

IMPROVEMENT OF SORBENT'S QUALITY FROM SHELL OF APRICOT STONES BY CHEMICAL TREATMENT

*L.V.Pashchenko, T.G.Shendrik, V.A.Khazipov, L.Ya.Galushko, *V.V.Khazipova*

*The Litvinenko L.M. Institute of Physical, Organic and Coal Chemistry of NASU,
R.Luxemburg str., 70, Donetsk, 83114, Ukraine
*Donbas Academy of Building and Architecture,
Derzhavina str.,2, Makeevka, 339023, Ukraine*

Introduction

Sorbents on the base of artificial polymers or wood materials are the best for medicine and food industry. The wastes of fruit processing are the non-traditional raw material for sorbents obtaining. In comparison with wood their material has largier density, smaller spread in physical and chemical properties and high yield of carbonizates.

Earlier [1] it has been shown the possibilities of cheap and high quality sorbents reception with good physical-chemical characteristics, large specific surface (450-900 m²/g) and sorbtion ability on methylene blue (170-323 mg/g) from shell of apricot stones (SAS) by the method of carbonization of SAS and activation of carbonizates in flow of water steam. Low ash and sulfur content, high specific surface and content of micro-, meso- and mucropores adjusted with a help of selected change of regime provide the application of this adsorbent for different purposes.

One of the ways of qualitative sorbents obtaining is the using of catalysts for purposeful action on activation process. For active carbons obtaining salts of potassium, sodium, iron, calcium, zinc and other metals are used.

The goal of research is the study of possibilities of catalytic reception of cheap sorbents from the waste of fruit processing.

Experimental

The fraction 1-3 mm of shell of apricot stones was used. The fraction of shell mass is 63-64 %, of nucleus is 36-37 %. The data of proximate analysis, %: $W^a = 6.4$; $A^d = 0.2$; $V^{daf} = 80.6$. The data of ultimate analysis, % daf: C = 55.3; H = 6.8; N = 1.4; O = 36.2; S = 0.3.

The apricot shell has large yield of volatile matters in consequence of high content of oxygen in its composition. The ash mainly consists from alkaline oxides and alkali earth metals. For the exception of masked effect of mineral part on the process of

activation, the fruit stones were treated with HCl solution of 15 % concentration. The ash content after demineralization was 0,005-0,01 %. It is in 100 times less than the ash content in initial samples.

For investigation of obtained sorbents the method BET of specific surface (SS) determination has been used. Porosity and sorption activity of AC's were investigated according to appropriate method toward methylene blue (MB).

Sorbents were obtained by the method of two - stage activation. Samples were submitted to carbonization at the stationary conditions ($t = 300-400^{\circ}C$, 1-3 hr in own gases media) followed by their activation with water steam at $650-800^{\circ}C$ during residence time - 1-3 hr.

Results and Discussion

It has been investigated the treatment of SAS by diluted acids HCl, HNO₃, H₂SO₄ of 1-10 % concentration, alkalies NaOH, KOH and salts NaCl, NaF, NaHCO₃ with the goal of specific surface regulation and obtaining of sorbents with target properties. It has been shown the effect of agent kind, its concentration, time of treatment and temperature of activation process on the quality and parameters of obtained porous materials.

The treatment of SAS with diluted acids HCl, HNO₃ and H₂SO₄ shows that the yield of active carbons increases in the line HCl < HNO₃ < H₂SO₄ on 20-30 % in comparison with non-treated SAS at practically equal SS. The increasing of acids concentration does not lead to increasing of product yield. The decrease of activation temperature from 750 to 650⁰ C increases the yield on 30 %.

The preliminary preparation of samples was consisted from treatment of SAS with NaCl, NaF, NaHCO₃ and alkalies KOH and NaOH from solutions with concentration of 18-90 mmol/l during 1-4 hours. Than obtained samples were washed by distilled water from free alkali to neutral reaction of water.

The data show that specific surface of active carbons obtained from treated apricot stones increases in the line NaCl < KOH < NaF < NaHCO₃ < NaOH in 1.3

times, sorptional ability on methylene blue increases in 4 times, yield decreases in 2 times.

NaOH shows the best catalytic properties than KOH at water steam activation of fruit stones. The reactional ability of SAS at gasification increases with increasing of NaOH and KOH solution concentration. The stabilization of reactional ability is achieved in the range of concentration of 150-200 mkmol/l (table).

Table. Specific surface (S) and sorption ability on methylene blue (A) of ACs obtained at 750 °C from shell of apricot stones treated by alkalis and salts.

Kind of treatment	Concentration, mmol/l	Parameters of ACs	
		S, m ² /g	A, mg/g
Initial stones	-	576	24,7
NaOH	18	842	98,7
NaOH	90	1682	187,6
KOH	18	695	53,2
KOH	90	322	45,7
NaHCO ₃	18	776	66,1
NaCl	18	650	21,7
NaF	18	745	74,1

It has been shown, that the quality of ACs improved after the treatment of apricot stones by solution of KOH and NaOH. Specific surface of ACs is in 1.1-2.9 times larger and sorption activity on methylene blue is in 1.2-3 times larger too after treatment of SAS with NaOH than after treatment of SAS with KOH. The difference in the size of cations could be one from the explanations of this. The diameter of Na-ion is near 0,95 Å, K-ion is 1,2 Å. On our view the porosity of shell material plays definite role too. Apparently shell material has sieve properties for ions with such sizes. The reaction ability of samples in the process of gasification considerably rises with increase of concentration of KOH and NaOH.

The treatment of SAS by NaOH with concentration of 90 mmol/l during 1 hour leads to obtaining of ACs with large SS (up to 1600 m²/g) and sorption ability on methylene blue (up to 200 mg/g).

As to kinetics the dependence of SAS reactivity from duration of their impregnation with alkalis is very interesting. It has been obtained the curve of dependence of SAS reactional ability from duration of their impregnation with alkalis. The results of investigation show that SAS has minimal reactional ability at activation, minimal value of burn off, minimal sorption activity on methylene blue at duration of 2 hours of the impregnation of initial SAS with solution of NaOH. In most cases the most expressed minimum is observed for the samples treated by NaOH solution with concentration of 90 mmol/l. The explanation of this phenomenon is extraordinary complicated mechanism of sorptional and chemical interaction of alkali with substance of SAS. With increasing of duration time the parameters of ACs change monotonously.

The duration of impregnation, concentration of catalyst and temperature of SAS treatment influence on the position of maximums for all curves in coordinates of specific surface – burn off. The largest shift of maximum is observed for sample of SAS treated by NaOH solution with concentration of 90 mmol/l. This maximum has largest height.

Conclusions

The treatment of apricot stones with solution of NaOH can be recommended for regulation of specific surface and qualitative sorbents obtaining with target properties.

Optimal parameters of carbonization and activation of fruit stones treated with NaOH by water steam were found, when the largest yield of activated coals was observed and the microporous structure was formed.

References

1. Pashchenko L.V., Khazipov V.A., Shendrik T.G. and Galushko L.Ya. The reception of adsorbents from carboncontaining wastes. Europ. Carbon Conf. 1996, Newcastle-Upon-Tine (UK): 435-436.

IMPROVEMENT OF SORBENTS QUALITY FROM SHELL OF APRICOT STONES BY CHEMICAL TREATMENT

*L.V.Pashchenko, T.G.Shendrik, V.A.Khazipov, L.Ya.Galushko, V.I.Saranchuk,
V.V.Khazipova

*Institute of Physical, Organic and Coal Chemistry of NASU,
R.Luxemburg str., 70, Donetsk, 83114, Ukraine*

**Academy*

Introduction

Традиционно лучшими сорбентами для медицины и пищевой промышленности считаются сорбенты на основе искусственных полимеров либо древесных материалов. The wastes of fruit processing are the non-traditional raw material for sorbents obtaining. В отличие от древесины, их материал обладает большей плотностью, меньшим разбросом химических и физических свойств и повышенным выходом карбонизатов.

Earlier [1] it has been shown the possibilities of cheap and high quality sorbents reception with large specific surface ($450-900 \text{ m}^2/\text{g}$) and sorption ability on methylene blue ($170-323 \text{ mg/g}$) from shell of apricot stones (SAS) by the method of carbonization of SAS and activation of carbonizates in flow of water steam.

В работе (карбон) было показано, что САС являются хорошим нетрадиционным сырьем для получения дешевых и высокого качества АС high quality ACs with good physical-chemical characteristics, specific surface ($450-900 \text{ m}^2/\text{g}$) and sorption ability on methylene blue ($170-323 \text{ mg/g}$). Оптимальные параметры карбонизации и активации fruit stones by water steam были найдены.

Low ash and sulfur content, high specific surface and content of micro-, meso- and macropores adjusted with a help of selected change of regime provide the application of this adsorbent for different purposes.

Одним из путей получения качественных сорбентов является применение катализаторов для целенаправленного воздействия на процесс.

One of the ways of qualitative sorbents obtaining is the using of catalysts for purposeful action on activation process. Большое значение при создании технологий производства активированных углей имеет правильный подбор тех или иных катализаторов. В настоящее время при производстве активированных углей, а также в разнообразных процессах газификации используются соли калия, натрия, железа, кальция, цинка и некоторых других металлов.

Цель работы – изучение влияния обработки фруктовых косточек химическими реагентами на выход активных углей и их адсорбционные свойства.

The goal of research is the study of possibilities of catalytic reception of cheap sorbents from the waste of fruit processing (apricot stones).

Experimental

Для работы использовали скорлупу абрикосов фракции 1-3 мм. Доля массы скорлупы 63-64 %, ядра – 36-37 %. Данные технического анализа, %: $W^a = 6.4$; $A^d = 0.2$; $V^{daf} = 80.6$. Элементный анализ, % daf: C = 55.3; H = 6.8; N = 1.4; O = 36.2; S = 0.3.

Сама скорлупа имеет большой выход летучих веществ, что обусловлено высоким содержанием кислорода в ее составе. Зола представлена, в основном, оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Для исключения маскирующего влияния на процесс активации минеральной части косточек, их обеззоливали 15 %-ным раствором HCl до остаточного содержания минеральной части < 0.05 %. С целью исключения влияния нативной зольности она была устранена отмывкой САК в 15 % растворе соляной кислоты. Остаточная зольность составила 0,005-0,01 %, что более чем в 100 раз меньше, чем у исходных образцов. В дальнейшем для различной обработки использовались только обеззоленные образцы.

.For investigation the following methods have been used: optical microscopy, X-ray diffractometry, thermogravimetry, ERS, IR- spectroscopy and chemical functional analysis (according to Boehm method). Salts of copper and iron were chosen as the catalytic additions.

.Сорбенты из исходного материала были получены двумя способами: а) двухстадийным методом, при котором сначала осуществляли карбонизацию исходных образцов при 300-400⁰ С в течение 1-3 часов, а затем активировали карбонизаты водяным паром при 800⁰ С в течение 1-3 часов; б) методом прямой активации исходных образцов при 800⁰ С в течение 1-3 часов .

Some samples were submitted to carbonization at the stationary conditions ($t = 300-400^{\circ}C$, 1-3hr in own gases media) followed by their activation with water steam at 800⁰C during residence time - 1-3 hr. Direct activation of parent blends by water vapor was carried out at the same temperature and different residence time in order to obtain activated carbons in all range of burn-off.

Porosity and sorption activity of AC's were investigated according to appropriate method (toward water, iodine, methylene blue and benzene).

Results and Discussion

Исследованы и выявлены закономерности влияния обработки САС солями, кислотами и гидроксидами щелочных металлов на процесс термодеструкции САС и формирования пористой структуры полученных АС.

It has been investigated the treatment of SAS by diluted acids HCl, HNO₃, H₂SO₄ of 1-10 % concentration alkalies NaOH, KOH and salts NaCl, NaF, NaHCO₃ with the goal of specific surface regulation and obtaining of sorbents with target properties. It has been shown the effect of agent kind, its concentration, time of treatment and temperature of activation process on the quality and parameters of obtained porous materials.

Найдены оптимальные параметры длительности обработки, времени и температуры активации, концентрации обрабатывающего агента, при которых наблюдается наибольший выход продукта и одновременно формируется микропористая структура.

Исследования по обработке САК разбавленными кислотами (1-10 %-ной концентрации) показали, что в ряду HCl < HNO₃ < H₂SO₄ на 20 % увеличивается выход АУ, но при обработке косточек кислотами уменьшается удельная поверхность и сорбционная способность по метиленовому голубому полученных АУ по сравнению с необработанным сырьем. Увеличение концентрации кислот не приводит к увеличению выхода продукта. К увеличению выхода АУ на 30 % приводит уменьшение температуры активации с 750 до 650 °С.

Исследования по обработке САК разбавленными кислотами показали, что при этом увеличивается выход АУ, снижается температура активации и улучшается пористая структура продукта.

The treatment of SAS with diluted acids increases the yield of Acs on 20-30 % in comparison with non-treated SAS at practically equal SS. The increasing of acids concentration does not lead to increasing of product yield. The decreasing of activation temperature increases the yield on 30 %.

The treatment of SAS with diluted acids increases the yield of Acs on 20-30 % in comparison with non-treated SAS at practically equal SS and the treatment of SAS by alkalies leads to considerable growth of SS (in the case of NaOH up to 1600 m²/g) and adsorbtion of methylene blue (up to 200 mg/g).

Предварительная подготовка образцов включала в себя также пропитку косточек гидроксидами калия и натрия из растворов с концентрацией 18 и 90 ммоль/л в течение 1-4 часов с последующей отмывкой полученного препарата от свободной щелочи дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной жидкости.

Показано, что удельная поверхность АУ из обработанных косточек возрастает в ряду $\text{NaCl} < \text{KOH} < \text{NaF} < \text{NaHCO}_3 < \text{NaOH}$ в 1.3 раза, адсорбционная емкость по метиленовому голубому – в 4 раза, выход же уменьшается в 2 раза.

Лучшие каталитические свойства при парогазовой активации исходного фруктового сырья проявляет NaOH. С увеличением концентрации KOH и NaOH возрастает реакционная способность косточек при газификации. Стабилизация активности достигается в области концентраций 70-200 мкмоль/л (рис табл.).

•Таблица . Выход V (%), удельная поверхность S ($\text{м}^2/\text{г}$) и адсорбция метиленового голубого А (мг/г) активированных углей полученных при 750 °С из абрикосовых косточек обработанных щелочами и солями

Вид Обработки	Концентрация ммоль/л	Параметры АУ	
		S	A
Необработанные косточки	-	576	24,7
NaOH	18	842	98,7
	90	1682	187,6
KOH	18	695	53,2
	90	322	45,7
NaHCO ₃	18	776	66,1
NaCl	18	650	21,7
NaF	18	745	74,1

Таким образом, при обработке косточек растворами KOH и NaOH качество АУ возрастает, причем удельная поверхность АУ при обработке NaOH больше таковой для KOH в 1.1-2.9 раза, а адсорбционная активность по метиленовому голубому – в 1.2-3.7 раза. При обработке исходных косточек в течение одного часа раствором NaOH концентрации 90 ммоль/л получены АУ с удельной поверхностью 1680 $\text{м}^2/\text{г}$ и адсорбцией по МГ 187,6 мг/г.

Как видно из рисунка кривые адсорбции гидроксида натрия лежат выше соответствующих кривых адсорбции гидроксидами калия в среднем на 30-40 % при максимальных значениях. Объяснением этому может служить разница в размерах катионов. У натрия диаметр составляет около 0,95 А, у калия 1,2 А. В результате этого и того, что гидратированность иона калия не пропорционально выше таковой у натрия, скорости диффузий ионов натрия и, как следствие, общая пропитка ими скорлупы выше, чем у калия. Определенную роль в этом играет, по-видимому, и специфическая пористость материала скорлупы. Можно

предположить, что она обладает ситовыми свойствами для ионов с ангстремовскими размерами.

С увеличением концентрации гидрооксидов натрия и калия в образце заметно возрастает его реакционная способность в процессе газификации. Как видно из форм представленных расчетных кривых для образцов, пропитанных как соединениями натрия, так и калия, заметная стабилизация активности достигается в области их концентраций 150-200 мкмоль/г. В определенной мере эти данные подтверждаются данными Леводы и Скубишевской, опубликованными в журнале “Ленгмюр” в 1997 году.

Интересной с точки зрения кинетики оказались зависимости реакционной способности абрикосовых косточек от длительности их пропитки щелочами.

Получена зависимость реакционной способности косточек от длительности их пропитки щелочами. Установлено, что косточки обладают мин величиной обгара и мах выходом, (мин реакционной способностью и адсорбцией по МГ) при длительности пропитки 2 часа.

Практически на всех кривых наблюдается минимум величины реакционной способности при длительности пропитки в 2 часа. Подобный минимум наблюдается и на адсорбционных кривых в координатах адсорбции метиленового голубого активированной абрикосовой скорлупой – длительность обработки исходной скорлупы щелочными растворами. В большинстве случаев наиболее ярко выраженный минимум приходится на образцы, пропитанные в растворах гидроксида натрия концентрацией 90 ммоль/л. Объяснением такого явления является чрезвычайно сложный механизм сорбционно-химического взаимодействия щелочи с веществом САК.

С увеличением времени выдержки параметры АУ меняются монотонно

Длительность пропитки, содержание катализатора и температура обработки образцов САК может оказывать влияние на положение максимумов на кривых в координатах, удельная поверхность – обгар. В специальной литературе по изучению газификационных процессов упоминание о максимумах на таких кривых стало уже классическим.. В данном случае наибольшего смещения максимума удалось достичь для образца САК, обработанного раствором гидроксида натрия концентрацией 90 ммоль/л. Причем этот максимум обладает наибольшей высотой.

Conclusions

Установлено, что для регулирования удельной поверхности и получения более качественных сорбентов с заданными свойствами из абрикосовых косточек можно рекомендовать щелочную обработку исходного сырья раствором NaOH.концентрации 90 ммоль/л.