

# ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

Е.Ю. Егорова, Р.Ю. Митрофанов, А.А. Лебедева

*Предложен способ получения сорбента на основе скорлупы кедрового ореха, предполагающий обезжиривание и пропитку водой исходного сырья с обработкой при низких температурах и последующим удалением воды при температуре 130 °С. Разрыв клеточных стенок растительной ткани способствует увеличению площади сорбирующей поверхности и доли макро- и мезопор в материале.*

## ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен богатый опыт применения сорбентов для обезцвечивания растворов, очистки газов, сорбции тяжёлых металлов и в других целях. В пищевой и фармацевтической промышленности наибольшее распространение приобрели активные угли, традиционно получаемые из разнообразного углеродсодержащего сырья карбонизацией с последующей активацией газом/паром или химическими реагентами.

При получении активных углей их свойства можно регулировать, при этом на выход и рабочие характеристики угля влияют природа сырья, метод активирования, условия и продолжительность процесса. Пиролиз с последующей активацией паром дают продукт с низкой зольностью и микропористой структурой; химическим активированием получают уголь с микро- и мезопорами, но при этом возрастают затраты на очистку угля от используемых реагентов [1]. Выгорание наименее плотных слоёв аморфного углерода в процессе пиролиза приводит к снижению выхода сорбента [2].

Промышленно значимым сырьём для производства активных углей традиционно являются древесные опилки, торф, каменные и бурые угли. В последние годы предполагается использование и других природных материалов – скорлупы орехов [3], плодовых косточек [4], лузги зерновых культур [5].

Скорлупа кедрового ореха также рассматривается в качестве перспективного сырья для производства сорбентов пиролизом [6-9]. Несмотря на то, что этот способ переработки скорлупы уже продемонстрировал её как материал, обладающий хорошей сорбирующей способностью по отношению к ряду соединений, получаемые сорбенты чаще всего имеют тонкие поры [8], доля макро- и мезопор очень мала. Вследствие этого получаемые высокотемпературным обжигом активированные угли из скорлупы кедрового ореха предлагается использовать преимущест-

венно в тех сферах промышленности, где необходимо сорбировать примеси с небольшими размерами молекул: например, в водоподготовке [6]. Но для пищевой промышленности необходимы и более специфические сорбенты, способные сорбировать белковые и другие примеси, характеризующиеся макро-размерами.

Целью настоящей работы явилась разработка модифицированного способа получения сорбента, позволяющего увеличить площадь сорбирующей поверхности и долю макро- и мезопор в структуре материала.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила скорлупа, представляющая собой отход производства пищевого кедрового масла [10]. Анализ химического состава скорлупы как исходного сырья для получения сорбента проводили по стандартным методикам анализа лекарственного растительного сырья [11] и древесины [12, 13].

На рис. 1 изображена схема получения сорбента, включающая несколько стадий. На первой стадии обработки скорлупу обезжиривали спиртобензольной смесью. После обезжиривания скорлупа была подвергнута делигнификации. С целью максимально возможного сохранения целлюлозного каркаса и полифенолов делигнификацию проводили в автоклаве при температуре 140 °С и концентрации раствора едкого натра 4 %.

Перед низкотемпературной обработкой скорлупу отмывали дистиллированной водой до pH=7, выдерживали в дистиллированной воде и помещали в морозильную камеру для замораживания при температуре -20÷-18 °С. После достижения материалом заданной температуры, на что уходило около 2 часов, проводили выдержку при указанной температуре в течение ещё 20 часов, после чего скорлупу, не размораживая, помещали на 3 часа в сушильный шкаф, предварительно разогретый до температуры 130 °С.

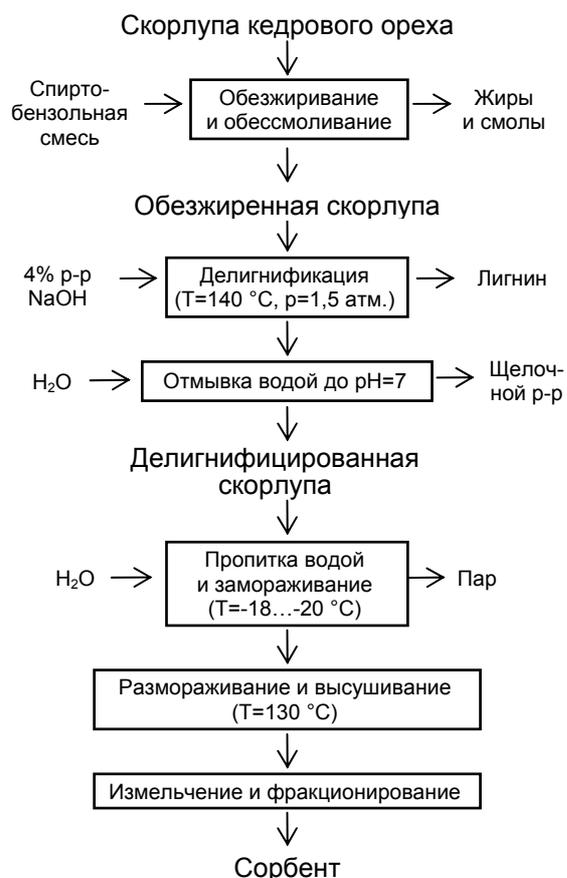


Рис. 1. Блок-схема получения сорбента

Высушенный продукт измельчали и фракционировали. Для оценки сорбционных характеристик была отобрана фракция с размером частиц  $0,5 \div 0,8$  мм (насыпная плотность  $0,863 \text{ г/см}^3$ ).

Структуру пористости исходной и делигнифицированной скорлупы и готового сорбента изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Адсорбционную активность по метиленовому голубому определяли в соответствии с ГОСТ 4453-74 [14].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По технологии перед стадией разрушения орех подвергается гидротермической обработке, в процессе которой из скорлупы вымывается значительная часть смолистых и липидо-подобных соединений и, возможно, происходит частичное разрушение гемицеллюлоз и лигнина, вследствие чего результаты анализа химического состава скорлупы (табл. 1 и 2) существенно отличаются от ранее приводимых в литературе данных по сырой скорлупе *Pinus sibirica* Du Tour [15]. В связи с этим содержание жировосковой фракции в составе скорлупы не превышает 0,6 %, поэтому в дальнейшем (при отработке технологии) стадию обезжиривания скорлупы можно сократить, что снизит себестоимость и пожароопасность производства сорбента.

Таблица 1

Химический состав скорлупы	
Компонент	Содержание, %
Вода	9,0
Зола (на абсолютно сухое вещество)	0,5
Экстрактивные вещества (на абсолютно сухое вещество)	3,4
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества (на абсолютно сухое вещество), в том числе редуцирующие вещества	21,8 8,3
Жиры и смолы (на абсолютно сухое вещество)	0,6

Таблица 2

Компоненты химического состава скорлупы, обладающие сорбционными свойствами	
Компонент (в пересчёте на абсолютно сухое вещество)	Содержание, %
Дубильные вещества в пересчёте на танин	0,4
Холоцеллюлоза, в том числе:	68,2
α-целлюлоза	38,2
пентозаны и гемицеллюлозы	30,0
Лигнин	27,9

Зольность скорлупы очень мала по сравнению с традиционным сырьем для получения активных углей, что положительно характеризует её как материал для производства сорбентов. Так, для сорбентов меди-

цинского и пищевого назначения зольность сырья должна быть максимально возможно низкой для предотвращения увеличения зольности очищаемого объекта.

## ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

Было также установлено, что скорлупа содержит 0,4 % дубильных веществ в пересчете на танин, 27,9 % лигнина, 38,2 %  $\alpha$ -целлюлозы (табл. 2). Исходя из литературных данных о химическом строении этих веществ и их сорбционной активности, можно предположить, что усиление сорбционных свойств получаемого сорбента и его универсальность по отношению к различным загрязнителям может быть достигнута при частичном сохранении полифенолов, полисахаридов и лигнина в процессе получения сорбента.

Обычные методы получения активных углей для сохранения полисахаридов и полифенолов не подходят, так как в процессе карбонизации происходит их выгорание. Именно поэтому в данной работе для получения сорбента был выбран способ, позволяющий предотвратить это явление.

В результате обезжиривания скорлупы был получен материал, не содержащий жировосковой фракции. Использование спиртобензольной смеси способствовало сохранению полимерной структуры растительной ткани и открыло поверхность для более эффективного вымывания лигнина из скорлупы. После обработки раствором щёлочи в автоклаве скорлупа представляла собой хрупкий материал, что и свидетельствует о частичном вымывании из растительной ткани лигнина, выполняющего функцию «цементирующего» компонента.

Известно, что вода при замерзании ведёт себя аномально: она расширяется. Именно на этом эффекте была разработана методика, основанная на увеличении сорбционной активности материала за счёт частичного разрыва клеточных стенок тканей скорлупы.

Пропитка водой и медленное замораживание делигнифицированной скорлупы при-

вели к многочисленным разрывам клеточных стенок кристаллизующейся водой. Последующее быстрое нагревание способствовало дополнительному разрыхлению клеток паром, а выдержка при низкой температуре в течение сравнительно длительного времени позволила получить готовый сорбент.

На микрофотографиях показана сырая (рис. 2) и делигнифицированная (рис. 3) скорлупа и готовый сорбент (рис. 4) при различном увеличении. Отчётливо видна разница как между сырой и делигнифицированной скорлупой, так и между делигнифицированной скорлупой и сорбентом: в результате обработки раствором щёлочи произошло вымывание лигнина из капиллярной структуры скорлупы и открылись щели между каменистыми клетками (рис. 3а, 3б). Вследствие этого увеличилось количество микропор и открылись макро- и мезопоры (рис. 3в).

На срезе делигнифицированной скорлупы хорошо видны капиллярные поры (рис. 3а, 3в), освобождённые от заполнявших их ранее веществ. На срезе сорбента - заметно значительное увеличение количества и некоторое увеличение размеров макропор (рис. 4а, 4б), и произошло ещё большее увеличение количества микропор (рис. 4б, 4в), вызванное разрывом клеточных стенок кристаллизующейся водой. По сравнению с делигнифицированной скорлупой, сорбент обладает более «рыхлой» структурой; из-за разрыва клеточных стенок капиллярные поры не так чётко выражены (рис. 4а, 4в).

На заключительном этапе была определена адсорбционная активность по метиленовому голубому исходной и делигнифицированной скорлупы и полученного сорбента (рис. 5).

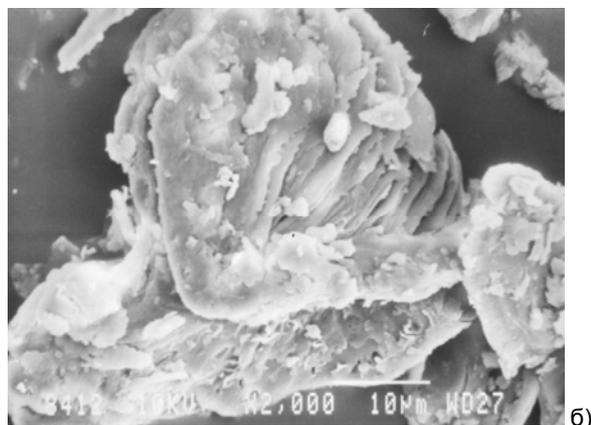
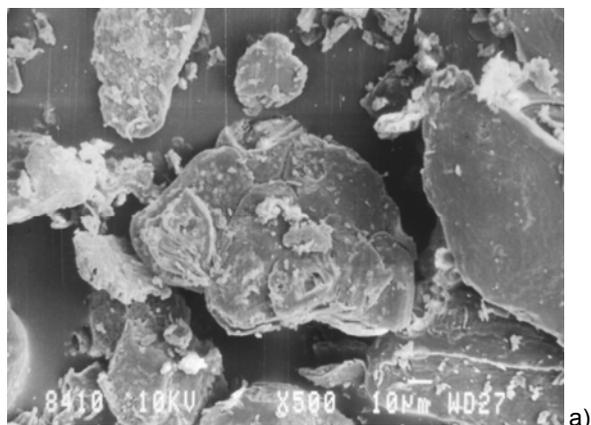


Рис. 2. Скорлупа до обработки

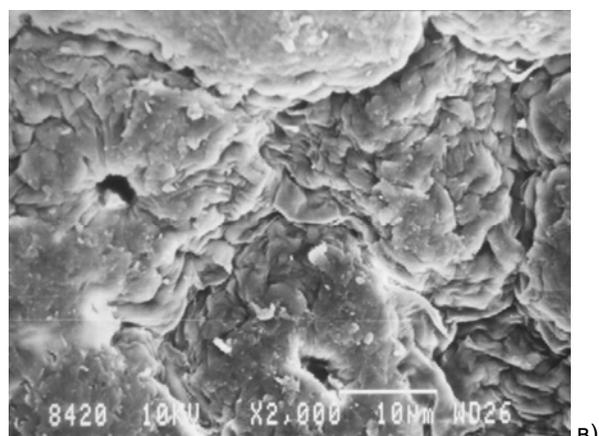
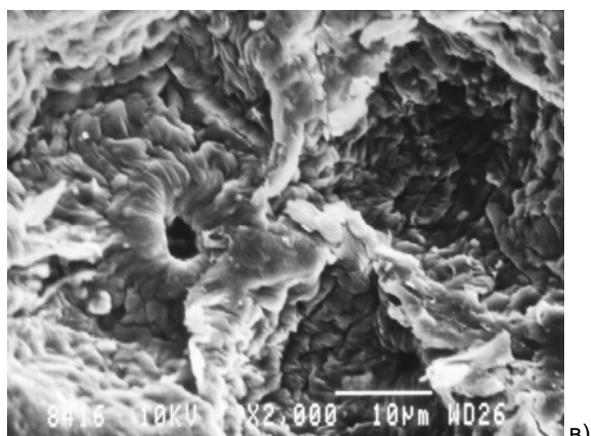
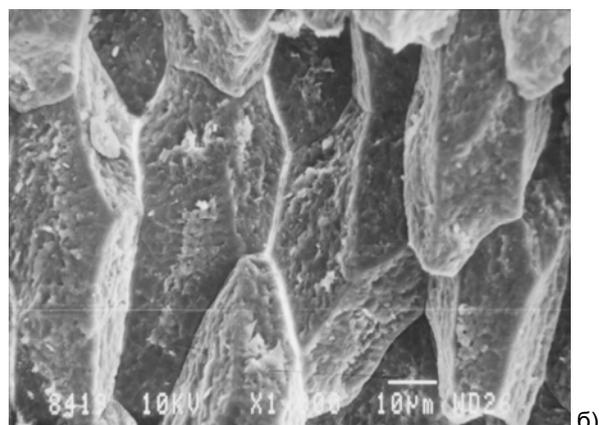
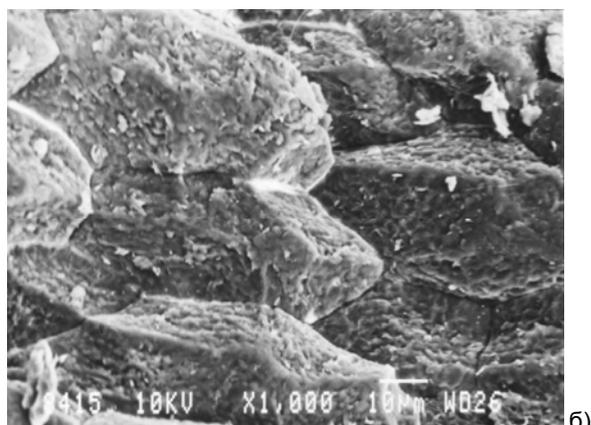
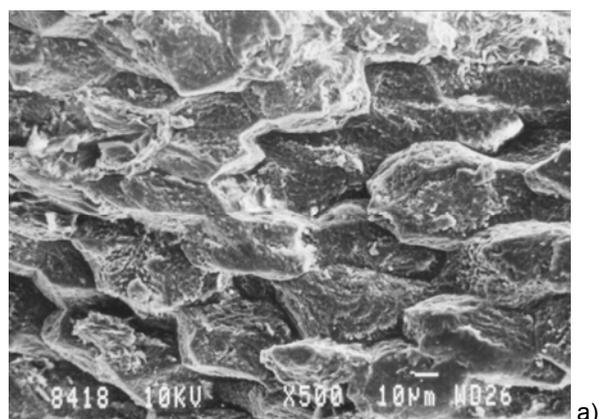
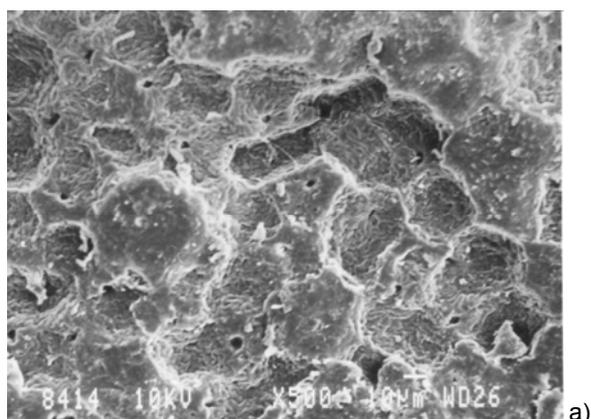


Рис. 3. Скорлупа после делигнификации

Рис. 4. Сорбент

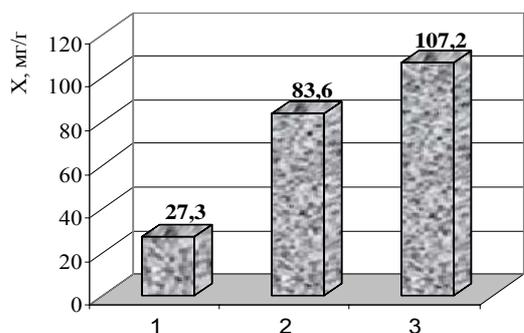


Рис. 5. Зависимость адсорбционной активности (X) от степени обработки скорлупы: 1 – исход-

ная скорлупа, 2 – делигнифицированная скорлупа, 3 – сорбент, полученный по предлагаемому способу

Полученные данные, как и предполагалось, показывают, что вещества, из которых состоит скорлупа, уже сами по себе проявляют определённую адсорбционную активность.

Делигнификация скорлупы способствовала увеличению адсорбционной активности в 3 раза. Окончательная низкотемпературная обработка повысила адсорбционную активность материала в 4 раза по сравнению с ис-

## ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТА ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

ходной скорлупой и дала сорбент с активностью по метиленовому голубому, приближенной к уровню активных углей из карбонизованной скорлупы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование метода низкотемпературной обработки является перспективным для производства сорбента с заданными свойствами, позволяя получать материал, обладающий микро-, мезо- и макропорами.

Достигнутая величина адсорбционной активности экспериментальной партии сорбента пока, безусловно, ниже литературных данных по адсорбционной активности сорбента, получаемого методом пиролиза (до 200-300 мг/г) [7-9], но этот показатель может быть значительно увеличен варьированием условий и продолжительности процесса. К тому же, предлагаемый метод характеризуется более высоким выходом готового сорбента: 76% против 32% [7] – 59% [9] соответственно.

Для более полной оценки рабочих характеристик полученного сорбента необходимо обоснованный выбор более высокомолекулярного загрязнителя, чем метиленовый голубой, по которому станет возможно стандартизировано оценить сорбцию макропор полученного сорбента, для чего необходимы дополнительные исследования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод: Монография. – Нсб.: Институт катализа, 1995. – 518 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
3. Багреев А.А. Влияние окислительной обработки скорлупы грецкого ореха на свойства активированного угля / А.А. Багреев, А.П. Брошник, В.В. Стрелко, Ю.А. Тарасенко // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 9. – С. 1413-1416.
4. Касьянов Г.И. Производство активного угля из скорлупы косточек плодовых культур и его регенерация / Г.И. Касьянов, И. Нематулаев, И.А. Палагина, С.В. Золотокопова // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 1996. – № 5-6. – С. 87-88.

5. Пат. 2259874 РФ. В01J20/24, С02F1/28. Сорбент для удаления нефти и нефтепродуктов и способ его получения из шелухи гречихи / И.Г. Гафаров, М.Т. Мухаметзянов, Ю.И. Расторгуев, В.С. Тимофеев, О.Н. Тёмкин (Россия). – №2003127907/15; Заявлено 18.09.2003; Оpubл. 10.09.2005.

6. Оффан К.Б. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200-500 °С / К.Б. Оффан, В.С. Петров, А.А. Ефремов // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 61-64.

7. Пат. 2154603 РФ. С01В31/08, С01В31/10. Способ получения активного угля / Т.Н. Поборончук, В.С. Петров, Л.П. Рубчевская (Россия). – №99102933/12; Заявлено 15.02.1999; Оpubл. 20.08.2000.

8. Савельева Ю.Р. Получение активного угля из скорлупы кедрового ореха / Ю.Р. Савельева, А.Н. Кряжов, М.С. Богомоллов, В.Л. Ивасенко, В.Т. Новиков // Химия растительного сырья. – 2003. – №4. – С. 61-64.

9. Епифанцева Н.С. Угольные материалы из низкокачественного древесного сырья / Н.С. Епифанцева, Т.Н. Поборончук, Е.В. Мазурова, В.С. Петров // Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 8. – С. 73-77.

10. Егорова Е.Ю. Практические аспекты научного подхода к производству кедрового масла / Е.Ю. Егорова, В.В. Будаева, А.А. Лобанова, Г.Ю. Бахтин // Масложировая промышленность. – 2006. – № 2. – С. 34-37.

11. ГОСТ 24027.2-80. Сырьё лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 12 с.

12. Оболенская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

13. Фенгел Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г.Вегенер. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 512 с.

14. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 32с.

15. Ефремов А.А. Получение целлюлозосодержащих продуктов из скорлупы кедровых орехов в условиях органосольвентного способа в среде уксусной кислоты / А.А. Ефремов, Е.С. Павлова, К.Б. Оффан, И.В. Кротова // Химия растительного сырья. – 1998. – № 3. – С. 87-92.