

УДК 541.183:661.183.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КОСТОЧКОВЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ РТУТНОЙ ПОРОМЕТРИИ

Н. Т. Картель, Ю. П. Чихман, С. В. Михаловский, В. В. Стрелко

Дешевым и доступным сырьем для получения активированных углей является скорлупа орехов и фруктовые косточки [1]. Углеродные сорбенты на их основе используются для рекуперации органических растворителей и очистки выбросных газов, в водоочистке и водоподготовке, а также для осветления производственных растворов и сорбции драгоценных металлов [2]. Основное внимание при решении вопроса в формировании пористости активированных углей этого типа уделяется анализу и поиску путей развития микропор. Способы воздействия на мезо- и макропористость изучены недостаточно, так как этим порам отводилась, в основном, лишь роль транспортных каналов [3].

Вместе с тем широкое применение активированных углей, особенно в медицине в качестве эффективного сорбирующего средства для очистки биологических жидкостей от вредных и токсических веществ [4], требует совсем иного подхода к изучению этих материалов.

Вопросу поглощения макропористыми углями бактерий и продуктов их жизнедеятельности посвящены работы [4, 5]. Однако существующие макропористые углеродные сорбенты, например технические угли осветляющего типа и уголь БАУ, не соответствуют современным требованиям медицины прежде всего по чистоте и прочности. Детальное исследование макропор этих углей с целью применения их в медицине не проводилось.

Современные способы формирования пористой структуры активных углей позволяют развивать макропоры в достаточном объеме, однако достигается это лишь при степенях обгара более 50 % [6], что связано со значительными потерями сырья и снижением его прочности.

Мы исследовали макропористость некоторых разновидностей косточковых углей, учитывая влияние их структурных характеристик на пористость и физико-механические свойства конечного продукта.

Материалом для исследований служила скорлупа абрикосовых, персиковых, сливовых, вишневых, виноградных косточек и грецкого ореха, взятая не по сортам, предварительно освобожденная от остатков мякоти и раздробленная до размеров 1—3 мм. Анализ пористой структуры проводили методом ртутной порометрии на полуавтоматическом приборе фирмы «Кульtronикс Франс С. А.» (Франция) модель 9300, позволяющем исследовать пористость в диапазоне радиусов пор от  $3,0$  до  $6 \cdot 10^4$  нм. Испытывали предварительно подготовленные исходное сырье и уголь, полученный термической карбонизацией скорлупы, в атмосфере инертного газа (аргона) при максимальной температуре  $800^\circ$ .

Проведенные опыты показали, что все образцы углеродных материалов имеют в той или иной степени развитую макропористость, структура которой наиболее наглядно отражается в виде графиков дифференциального распределения пор по радиусам, приведенных на рис. 1. Все угли, кроме сливового, имеют однотипную пористую структуру, представленную на порограмме в виде узкого, хорошо выраженного пика, и отличаются лишь удельным объемом пор. Карбонизаты сливовой

и виноградной косточек имеют «размытую» пористую структуру, характеризующуюся широким набором пор.

Сопоставление порограмм исходной скорлупы и угля, полученного на ее основе (рис. 2), показывает, что объем пор  $V$  и распределение их по радиусам для углеродного сорбента в основном предопределяется структурными характеристиками исходной матрицы. При этом активация карбонизата водяным паром ( $T=800^\circ$  в течение 1 ч) до степени обгара 65 % вызывает лишь некоторое увеличение объема макропор,

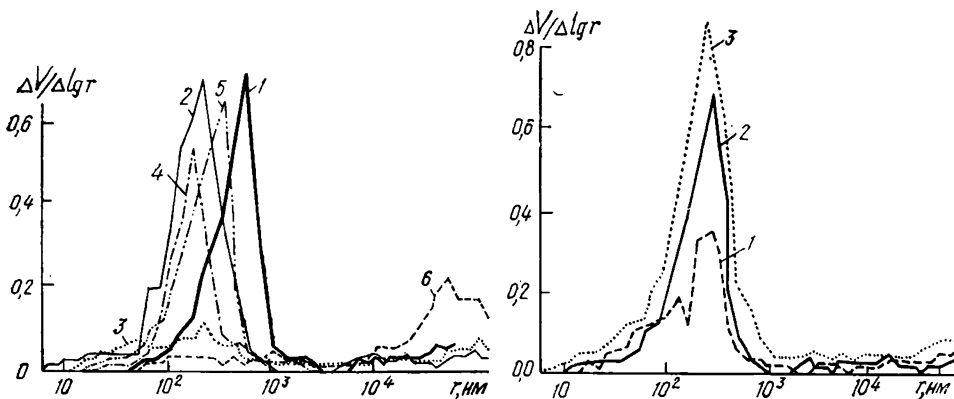


Рис. 1. Распределение объемов пор по радиусам в карбонизатах скорлупы грецкого ореха (1), персиковой (2), сливовой (3), вишневой (4), абрикосовой (5) и виноградной (6) косточек.

Рис. 2. Распределение объемов пор по радиусам в абрикосовой косточке (1), ее карбонизате (2) и активированном абрикосовом угле (3).

но не приводит к смещению эффективного радиуса пор  $r_{эф}$  ни в сторону увеличения, ни в сторону уменьшения. Эта особенность пористой структуры косточковых углей сохраняется у всех исследуемых образцов. Некоторые количественные характеристики синтезированных материалов приведены в таблице, из которой следует, что исходное сырье и угли, полученные на его основе (кроме сливового), имеют достаточно развитые макропоры. Поскольку активирование снижает прочность сырья, мы считаем, что при синтезе макропористых углей следует отказаться от него и в дальнейшем использовать косточковые углеродные

Вещество	Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup> /г		$r_{эф}$ , нм	$V_{сум}^*$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{уд}$ макропор, м <sup>2</sup> /г
		макропор	мезопор			
Карбонизат скорлупы грецкого ореха	0,41	0,92	0,02	770	1,00	3,6
Карбонизат персиковых косточек	0,32	0,72	0,14	320	1,04	7,4
Карбонизат сливовых косточек	0,47	0,12	0,08	60—200	0,46	5,6
Карбонизат вишневых косточек	0,45	0,48	0,05	230	0,76	10,0
Карбонизат виноградной косточки	0,32	0,45	0,04	$(0,6—2) \cdot 10^5$	0,88	0,5
Исходная абрикосовая косточка	0,34	0,40	0,10	380	0,84	7,2
Карбонизат абрикосовых косточек	0,31	0,71	0,07	380	0,97	9,8
Активированный абрикосовый уголь	0,24	1,22	0,09	380	2,03	15,4

\* Суммарный объем пор определяется как разность обратных величин пикнометрической по бензолу) и кажущейся (по ртути) плотностей.

сорбенты в виде карбонизатов. Практическое применение сливового угля, по-видимому, целесообразно лишь после соответствующей активации.

Углеродные сорбенты, полученные на основе скорлупы грецкого ореха и фруктовых косточек, представляют собой материал с хорошо развитой макропористостью; характер пористости углеродного сорбента полностью предопределен пористой структурой исходной целлюлозной матрицы, при этом парогазовая активация мало изменяет параметры мезо- и макропористой структуры; значительный объем макропор у карбонизатов позволяет отказать (с точки зрения сорбции в макропорах) от любого вида активации, что в свою очередь позволяет получать высокопрочный, беспыльный дешевый продукт. Перечисленные выше свойства дают возможность использовать косточковые угли в качестве фильтров для извлечения из биологических жидкостей белковых комплексов и высокомолекулярных токсических соединений, а также продуктов жизнедеятельности и распада патогенных микроорганизмов. Отметим также, что сорбенты с узким распределением пор и эффективными радиусами, изменяющимися в диапазоне от 180 до 600 нм (см. рис. 1), могут оказаться полезными в диагностике некоторых заболеваний, так как путем выведения и идентификации узкой группы токсических соединений можно выявить причину тех или иных заболеваний.

1. *Activated* carbons from almond shells as adsorbents in gas and liquid phases / A. Linazas-Solano, J. D. Lopez-Gonzalez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso.— *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 1980, 30, N 2, p. 65—72.
2. Nikol D. L. The adsorption of desobud gold on activated charcoal in a NIMCIX contactor.— *J. S. Afr. Mining and Met.*, 1979, 79, N 17, p. 497—502.
3. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники.— М.: Химия, 1976.— 496 с.
4. Николаев В. Г., Стрелко В. В. Гемосорбция на активированных углях.— Киев: Наук. думка, 1979.— 285 с.
5. Кучер В. В., Бойцов А. Г., Безверхняя А. Н. Адсорбция микробных клеток активированными углями.— В кн.: I Всесоюз. конф. по сорбционным методам детоксикации и иммунокоррекции в медицине: Тез. докл. Харьков, 1982, с. 301—302.
6. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость.— М.: Химия, 1972.— 127 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 28.03.83