

УДК 661.183.3

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.2.131

## **АДСОРБЦИОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА**

*М.А. Архилин, асп.*

*Н.И. Богданович, д-р техн. наук, проф.*

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,  
наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002; e-mail: m.arhilin@narfu.ru,  
n.bogdanovich@narfu.ru

Адсорбционные процессы широко используют в промышленности при извлечении различных веществ и очистке растворов. Наиболее распространенными промышленными адсорбентами являются активные угли. Однако современные углеродные адсорбенты обладают рядом недостатков, которых лишены органо-минеральные магнитовосприимчивые адсорбенты. В мире активно разрабатываются адсорбенты, обладающие магнитной восприимчивостью. При использовании в технологии они легко отделяются от обрабатываемой жидкой фазы приложением магнитного поля, что интенсифицирует технологический процесс. Магнитовосприимчивые адсорбенты были получены путем химической активации гидролизного лигнина с гидроксидом железа (III), который при этом восстанавливался до магнитных форм железа и приводил к выгоранию углерода в гидролизном лигнине, тем самым активируя углеродную матрицу. Синтез адсорбентов проводили методом планированного эксперимента. Был использован центральный композиционный ротатабельный равномерный план второго порядка для трех факторов. Исследовали влияние температуры пиролиза, дозировки  $Fe(OH)_3$  и pH конечной точки осаждения  $Fe(OH)_3$ . Полученные адсорбенты были охарактеризованы по адсорбционным и магнитным свойствам, установлен характер зависимости свойств от условий синтеза адсорбентов. На основе экспериментальных данных рассчитаны уравнения регрессии со значимыми коэффициентами, являющиеся математическими моделями зависимости исследуемых свойств от варьируемых факторов. Модели позволяют без проведения эксперимента прогнозировать свойства адсорбентов в исследуемом интервале варьирования факторов. Показано, что полученные адсорбенты обладают высокими адсорбционными свойствами как по иоду, так и по метиленовому голубому. Некоторые образцы по магнитной восприимчивости приближаются к магнетиту, однако наилучшие условия для высоких адсорбционных и магнитных свойств лежат в разных областях. Нами подобраны области условного оптимума в исследованном интервале варьируемых параметров.

*Ключевые слова:* лигнин гидролизный, адсорбенты органо-минеральные, углеродминеральные, магнитовосприимчивые, ферромагнитные.

### *Введение*

Адсорбенты используют в промышленности при извлечении различных ценных веществ (золото, иод), при очистке вод и различных промышленных растворов. Адсорбция в сравнении с другими процессами разделения компо-

нентов имеет ряд преимуществ: высокая эффективность разделения, легкость регенерации отработанного сорбента, экономичность и др. [8]. Современные промышленные сорбенты бывают двух основных типов – гранулированные и порошковые. Гранулированные адсорбенты отличаются тем, что ими можно наполнять адсорбционные колонны, при этом отпадает необходимость отделения адсорбента от раствора. Однако из-за большого размера частиц такой адсорбент обладает низкими кинетическими характеристиками, а необходимость грануляции сказывается на стоимости адсорбента и снижает адсорбционные свойства получаемого материала. Поэтому отмечается тенденция к использованию порошковых адсорбентов, которые значительно быстрее поглощают целевой компонент, обладают повышенными адсорбционными свойствами и относительно дешевле. В этом случае проблемой является отделение порошкового адсорбента. Из-за малого размера частиц и плотности, близкой к плотности воды, порошковый адсорбент чрезвычайно трудно отделить отстаиванием, поэтому в таких случаях используют стадию фильтрации раствора через зернистые фильтры. Фильтрация – медленный процесс, поэтому ученые работают над созданием порошкового адсорбента, обладающего магнитной восприимчивостью [8]. Магнитовосприимчивый адсорбент может быть легко отделен от обрабатываемой фазы с помощью магнитного сепаратора, при этом он сохраняет преимущества порошкового адсорбента.

Разработка магнитовосприимчивых адсорбентов в мире ведется различными способами: модифицирование активного угля магнитными наночастицами [8], пиролиз различных полимеров в присутствии солей Fe, Ni и Co [5–7], модификация органических отходов в целях придания магнитных свойств [10]. Также распространены покрытие магнитных частиц мезопористым углеродом [9] и синтез пористого маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [4].

#### *Методы исследования*

Нами был проведен синтез магнитовосприимчивых адсорбентов по предложенному ранее способу [3], заключающемуся в термической активации углеродсодержащего сырья гидроксидом железа (III). При этом часть углерода выгорает, а в зависимости от условий  $\text{Fe}_3(\text{OH})_3$  восстанавливается до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO,  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Магнитными свойствами обладают только магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . Полученные адсорбенты по химическому составу являются органоминеральными, или углеродминеральными, что связано с содержанием большого количества соединений железа – продуктов восстановления  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

В качестве исходного сырья использовали гидролизный лигнин, который обрабатывали раствором сульфата железа (III). Концентрированным раствором аммиака корректировали pH конечной точки осаждения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Полученный осадок – смесь лигнина и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – подвергали пиролизу в трубчатой печи СУОЛ-0.44 в кварцевой трубке в атмосфере образующихся парогазов. Продолжительность пиролиза составляла 30 мин. Ниже представлена схема экспериментальной установки (рис. 1).

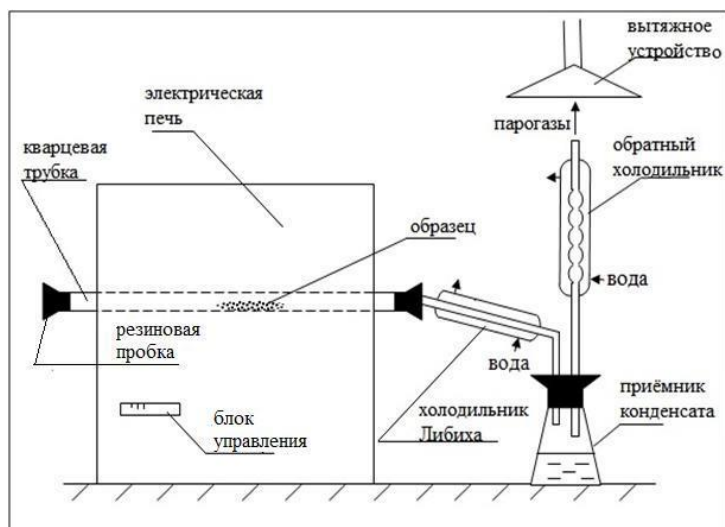


Рис. 1. Схема установки для получения адсорбентов

Синтез магнитовосприимчивых адсорбентов и исследование их свойств проводили методом планированного эксперимента. Изучали влияние варьируемых факторов на выход, адсорбционные и магнитные свойства магнитовосприимчивых адсорбентов. По полученным данным рассчитывали коэффициенты для уравнений регрессии. Адекватность полученных моделей проверяли по критерию Фишера, отбрасывали незначимые коэффициенты. Уравнения регрессии со значимыми коэффициентами представляют собой математическую модель зависимости выходных параметров от заданных варьируемых факторов, представленных в кодированных значениях. На основе полученных уравнений строили поверхности отклика, которые наглядно показывают характер зависимости исследуемых свойств адсорбента от условий их приготовления. Так как выходные параметры в условиях опытов должны изменяться по простым функциональным зависимостям не выше второго порядка, в качестве плана был применен центральный композиционный ротатбельный униформ-план. Варьируемыми параметрами были выбраны дозировка гидроксида железа (III) в пересчете на  $Fe_2O_3$ , pH конечной точки осаждения  $Fe(OH)_3$ , температура пиролиза. Значение и интервалы варьирования факторов представлены в таблице.

Адсорбционные свойства изучали по общепринятым методикам. Для адсорбции из жидкой фазы использовали растворы метиленового голубого (МГ) и иода ( $I_2$ ), для адсорбции из газовой фазы – пары гексана и водяной пар. Относительную магнитную восприимчивость образцов измеряли на установке, описание которой приведено в работе [2].

## Матрица планирования эксперимента

Переменные факторы	Шаг варьирования $\lambda$	Уровни варьирования факторов				
		-1,682 ( $-\alpha$ )	-1	0	1	1,682 ( $+\alpha$ )
Дозировка Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, X <sub>1</sub> ,	5	21,6	25	30	35	38,4
pH обработки образца, X <sub>2</sub>	1,2	6,0	6,8	8,0	9,2	10,0
Температура пиролиза, X <sub>3</sub>	40	773	800	840	880	907

Соответственно, выходными параметрами в нашей системе являлись выход адсорбента, относительная магнитная восприимчивость и адсорбционная активность по тестовым веществам.

Полученные экспериментальные данные использовали для расчета коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей, связывающих значения выходных параметров с условиями их получения.

*Результаты исследования и их обсуждение*

Значения критерия Фишера не превышали критических значений, т. е. все уравнения со значимыми коэффициентами оказались адекватными. Поэтому их можно считать математическими моделями процесса синтеза.

Уравнения регрессии для магнитовосприимчивых адсорбентов:

$$A(\text{MГ}) = 333 + 30,5X_1 + 12,8X_2 + 14,7X_3 + 16,9X_2X_3 - 10,2X_2^2;$$

$$A(I_2) = 1124 + 184X_1 + 163X_3 + 65X_1X_3;$$

$$A(\text{Г}) = 210,3 - 70,2X_3 + 13,5X_1X_3 - 7,4X_1^2 + 23,4X_2^2 + 11,7X_3^2;$$

$$A(\text{H}_2\text{O}) = 164,0 + 18,6X_2 - 19,4X_2^2 - 25,9X_3^2;$$

$$\text{OMB} = 37 - 3,5X_1 - 4,7X_2 - 7,6X_1X_2 + 4,1X_1X_3 - 3,4X_1^2 + 4,9X_2^2 + 5,1X_3^2;$$

$$B = 44 - 1,2X_3 - 0,5X_2^2 - 0,8X_3^2.$$

Здесь A(MГ) – адсорбционная активность по MГ, мг/г;

A(I<sub>2</sub>) – адсорбционная активность по йоду, мг/г;

A(Г) – адсорбционная активность по парам гексана, мг/г;

A(H<sub>2</sub>O) – адсорбционная активность по парам воды, мг/г;

OMB – относительная магнитная восприимчивость, %;

B – выход адсорбента, %.

По уравнениям регрессии и построенным на их основе поверхностям отклика были выявлены следующие зависимости.

Увеличение дозировки железа снижает соотношение лигнин : Fe(OH)<sub>3</sub>, тем самым уменьшается степень восстановления железа (III) в FeO и α-Fe (FeO соединяется с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Соответственно, OMB снижается (рис. 2). Повышение температуры увеличивает магнитную восприимчивость. При низких дозировках железа повышение pH приводит к росту OMB, при высоких дозировках железа – к ее понижению. OMB лучших образцов достигает 92 % от значения для магнетита. Магнитная восприимчивость свежесожденного магнетита, выбранного в качестве образца сравнения, составляет

30,5 г/г<sub>Fe</sub>, или 100 %[1]. Для придания хороших магнитных свойств адсорбенту целесообразно вводить не более 30 % магнитного компонента. Поэтому для поиска оптимальных адсорбционных свойств приняли дополнительное условие:  $OMB \geq 30 \%$ .

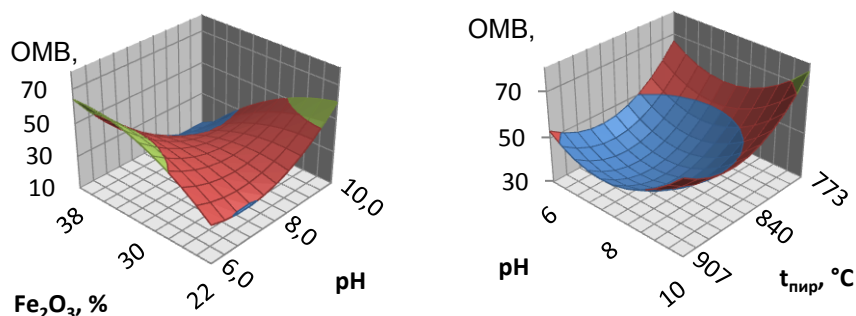


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости от исследуемых факторов

Адсорбционная активность по МГ характеризует адсорбцию в мезопорах: при повышении температуры пиролиза, pH и увеличении дозировки Fe(OH)<sub>3</sub> она возрастает (рис. 3).

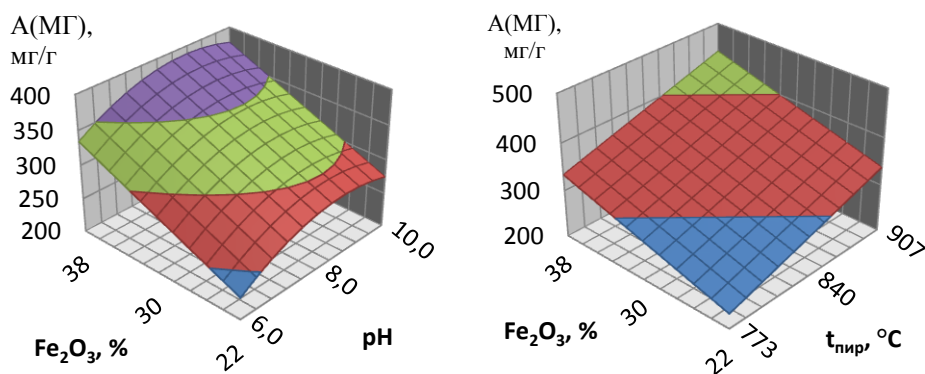


Рис. 3. Зависимость адсорбционной активности по МГ от исследуемых факторов

Сходным образом дозировка Fe(OH)<sub>3</sub> и температура пиролиза влияют и на активность по иоду, характеризующую адсорбцию в микропорах, однако в этом случае pH не оказывает заметного влияния (рис. 4). Наилучшие условия для синтеза адсорбентов с максимальной адсорбционной активностью по МГ являются: дозировка железа в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 38,4 %, pH – 10, температура пиролиза ( $t_{\text{пир}}$ ) – 910 °C, A(MГ) – 450 мг/г, OMB – 34 %. При этом адсорбционная активность по иоду также будет максимальной ( $A(I_2) = 1900$  мг/г).

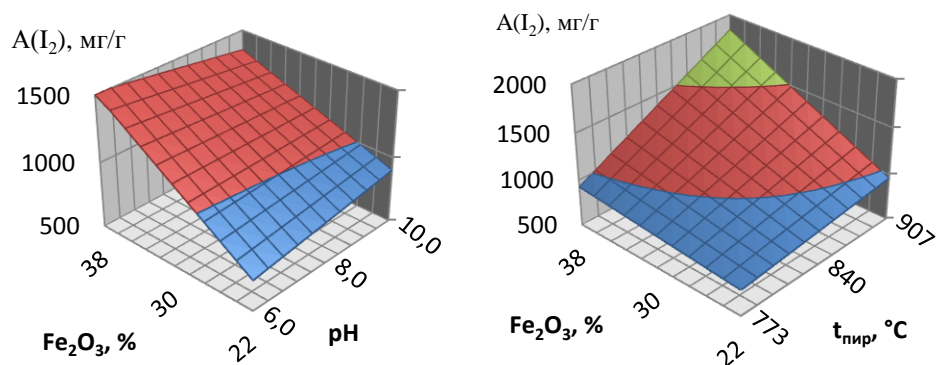


Рис. 4. Зависимость адсорбционной активности по иоду от исследуемых факторов

Для синтеза адсорбентов с максимальным значением только по  $A(I_2)$  желательно рН снизить до 6, так как снижение рН хоть и не влияет на адсорбцию иода, однако сильно повышает магнитную восприимчивость (с 34 до 92 %) и способствует экономии щелочного реагента.

Адсорбция паров гексана характеризует гидрофобность поверхности адсорбента. Она увеличивается с повышением температуры пиролиза. При высоких температурах снижение дозировки  $Fe(OH)_3$  увеличивает адсорбцию гексана, при низких – наоборот. Зависимость адсорбции гексана от рН проходит через минимум (рис. 5).

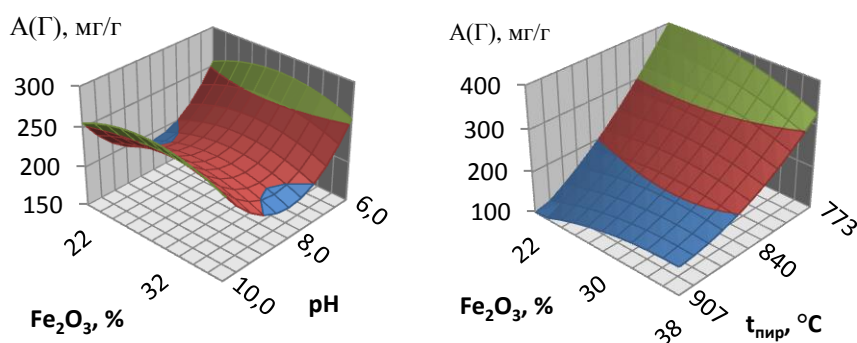


Рис. 5. Зависимость адсорбционной активности по гексану от исследуемых факторов

Адсорбция паров воды характеризует функционализацию поверхности полярными группами. Она не зависит от дозировки железа, зависимости от рН и температуры пиролиза проходят через максимум (рис. 6).

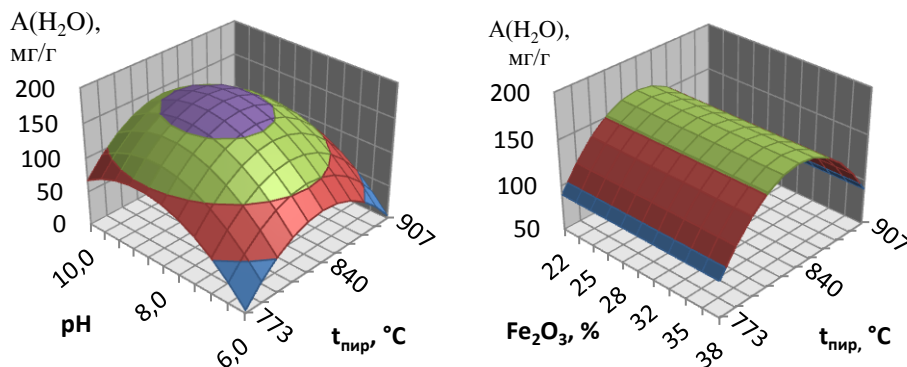


Рис. 6. Зависимость адсорбции водяного пара от исследуемых факторов

Температура пиролиза снижает выход адсорбентов. Наблюдается меньший выход адсорбентов при средних дозировках  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и крайних значениях pH конечной точки осаждения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (рис. 7).

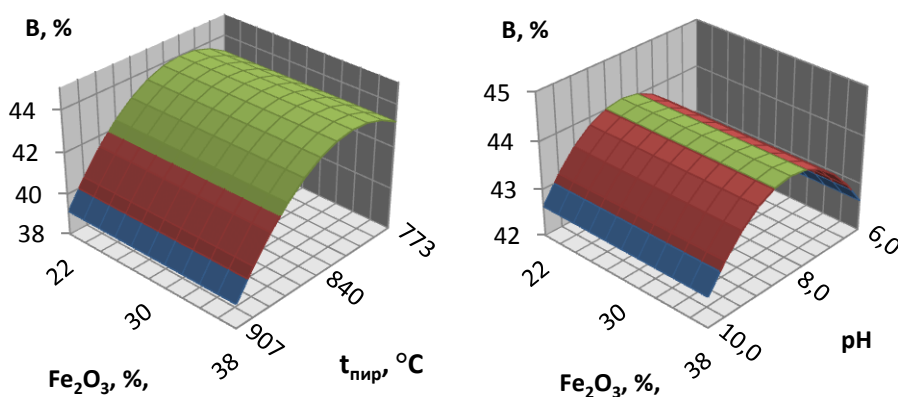


Рис. 7. Зависимость выхода адсорбента от исследуемых факторов

### Заключение

Таким образом, нами была исследована зависимость выхода, магнитных и адсорбционных свойств адсорбента от дозировки гидроксида железа (III), температуры пиролиза и pH осаждения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в исследуемом интервале варьирования факторов. Найдены наилучшие условия для получения как осветляющих (крупнопористых) адсорбентов, характеризующихся по адсорбции МГ, так и для адсорбентов, поглощающих низкомолекулярные примеси и характеризующихся по адсорбции иода. Адсорбционная активность для лучших

адсорбентов соответствует требованиям ГОСТ по адсорбции МГ ( $\geq 225$  мг/г) и иода ( $\geq 800$  мг/г) и превосходит по этим показателям промышленные отечественные образцы. Все это вкуче с хорошими магнитными свойствами представляет интерес для дальнейшего изучения и разработки промышленного производства магнитовосприимчивых адсорбентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2476382 РФ. Способ получения магнитоактивного соединения / Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М.; заявл. 30.09.2011; опубл. 27.02.2013.
2. Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А. Синтез магнитоактивного соединения на основе сульфата железа (II) // Журн. прикл. хим. 2012. Т. 85, № 6. С. 900–905.
3. Шевченко Р.С., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Добеле Г.В. Формирование сорбционных и магнитных свойств ферромагнитных адсорбентов при пиролизе отходов переработки древесины в присутствии гидроксида железа (III) // Лесн. журн. 1999. № 2-3. С.142–150. (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Asuha S., Gao Y.W., Deligeer W., Yu M., Suyala B., Zhao S. Adsorptive removal of methyl orange using mesoporous maghemite // J. Porous Mater. 2011. Vol. 18, N 5. P. 581–587.
5. Dai M, Vogt B.D. High capacity magnetic mesoporous carbon-cobalt composite adsorbents for removal of methylene green from aqueous solutions // J. of Colloid and Interface Sci. 2012. Vol. 387, N 1. P. 127–134.
6. Kim B.C., Lee J., Um W., Kim J., Joo J., Lee J.H., Kwak J.H., Kim J.H., Lee C., Lee H., Addleman R.S., Hyeon T., Gu M.B., Kim J. Magnetic mesoporous materials for removal of environmental wastes // J. of Hazardous Materials. 2011. Vol. 192, N 3. P. 1140–1147.
7. Wang X., Dai S. A simple method to ordered mesoporous carbons containing nickel nanoparticles // Adsorption. 2009. Vol. 15, N 2. P. 138–144.
8. Wang T., Liang L., Wang R., Jiang Y., Lin K., Sun J. Magnetic mesoporous carbon for efficient removal of organic pollutants // Adsorption. 2012. Vol. 18, N 5-6. P. 439–444.
9. Yin Y., Zhou S., Min C., Wu L. Preparation of rattle-type magnetic mesoporous carbon spheres and their highly efficient adsorption and separation // J. Colloid and Interface Sci. 2011. Vol. 361, N 2. P. 527–533.
10. Yu J.-X., Wang L.-Y., Chi R.-A., Zhang Y.-F., Xu Z.-G., Guo J. A simple method to prepare magnetic modified beer yeast and its application for cationic dye adsorption // Envir Sci Pollut Res. 2013. Vol. 20, N 1. P. 543–551.

Поступила 20.03.15

UDC 661.183.3

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.2.131

### Adsorption and Magnetic Properties of Magneto Susceptible Adsorbents, Obtained on the Basis of Hydrolytic Lignin

*M.A. Arkhilin, Postgraduate Student*

*N.I. Bogdanovich, Doctor of Engineering Sciences, Professor*

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation; e-mail: m.arhilin@narfu.ru, n.bogdanovich@narfu.ru



Adsorption processes are widely used in industry by recovery for removing various substances and purification of solutions. Most common commercial adsorbents are active carbon materials. However modern carbon adsorbents have disadvantages that are absent at magneto susceptible organomineral adsorbents. The development of adsorbents possessing magnetic susceptibility is actively pursued in the world. The use of such adsorbents in technology makes it easy to separate them from the treated liquid phase by applying a magnetic field and to intensify the technological process. Magneto susceptible adsorbents were prepared by chemical activation of hydrolytic lignin with iron hydroxide (III).  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  was reduced to magnetic forms of Fe and promoted to burn-off carbon from hydrolytic lignin that led to activation of a carbon matrix. Synthesis of adsorbents was performed by the planned experiment. The central rotatable second-order uniform plan for the three factors was used. The effect of pyrolysis temperature, iron hydroxide dosage and pH of the end point of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipitation were investigated. The resulting adsorbents were characterized by the adsorption and magnetic properties, the nature of properties dependence on the synthesis conditions of adsorbents was established. On the basis of experimental data the regression equations with significant coefficients are calculated. They are the mathematic models of properties dependence on the varied factors. The models allow us to predict the properties of adsorbents in the investigated range of variation of parameters. The obtained adsorbents have high adsorption properties towards either iodine or methylene blue. Some samples have magnetic susceptibility value closed to magnetite, but the best conditions for high adsorption and magnetic properties are situated in different areas. We found the areas of conditional optimum in the investigated interval of varied parameters.

*Keywords: hydrolytic lignin, adsorbent organo-mineral, carbon-mineral, magneto susceptible, ferromagnetic.*

#### REFERENCES

1. Khabarov Yu.G., Babkin I.M. *Sposob polucheniya magnitoaktivnogo soedineniya* [A Method for Producing Magnetically Active Compound]. Patent RF 2476382, 2011.
2. Khabarov Yu.G., Babkin I.M., Veshnyakov V.A. Sintez magnitoaktivnogo soedineniya na osnove sulfata zheleza (II) [Synthesis of Magneto Active Compound Based on Iron Sulphate (II)]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, no. 6, pp. 900–905.
3. Shevchenko R.S., Bogdanovich N.I., Kuznetsova L.N., Dobelev G.V. Formirovanie sorbtsionnykh i magnitnykh svoystv ferromagnitnykh adsorbentov pri pirolize otkhodov pererabotki drevesiny v prisutstvii gidroksida zheleza (III) [Formation of Adsorption and Magnetic Properties of Ferromagnetic Adsorbents by Pyrolysis of Wood Processing Wastes with Iron Hydroxide (III)]. *Lesnoy zhurnal*, 1999, no. 2–3, pp. 142–150.
4. Asuha S., Gao Y.W., Deligeer W., Yu M., Suyala B., Zhao S. Adsorptive Removal of Methyl Orange Using Mesoporous Maghemite. *J. Porous Mater.*, 2011, no. 18, pp. 58–587. doi: 10.1007/s10934-010-9412-2.
5. Dai M, Vogt B.D. High Capacity Magnetic Mesoporous Carbon-Cobalt Composite Adsorbents for Removal of Methylene Green From Aqueous Solutions. *J. Of Colloid and Interface Sc.*, 2012, no. 387, pp. 127–134. doi: 10.1016/j.jcis.20120.06.062.
6. Kim B.C., Lee J., Um W., Kim J., Joo J., Lee J.H., Kwak J.H., Kim J.H., Lee C., Lee H., Addleman R.S., Hyeon T., Gu M.B., Kim J. Magnetic Mesoporous Materials for Removal of Environmental Wastes. *J. of Hazardous Materials.*, 2011, no. 192, pp. 1140–1147. doi: 10.1016/j.hazmat.2011.06.022.

7. Wang X., Dai S. A Simple Method to Ordered Mesoporous Carbons Containing Nickel Nanoparticles. *Adsorption*, 2009, no. 15, pp. 138–144. doi: 10.1007/s10450-009-9164-y.

8. Wang T., Liang L., Wang R., Jiang Y., Lin K., Sun J. Magnetic Mesoporous Carbon for Efficient Removal of Organic Pollutants. *Adsorption*, 2012, vol. 18, no. 5–6, pp. 439–444. doi: 10.1007/s10450-012-9430-2.

9. Yin Y., Zhou S., Min C., Wu L. Preparation of Rattle-Type Magnetic Mesoporous Carbon Spheres and Their Highly Efficient Adsorption and Separation. *J. Colloid and Interface Sc.*, 2011, no. 361, pp. 527–533. doi: 10.1016/j.jcis.2011.05.014.

10. Yu J.-X., Wang L.-Y., Chi R.-A., Zhang Y.-F., Xu Z.-G., Guo J. A Simple Method to Prepare Magnetic Modified Beer Yeast and Its Application for Cationic Dye Adsorption. *Envir Sci Pollut Res.*, 2013, no. 20, pp. 543–551. doi: 10.1007/s11356-012-0903-3.

Received on March 20, 2015