

УДК 661.183.2, 620.181.4

Формирование магнитных углеродных сорбентов на основе модифицированной древесины

**С.И. Цыганова^{а*}, В.В. Патрушев^а,
Г.Н. Бондаренко^а, Д.А. Великанов^{б,в*}**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия 660049, Красноярск, ул. К. Маркса, 42*

^б *Сибирский федеральный университет
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

^в *Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/38¹*

Received 2.12.2011, received in revised form 9.12.2011, accepted 16.12.2011

Изучен процесс получения пористых металл-углеродных композитов из древесных отходов, модифицированных хлоридами железа и цинка. Показано, что в процессе карбонизации модифицированных образцов до 400 °С образуется кристаллическая фаза магнетита типа $(Zn_{0,29} Fe_{0,71})Fe_2O_4$; рост температуры до 800 °С приводит к образованию магнетита и маггемита, не содержащих цинк. Обнаружено, что сорбционная емкость синтезированных образцов выше в сравнении с сорбционной емкостью промышленного углеродного сорбента при сорбции золота, платины и палладия из хлоридных растворов.

Ключевые слова: металл-углеродный сорбент, химическая активация, карбонизация, магнитные свойства, сорбция, благородные металлы.

Введение

Данная работа посвящена изучению синтеза магнитных сорбентов, представляющих собой магнитный материал с высокими адсорбционными свойствами. Преимущество таких адсорбентов по сравнению с обыкновенными (немагнитными) состоит в том, что при контактной очистке промышленных растворов (пульпы) использование магнитных сорбентов существенно упрощает адсорбционный процесс за счет проведения сорбции на больших скоростях (скорость потока раствора может быть увеличена в 15–17 раз), легкости отделения сорбента от промышленных растворов путем магнитной сепарации и полноты его отработки [1, 2].

* Corresponding author E-mail address: light@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Исследовательские работы по созданию подобных материалов в основном касаются решения практических задач: изучения их механических, электромагнитных свойств и сорбционной способности [3-8], при этом взаимодействие компонентов в процессе приготовления композиционного материала рассматривается эпизодично и недостаточно. Патенты и изобретения по способам получения магнитных углеродных сорбентов описывают, в основном, технологию и технические характеристики материалов [3, 4]. Представленные в работах [6-8] исследования электрических и магнитных свойств углеродных материалов показывают, что с повышением температуры карбонизации модифицированных углей, древесины и микрокристаллической целлюлозы усиливаются их электромагнитные свойства. В ранних работах нами были проведены исследования по созданию пористых углеродных материалов из растительного сырья методом химической активации [9, 10] и было показано, что активация КОН, H_3PO_4 или $ZnCl_2$ растительного сырья приводит к образованию высокопористого продукта с удельной поверхностью до $2500 \text{ м}^2/\text{г}$. Известно также, что добавление магнетита или солей железа в растительное сырье и его последующая термообработка придают материалу магнитные свойства и невысокую пористость [3, 4]. Для выявления взаимосвязи состав – структура – свойство в процессе термического превращения модифицированного растительного сырья и придания материалу сочетания магнитных свойств и высокой пористости мы применили метод двойного модифицирования, позволяющий провести активацию лигниноцеллюлозной массы с помощью двух различных, но сочетающихся реагентов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали измельченную древесину березы (ДБ) фракцией менее 0,5 мм. Модифицирование опилок проводили путем последовательной пропитки водными растворами хлоридов железа и цинка. Массовое соотношение компонентов в образце ДБ: $FeCl_3$: $ZnCl_2$ составляло 1:0,5:0,5. Для сравнения были приготовлены образцы, модифицированные одним реагентом: ДБ: $FeCl_3$ или ДБ: $ZnCl_2$, массовое соотношение в которых составляло 1:1. Полученные смеси сушили при температуре 102-105 °С в течение 2-3 суток до прекращения изменения массы и формовали в таблетки, которые подвергали термообработке в токе аргона при скорости нагрева 10 °С/мин до температур 200, 300, 400, 500, 600, 700 и 800 °С и выдержке при конечной температуре 30 мин. Получаемый твердый продукт (ТП) промывался водой в течение 1,5 ч при температуре 60 °С до нейтральной среды.

Удельную поверхность карбонизованных образцов измеряли методом тепловой десорбции азота на анализаторе СОРБОМЕТР-М, изотерму адсорбции азота снимали на приборе MICROMERITICS ASAP 2420 при температуре 77 К и в интервале относительных давлений P/P_0 – 0,01-0,98. Магнитные свойства изучали на магнитометре MPMS-X. Сорбционную активность (емкость) синтезированных образцов на сорбцию золота, платины и палладия из хлоридных растворов определяли после их насыщения по разности концентрации металлов до контакта образца и раствора и по окончании процесса. Анализ осуществляли атомно-адсорбционным методом на приборе А Analyst 400 (PerkinElmer) на фоне растворов сравнения в пламени ацетилен-воздух на длинах волн аналитических линий: 265,94 нм Pt, 244,79 нм Pd и 267,60 нм и Au.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 представлены величины выхода, удельной поверхности и качественные характеристики образцов, обработанных при 800 °С. Как видим, добавка реагентов в опилки приводит к получению пористого твердого продукта, причем наибольшая удельная поверхность характерна для образца, модифицированного двумя реагентами, выход которого несколько ниже по сравнению с выходами других древесных углей.

Проведенный анализ поведения исследуемых образцов в поле постоянного магнита показал, что твердые продукты, содержащие хлорид железа, притягивались магнитом. Таблетки, содержащие один реагент, были хрупкими, а таблетки, в состав которых входили FeCl₃ и ZnCl₂, становились более прочными. Представленные характеристики свидетельствуют, что двойное модифицирование опилок березы существенно повышает пористость и прочность продукта, и для дальнейшего исследования состава и структуры образца в процессе его синтеза был отобран образец ДБ-FeCl₃-ZnCl₂.

На рисунке 1 приведены выходы и удельные поверхности ТП при различных температурах карбонизации ДБ-FeCl₃-ZnCl₂ до и после водной обработки. Выход неотмытого образца с ростом температуры постепенно уменьшается до 28 масс % (Т=800 °С), выход нерастворимой в воде его части изменяется незначительно – в диапазоне 22-35 масс %, и при температуре 800 °С образец становится практически нерастворимым в воде. Удельная поверхность карбонизованного продукта начинает расти при температурах нагрева выше 500 °С и достигает величины

Таблица 1. Характеристика модифицированных образцов, обработанных при 800 °С

Образец	Выход, мас%	Удельная поверхность, м ² /г	Качественные характеристики
ДБ-FeCl ₃	26,9	474,7	Таблетки хрупкие, магнитные
ДБ-ZnCl ₂	26,0	606,5	Таблетки хрупкие, немагнитные
ДБ-FeCl ₃ -ZnCl ₂	22,5	1062,0	Таблетки прочные, магнитные

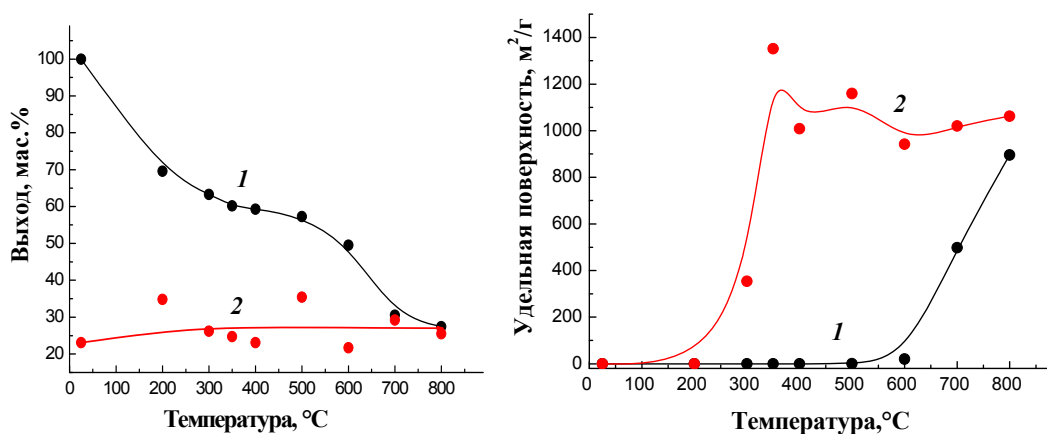


Рис. 1. Влияние температуры карбонизации ДБ-FeCl₃-ZnCl₂ на выход и удельную поверхность твердых продуктов: 1 – до водной обработки; 2 – после водной обработки

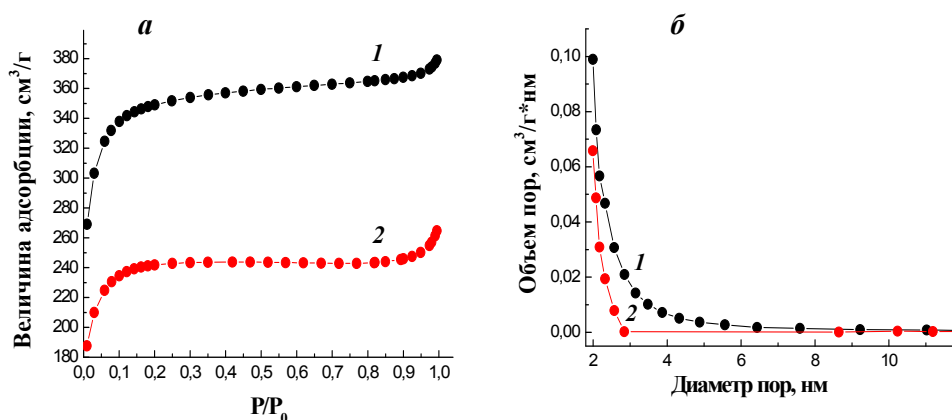


Рис. 2. Изотермы адсорбции (а) и распределение размера пор (б) для твердых продуктов, полученных из ДБ-FeCl₃-ZnCl₂ при температурах 400 °С (1) и 800 °С (2) с последующей водной отмывкой

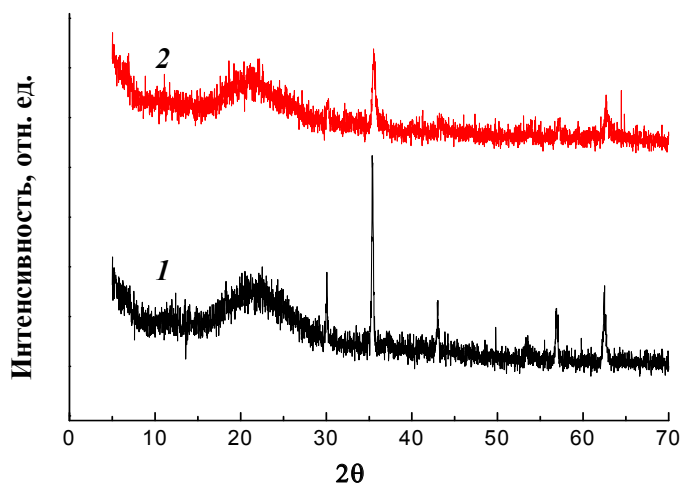


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы отмытых образцов, полученных из ДБ-FeCl₃-ZnCl₂ при температурах 400 °С (1) и 800 °С (2)

900 м²/г при 800 °С. Максимальная величина удельной поверхности отмытого ТП наблюдается уже при нагревании образца до 400 °С и составляет 1350 м²/г.

Изотермы адсорбции азота (рис. 2 а) отмытых образцов, полученные при карбонизации 400 и 800 °С, свидетельствуют о физадсорбции в микропористой системе с пренебрежимо малой поверхностью пор крупных размеров. Объем микропор в низкотемпературном образце составляет 0,56 м³/г, а в высокотемпературном – 0,43 м³/г и соответствует 75 и 78 % от общего объема пор. Можно также наблюдать, что в низкотемпературном образце объем пор, диаметр которых находится в диапазоне 2,5-7,0 нм, несколько больше, чем в высокотемпературном (рис. 2 б).

Снятые рентгенограммы этих образцов (рис. 3) показали, что они имеют кристаллическую фазу со структурой магнетита [11]. Параметр решетки образца, полученного при 400 °С,

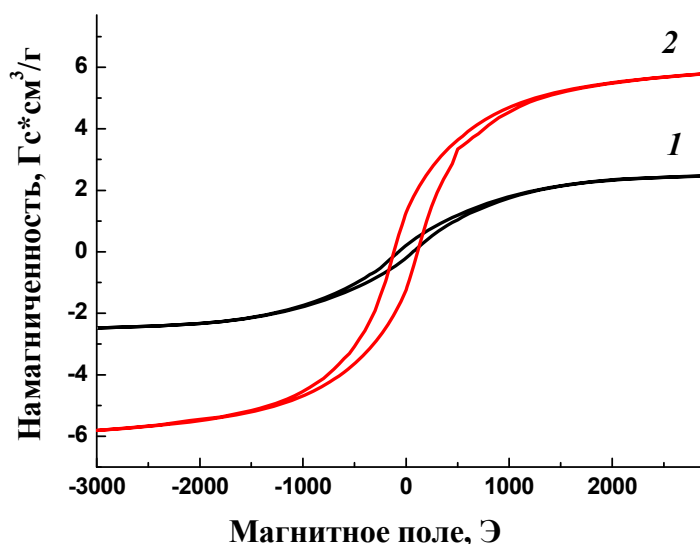


Рис. 4. Магнитный гистерезис отмытых образцов, полученных при температурах 400 °С (1) и 800 °С (2) из ДБ-FeCl₃-ZnCl₂ (температура измерений T= 0 °С)

составляет 8,405 Å и соответствует магнетиту (Zn_{0,29} Fe_{0,71})Fe₂O₄, в котором железо частично замещено цинком.

Размер ячейки образца, полученного при 800 °С (8,374 Å), меньше, чем в чистом магнетите Fe₃O₄ (8,394 Å) и феррите цинка ZnFe₂O₄ (8,441 Å), и близок к размеру ячейки маггемита (8,357Å). Можно предположить, что кристаллическая фаза в высокотемпературном образце в основном представляет собой смесь магнетита и маггемита, не содержащую цинк, т.е. в процессе высокотемпературного пиролиза происходит удаление цинксодержащих соединений и соответственно уменьшение кристаллической фазы в ТП.

В ходе магнитных измерений, было установлено, что эти образцы обладают магнитным гистерезисом (рис. 4). Важно отметить, что их намагниченность увеличивается на три порядка, по сравнению с исходным некарбонизованным образцом. По петлям гистерезиса были рассчитаны коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность образцов (табл. 2), которые близки к магнитным характеристикам цинкового феррита [12].

Таким образом, в процессе двойного модифицирования древесных опилок можно получить прочные активные угли с высокой удельной поверхностью и магнитными свойствами. Причем водная обработка образцов, карбонизованных при температурах выше 350 °С, приводит к раскрытию их пористой структуры.

Синтезированные активные угли испытывали на сорбцию золота, платины и палладия из хлоридных растворов. В таблице 3 приведены удельная поверхность и сорбционная емкость углей, синтезированных при различных температурах в сравнении с промышленным активным углем, в процессе сорбции золота, платины и палладия из хлоридных растворов.

Сорбционная емкость синтезированных образцов по этим металлам выше, чем промышленного сорбента. Причем наилучшие показатели по сорбции золота из хлоридных растворов

Таблица 2. Магнитные характеристики исследованных образцов и $ZnFe_2O_4$ (данные из [12])

Образец/ температура обработки	Коэрцитивная сила, Э	Намагниченность насыщения, Гс·см ³ /г	Остаточная намагниченность, Гс·см ³ /г
ДБ-FeCl ₃ -ZnCl ₂ / 400 °С	59,25	2,97	0,17
ДБ-FeCl ₃ -ZnCl ₂ / 800 °С	117,09	5,82	1,28
ZnFe ₂ O ₄	58,30	1,72	0,13

Таблица 3. Удельная поверхность и сорбционная ёмкость синтезированных образцов и промышленного активного угля при извлечении золота, платины и палладия из хлоридных растворов

Образец/температура обработки	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционная ёмкость, мг/г		
		Au	Pt	Pd
ДБ-ZnCl ₂ -FeCl ₃ / 400 °С,	1352	84,2	30,3	36,0
ДБ-ZnCl ₂ -FeCl ₃ /800 °С	1062	56,1	49,2	41,4
Скорлупа кокосовых орехов*/800-1000 °С	1000	20,4	27,4	17,5

*Кокосовый активированный уголь фирмы Carbon Calgon, Norit, Dupon and ect.

обнаружены на образце ДБ-FeCl₃-ZnCl₂, карбонизованном при 400 °С, имеющем максимальную удельную поверхность. Сорбционная же емкость платины и палладия выше на образце, карбонизованном при 800 °С, чем на низкотемпературном.

Заключение

Исследование процесса синтеза пористого углеродистого материала с магнитными свойствами позволило выявить, что в процессе карбонизации опилок березы, модифицированных хлоридами железа и цинка, образуется магнитный пористый продукт, содержащий в основном кристаллическую фазу магнетита, состав которой изменяется от температуры: при температуре 400 °С образуется магнетит типа $(Zn_{0,29} Fe_{0,71})Fe_2O_4$; при 800 °С – смесь чистого магнетита (Fe_3O_4) и маггемита, не содержащая цинк.

Отмечается, что в процессе водной обработки карбонизованных образцов раскрывается их микропористая структура. Показано, что сорбционная емкость синтезированных образцов выше в сравнении с сорбционной емкостью промышленного углеродного сорбента при экстракции золота, платины и палладия из хлоридных растворов.

Список литературы

1. Меретуков М.А. Активные угли и цианистый процесс. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2007. 288 с.
2. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н. Ресурсосберегающие технологии применения сорбентов для очистки сточных вод от нефтепродуктов: Монография. Саратов: Изд. центр «Наука», 2010. 148 с.

3. Okiyoshi F. Pat. JP 2005137973. IPC B01J20/06 (2005). Magnetic adsorbent, its manufacturing method and water treatment method.
4. Jie Q., Xing W.; Jun Z.; Zhang T., Yang M. Pat. CN 101502789. IPC B01J20/20 (2009). Method for preparing magnetic active carbon composite material for water processing.
5. Kaburagi Y., Hishiyama Y., Oka H., Inagaki M. Growth of iron clusters and change of magnetic property with carbonization of aromatic polyimide film containing iron complex // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 593–603.
6. Kercher A. K., Nagle D. C. AC electrical measurements support microstructure model for carbonization: a comment on dielectric relaxation due to interfacial polarization for heat-treated wood // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 219–238.
7. Sugimoto H. and Norimoto M. Dielectric relaxation due to the heterogeneous structure of wood charcoal // J. of Wood Science. 2005. Vol. 51, N. 6. P. 554-558.
8. Rhim Y.-R., Zhang D., Fairbrother D. H. et. al. Changes in electrical and microstructural properties of microcrystalline cellulose as function of carbonization temperature // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 1012–1024.
9. Цыганова С.И., Королькова И.В., Бондаренко Г.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Формирование высокопористых углеродных материалов из древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой и гидроксидом калия // J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2009. Vol. 2. P. 275-281.
10. Цыганова С.И., Каргин В.Ф., Королькова И.В., Чесноков Н.В. Морфология продуктов карбонизации древесины березы, модифицированной KOH, ZnCl₂ и H₃PO₄ // Химия растительного сырья. 2011. №2. С. 91–95.
11. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы. М.: Высшая школа, 1986. 352 с.
12. Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. и др. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 4. С. 718-722.

The Formation of Magnetic Carbon Sorbents Based on the Modified Wood

**Svetlana I. Tsyganova^a, Valeriy V. Patrushev^a,
Galina N. Bondarenko^a and Dmitry A. Velikanov^{b,c}**

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
K. Marx Street, 42, Krasnoyarsk, 660049, Russia*

^b*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

^c*L.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS
50/38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

The process of porous metal-carbon composites synthesis from waste wood modified with chlorides of iron and zinc was studied. It was shown that a crystalline phase of magnetite type $(Zn_{0,29}Fe_{0,71})Fe_2O_4$ forms in solid product for carbonization of the starting composite up to 400 °C; increase of temperature up to 800 °C leads to the formation of magnetite and maghemite not containing zinc.

It was found that the sorption capacity of the synthesized samples is higher in comparison with the sorption capacity of industrial carbon sorbent for extraction of gold, platinum and palladium from chloride solutions.

Keywords: metal-carbon sorbent, chemical activation, carbonization, magnetic properties, sorption, noble metals.
