

անարդյունավետ է, քանի որ դրանք մեծ ծավալ ունեն և հարմար չեն պահպանման, ինչպես նաև փոխադրման տեսանկյունից: Բացի այդ, չոր թեփը և փայտի փոշին ենթակա են ինքնաբռնկման:

Փայտի մանր թափոնների ռացիոնալ օգտագործման խնդրի լուծման ուղիներից մեկը դրանց բրիկետավորումն է: Դիտարկվել են փայտի թափոնների բրիկետացման տեխնոլոգիական և տեխնիկական հարցերը:

Առանցքային բառեր. փայտի թափոններ, բրիկետներ, բրիկետավորման տեխնոլոգիա, տեխնոլոգիական ցուցանիշներ:

THERMAL BRIQUETTES FROM PLANT MATERIALS AS AN ALTERNATIVE SOURCE OF ENERGY

A.V. Tadevosyan, R.G. Martirosyan

One of the problems facing humanity is the reduction of energy resources - oil, gas, as a result of which humanity will face an inevitable energy hunger. This will primarily affect Armenia, which is one of the poorest country in this regard. The constant rise in prices for fuel and energy resources dictates the need to find new and relatively cheap resources, which will save oil and gas reserves, as well as make the process of their use more economical. One of the solutions to this problem is the use of wood waste from the woodworking industry. In addition, a huge amount of wood waste is generated during the sanitation of forests, city parks, collection of dry leaves and branches, as well as in agriculture.

Currently, in the world for the production of firewood or biomass, energy forests are grown, consisting of fast-growing species - poplar, eucalyptus, etc. Forests in Armenia occupy about 10% of the entire territory of the republic. In the northern part, forest covers 28 ... 30%, in the southern regions - about 5% of the entire territory of the republic. In Armenia, the main forest-forming species are beech - 32.9%, oak - 32.8%, hornbeam - 16.2%, pine - 3.8%, ash - 2.0%, etc. - 12.4%. When sanitizing forests (continuous or selective), a huge amount of wood waste is generated, which is taken out for further use as fuel or left on site. The use of wood waste as a fuel, which is practiced in the republic, is inefficient, since they have a large volume in terms of storage, as well as transportation, in addition, dry sawdust and wood dust are susceptible to spontaneous combustion.

One of the ways to solve the problem of rational use of small wood waste is their briquetting. The paper considers the technological and technical aspects of briquetting wood waste.

Keywords: wood waste, briquettes, briquetting technology, technological indicators.

ВОДОПОДГОТОВКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФРУКТОВЫХ СОКОВ

Г.О. Торосян, С.К. Караджян, М.З. Петросян, Н.Р. Оганесян

Национальный политехнический университет Армении

Приведены результаты изучения сорбционной доочистки воды от периодически присутствующих в воде микроколичеств органических загрязнителей. Изучена очистка воды от фенола и хлорфенола с использованием высушенной, измельченной гранатовой кожуры, а также гранатовой кожуры, модифицированной фосфорной кислотой, и полученного из нее активированного угля. Важность проведенной работы заключается в том, что фруктово-ягодный напиток состоит примерно на 90% из воды. При этом качество используемой воды должно отвечать требованиям действующих нормативных актов. Любое постороннее химическое соединение, более того - токсичное, в исходной воде неизбежно испортит качество производимого напитка. В производстве фруктовых напитков, а также вин особое место занимают и пользуются большой популярностью гранатовые производные. В настоящей работе в качестве очистителей воды предлагается использование отходов "гранатового производства", тем самым создавая возможность использования также отходов производства – кожуры граната.

Модифицированная (обработанная фосфорной кислотой) кожура граната показывает адсорбционную активность при удалении фенола и хлорфенола из водного раствора. Сравнительное исследование показало, что образец, обработанный фосфорной кислотой, показывает более высокую адсорбционную способность по сравнению с немодифицированным аналогом. Отмечена также высокая адсорбционная активность активированного угля из гранатовой кожуры. Однако сравнительно небольшая активность последнего по отношению к модифицированной кожуре, считая экономические расходы, по всей вероятности, предполагает использование модифицированного аналога более целесообразным.

Предлагаемый метод может служить инструментом при доочистке воды от органических соединений с получением вод высокой чистоты для использования в пищевых производствах, в данном случае - для изготовления фруктово-ягодных соков.

Ключевые слова: фруктовые соки, водоподготовка, доочистка воды, фенол, хлорфенол, адсорбция, гранатовая кожура, модификация, активированный уголь.

Введение. Потребление напитков удовлетворяет основную потребность организма в обеспечении его водой. Фруктово-ягодный напиток состоит примерно на 90% из воды, при этом качество используемой воды

должно отвечать требованиям действующих нормативных актов относительно качества выпускаемого напитка. Любой посторонний привкус исходной воды неизбежно будет передаваться напитку [1].

Хотя предприятия по водоснабжению обязаны гарантировать пригодность поставляемой ими воды для питья, однако вода не всегда соответствует всем требованиям производства напитков. Поэтому поступающая в производство вода подвергается дополнительной очистке на самом предприятии.

Фруктовые соки - наиболее полезные продукты из всех видов плодово-ягодных продуктов. Они имеют высокую пищевую и биологическую ценность: содержат в легкоусвояемом виде растворимые сахар, витамины, минеральные вещества.

Приоритетными загрязнителями для удаления из воды, используемой для производства напитков, являются:

1. *Фенол*, который относится к экологически опасным соединениям, так как является реакционноспособным веществом. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола для водоемов санитарно-бытового пользования - $0,001 \text{ мг/дм}^3$ по органолептическому показателю, ПДК для рыбохозяйственных водоемов - $0,001 \text{ мг/дм}^3$.

В результате хлорирования воды, содержащей фенолы, образуются устойчивые соединения хлорфенолов, малейшие следы которых ($0,1 \text{ мкг/дм}^3$) придают воде характерный привкус.

2. *Хлорфенол*, который при концентрации $0,05 \text{ мкг/дм}^3$ придает рыбе неприятный запах. ПДК для водоемов рекомендована $0,0004 \text{ мкг/дм}^3$ по органолептическому показателю.

Адсорбционная очистка фенола и хлорфенола. Адсорбция активным углем является одним из наиболее эффективных методов очистки промышленных вод, содержащих органические примеси, и позволяет добиться глубокой очистки воды до ПДК вредных веществ с одновременной утилизацией и деструктивным разрушением извлеченных веществ.

В настоящей статье приведены результаты разработки эффективной и экономичной сорбционной технологии очистки воды от микроколичеств фенола и хлорфенолов.

Углеродные сорбенты. Одним из наиболее перспективных адсорбентов, используемых для удаления из воды примесей и загрязнений, обуславливающих ухудшение органолептических показателей, является активированный уголь. Кроме того, в качестве сорбентов используют скорлупу орехов, кожуру фруктов, рисовую или пшеничную шелуху [2,3].

Из-за низких механических характеристик угля его рекомендуют использовать в малогабаритных сорбционных колоннах со стационарным слоем. Активированный уголь на основе гранатовой кожуры отличается хорошо развитой микропористой структурой, высокой прочностью, что позволяет проводить многократную регенерацию [4,5].

Целью настоящей работы является изучение доочистки воды от микроколичеств органических загрязнителей, периодически присутствующих в воде (фенол, хлорфенол), обеспечивающей в дальнейшем качество готовой продукции. Такие органические вещества отрицательно влияют на качественные характеристики фруктовых соков, нектаров и других аналогичных продуктов.

В настоящем исследовании изучена очистка воды от фенола и хлорфенола с использованием высушенной, измельченной гранатовой кожуры, а также гранатовой кожуры, модифицированной фосфорной кислотой, и полученного из нее активированного угля [5,6].

Гранат является одним из самых популярных фруктов в мире благодаря приятному вкусу, высокой пищевой ценности, а также многим медицинским характеристикам. Он широко используется в индустрии фруктовых соков, особенно чисто гранатового. Фрукт состоит из съедобной части, семян и кожуры. Гранатовая кожура составляет 5...15% от ее общей массы.

Экспериментальная часть

Приготовление сорбентов из гранатовой кожуры. Кожуру граната первоначально промывают дистиллированной водой и сушат при солнечном свете, пока влажность частично не испарится. Полное испарение сопровождается помещением граната в печь при температуре 70°C в течение 2...3 дней для удаления влаги перед использованием. Высушенную гранатовую кожуру измельчают в шаровой мельнице [7].

Затем часть осушенной и измельченной кожуры выдерживают в течение 24 часов в растворе фосфорной кислоты (30 масс.%, соотношение 1:1). Образцы несколько раз промывают двойной дистиллированной водой для удаления избытка кислоты, а затем высушивают в печи при 100°C.

Активированный уголь получают карбонизацией высушенной кожуры граната с дальнейшим окислением образовавшегося угля-сырца активирующими реагентами при температуре 500...700°C.

После полукоксования, измельчения, гранулирования и карбонизации уголь подвергают активации водяным паром. Потери угля при термической регенерации достигают 20% вследствие разрушения гранул из-за их цилиндрической формы и плохого связующего вещества.

Анализ поверхности модифицированных образцов и полученного активированного угля гранатовой кожуры был проведен в лаборатории

Поверхностной химии и катализа НЦИ Египта [7]. Обработка кожуры граната фосфорной кислотой увеличивает площадь удельной поверхности от 105 до 240 м²/г соответственно.

Частицы модифицированной кожуры граната и полученного из нее активированного угля изучены инфракрасной (ИК) спектроскопией на предмет нахождения активных сорбционных центров [8]. ИК спектроскопия проведена на спектрофотометре Specord-75 IR в вазелиновом масле (1,5 мг сорбента на 0,5 мг вазелина) на воздухе. Спектры измерялись от 3700 до 700 см⁻¹. Пики при 3430 см⁻¹ показывают О-Н растягивающие колебания и полосы спектра. Пики, наблюдаемые при 2920 см⁻¹, представляют собой колебания растяжения С-Н алифатического С-Н. Пики при 1230 см⁻¹ и 1030 см⁻¹ соответствуют колебаниям изгиба О-Н и вибрации растяжения С-О карбоновой кислоты. Спектр углерода получен активацией фосфорной кислотой, полоса в области 1300...900 см⁻¹ вызвана фосфороксисодержащими функциональными группами.

Остаточные количества фенола и хлорфенола определялись методами ультрафиолетовой (УФ) спектрофотометрии (СФ-46) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Исследования проводились высокоэффективным жидкостным хроматографом (система Water 486-detector, Water 600S - controller, Water 626 - Pump) на колонке 250x4 мм, заполненной микросферическими силикагелевыми сорбентами с С18-группами на поверхности, скорость потока мобильной фазы - 1 мл/мин. Детектор УФ-254 нм.

Определение равновесной адсорбции фенола. Навеску сорбента (1 г), взятую с точностью до четвертого знака, переносят в коническую колбу объемом 250 мл со шлифованной пробкой, приливают 100 мл раствора фенола и помещают на встряхиватель ("качалку") на 6 часов, после чего отстаивают в течение 24 часов для седиментации частиц адсорбента.

Аликвотную долю раствора отбирают из колбы с помощью шприца объемом 10 мл, снабженного фильтрующей насадкой с мембранным фильтром Millipore 0,45 (максимальный диаметр пор 0,45 мкм), и переносят в пробирку со шлифованной пробкой, служащую промежуточной емкостью отфильтрованного раствора, сохраняемого на случай возникновения необходимости повторения анализа.

Аналогичным образом изучена равновесная адсорбция хлорфенола.

Спектрофотометрическое определение фенола и хлорфенола в UV-области. Пробу фенолсодержащей воды с концентрацией фенола 1,0...15,0 ммоль/л пипеткой вносят в кварцевую кювету спектрофотометра с толщиной слоя 1 см и фотометрируют при $\lambda = 270$ нм относительно воды, взятой из той же партии, что и вода, используемая на приготовление раствора фенола для

исследования адсорбции. Концентрацию пробы определяют по калибровочному графику. Молярная экстинкция $\epsilon_{270} \sim 1,7 \cdot 10^3$ [9].

Разбавление проб до рабочих концентраций производят весовым методом, принимая плотности растворов фенола равными плотности воды, используемой для разбавления.

Обсуждение результатов. С целью определения адсорбционных характеристик по отношению к фенолу выбрана наиболее подходящая модель для описания адсорбционного равновесия (см. табл.). Результаты были смоделированы с использованием простых изотерм адсорбции Ленгмюра, ранее показавших эффективность адсорбции фенола в исследуемом диапазоне концентраций и температуры 20°C.

Анализ адсорбционного поведения при извлечении фенола и хлорфенола из индивидуальных водных растворов адсорбентом одной марки показал хорошую корреляцию величины предельной адсорбционной емкости с растворимостью вещества.

Исследование адсорбции фенола и хлорфенола при совместном присутствии показало [10], что из смеси каждый из компонентов адсорбируется слабее, чем из его индивидуального водного раствора. При этом адсорбция хлорфенола снижается в меньшей степени, что, по мнению авторов, хорошо согласуется с теоретическими положениями, согласно которым менее растворимый компонент вытесняет более растворимый с поверхности адсорбента. Адсорбцию хлорфенола исследовали только при концентрации 15 ммоль/л.

Все исследования выполнены на сорбентах с размерами частиц 1...3 мм. Результаты адсорбционных исследований приведены в таблице.

Таблица

*Адсорбция фенола и хлорфенола из водного раствора
на высушенной, измельченной обычной и модифицированной кожуре граната,
активированном угле из гранатовой кожуры*

Концентрация соединения в водн. растворе, С, ммоль/л	Адсорбция, ммоль/г			
	Фенол на обычной кожуре граната	Фенол на модифицирова нной кожуре граната	Фенол на активированном угле из гранато- вой кожуры	Хлорфенол на активированном угле из гранато- вой кожуры
1	0,40	0,75	0,80	1,2
2	0,60	1,05	1,7	2,5
2,5	0,75	1,30	2,05	2,9
5	1,0	2,3	4,05	4,3
15	2,8	3,6	4,3	4,7

Были определены оптимальные условия для удаления фенола и хлорфенола из раствора. При этих оптимальных параметрах была получена изотерма адсорбции, показанная на рисунке. Как видно из рисунка, форма изотерм соответствует ленгмюровскому типу [11].

Начальный участок при низких концентрациях фенола (до 6,0 ммоль/л) для обычной и модифицированной кожуры имеет крутой склон и почти по прямой - для активированного угля.

Следует отметить, что адсорбционной активностью в данной водной системе обладает также необработанная, высушенная, измельченная кожура граната, однако с довольно низкой эффективностью - примерно 30...40% в сравнении с модифицированным аналогом.

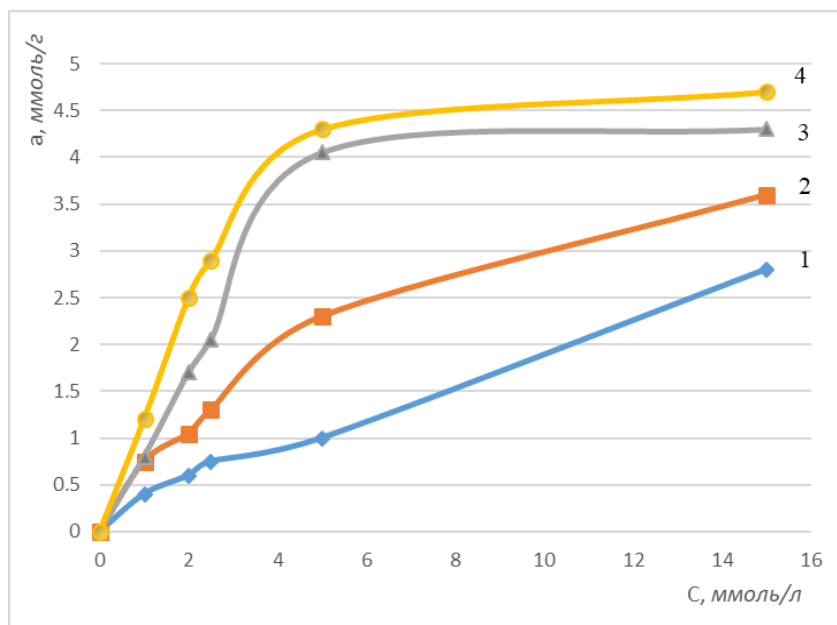


Рис. Изотермы адсорбции фенола (1,2,3) и хлорфенола (4) из водных растворов на сорбентах: 1 - обычная кожура граната, 2 - модифицированная кожура граната, 3,4 - активированный уголь из гранатовой кожуры

Заключение. Установлена возможность удаления загрязнителей воды (фенола и хлорфенола) до ПДК с использованием ранее найденных в нашей исследовательской группе природных сорбентов – сушеной кожуры граната и полученного из нее активированного угля.

Показано, что модифицированная (обработанная фосфорной кислотой) кожура граната показывает адсорбционную активность при удалении фенола из водного раствора.

Сравнительное исследование показало, что образец, обработанный фосфорной кислотой, показывает более высокую адсорбционную способность по сравнению с немодифицированным аналогом.

Более высокой адсорбционной активностью отличается активированный уголь из гранатовой кожуры. Однако небольшая активность последнего по отношению к модифицированной кожуре, считая экономические расходы, по всей вероятности, предполагает целесообразным использование модифицированного аналога.

Литература

1. **Тимошук И.В., Краснова Т.А., Туманова Т.А.** Разработка технологии подготовки воды для производства напитков // Известия вузов. Пищевая технология. - 2009. - № 5–6. - С. 64–68.
2. **Торосян Г.О., Давтян В.А., Галоян А.М., Арутюнян С.А.** Очистка сточных вод от органических загрязнителей // Известия аграрной науки. -2008. - Т.6, № 4. -С. 36–40.
3. **Mohamed Salleh M.A., Mahmoud D.K., Abdul Karim W.W., Idris A.** Cationic and Anionic dye adsorption by Agricultural Solid Wastes // A comprehensive review, Desalination. -2011. - Vol. 280. - P. 1 – 13.
4. **Patel S.** Potential of fruit and vegetable wastes as novel biosorbents: summarizing the recent studies // Environ.Sci.Biotechnol. - 2012. -Vol. 11. -P. 365 – 380.
5. **Moghadam M.R., Nasirizadeh N., Dashti Z., Babanezhad E.** Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies // International Journal of Industrial Chemistry. -2013. -Vol. 4. -P. 19.
6. **Mona A. Shouman, Soheir Abdel Aaty Khedr.** Removal of Cationic Dye from Aqueous Solutions by Modified Acid. Treated Pomegranate Peels (PUNICA GRANATUM) // Equilibrium and Kinetic Studies, Asian Journal of Applied Science. - 2015. -Vol.3, issue 4. -P. 574–588.
7. **Торосян Г.О., Петросян М.З.** Извлечение фенола из водных растворов, модифицированной гранатовой кожурой // Научная конференция Армянского химического общества (с межд. участием) “Вызовы века”: Материалы конференции. – Ереван, 2019. -С.56.
8. **Браун Д., Флорид А., Сейнзбери М.** Спектроскопия органических веществ. – М.: Мир, 1992. -385с.
9. **Коренман И.М.** Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. Изд. 2-е.- М.: Химия, 1975. - 360 с.

10. Горелкина А.К., Тимошук И.В., Ожерельева А.В. Адсорбционная очистка сточных вод от хлорфенола и фенола // Вода: химия и экология. – 2011. – № 11. –С. 28–32.
11. Tóth J. Calculation of the BET-Compatible Surface Area from any type I Isotherms Measured above critical temperature // Journal of Colloid and Interface Science. -2000. 225 (2). -P. 378-383.

*Поступила в редакцию 12.10.2020.
Принята к опубликованию 20.01.2021.*

ՋՐԱՊԱՏՐԱՍՏՈՒՄԸ ՄՐԳԱՅԻՆ ՀՅՈՒԹԵՐԻ ԱՐՏԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՈՒՄ

Գ.Հ. Թորոսյան, Ս.Կ. Ղարաջյան, Մ.Զ. Պետրոսյան, Ն.Ռ. Հովհաննիսյան

Ներկայացված են սորբման միջոցով ջրի լրամաքման ուսումնասիրության արդյունքները՝ դրանում պարբերաբար առկա օրգանական աղտոտիչների միկրոքանակներից: Հետազոտված է ջրի մաքրումը ֆենոլից և քլորֆենոլից՝ չորացված, մանրացված նոան կեղևի, ֆոսֆորական թթվով մոդիֆիկացված նոան կեղևի, ինչպես նաև դրանից ստացված ակտիվացված ածխի կիրառմամբ: Աշխատանքը կարևորվում է նրանով, որ մրգահատապտղային ըմպելիքի բաղադրության գրեթե 90%-ը կազմում է ջուրը: Օգտագործված ջրի որակը պետք է համապատասխանի գործող նորմատիվային պահանջներին: Ելային ջրի մեջ ցանկացած օտար քիմիական միացությունը, առավել ևս թունավորը, անխուսափելիորեն բացասաբար է ազդում արտադրված ըմպելիքի որակի վրա: Մրգային ըմպելիքների և գինիների արտադրության մեջ նոան արտադրատեսակները հատուկ տեղ են գրավում և շատ պահանջարկված են: Սույն աշխատանքում ջուրը մաքրելու համար առաջարկվում է օգտագործել «նոան արտադրության» թափոնները՝ դրանով հնարավորություն ստեղծելով կիրառելու նաև արտադրական թափոնը՝ նոան կեղևը:

Ջրային լուծույթից ֆենոլի և քլորֆենոլի հեռացման դեպքում մոդիֆիկացված (ֆոսֆորական թթվով մշակված) նոան կեղևները ցուցաբերում են ադսորբման ակտիվություն: Համեմատական ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ ֆոսֆորական թթվով մշակված նմուշը ցուցաբերում է առավել բարձր ադսորբման ունակություն՝ չմոդիֆիկացված նմանակի համեմատ: Ցույց է տրվել է նաև նոան կեղևից ստացված ակտիվացված ածխի բարձր ադսորբման ակտիվությունը: Սակայն վերջինիս համեմատաբար ոչ մեծ ակտիվությունը՝ մոդիֆիկացված կեղևի համեմատ, հաշված տնտեսական ծախսերը, ամենայն հավանականությամբ նպատակահարմար է դարձնում մոդիֆիկացված նմանակի կիրառումը:

Առաջարկվող մեթոդը կարող է ծառայել օրգանական միացություններից ջրի լրամաքմանը՝ ստանալով սննդի արդյունաբերությունում կիրառելու համար բարձր մաքրությամբ ջուր, տվյալ դեպքում՝ մրգահատապտղային հյութերի պատրաստման գործընթացում:

Առանցքային բառեր. մրգային հյութեր, ջրապատրաստում, ջրի լրամաքում, ֆենոլ, քլորֆենոլ, ադսորբում, նոան կեղև, մոդիֆիկացում, ակտիվացված ածուխ:

WATER TREATMENT IN THE PRODUCTION OF FRUIT JUICES

G.H. Torosyan, S.K. Gharajyan, M.Z. Petrosyan, N.R. Hovhannisyan

The results of the study of sorption additional purification of water from micro-amounts of priority organic pollutants periodically present in water are presented. Purification of water from phenol and chlorophenol using dried, chopped pomegranate peel, pomegranate peel modified with phosphoric acid, as well as activated carbon obtained from it is studied. The importance of this work lies in the fact that the berry-fruit drink consists of about 90% of water. And the quality of the water used must meet the requirements of the current regulations. Any extraneous chemical compound, moreover toxic, in the original water will inevitably spoil the quality of the produced drink. In the production of fruit drinks and wines, pomegranate derivatives occupy a special place and are very popular. In this work, it is proposed to use the wastes of "pomegranate production" as water purifiers, thereby creating a possibility of also using production waste - pomegranate peel.

Modified (treated with phosphoric acid) pomegranate peels show an adsorptive activity in removing phenol and chlorophenol from an aqueous solution. A comparative study has shown that a sample treated with phosphoric acid shows a higher adsorption capacity compared to an unmodified analogue. The high adsorption activity of activated carbon from pomegranate peel has also been noted. However, the relatively low activity of the latter in relation to the modified peel suggests that, considering the economic costs, it is more expedient to use the modified analogue.

The proposed method can serve as a tool for additional purification of water from organic compounds to obtain high-purity water to be used in food production, in this case, in the manufacture of fruit and berry juices.

Keywords: fruit juices, water treatment, water purification, phenol, chlorophenol, adsorption, pomegranate peel, modification, activated carbon.