



## ХИМИЯ

УДК: 541.183

### ПОЛУЧЕНИЕ, АКТИВАЦИЯ И МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ СКОРЛУПЫ ГРЕЦКОГО ОРЕХА<sup>1</sup>

**Н.Г. Габрук,  
И.И. Олейникова,  
Т.А. Шутеева,  
Д.Е. Смальченко**

*Белгородский государственный  
национальный  
исследовательский  
университет, Россия, 308015,  
Белгород, ул. Победы, 85*

*E-mail: gabruk@bsu.edu.ru;  
oleynikova@bsu.edu.ru*

В статье приводятся результаты работы по получению активных углей (АУ) из скорлупы грецкого ореха (СГО), его модификации соляной кислотой и окислению концентрированной азотной кислотой. Установлено, что в ходе карбонизации и модификации происходит изменение структуры поверхности образцов, при этом образуются частицы различной морфологии. Сорбционные характеристики полученных образцов расширяют возможности использования данного продукта в качестве эффективного сорбента.

Ключевые слова: грецкий орех, активные угли, карбонизация скорлупы, модификация, активация, сорбционные характеристики.

### Введение

В настоящее время углеродные сорбенты, полученные на основе вторичного растительного сырья, находят широкое применение в различных отраслях промышленности, где они используются как катализаторы и как поглотители. Эти материалы могут найти применение и в медицине в создании гемосорбционных систем, осуществляющих специфическую очистку крови и других физиологических жидкостей от различных токсикантов, а также в создании сорбированных препаратов – пробиотиков [1].

В связи с этим представляется возможным направленно влиять на процессы модифицирования и окисления активных углей, полученных карбонизацией СГО. При получении активных углей их свойства можно регулировать, так как на выход и рабочие параметры углеродного материала влияют природа сырья, метод активирования, условия и продолжительность процесса. Процесс производства активных углей состоит из двух стадий: пиролиза (карбонизации) и активации. Пиролиз с последующей активацией водяным паром дает продукт с низкой зольностью и микропористой структурой; химическим активированием получают уголь с микро- и мезопорами. [2].

Целью данной работы является получение активных углей из вторичного растительного сырья и оптимизация способов получения модифицированных и окисленных углей.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана скорлупа грецкого ореха (СГО).

Выбор скорлупы грецкого ореха обусловлен тем, что получаемые активные угли отличаются высокой механической прочностью, отсутствием вредных примесей, что делает их идеальными для использования в медицинских и пищевых целях.

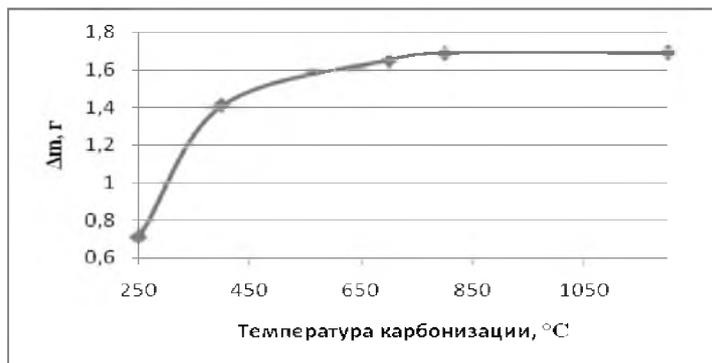
В своей работе мы исходили из того, что, обработка углеродных материалов кислородом воздуха при повышенной температуре приводит к окислению поверхности с образованием различных функциональных групп. Обработка скорлупы концентрированной кислотой позволяет очистить поры от выстилающего слоя, растворимых веществ (углеводов, золы и др.) и увеличить проницаемость. При этом идет насыщение очищаемых пор соляной кислотой и ча-

<sup>1</sup> НИР проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК П996 «Использование инструментальных методов анализа в оценке структурных особенностей и физико-химических свойств наноразмерных энтеросорбентов»).

стичная карбонизация контактного периферийного поверхностного слоя скорлупы, кроме того модификация поверхности сильными кислотами образует дополнительные сайты, значительная часть которых имеет кислотный характер [3].

Скорлупу грецкого ореха подвергали механическому измельчению. Карбонизацию проводили в муфельной печи при доступе воздуха в интервале температур 250–1200°C в течение 2 ч в корундовых тиглях.

Модификацию полученных активных углей (АУ) проводили 0.1 М раствором HCl. Окисленные угли (ОУ) получали действием концентрированной HNO<sub>3</sub>.



На рисунке 1 представлена динамика потери массы вторичного растительного сырья при карбонизации. Максимальную потерю массы наблюдали в интервале 250–800°C. Стабилизация процесса карбонизации при температуре свыше 800°C позволила выбрать оптимальный температурный режим обжига.

Рис. 1. Влияние температуры карбонизации на изменение массы СГО

Сорбционные свойства активных углей в значительной степени определяются характером пористой структуры и химическим состоянием поверхности, на которые существенное влияние оказывают исходные материалы, используемые для их получения [4]. Была проведена оценка удельной поверхности по сорбции метиленового голубого (МГ). В таблице приведены физико-химические характеристики полученного углеродного материала в зависимости от способа его модификации и окисления.

Таблица

**Физико-химические показатели углеродного материала**

Углеродный материал	Характеристика		
	рН-водной вытяжки (30 мин)	по МГ	
		S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Г*10 <sup>2</sup> , моль/г
Немодифицированные АУ	10.02	1336.96	2.43±0.18
АУ (HCl)	4.51	1298.45	2.36±0.05
ОУ (HNO <sub>3</sub> )	2.21	1375.47	2.5±0.07

Снимки, полученные с помощью растрового электронного микроскопа HITACHISU1510, наглядно воспроизводят плотную и поверхностную структуру немодифицированного образца полученного нами углеродного сорбента (рис. 2а) и модифицированного (рис. 2б).

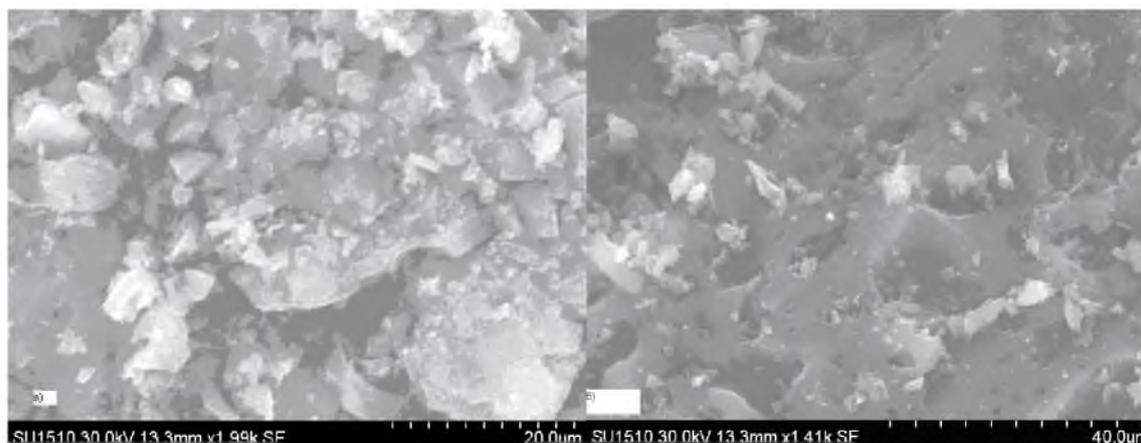
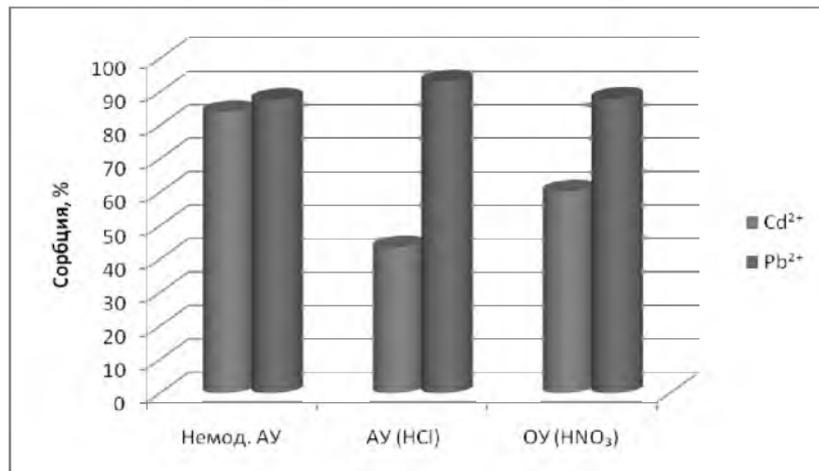


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки: а) немодифицированный образец; б) модифицированный образец углеродного сорбента (масштаб 1990:1) сорбента (масштаб 1410:1)



В работе изучена эффективность сорбции ионов кадмия и свинца углеродными сорбентами, полученными из СГО. Сорбцию проводили из модельных растворов с концентрацией ионов  $\text{Cd}^{2+}$  – 1,65 мг/л,  $\text{Pb}^{2+}$  – 1.21 мг/л. Концентрацию ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе после сорбции определяли методом инверсионной вольтамперометрии с помощью анализатора АКВ-07 МК с ртутным тонкопленочным углеситаловым электродом АКУ-1. Результаты представлены на рис. 3.



Снижение сорбции по кадмию по сравнению с немодифицированным АУ можно объяснить появлением на поверхности таких активных центров, которые оказывают существенное влияние на механизм сорбции. Это свойство АУ и ОУ может быть использовано для селективного разделения тяжелых металлов.

Рис. 3. Диаграмма сорбции ионов кадмия и свинца на полученных образцах

### Заключение

Таким образом, в ходе карбонизации и модификации происходит изменение структуры поверхности образцов, при этом образуются частицы различной морфологии, характерные для растительной клетчатки. Вероятно, на поверхности образца после высокотемпературной карбонизации возрастает число пор и активных сайтов. Сорбционные характеристики полученных образцов различаются по отношению к свинцу и кадмию ввиду особенностей механизмов сорбции. Полученные результаты дают основание предполагать, что данный продукт может быть использован в качестве эффективного сорбента.

### Список литературы

1. Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья / Под ред. проф. З.А. Мансурова. – Алматы: Казак университеті, 2010. – 301 с.
2. Поборончук Т.Н., Петров В.С., Сорокина Г.И. Оптимизация процесса получения активных углей из скорлупы кедрового ореха // Химия растительного сырья. – 2000 г. – № 4. – С. 55–63.
3. Габрук Н.Г., Шутеева Т.А. Получение углеродного сорбента на основе вторичного сырья // Материалы IV Международной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья», г. Белгород, 24–28 сентября 2012 года. – Белгород, 2012. – С. 57–62.
4. Окисленные активные угли и углерод-минеральные материалы на основе порошковой целлюлозы / А.Б. Шипшаков, С.В. Еранкин, Ю.В. Микушина и др. // Химия растительного сырья. – 2010. – №2. – С. 27–30.

## OBTAINING, ACTIVATION AND MODIFICATION OF THE CARBON MATERIAL FROM THE SHELL OF WALNUT

**N.G. Gabruk, I.I. Oleynikova,  
T.A. Shuteeva, D.E. Smalchenko**

Belgorod State National Research University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: gabruk@bsu.edu.ru;  
oleynikova@bsu.edu.ru

The article presents the results of work on obtaining active coals (AC) from the walnut shell (WS), its modification by hydrochloric acid and oxidation with concentrated nitric acid  $\text{HNO}_3$ . It is established that during carbonization and modification changes in the structure of the sample surface occur, wherein particles of various morphology are formed. The sorption characteristics of the obtained samples increase the usability of the product as an effective sorbent.

Key words: walnut, active coals, shell carbonization, modification, activation, sorption characteristics.