

УДК 661.183.3

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.4.150

СИНТЕЗ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III)

*М.А. Архилин¹, асп.**Н.И. Богданович¹, д-р техн. наук, проф.**С.В. Ефремова², д-р техн. наук, проф., гл. учен. секретарь*¹Северный (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

²Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики

Казахстан, ул. Жандосова, д. 67, г. Алматы, Республика Казахстан, 050036;

e-mail: s_yefremova@cmrp.kz

Адсорбционные методы являются одними из наиболее распространенных при разделении химических веществ, однако внедрение адсорбционных технологий разделения сдерживается рядом факторов. Использование порошковых адсорбентов, обладающих магнитными свойствами, позволит интенсифицировать процессы адсорбции и отделения адсорбента от очищаемой фазы. Предлагаемые в настоящее время способы синтеза магнитовосприимчивых адсорбентов в большинстве своем многостадийны, сложны и дорогостоящи. Цель исследования – разработка простого и недорогого способа их синтеза путем пиролиза с использованием в качестве углеродсодержащего сырья гидролизного лигнина – крупнотоннажного отхода гидролизных производств, а в качестве активирующего агента и источника магнитных форм железа – оксида железа(III). Синтез адсорбентов проводился методом планированного эксперимента. Изучалось влияние условий синтеза (содержание оксида железа(III) в исходной смеси, температура, продолжительность пиролиза) на свойства получаемых продуктов, определялись адсорбционная активность адсорбентов по метиленовому голубому и по иоду, относительная магнитная восприимчивость, а также параметры пористой структуры адсорбентов (суммарный объем сорбирующих пор, объем микро- и мезопор). Пористую структуру исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. По адсорбционным показателям полученные магнитовосприимчивые адсорбенты превосходят ближайшие аналоги: максимальная адсорбционная активность по метиленовому голубому – 316 мг/г, что почти в 1,5 раза выше требований ГОСТ 4453–74 к осветляющему углю марки ОУ-Б; максимальная адсорбционная активность по иоду – 1290 мг/г, что в 2 раза выше требований ГОСТ 6217–74 к активному углю БАУ-А; относительная магнитная восприимчивость – в среднем в 2 раза выше, чем у магнетита; максимальный объем сорбирующих, микро- и мезопор – соответственно 0,200; 0,076 и 0,113 см³/г. Таким образом, адсорбенты, синтезированные по предложенному нами способу, показали хорошие адсорбционные и магнитные свойства и могут найти широкое применение в науке и технике. Кроме того, промышленное производство магнитовосприимчивых сорбентов на основе гидролизного лигнина позволит увеличить рентабельность гидролизных производств за счет выпуска ценного продукта и в некоторой мере решить проблему утилизации отвалов лигнина.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, магнитовосприимчивый адсорбент, оксид железа(III), пористая структура, адсорбционные свойства.

Для цитирования: Архилин М.А., Богданович Н.И., Ефремова С.В. Синтез магнитовосприимчивых адсорбентов на основе гидролизного лигнина с использованием оксида железа(III) // Лесн. журн. 2018. № 4. С. 150–160. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.4.150

Введение

Наиболее распространенные способы разделения химических веществ базируются на использовании методов адсорбции. Однако внедрение адсорбционных технологий разделения сдерживается рядом факторов. В частности, при использовании крупных гранул адсорбента процесс извлечения целевых компонентов сильно замедляется. Применение порошковых адсорбентов хотя и значительно ускоряет адсорбцию, однако стадия отделения обработанного раствора от адсорбента лимитирует процесс. Наиболее часто в промышленности для этой цели используют фильтрацию, представляющую собой многостадийную и сложную процедуру. Предлагаются новые способы отделения адсорбента от обрабатываемой фазы, наиболее перспективным считается использование магнитовосприимчивых адсорбентов (МВА) с последующим отделением их методами электромагнитной сепарации [13].

Чаще применяются следующие способы синтеза МВА: самосборка металлокомплекса в растворе с последующей его полимеризацией и пиролизом полученного полимера [13]; синтез магнитных наночастиц (магнетит, ферриты) и применение их в качестве сорбента в неизменном [8] либо модифицированном виде [10]; пиролиз углеродсодержащего сырья в присутствии магнитных частиц [12]; модифицирование адсорбентов магнитными наночастицами [9]; химическое осаждение углерода из паровой фазы на магнитные частицы [11]; пропитка пористого углеродсодержащего сырья или адсорбентов солями железа с последующим пиролизом [5, 7].

Перечисленные выше способы слишком сложны, чтобы их можно было использовать в промышленности, а применяемые реагенты не дешевы. Это негативно сказывается на себестоимости готового продукта. На наш взгляд, рациональнее разрабатывать более экономичные способы [1, 6].

Цель исследования – разработка простого и недорогого способа синтеза МВА путем пиролиза с использованием в качестве сырья отходов переработки древесины (опилки, лигнин, кора и т. д.), а в качестве источника магнитных форм железа – его солей.

Для выполнения поставленной цели было выдвинуто предположение о том, что для получения МВА достаточно простого механического смешения углеродсодержащего сырья и оксида железа(III) с последующим совместным пиролизом полученной смеси. Для проверки данной гипотезы был проведен синтез МВА по упрощенному способу, отличающемуся от разработанного ранее [1, 2], который заключался в осаждении гидроксида железа(III) из раствора в присутствии углеродсодержащего сырья с последующей промывкой и пиролизом полученной смеси. В обоих случаях в процессе пиролиза происходит термохимическая активация углеродсодержащего сырья, в котором кислородсодержащие соединения железа являются одновременно активирующим агентом и источником магнитных форм железа. В результате этого часть углеродной матрицы выгорает, восстанавливая железо в зависимости от условий до магнитовосприимчивых магнетита Fe_3O_4 , металлического железа α -Fe и цементита Fe_3C либо до немагнитного вюстита FeO [5].

В качестве недорогого углеродсодержащего сырья использовался гидролизный лигнин (ГЛ) – крупнотоннажный отход гидролизных производств. Активирующий агент (Fe_2O_3) – широко распространенный недорогой материал, который, в частности, применяется как пигмент в лакокрасочной промышленности.

Объекты и методы исследования

Гидролизный лигнин, отобранный из отвалов Архангельского гидролизного завода, имеет следующий компонентный состав, %: лигнин Класона – 70,1; трудногидролизуемые полисахариды – 11,9; экстрактивные вещества – 14,3; зола – 3,7. Элементный состав ГЛ, %: углерод (С) – 61,2; кислород (О) – 32,1; водород (Н) – 6,7.

Оксид железа(III) квалификации х. ч. (98 % Fe_2O_3), произведенный ОАО «Реактив» по ГОСТ 4174–77, представляет собой красно-коричневый порошок тонкого помола влажностью 3 %; остаток на сите (размер отверстий – 0,1 мм) $\leq 0,3$ %.

Адсорбционные свойства МВА изучали по стандартным методикам [3, 4]. Для адсорбции из жидкой фазы использовали растворы метиленового голубого (МГ) и иода (I_2). Определение пористой структуры проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 mp («Micrometrics», США). Предварительно образец подвергали дегазации при температуре 350 °С в течение 2 ч до остаточного давления 0,7 мПа. Навеска образца – 20...30 мг. Суммарный объем сорбирующих пор V_Σ рассчитывали по уравнению БЭТ, объем микропор V_{mi} – по t-методу, объем мезопор – по разности $V_\Sigma - V_{mi}$.

Относительную магнитную восприимчивость (ОМВ) измеряли на весах Гюи по специально разработанной методике [7]. Отклонение показаний весов при внесении навески исследуемого образца массой 97...103 мг относили к его массе; полученную величину делили на значение для равной навески магнетита (100 мг) и выражали в процентах.

Фракцию ГЛ (размер частиц – менее 1 мм, влажность – 9 %) перемешивали с порошком оксида железа(III) и растирали в фарфоровой ступке пестиком в течение 3 мин для наилучшего диспергирования Fe_2O_3 в порошке ГЛ. Полученную смесь количественно пересыпали в кварцевую трубку и подвергали пиролизу в трубчатой печи СУОЛ-0.44 («Utena», Литва) в атмосфере образующихся парогазов. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

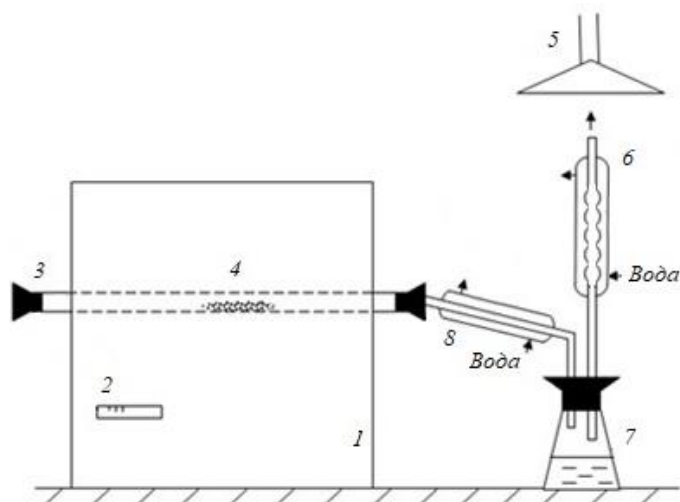


Рис. 1. Схема установки для пиролиза: 1 – электрическая печь; 2 – контроллер; 3 – кварцевая трубка; 4 – образец; 5 – вытяжное устройство; 6 – обратный холодильник; 7 – конденсатор-приемник; 8 – холодильник Либиха

В ходе предварительных опытов были получены обнадеживающие результаты, поэтому была синтезирована целая серия МВА (кодированное название – ФМА ГЛ). Синтез и исследование свойств МВА проводили методом планированного эксперимента. В качестве плана был применен центральный композиционный ротатабельный униформ-план второго порядка для трех факторов. Варьируемые параметры: массовая доля оксида железа(III) – $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$; температура пиролиза – $T_{\text{пир}}$; продолжительность пиролиза – τ . Значения и интервалы варьирования факторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента

Фактор	Шаг варьирования λ	Уровни варьирования факторов				
		-1,682 (- λ)	-1	0	+1	1,682 (+ λ)
$X_1 - \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3), \%$	6	40	44	50	56	60
$X_2 - T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$	15	900	910	925	940	950
$X_3 - \tau, \text{мин}$	6	20	24	30	36	40

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе экспериментов изучали влияние варьируемых факторов на ОМВ МВА, адсорбционную активность по МГ ($A(\text{МГ})$) и по иоду ($A(\text{I}_2)$). По полученным данным рассчитывали коэффициенты для уравнений регрессии, оценивали их значимость. Адекватность полученных уравнений со значимыми коэффициентами проверяли по критерию Фишера. На основе этих уравнений строили поверхности отклика, которые наглядно иллюстрируют характер влияния условий синтеза МВА на свойства исследуемых адсорбентов.

Все уравнения регрессии (1)–(6) оказались адекватными (критерий Фишера не превышал критических значений), т. е. их можно использовать в качестве математических моделей, описывающих синтез МВА в заданном интервале варьирования факторов.

Уравнение регрессии для ОМВ адсорбентов серии ФМА ГЛ имеет следующий вид:

$$\text{ОМВ} = 151 + 18X_2 + 26X_3 + 16X_1X_2. \quad (1)$$

На основе уравнения (1) были построены поверхности отклика, отраженные на рис. 2.

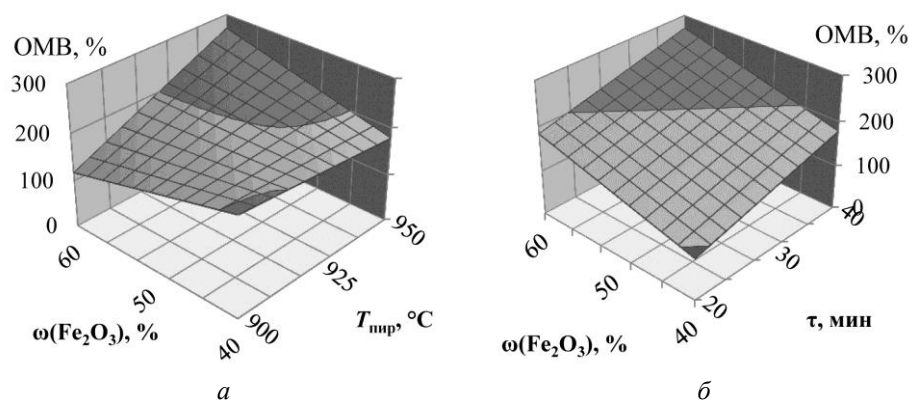


Рис. 2. Влияние условий синтеза на ОМВ: а – $\tau = 40$ мин; б – $T_{\text{пир}} = 950$ °С

Как видно из уравнения (1) и характера поверхностей (рис. 2), влияние всех трех факторов на магнитные свойства положительное, а значение ОМВ максимально при $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 60\%$, $T_{\text{пир}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 40\text{ мин}$ и достигает 270 % (в 2,7 раза больше, чем для магнетита).

Уравнение регрессии для $A(\text{МГ})$ адсорбентов имеет следующий вид:

$$A(\text{МГ}) = 188 - 16X_1X_3 - 16X_2X_3 + 14X_3^2. \quad (2)$$

На основе уравнения (2) были построены поверхности отклика (рис. 3).

Коэффициенты уравнения (2) иллюстрируют сложное межфакторное взаимодействие (рис. 3). Максимальное значение $A(\text{МГ})$ составляет 316 мг/г (при $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 60\%$, $T_{\text{пир}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 20\text{ мин}$) и почти в 1,5 раза превышает требования ГОСТ 4453–74 [3] к ближайшему аналогу – осветляющему углю марки ОУ-Б ($A(\text{МГ}) \geq 220\text{ мг/г}$).

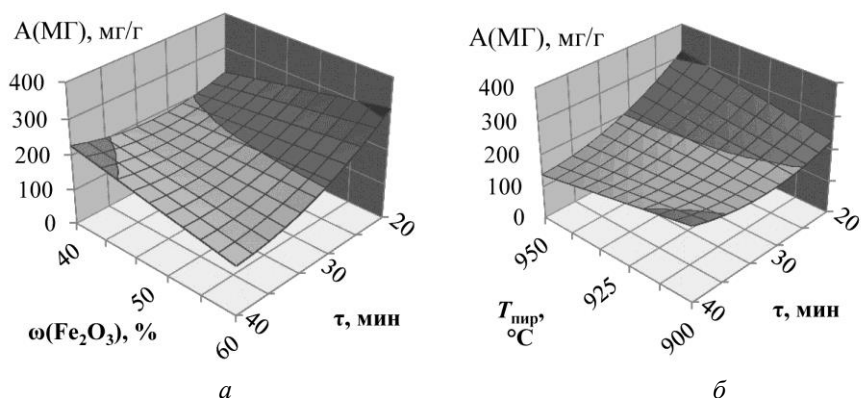


Рис. 3. Влияние условий синтеза на адсорбционную активность по МГ:
a – $T_{\text{пир}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$; *б* – $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 60\%$

Уравнение регрессии для $A(\text{I}_2)$ сорбентов представлено ниже:

$$A(\text{I}_2) = 1054 + 48X_2 + 73X_3 + 59X_2X_3 - 30X_1^2 - 47X_3^2. \quad (3)$$

Положительное влияние на адсорбционную активность по иоду оказывают продолжительность пиролиза и температура (рис. 4). Зависимость

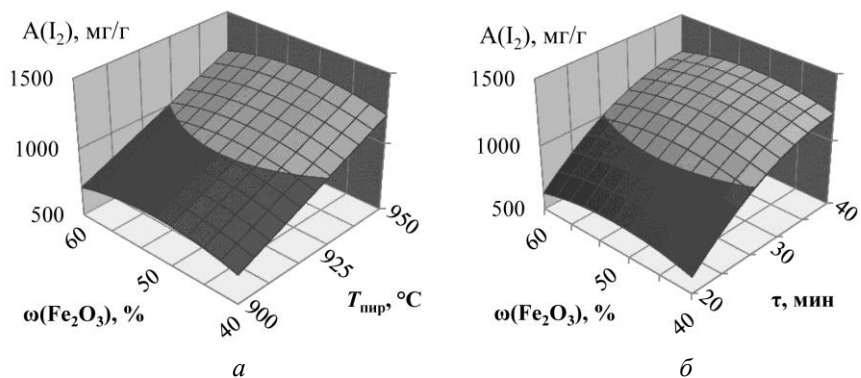


Рис. 4. Влияние условий синтеза на адсорбционную активность по иоду:
a – $\tau = 40\text{ мин}$; *б* – $T_{\text{пир}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$

от дозировки оксида железа(III) проходит через максимум в центре плана. Оптимальные условия: $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 50\%$; $T_{\text{пир}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 40$ мин. Максимальное значение $A(I_2)$ составляет 1290 мг/г, что в 2 раза выше требований ГОСТ 6217–74 [4] к микропористому активному углю марки БАУ-А ($A(I_2) \geq 600$ мг/г).

Уравнение регрессии для суммарного объема сорбирующих пор имеет вид:

$$V_{\Sigma} = 0,127 - 0,011X_1 + 0,004X_2 + 0,011X_3 + 0,009X_2X_3. \quad (4)$$

Повышение $T_{\text{пир}}$ и τ положительно сказывается на объеме пор, а рост $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ наоборот приводит к снижению V_{Σ} (рис. 5).

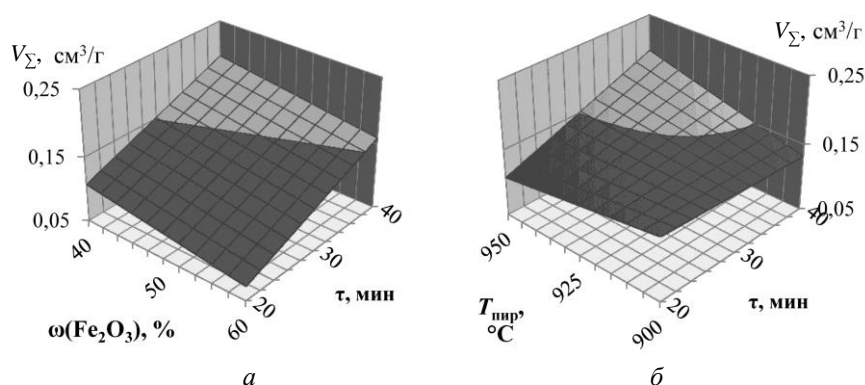


Рис. 5. Влияние условий синтеза на суммарный объем пор адсорбентов:

а – $T_{\text{пир}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$; *б* – $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 40\%$

Область условного оптимума: $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 40\%$; $T_{\text{пир}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 40$ мин. В данных условиях $V_{\Sigma} = 0,20\text{ см}^3/\text{г}$, а максимальный объем пор в 2 раза ниже, чем у промышленных активных углей марок БАУ-А и ОУ-Б (V_{Σ} – соответственно 0,30 и 0,47 $\text{см}^3/\text{г}$). Однако это не сказывается на уровне $A(\text{МГ})$, так как объем пор – далеко не единственный фактор, влияющий на адсорбционную активность. Многое зависит от физической и химической природы адсорбента и адсорбата: соотношения размеров молекул и пор, полярности, возможности хемосорбции и т. д.

Рассмотрим влияние исследуемых факторов на формирование отдельно мезо- и микропор.

Уравнение регрессии для объема мезопор выглядит следующим образом:

$$V_{me} = 0,050 + 0,009X_3 - 0,005X_1X_2 + 0,009X_2X_3 + 0,003X_3^2. \quad (5)$$

Наибольшие значения V_{me} отмечаются при максимальных температуре и продолжительности пиролиза (рис. 6).

Область условного оптимума совпадает с таковой для суммарного объема пор: $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 40\%$; $T_{\text{пир}} = 950\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 40$ мин. В этих условиях $V_{me} = 0,113\text{ см}^3/\text{г}$.

Уравнение регрессии для объема микропор:

$$V_{mi} = 0,076 - 0,003X_1^2 - 0,002X_2^2 - 0,003X_3^2. \quad (6)$$

Максимальное значение объема мезопор ($V_{mi} = 0,076 \text{ см}^3/\text{г}$) находится в центре плана (рис. 7), и любое отклонение от этой точки ($\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 50 \%$; $T_{\text{пир}} = 925 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 30 \text{ мин}$) влияет на V_{mi} негативно.

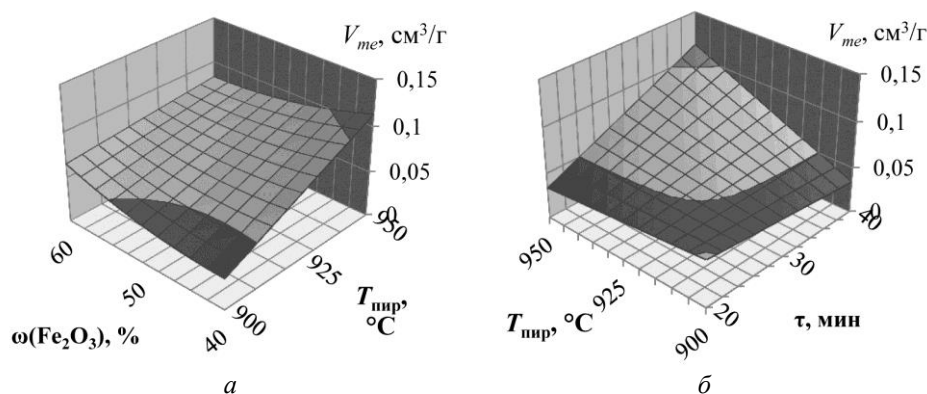


Рис. 6. Влияние условий синтеза на объем мезопор: *a* – $\tau = 40 \text{ мин}$; *б* – $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 40 \%$

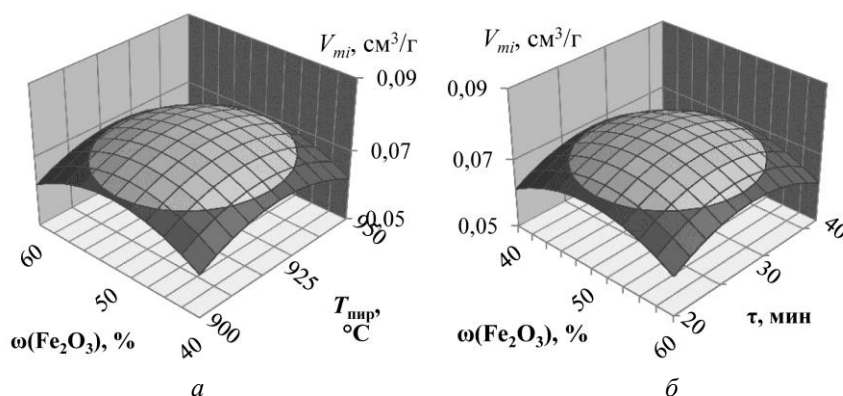


Рис. 7. Влияние условий синтеза на объем микропор: *a* – $\tau = 30 \text{ мин}$; *б* – $T_{\text{пир}} = 925 \text{ }^\circ\text{C}$

Сравнение максимальных значений объемов микро- и мезопор ($0,076$ и $0,113 \text{ см}^3/\text{г}$) позволяет утверждать, что получаемые по данному способу МВА имеют преимущественно мезопористую структуру, и с этим связано некоторое предпочтение А(МГ) в качестве ключевого индикатора при направленном синтезе МВА. Сумма объемов микро- и мезопор несколько меньше, чем суммарный объем пор. Это связано с тем, что все три параметра были рассчитаны разными методами, основанными на определенных допущениях и имеющими разную точность.

При синтезе МВА важно получать одновременно высокие адсорбционные и магнитные свойства, поэтому нами было определено значение ОМВ в условиях, оптимальных для других выходных параметров из исследуемого интервала варьирования факторов (табл. 2).

Таблица 2

Сопоставление максимальных значений выходных параметров и значения ОМВ

Выходной параметр	Максимальное значение параметра	Условия получения адсорбента			ОМВ, %
		$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	$T_{\text{тпр}}$, °С	τ , мин	
A(MГ), мг/г	316±32	40	900	40	209
A(I ₂), мг/г	1290±130	50	950	40	224
ОМВ, %	270±27	60	950	40	270
V_{Σ} , см ³ /г	0,20±0,02	40	950	40	178
V_{me} , см ³ /г	0,113±0,011	40	950	40	178
V_{mi} , см ³ /г	0,076±0,008	50	925	30	150

Как видно из табл. 2, полученные адсорбенты обладают высокими как адсорбционными, так и магнитными свойствами. При этом в условиях, оптимальных для синтеза МВА с наилучшими значениями A(MГ) и A(I₂), магнитная восприимчивость адсорбента в 2 раза превышает этот показатель для магнетита, что достаточно для легкого отделения адсорбента методом электромагнитной сепарации.

Заключение

Таким образом, предложенный способ синтеза позволяет получать из недорогого крупнотоннажного сырья (гидролизного лигнина и оксида железа (III)) адсорбенты с хорошими адсорбционными и магнитными свойствами. Это даст возможность в будущем не только широко использовать магнитовосприимчивые адсорбенты и тем самым интенсифицировать адсорбционные процессы, но и повысить рентабельность гидролизных производств за счет выпуска ценного продукта и решить проблему утилизации отходов гидролизного лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архилин М.А., Богданович Н.И. Адсорбционные и магнитные свойства магнитовосприимчивых адсорбентов, полученных на основе гидролизного лигнина // Лесн. журн. 2016. № 2. С. 131–140. (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Богданович Н.И., Архилин М.А., Меньшина А.А., Кузнецова Л.Н., Канарский А.В. Магнитовосприимчивые адсорбенты на основе термически активированного гидролизного лигнина и гидроксида железа(III) // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 11. С. 111–116.
3. ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Введ. 1976–01–01. М.: Изд-во стандартов, 1993. 21 с.
4. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. Введ. 1976–01–01. М.: Изд-во стандартов, 2003. 8 с.
5. Заявка 2016130456 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/02, В 01 J 20/20, В 01 J 20/20. Способ получения магнитовосприимчивого адсорбента / Архилин М.А., Богданович Н.И. Приоритет 26.07.2016. 7 с.
6. Пат. 2445156 Российская Федерация. Способ получения ферромагнитного углеродного адсорбента / Цыганова С.И., Патрушев В.В. 2012, Бюл. № 8.
7. Хабаров Ю.Г., Бабкин И.М., Вешняков В.А. Влияние кислоты при нитрозировании лигносульфонатов на их способность к пептизации магнитоактивного соединения на основе сульфата железа(II) // Лесн. журн. 2011. № 5. С. 106–111. (Изв. высш. учеб. заведений).

8. Giraldo L., Erto A., Moreno-Pirajan J.C. Magnetite Nanoparticles for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: Synthesis and Characterization // *Adsorption*. 2013. Vol. 19, iss. 2-4. Pp. 465–474. DOI: 10.1007/s10450-012-9468-1

9. Lompe K.M., Menard D., Barbeau B. Performance of Biological Magnetic Powdered Activated Carbon for Drinking Water Purification // *Water Research*. 2016. Vol. 96. Pp. 42–51. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.040

10. Müller C., Wagner K., Frankenfeld K., Franzreb M. Simplified Purification of Equine Chorionic Gonadotropin (eCG) – an Example of the Use of Magnetic Microsorbents for the Isolation of Glycoproteins from Serum // *Biotechnology Letters*. 2011. Vol. 33, iss. 5. Pp. 929–936. DOI: 10.1007/s10529-010-0512-5

11. Tristão J.C., Ardisson J.D., Sansiviero M.T.C., Lago R.M. Reduction of Hematite with Ethanol to Produce Magnetic Nanoparticles of Fe_3O_4 , Fe_{1-x}O or Fe^0 Coated with Carbon // *Hyperfine Interactions*. 2010. Vol. 195, iss. 1–3. Pp. 15–19. DOI: 10.1007/s10751-009-0095-5

12. 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, iss. 5-6. Pp. 439–444. DOI: 10.1007/s10450-012-9430-2

13. Yao J., Li L., Song H., Liu Ch., Chen X. Synthesis of Magnetically Separable Ordered Mesoporous Carbons from $\text{F127}/[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2/\text{Resorcinol-Formaldehyde}$ Composites // *Carbon*. 2009. Vol. 47, iss. 2. Pp. 436–444.

Поступила 13.01.18

UDC 661.183.3

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.4.150

Synthesis of Magneto-Susceptible Adsorbents on the Basis of Hydrolytic Lignin Using Iron(III) Oxide

M.A. Arkhilin¹, Postgraduate Student

N.I. Bogdanovich¹, Doctor of Engineering Sciences, Professor

S.V. Efremova², Doctor of Engineering Sciences, Professor, Chief Academic Secretary

¹Northern (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

²National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan, ul. Zhandosova, 67, Almaty, 050036, Republic of Kazakhstan; e-mail: s_yefremova@cmrp.kz

Adsorption methods are one of the most common ways of chemical separation. The introduction of adsorption separation technologies is constrained by a number of factors. The use of powder adsorbents, which possess magnetic properties, will allow intensifying the processes of adsorption and separation of the adsorbent from the phase to be purified. The modern methods for synthesizing magneto-susceptible adsorbents are mostly multi-stage, complex and expensive. The goal of research is to develop a simple and inexpensive way for their synthesis by pyrolysis using hydrolytic lignin as a carbon-containing raw material, which is the large-scale waste of hydrolysis plants, and iron(III) oxide as an activating agent and source of magnetic forms of iron. Synthesis of adsorbents is carried out by the method of a planned experiment. The influence of the synthesis conditions (the iron(III) oxide con-

For citation: Arkhilin M.A., Bogdanovich N.I., Efremova S.V. Synthesis of Magneto-Susceptible Adsorbents on the Basis of Hydrolytic Lignin Using Iron(III) Oxide. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2018, no. 4, pp. 150–160. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.4.150

tent in the initial mixture, the temperature and duration of pyrolysis) on the properties of the obtained MSA is studied. The adsorption activity of the adsorbents is measured by methylene blue (MB) and iodine, the relative magnetic susceptibility (RMS) and the parameters of the porous structure of adsorbents (the total volume of sorbing pores, the volume of micro- and mesopores) are determined. The porous structure is studied by the method of low-temperature nitrogen adsorption. According to the adsorption parameters, the obtained MSA are superior to the closest analogues. The maximum adsorption activity of MB is 316 mg/g, which is almost 1.5 times higher than GOST 4453–74 requirements for OY-B clarifying carbon; the maximum adsorption activity of iodine is 1290 mg/g, which is 2 times higher than the GOST 6217–74 requirements for БAY-A active carbon. The relative magnetic susceptibility is on average 2 times higher than that of magnetite; the maximum volume of sorption, micro- and mesopores is 0.200, 0.076 and 0.113 cm³/g, respectively. The adsorbents synthesized by the proposed method demonstrate good adsorption and magnetic properties and can be applied in science and technology. In addition, the industrial production of MSA on the basis of hydrolytic lignin will increase the profitability of hydrolysis industries by producing a valuable product and to some extent solve the problem of utilization of lignin dumps.

Keywords: hydrolytic lignin, magneto-susceptible adsorbent, iron(III) oxide, porous structure, adsorption properties.

REFERENCES

1. Arkhilin M.A., Bogdanovich N.I. Adsorbtsionnye i magnitnye svoystva magnitovospriimchivyykh adsorbentov, poluchennykh na osnove gidroliznogo lignina [Adsorption and Magnetic Properties of Magneto Susceptible Adsorbents, Obtained on the Basis of Hydrolytic Lignin]. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2016, no. 2, pp. 131–140.
2. Bogdanovich N.I., Arkhilin M.A., Men'shina A.A., Kuznetsova L.N., Kanarskiy A.V. Magnitovospriimchivye adsorbenty na osnove termicheski aktivirovannogo gidroliznogo lignina i gidroksida zheleza(III) [Magneto-susceptible Adsorbents Based on Thermally Activated Hydrolytic Lignin and Iron(III) Hydroxide]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2015, vol. 18, no. 11, pp. 111–116.
3. GOST 4453–74. Ugol' aktivnyy osvetlyayushchiy drevesnyy poroshkoobraznyy. *Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 4453–74. Active Adsorbing Powder Charcoal. Specifications]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1993. 21 p. (In Russ.)
4. GOST 6217–74. Ugol' aktivnyy drevesnyy droblenny. *Tekhnicheskie usloviya* [Wood Crushed Activated Carbon. Specifications]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2003. 8 p. (In Russ.)
5. Arkhilin M.A., Bogdanovich N.I. *Sposob polucheniya magnitovospriimchivogo adsorbenta* [The Method of Obtaining a Magneto-Susceptible Adsorbent]. Patent RF, no. 2016130456, 2016. 7 p.
6. Tsyganova S.I., Patrushev V.V. *Sposob polucheniya ferromagnitnogo uglerodnogo adsorbenta* [The Method of Obtaining a Ferromagnetic Carbon Adsorbent]. Patent RF, no. 2445156, 2012.
7. Khabarov Yu.G., Babkin I.M., Veshnyakov V.A. Vliyanie kisloty pri nitrozirovanii lignosul'fonatov na ikh sposobnost' k peptizatsii magnitoaktivnogo soedineniya na osnove sul'fata zheleza(II) [Acid Effect Usage for Lignosulfonates Nitrosation on Their Ability to Peptization of Magnetoactive Compounds Based on Ferrous Sulfate(II)]. *Lesnoy zhurnal* [Forestry journal], 2011, no. 5, pp. 106–111.
8. Giraldo L., Erto A., Moreno-Pirajan J.C. Magnetite Nanoparticles for Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions: Synthesis and Characterization. *Adsorption*, 2013, vol. 19, iss. 2-4, pp. 465–474. DOI: 10.1007/s10450-012-9468-1

9. Lompe K.M., Menard D., Barbeau B. Performance of Biological Magnetic Powdered Activated Carbon for Drinking Water Purification. *Water Research*, 2016, vol. 96, pp. 42–51. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.040

10. Müller C., Wagner K., Frankenfeld K., Franzreb M. Simplified Purification of Equine Chorionic Gonadotropin (eCG) – an Example of the Use of Magnetic Microsorbents for the Isolation of Glycoproteins from Serum. *Biotechnology Letters*, 2011, vol. 33, iss. 5, pp. 929–936. DOI: 10.1007/s10529-010-0512-5

11. Tristão J.C., Ardisson J.D., Sansiviero M.T.C., Lago R.M. Reduction of Hematite with Ethanol to Produce Magnetic Nanoparticles of Fe_3O_4 , Fe_{1-x}O or Fe^0 Coated with Carbon. *Hyperfine Interactions*, 2010, vol. 195, iss. 1-3, pp. 15–19. DOI: 10.1007/s10751-009-0095-5

12. 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, iss. 5-6, pp. 439–444. DOI: 10.1007/s10450-012-9430-2

13. Yao J., Li L., Song H., Liu Ch., Chen X. Synthesis of Magnetically Separable Ordered Mesoporous Carbons from F127/ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ /Resorcinol-Formaldehyde Composites. *Carbon*, 2009, vol. 47, iss. 2, pp. 436–444.

Received on January 13, 2018
