рекомбинации углеродных звеньев, развивается структура из ароматических соединений, объединяющихся в графитовые кристаллиты [5]. В интервале температур от 500 до 1000 °C происходит селективное удаление наиболее разупорядоченных форм углерода, функциональных групп с гетероатомами, продолжаются процессы пиролиза и спекания [5]. Взаимодействие углерода с молекулами воды и диоксидом углерода описывается следующими формулами [6]:



Протекание побочной экзотермической реакции описывается уравнением:



Эксперимент

Методика эксперимента

Исходная скорлупа абрикоса сорта «Краснощекий Никитский» высушивалась при 150°C в течение 24 часов, после чего дробилась. Для применения в качестве исходного углеродсодержащего прекурсора рассевом выделялась фракция с диаметром частиц ~ 2 мм. Методика эксперимента по получению микропористых углеродных материалов заключалась в проведении физической активации углеродных матриц, полученных на основе карбонизированной при 550 °C скорлупы абрикоса.

Физическая активация углеродных матриц на основе карбонизированной скорлупы абрикоса проводилась в кварцевом реакторе (рисунок 1)

за счет взаимодействия находящегося в кварцевой лодочке вещества карбонизата и подаваемого в реактор газообразного диоксида углерода, увлажненного парами воды, поступавших в кварцевый реактор, из расчета 5 массовых частей водяного пара на одну массовую часть карбонизата. Кварцевый реактор находился под пониженным давлением, которое обеспечивало более глубокое протекание процесса активации и удаление газообразных продуктов термоокислительной деструкции карбонизированной скорлупы абрикоса. Температура физической активации составляла 850°C, а продолжительность процесса при его максимальной температуре составляла 60 мин.

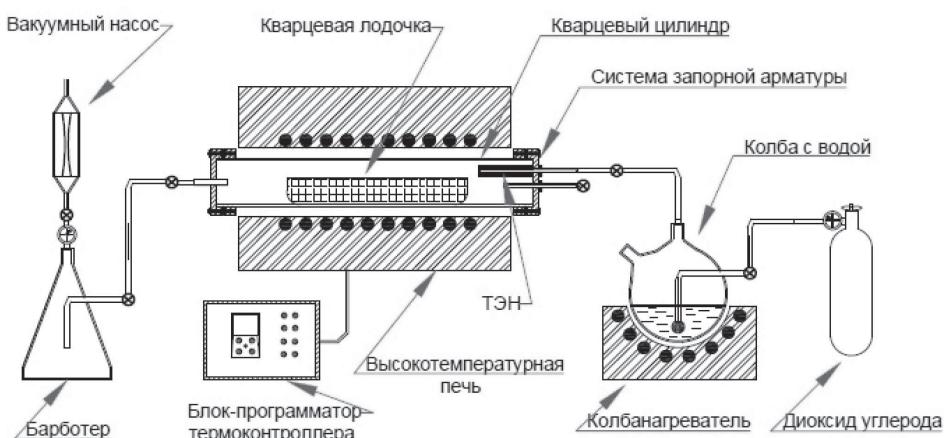


Рисунок 1 – Схема установки для получения пористых углеродных материалов

В таблице 1 приведены технологические условия процесса карбонизации растительной клетчатки в целях получения на ее основе угле-

родной матрицы (карбонизата), которая использовалась в последующей стадии парогазовой активации.

Таблица 1 – Технологические показатели при проведении процесса карбонизации исходной растительной клетчатки

№ этапа	Продолжительность изотермической выдержки, мин	Температура поверхности «лодочки», °C	Величина вакуума, мПа	Мощность ТЭН (NiCr: d=5 мм; l = 300 мм), Вт	Расход газовой смеси, мл/мин
1	10	130	- 0,062	750	нет
2	20	280	- 0,062	750	нет
3	30	340	-0,062	750	нет
4	30	510	-0,065	750	нет
5	30	550	-0,065	750	Нет

Выход: Общий выход в среднем составлял 30 % (по скорлупе абрикоса)

После окончания процесса карбонизации и снижения температуры в реакторе до 150°C, газовые краны перекрывались, и система охлаждалась под форвакуумом в течение 24 часов в

герметичном состоянии. В таблице 2 приведены технологические условия проведения процесса парогазовой активации углеродных матриц.

Таблица 2 – Технологические показатели при проведении процесса парогазовой активации углеродных матриц на основе карбонизованной СА

№ этапа	Продолжительность изотермической выдержки, мин	Температура поверхности «лодочки», °C	Величина вакуума, мПа	Мощность ТЭН (NiCr; d=5 мм; l = 300 мм), Вт	Расход газовой смеси, мл/мин
1	50	520	-0,082	750	50
2	30	630	-0,079	1200	100
3	30	730	-0,079	1200	100
4	60	850	-0,079	1350	100

Выход: Общий выход в среднем составил 69 % от исходной навески карбонизата на основе скорлупы абрикоса

Методы исследования

Для получения ИК-Фурье спектров использовались спрессованные таблетки, состоящие из KBr и исследуемого вещества, предварительно растерты в виде фракции размером 5 мкм. Измерения проводились на приборе «Spectrum 65» фирмы Perkin Elmer.

Морфология поверхности полученных активных углях исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах JEOL JSM-6510LV.

Элементный состав образцов определялся методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью анализатора INCA ENERGY + («Oxford Instruments», Великобритания), установленного на сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6510 LV («JEOL», Япония). Энергия излучения составляла 0-20 кэВ.

Рентгенограммы образцов снимались на дифрактометре ДРОН-3М в цифровом виде с применением медного излучения. В режиме съемки образца напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток трубки 30 мА, шаг движения гониометра 0,05° 2θ и время замера интенсивности в точке – 1,0 сек.

Результаты и обсуждение

В научной литературе имеется описание огромного количества методов получения активных углей из лигноцеллюлозных материалов путем применения методов карбонизации с последующей или одновременной активацией. Большинство подобных экспериментов проводилось под атмосферным давлением, однако Луа и Янг в своей работе [7] сообщают, что активные угли, полученные под вакуумом, имеют улучшенные свойства (например, обладают бо-

лее высокой удельной поверхностью).

По всей видимости, указанные эффекты достигаются более глубоким протеканием термоокислительной модификации растительной клетчатки в атмосфере с пониженным давлением, за счет более интенсивного удаления различных компонентов термического разложения исходного прекурсора и, как следствие, смещения химического равновесия в сторону образования продуктов реакции.

Полученные данным методом образцы активных углей на основе скорлупы абрикоса были исследованы с применением метода ИК-спектрометрии. Для сравнительной оценки ИК-спектр исходного образца скорлупы абрикоса представлен на рисунке 2. В данных ИК спектрах наблюдаются характеристические полосы поглощения NH₂ (3431,92 см⁻¹), OH (3009,97 см⁻¹), C=O (1643,25 см⁻¹), C—O (1241,55 см⁻¹), C—OH (1055,64-1157,28 см⁻¹), C=C, C=N (1662,55 см⁻¹) групп, валентные колебания CH₂ (1378,87 см⁻¹). Отнесение полос поглощения проводили по данным, известным в литературе [8-9].

В ходе исследования исходных образцов скорлупы абрикоса с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии были обнаружены характерные несимметричные полосы поглощения (2924,92 см⁻¹ и 2864,72 см⁻¹), которые согласно таблицам ИК-спектров относятся к C—H – валентным колебаниям в метильных и метиленовых группах. ИК-спектры данной группы характерны для лигнина.

В ИК-спектрах образцов скорлупы абрикоса также были обнаружены характерные полосы поглощения, отнесенные к целлюлозе (1378,87 см⁻¹ и 1078,67 см⁻¹), ИК-спектры которой определяются в основном поглощением трех гидрок-

сильных групп, находящихся в составе каждого глюкокалинозного звена.

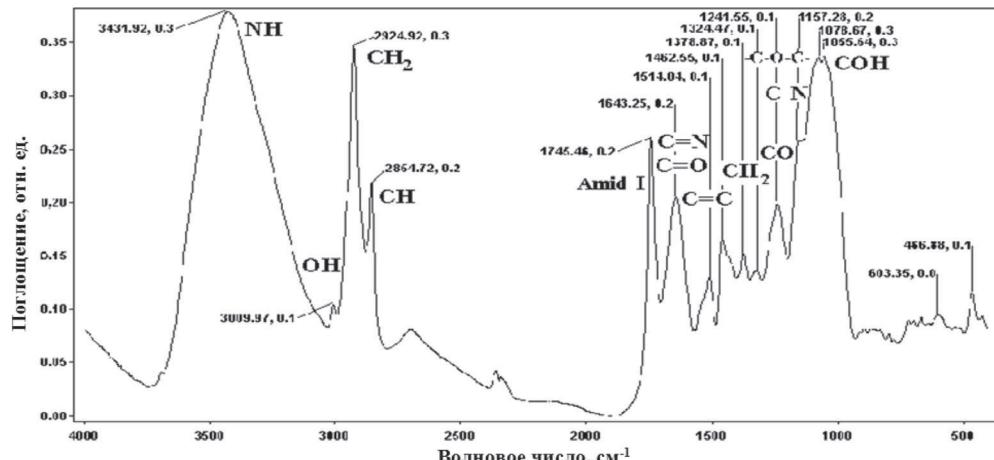


Рисунок 2 – ИК-спектры исходной скорлупы абрикоса

На рисунке 3 приведены ИК-спектры образца, полученного карбонизацией скорлупы абрикоса при 550 °С. Анализируя ИК-спектры данного образца, можно сделать следующее заключение: 1) интенсивность полос по-

глощения групп NH₂, C—OH, C=O, OH резко уменьшилась; 2) обнаружена интенсивность полос C≡C связи (2169,50 см⁻¹); 3) не обнаружена интенсивность полос поглощения CH₂ ароматического кольца.

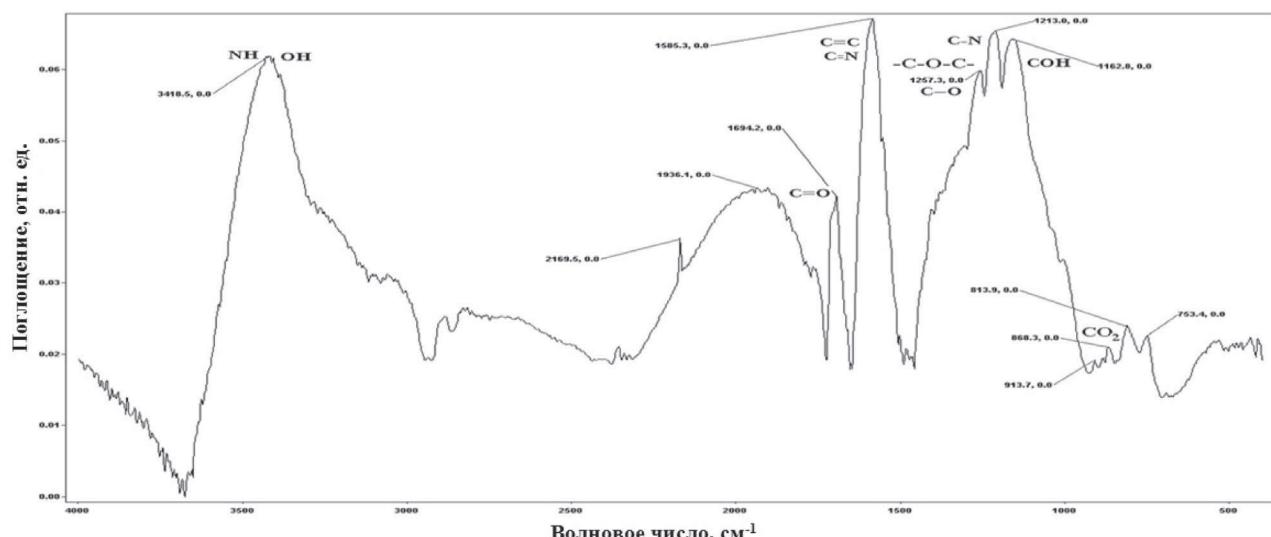


Рисунок 3 – ИК-спектры скорлупы абрикоса, карбонизованной при 550 °C

Иная картина наблюдается в ИК-спектрах образца, полученного с помощью метода парогазовой активации карбонизата скорлупы абрикоса при температуре 850°C. Так, при повышении температуры процесса до 850°C (рисунок 4) наблюдается увеличение интенсивности характеристических полос поглощения NH₂, COH, C=O, OH и полос поглощения CH₂ ароматического кольца.

Изучение ИК-спектров образцов скорлупы абрикоса, которые были подвергнуты воздей-

ствию высоких температур при пониженном давлении, позволило определить, что интенсивность полос поглощения, характерных для целлюлозы и лигнина функциональных групп, с повышением температуры обработки снижается (рисунки 3-4). Это может быть следствием разрушения стойкой лигноцеллюлозной матрицы и выделением летучих компонентов под влиянием высоких температур процесса термоокислительной модификации скорлупы абрикоса.

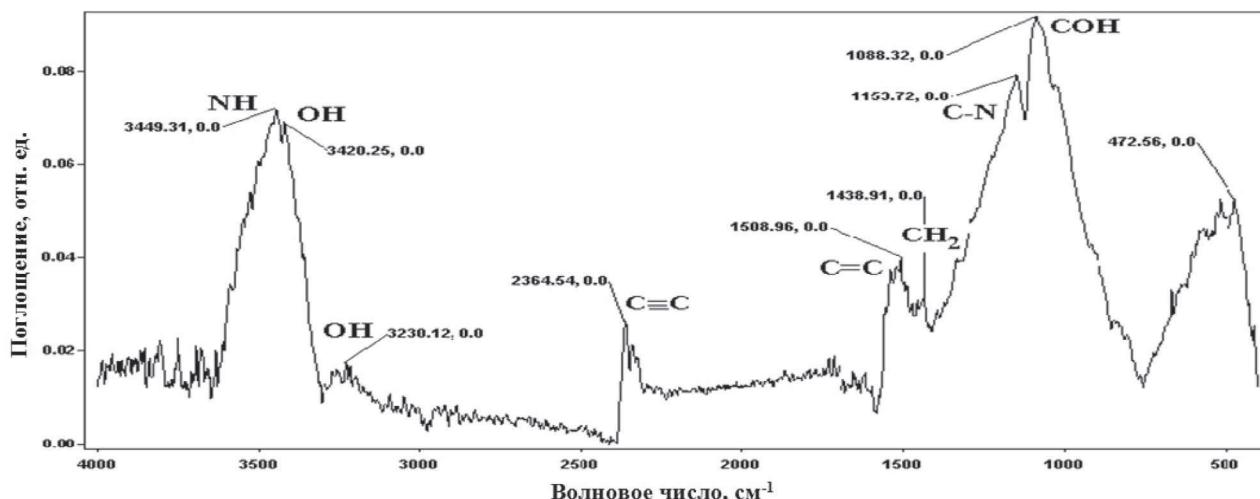


Рисунок 4 – ИК-спектры скорлупы абрикоса, карбонизованной при 850 °C

Таким образом, в ходе исследования карбонизованных образцов скорлупы абрикоса методом ИК-спектроскопии установлено наличие карбоксильных, карбонильных, фенольных, аминных групп. Эти функциональные группы реакционно способны, и их наличие в составе полученных образцов АУ будет способствовать увеличению сорбционной емкости полученных АУ.

В ходе исследования структурных особенностей АУ на основе скорлупы абрикоса, полученного методом парогазовой активации при 850°C, с помощью метода рентгеноструктурного анализа было определено, что основной фазой образца является рентгеноаморфная углеродная фаза,

которая представлена на рентгенограмме двумя гало с максимумом в области углов 22,50° 2θ и 43,10° 2θ (рисунок 5).

Возможно, присутствие еще одной рентгеноаморфной фазы с максимумом 17,40° 2θ в значительно меньшем количестве, чем первая фаза. Присутствие этой второй фазы можно объяснить отсутствием симметрии основного гало со стороны малых углов.

Также в образце присутствует в очень малом количестве окристаллизованная фаза, представленная на рентгенограмме тремя линиями. Фазовый анализ с использованием базы данных PDF-2 позволил отнести эту фазу к соединению KMgN.

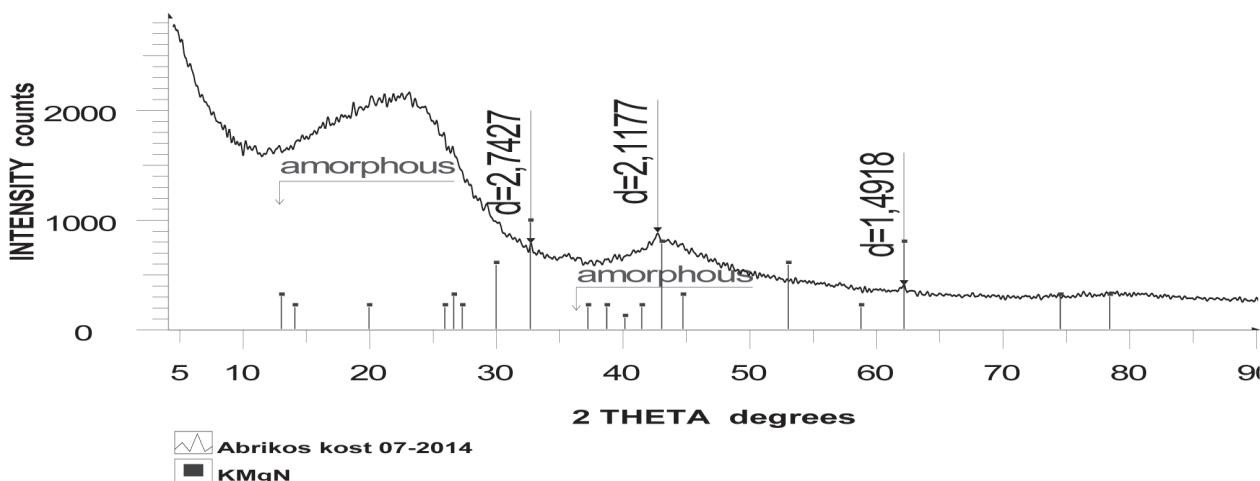


Рисунок 5 – Дифрактограмма АУ на основе скорлупы абрикоса

Для определения элементного состава образца АУ, полученного методом парогазовой активации, применялся метод рентгено-флуо-

ресцентного анализа. Спектр рентгено-флюоресцентного анализа образца полученного АУ приведен на рисунке 6.

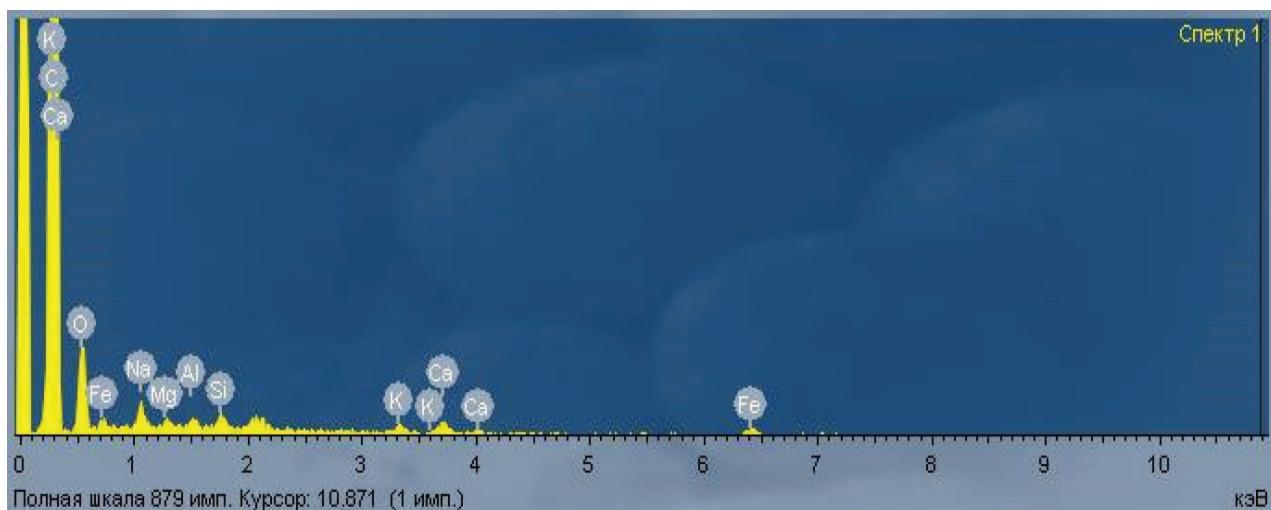


Рисунок 6 – Спектр рентгено-флуоресцентного анализа АУ, полученного методом парогазовой активации карбонизированной скорлупы абрикоса

Элементный состав образца активного угля, полученного методом парогазовой активации при 850°C,

исследованный с помощью метода рентгено-флуоресцентного анализа, приводится в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты рентгено-флуоресцентного анализа, полученного АУ

Элемент	C	O	Mg	Si	K	Ca	Na	Al	Fe
Массовая доля, %	83,04	13,22	0,14	0,33	0,35	0,63	0,56	0,22	1,51
Доля атомов, %	88,17	10,54	0,07	0,15	0,11	0,20	0,31	0,10	0,34

Как видно из таблицы 3, полученный на основе скорлупы абрикоса АУ характеризуется высокой массовой долей углерода, составляющей более 83 %, а также низким содержанием минеральных компонентов. Основными компонентами зольного остатка скорлупы абрикоса сорта «Краснощекий Никитский» являются соединения железа, кальция и натрия. Общая массовая доля минеральной части в полученном образце АУ составила менее 4 %.

Содержание и состав минеральной части АУ и ее влияние на адсорбционные и катализические свойства активных углей неоднозначно, и в каждом конкретном случае требует специальных исследований. Отметим лишь, что при производстве АУ конкретной марки необходимо строго соблюдать требования к их составу и качеству, так, например, к осветляющим углем марок БАУ, ОУ, КАД существует общее требование, согласно которому содержание минеральных зольных компонентов в

АУ не должно превышать 10 масс. %

Для исследования морфологических особенностей текстуры поверхности образцов, полученных методом парогазовой активации карбонизированной скорлупы абрикоса, применялся метод СЭМ (ускоряющее напряжение составляло 15 кВ). На представленном снимке (рисунок 7а) при небольшом увеличении поверхность образца показывается как рыхлая и спеченная. При тысячекратном увеличении (рисунок 7б) видно, что образец состоит из плотно сросшихся глобул, размер которых в среднем не превышает 10 мкм. При дальнейшем увеличении до $\times 2500$ (рисунок 7в) заметно, что текстура поверхности образца состоит из наслаживающихся друг на друга углеродных ламелей, сросшиеся ламели имеют характерный вид глобул. Данные ламели расположены группами, между которыми просматриваются каверны (пустоты), образуя характерную для данного образца бугристую текстуру поверхности.

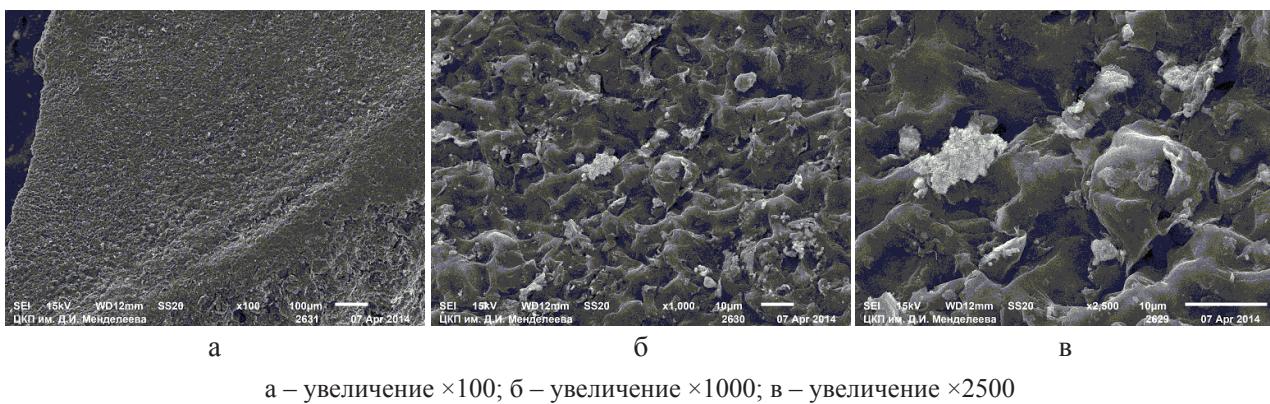


Рисунок 7 – Снимки СЭМ образца АУ, полученного на основе скорлупы абрикоса

Рисунок 8 представляет изотерму низкотемпературной адсорбции азота, полученную на образцах карбонизованной в вакууме (0,8 бар) при 550°C скорлупы абрикоса. Вид изотермы соответствует 1-му типу изотерм по классификации Брунауэра и характеризуется преимущественно микропористой структурой. Форма изотермы, а также объем адсорбированного азота свидетельствуют о слаборазвитой пористой структуре и небольшой величине площади удельной поверхности.

Результаты исследования пористой структуры образца АУ, полученного методом парогазовой активации при 850°C, предварительно карбонизованной при 550°C скорлупы абрикоса, представлены в виде изотермы низкотемпературной адсорбции азота (рисунок 9). Данная изотерма также относится к 1-му типу изотерм, но имеет более крутой начальный подъем, что объясняется более развитой микропористой структурой полученного образца АУ. Отметим, что фактическая доля микропор составляет более 87 % от общего объема пор в данном образце.

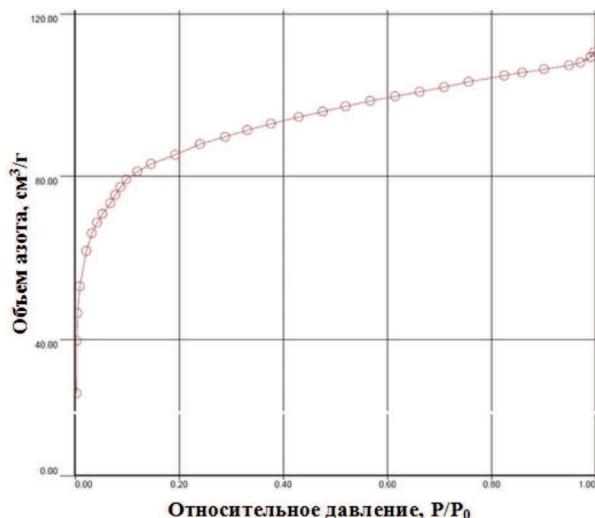


Рисунок 8 – Изотерма адсорбции азота на образце, полученном методом карбонизации скорлупы абрикоса

Расчеты, выполненные на автоматической сорбционной установке «Nova 1200e», по методу измерения объема микропор (метод Дубинина и Радушкевича), а также по методу измерения удельной поверхности (метод БЭТ) представлены в таблице 2. Образец карбонизата скорлупы абрикоса характери-

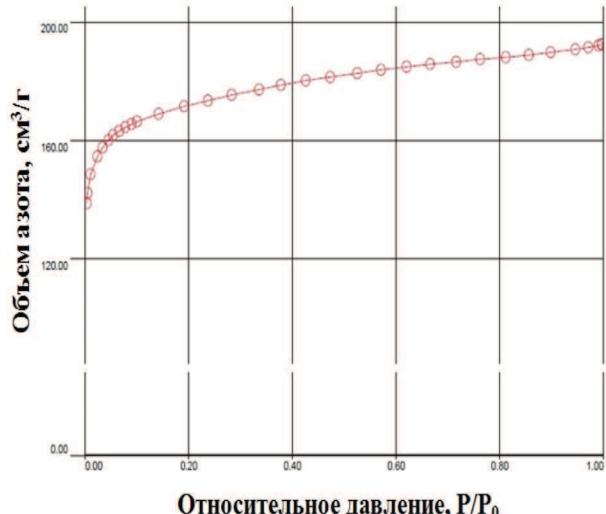


Рисунок 9 – Изотерма адсорбции азота на образцах, полученных методом парогазовой активации карбонизатов

зуется средним диаметром микропор в 2 раза большим, чем в образце, полученном после физического активирования карбонизата. В свою очередь величина площади удельной поверхности карбонизата в 2,5 раза меньше, по сравнению с тем же образцом, прошедшим стадию парогазовой активации.

Таблица 4 – Текстурные характеристики образцов, полученных методом карбонизации и парогазовой активации скорлупы абрикоса

Образец	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Объем пор общий, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Средняя ширина микропор, нм
Карбонизированная скорлупа абрикоса	208,3	0,172	0,139	2,56
Активированный карбонизат	560,0	0,305	0,266	1,321

Исследователи Демирбасс и Кобия [10], ранее изучавшие скорлупу абрикоса из провинции Малатия (Турция), получили на ее основе эффективный адсорбент основного красителя Astrazon желтый 7GL, причем адсорбционная емкость при 50°C составила 221,23 мг/г. В данных экспериментах применялся метод активации, при котором смесь скорлупы абрикоса с концентрированной серной кислотой выдерживалась при 250°C в течение 24 часов. Интересно отметить, что величина удельной поверхности образца, полученного данным методом, составила 560,0 м²/г (рассчитанная методом БЭТ) и совпала с тем же значением удельной поверхности образца, полученным в настоящей работе с помощью метода парогазовой активации (таблица 4). Однако, в работе [10] не было представлено изотерм адсорбции, остается лишь предположить, что полученный АУ характеризуется наличием пор с диаметром достаточным, чтобы в них могли диффундировать и адсорбироваться большие молекулы красителя Astrazon Yellow 7GL.

Другая группа исследователей [11], также изучавшая скорлупу абрикосов провинции Малатия (Турция), применяя метод физической активации, получила на ее основе различные активные угли. Так, максимальная рассчитанная удельная поверхность образца марки «KC02», активированного водяным паром при 850°C в течение 4 часов, составила 785 м²/г, а объем микропор – 0,26 см³/г.

Сравнивая характеристики АУ, который был получен в работе [11], с образцом, полученным в представленной работе, можно заметить, что у обоих образцов АУ суммарный объем микропор примерно одинаковый. Разница в значениях площади удельной поверхности, по всей вероятности, является свидетельством наличия переходной макро-мезопористости в АУ, который

подвергался парогазовой активации в течение 4 часов [11]. Из этого можно сделать следующий вывод: продолжительность изотермической выдержки более 1 часа на увеличение объема микропор существенного влияния не оказывает. С другой стороны, увеличение степени обгара АУ выше некоторого значения может способствовать развитию транспортной пористости, которая, вероятно, будет формироваться за счет выгорания стенок микропор с их последующим слиянием в более крупные поры.

Таким образом, на основании полученных результатов закономерно предположить, что при всех прочих равных условиях, определяющий вклад в формирование микропористой структуры и большей удельной поверхности вносит стадия парогазовой активации карбонизатов скорлупы абрикоса. Причем, варьируя технологические параметры обработки исходного растительного прекурсора, можно изменять свойства текстуры и состава полученных АУ.

Заключение

Результатом данной работы стало исследование способа термоокислительной модификации лигноцеллюлозных материалов растительного происхождения, в частности, скорлупы абрикоса сорта «Краснощекий Никитский» с целью получения на ее основе микропористых активных углей.

Биомасса на основе скорлупы орехов и фруктов, в частности абрикоса, является недорогим и возобновляемым сырьевым ресурсом, пригодным для получения различных марок активированного угля. Разработка соответствующих технологий получения качественных марок активированных углей на основе скорлупы абрикоса позволит частично решить задачу обеспечения потенциально доступной альтернативы существующим коммерческим аналогам активных углей.

Литература

- 1 Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиций. – Алматы: XXI век, 2001. – 180 с.
- 2 Mansurov Z.A., Zhylybaeva N.K., Tazhkenova G.K., Ryabikin Yu.A., Shabanova T.A., Mansurova R.M. Carbonized sorbents on the basis of walnut shells, grape kernels and apricot stones // Proceeding of International Conference “Carbon”. Oviedo, 2003. – P.70.
- 3 Мансуров З.А. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья. – Алматы: Қазақ университеті, 2010. – 301 с.
- 4 Azat S., Pavlenko V.V., Kerimkulova A.R., Mansurov Z.A. Synthesis and structure determination of carbonized nano mesoporous materials based on vegetable raw materials // Advanced Materials Research. – 2012. – Vol.535-537. – P.1041-1045.
- 5 Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов, 2-е издание. – Новосибирск: СО РАН, 2004. – 442 с.
- 6 Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – Москва: Химия, 1976. – 512 с.
- 7 Lua A.C., Yang T. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio nutshell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions // Journal of Colloid Interface Science. – 2005. – Vol.290. – P.505-513.
- 8 Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применения УФ, ИК, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии. – М: МГУ, 1979. – 147 с.
- 9 Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. Москва: Химия, 1985. – 76 с.
- 10 Demirbas E., Kobya M., Sulak M.T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon // Bioresource Technology. – 2008. – Vol.99. – P.5368–5373.
- 11 Sentorun-Shalaby C., Ucak-Astarlioglu M.G., Artok L., Sarici C. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – Vol.88. – P.126-134.

References

- 1 Mansurova RM (2001) Physical Chemical Basics of the Synthesis of Carbon-Containing Compositions [Fiziko-himicheskie osnovy sinteza uglerodsoderzhaschih kompozitsiy]. XXI Century, Almaty, Kazakhstan. ISBN 9965-490-37-6 (In Russian)
- 2 Mansurov ZA, Zhylybaeva NK, Tazhkenova GK, Ryabikin YuA, Shabanova TA, Mansurova RM (2003) Carbonized sorbents on the basis of walnut shells, grape kernels and apricot stones. Proceedings of International Conference “Carbon”, Oviedo, Spain. P.70.
- 3 Mansurov ZA (2010) Carbon nanostructured materials based on plant raw materials [Uglerodnyie nanostrukturirovannyie materialy na osnove rastitel'nogo syrya]. Kazak University, Almaty, Kazakhstan. ISBN 9965-29-572-7 (In Russian)
- 4 Azat S, Pavlenko VV, Kerimkulova AR, Mansurov ZA (2012) Adv Mat Res 535-537:1041-1045.
- 5 Fenelonov VB (2004) Introduction to Physical Chemistry of Formation of Supramolecular Structure of Adsorbents and Catalysts [Vvedenie v fizicheskuyu himiyu formirovaniya supramolekulyarnoy strukturyi adsorbentov i katalizatorov], Second edition. SO RAN, Novosibirsk, Russia. ISBN 5769206470 (In Russian)
- 6 Keltsev NV (1976) Basics of Adsorption Technique [Osnovy adsorbsionnoy tehniki]. Himiya, Moscow, USSR. (In Russian)
- 7 Lua AC, Yang T (2005) J Colloid Interf Sci 290:505-513.
- 8 Kazitsyna LA, Kupetskaya NB (1979) Application of UV, IR, NMR and Mass Spectroscopy in Organic Chemistry [Primenenie UF, IK, YaMR i mass-spektroskopii v organicheskoy himii]. MSU, Moscow, USSR. (In Russian)
- 9 Mironov VA, Yankovskiy SA (1985) Spectroscopy in Organic Chemistry [Spektroskopiya v organicheskoy himii]. Himiya, Moscow, USSR. (In Russian)
- 10 Demirbas E, Kobya M, Sulak MT (2008) Bioresource Technol 99:5368–5373.
- 11 Sentorun-Shalaby C, Ucak-Astarlioglu MG, Artok L, Sarici C (2006) Micropor Mesopor Mat 88:126-134.