

УДК 622.23.054.53

UDC 622.23.054.53

4.3.1. Технологии, машины и оборудование для агропромышленного комплекса (технические науки)

4.3.1. Technologies, machinery and equipment for the agro-industrial complex (technical sciences)

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОСТОЧКИ СЛИВЫ В АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

THERMOCHEMICAL PROCESSING OF PLUM KERNEL INTO ACTIVATED CARBON

Сотников Виктор Георгиевич
к.т.н., доцент

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Sotnikov Viktor Georgievich
Cand.Tech.Sci., Associate Professor

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Сафин Рушан Гареевич
д.т.н., профессор

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Safin Rushan Gareevich
Doctor of Engineering, Professor

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Ильясов Ильшат Ришатovich
Аспирант

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Ilyasov Ilshat Rishatovich
Postgraduate Student

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Краснова Ксения Робертовна
Магистрант

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Krasnova Ksenia Robertovna
graduate student

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

Проведена двухстадийная термохимическая переработка сельскохозяйственного отхода – косточки сливы в активированный уголь. Исследованы адсорбционные параметры активированного угля, полученного из косточки сливы. Показано, что адсорбционные возможности лабораторного угля из косточки сливы превосходят аналоги ГОСТ и лабораторные образцы из древесины березы по йодному индексу. Исследована возможность сорбции ионов тяжелых металлов. Исследовано влияние температуры в реакторе на объем пор по воде

A two-stage thermochemical processing of agricultural waste, plum seeds, into activated carbon, was carried out. The adsorption parameters of activated carbon obtained from plum seeds have been studied. It is shown that the adsorption capabilities of laboratory coal from plum stone surpass the analogues of GOST and laboratory samples from birch wood according to the iodine index. The possibility of sorption of heavy metal ions has been investigated. The effect of temperature in the reactor on the volume of pores in water is investigated

Ключевые слова: РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ, КОСТОЧКА СЛИВЫ, ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА, АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ, АДсорбционная активность по йоду

Keywords: PLANT RAW MATERIALS, PLUM KERNEL, THERMOCHEMICAL PROCESSING, ACTIVATED CARBON, IODINE ADSORPTION ACTIVITY

<http://dx.doi.org/10.21515/1990-4665-211-039>

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-26-00043, <https://rscf.ru/project/25-26-00043/>

Acknowledgments: The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 25-26-00043, <https://rscf.ru/project/25-26-00043/>

Введение

Слива — ценная и многогранная культура, сочетающая в себе пищевую, медицинскую и экономическую ценность. В производственных

<http://ej.kubagro.ru/2025/07/pdf/39.pdf>

целях используются все составляющие сливы: плоды, косточки и древесина. При переработке плодов сливы основным сырьём являются мякоть и кожица, а косточки образуются в качестве побочных продуктов.

Косточка сливы – твердое плотное тело длиной 10-18 мм, ширина составляет 8-16 мм, является внутренним составляющим плодовой части сливы. Масса косточки составляет примерно 2,9% от общего веса фрукта. По химическому составу косточка содержит большое количество углерода. Углерод входит в состав лигнина и целлюлозы и составляет порядка 50%. Пропорции компонентов зависит от нескольких факторов: условия окружающей среды, сорта сливы. Показатели содержания целлюлозы колеблется между 35-52%, а уровень содержания лигнина достигает примерно 30%.

Наиболее эффективным методом переработки сливовых отходов является термическая переработка, позволяющая получить продукты органического происхождения, такие как: эффективные сорбенты, биоуголь и биологические добавки.

Способ основан на процессе высокотемпературного пиролиза, который осуществляется в условиях ограниченного доступа кислорода. Отсутствие кислорода предотвращает протекание нежелательных окислительных реакций.

Биоуголь из косточки сливы применяют в качестве экологически чистого топлива и в виде фильтра для воды и воздуха, а также как вариация активированного угля. Учитывая недостаточную изученность методов получения активированного угля из косточек сливы и его физико-химических свойств, целью данного исследования является изучение процесса его синтеза и анализ соответствующих физико-химических свойств.

Методы и материалы

В качестве сырья для лабораторного исследования по получению активированного угля использовались косточки сливы, внешний вид представлен на рис. 1.



Рис. 1 – Косточка сливы

В элементном составе косточки сливы преобладают соединения целлюлозы 40-50% от общей массы, лигнин 20-30%, гемицеллюлоза 10-19%. Косточки сливы — это материалы с низким содержанием золы, равным 0,05%. Для сравнения: в косточках оливок и скорлупе кокосов содержится примерно 4,4% и 2,7% золы соответственно.

Дробление косточек осуществляется в роторно-ножевом измельчителе (Рис.2) до размеров частиц 1-1,5 мм. Измельченная скорлупа сливовых косточек подвергается процессу карбонизации в печи карбонизации (Рис.3) при температуре 700 °С, повышение температуры происходит со скоростью 10–15 °С/мин без доступа воздуха.

Применяется физическая активация: материал помещается в реторту печи активации; в печь подается активирующий агент — смесь углекислого газа и водяного пара в соотношении 90:10; температура процесса поддерживается около 700 °С, длительность процесса составляет 1 час.

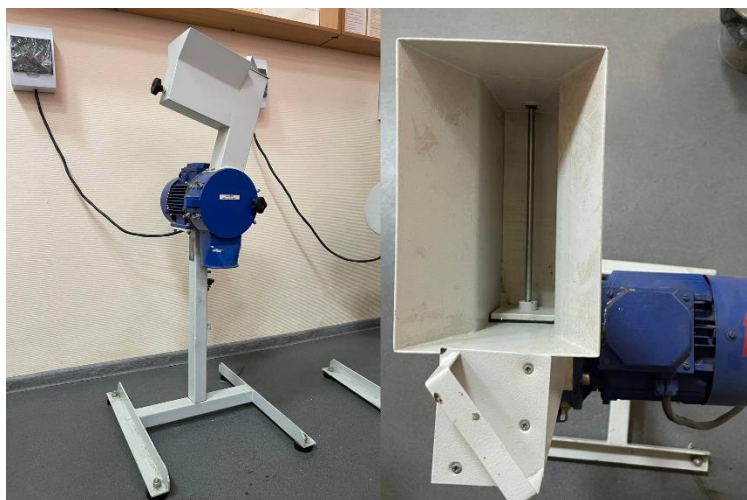


Рис. 2 – Роторно-ножевой измельчитель



Рис.3 – Муфельная печь Nabertherm

Определение адсорбционной способности биоугля проводили с помощью йода, по методике ГОСТ 6217-74. Суммарный объем пор по воде определяли по ГОСТ 17219-71. Определение насыпной плотности было проведено по ГОСТ 16190-70. Определение прочности гранул на истирание измеряли по прибору FRV 2000, по методике ГОСТ 16188-70. Определение зольности активированного угля проведено по ГОСТ 55960-2014. Элементный состав активированного угля определялся на основе ГОСТ 32979-2014 и ГОСТ 28743-93. Удельную поверхность

активированного угля определяли по параметрам из ГОСТ 6217-74. Определение сорбционных характеристик активированного угля проводили по ГОСТ 33627-2015.

Методика определения и анализа адсорбционной способности полученного активированного угля: уголь высушивается до постоянной массы при температуре 110 °С в сушильном шкафу (Рис. 4), взвешивается. В колбу с углем добавляется раствор йода в йодистом калии, взбалтывается 30 минут. Полученный раствор отстаивается, после чего пипеткой, вместимостью 10 см³, берется раствор и проводится титриметрический анализ раствором тиосульфата натрия. Добавляется крахмал; титрование проводится до исчезновения синего окраса.



Рис. 4 – Сушильный шкаф DHG-9035A

Результаты исследований

Образцы угля, полученные экспериментальным методом, из косточки сливы представлены на рис. 5.

Исследование процесса термического разложения было проведено при различных температурных режимах, чтобы оценить влияние температуры на состав биоугля. Анализ проводился при температурах от 400 до 650°C. Таблица 1 включает описание химического состава биоугля при вышеуказанных температурах. Таблица содержит данные о содержании основных элементов, таких как углерод, водород, кислород и азот, а также информацию о удельной поверхности и удельном выходе угля.



Рис. 5 – Экспериментальные образцы угля, полученного из косточки сливы:

а – кусковой; б – дробленый; в – мелкодисперсный.

Таблица 1. Сравнение режимов пиролиза косточки сливы

Т, °С	Минеральные вещества, %	С, %	Н, %	О, %	Н, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Удельный выход, %
400	4.7	52.00	9.45	12.34	2.90	12.3	49
450	5.5	65.00	8.55	6.55	2.90	24.7	45
500	6.5	74.00	1,10	3.10	2.00	33.0	37
550	6.6	79.30	1,20	2.20	1.50	47.0	33
600	6.4	81.00	0,80	2.30	1.30	51.0	27
650	7.1	86.00	1.2	2.90	1.60	49.0	21

Анализ данных показал, что наилучший температурный диапазон для переработки косточки сливы составляет 550-600 °С. При этом отмечается наибольшая удельная поверхность.

Наиболее близким аналогом активированного угля, который лабораторным путем был получен из сливовой косточки, выступает активированный уголь, производимый в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 6217-74. Это обуславливается тем, что сырье схожего растительного происхождения, оба материала имеют близкие физико-химические свойства. Данные активированные угли обладают примерно идентичными сорбционными характеристиками.

Для подтверждения проведено исследование адсорбционных свойств указанных видов угля. В качестве контрольного образца выбран активированный уголь марки БАУ-А (Рис. 6). С целью подтверждения эффективности переработки косточки сливы и проверки качества были получены экспериментальные образцы березового древесного угля по аналогичным режимам. Березовый уголь получали в тех же условиях, что и активированный уголь из сливовой косточки.



Рис. 6 – Образцы активированного угля ГОСТ 6217-74 марки БАУ-А

В таблице 2 указаны сорбционные способности активированного угля из косточки сливы, из древесины березы и угля марки БАУ-А по ГОСТу 6217-74.

Таблица 2. Сорбционные способности исследуемых сорбентов

Вид сорбента	Сорбционная емкость, мг/г		Эффективность сорбции ионов, %		
	по йоду	по МГ	Fe	Mn	Cu
Из косточки сливы	156	220,1	84,8	91,9	91,6
Из древесины березы	135	227,8	84,3	90,5	90,5
БАУ-А ГОСТ 6217-74	68	126	79,1	91,0	92,1

Исследования проведены с целью оценки качества активированного угля, полученного методом парогазовой активации. Метод заключается в обработке исходного сырья смесью водяного пара и углекислого газа при

высоких температурах. Температурный режим обработки составил от 600 до 1000°C.

Активированный уголь, изготовленный из сливовых косточек, имеет характеристики адсорбции, которые соответствуют требованиям российского государственного стандарта ГОСТ. Это подтверждает эффективность угля из косточки сливы в качестве сорбента.

Результаты эксперимента наглядно представлены на графике рисунка 7. График позволяет оценить зависимость эффективности сорбционных свойств активированного угля, а именно объем пор, от температурного режима.

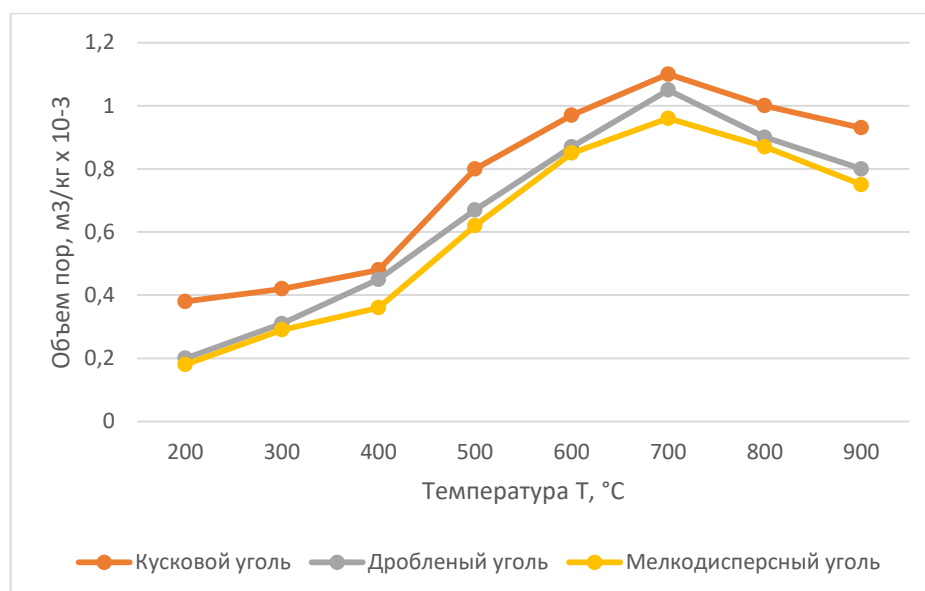


Рис. 7 – Влияние температуры активации на объем пор

Анализ зависимостей показывает, что при низких температурах активации (200-400°C) у всех образцов угля отмечается минимальный объем пор, при повышении температуры до 600°C наблюдается увеличение объема. Пиком является повышение температуры активации до 700°C, при этой температуре происходит максимальное формирование пористой структуры с увеличением объема пор. При повышенной температуре (800-900°C) наблюдается снижение объема микропор,

следовательно ухудшаются адсорбционные свойства. Исходя из данного графика, можно сделать вывод, что оптимальной температурой активации угля из косточки сливы является 700°C.

Выводы. Установлено, что термохимическая переработка косточки сливы в активированный уголь позволяет получать высокоэффективный адсорбент, соответствующий критериям государственных стандартов. Экспериментальные образцы активированного угля показали высокий уровень адсорбционной активности по йоду и объема пор при активации угля, сопоставимые с активированным углем гостовских значений. Также выявлено, что от детального подбора температуры активации зависит пористая структура и адсорбционная активность активированного угля из косточки сливы. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о целесообразности термохимической переработки косточки сливы в активированный уголь.

Библиографический список

1. Yessenbek A., Satayev M., Azimov A. Activated carbon production from plum pit shells for oily wastewater treatment //Water Practice & Technology. – 2023. – Т. 18. – №. 3. – С. 563-573.
2. Nowicki P., Wachowska H., Pietrzak R. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO₂ //Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Т. 181. – №. 1-3. – С. 1088-1094.
3. Tseng R. L. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation //Journal of hazardous materials. – 2007. – Т. 147. – №. 3. – С. 1020-1027.
4. Сафин, Р. Г. Термическая переработка костры масличного льна в активированный уголь / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников // Химия растительного сырья. – 2024. – № 1. – С. 347-353. – DOI 10.14258/jcprm.20240112026
5. Сафин, Р. Г. Характеристики гранулированного активированного угля из смеси отходов растительного сырья / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335, № 7. – С. 196-205. – DOI 10.18799/24131830/2024/7/4386.

References

1. Yessenbek A., Satayev M., Azimov A. Activated carbon production from plum pit shells for oily wastewater treatment //Water Practice & Technology. – 2023. – Т. 18. – №. 3. – С. 563-573.

2. Nowicki P., Wachowska H., Pietrzak R. Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO₂ //Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Т. 181. – №. 1-3. – S. 1088-1094.

3. Tseng R. L. Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation //Journal of hazardous materials. – 2007. – Т. 147. – №. 3. – S. 1020-1027.

4. Safin, R. G. Termicheskaja pererabotka kostry maslichnogo l'na v aktivirovannyj ugol' / R. G. Safin, V. G. Sotnikov // Himija rastitel'nogo syr'ja. – 2024. – № 1. – S. 347-353. – DOI 10.14258/jcprm.20240112026

5. Safin, R. G. Harakteristiki granulirovannogo aktivirovannogo uglja iz smesi othodov rastitel'nogo syr'ja / R. G. Safin, V. G. Sotnikov // Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov. – 2024. – Т. 335, № 7. – S. 196-205. – DOI 10.18799/24131830/2024/7/4386.