

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА, НАНЕСЕННЫХ НА ПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ

© А. В. Каленский¹, А. А. Звекон^{1,2}, А. Н. Попова^{1,2,3}, В. А. Ананьев¹, О. В. Гришаева²

¹ Кемеровский государственный университет,
650000, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6

² Кемеровский государственный медицинский университет,
650056, г. Кемерово, ул. Ворошилова, д. 22А

³ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
650000, г. Кемерово, пр. Советский, д. 18
E-mail: kalenskyav@gmail.com

Поступила в Редакцию 29 сентября 2020 г.

После доработки 14 декабря 2020 г.

Принята к публикации 13 января 2021 г.

Предложен способ получения магнитного углеродного материала, основанный на осаждении на углеродную матрицу лабильного соединения железа и его последующем термолизе с образованием магнетита. Способ реализован нанесением магнетита на активированный уголь БАУ-А при разложении оксалата железа(II). Создание магнитного углеродного материала подтверждено методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Модифицированный данным способом пористый углеродный материал сохраняет свои сорбционные характеристики.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты; магнетит; термическое разложение

DOI: 10.31857/S0044461821040083

Пористые углеродные материалы, содержащие магнетит, находят применение благодаря высоким сорбционным характеристикам [1] и высокой электрической емкости двойного электрического слоя [2]. Использование магнитных сорбентов актуально для очистки природных и технологических матриц от нефтепродуктов и тяжелых металлов [3], а также для микроконцентрирования примесей [4–6] в качественном и количественном анализе.

Способы получения магнитных углеродных сорбентов, как правило, основаны на осаждении магнетита на углеродную матрицу [4–6] или ее органический предшественник [2]. В качестве прекурсоров

выступают соединения железа(II). Присутствие в системе соединений двухвалентного железа, легко окисляемых в водной среде, усложняет процедуру синтеза: требуется поддержание рН и температуры в узких диапазонах, реакция проводится в инертной атмосфере [5, 6]. Альтернативный способ заключается в полукоксовании углей, пропитанных солями железа [1] в вакуумированной печи. Небольшие изменения условий могут привести к образованию антиферромагнитного вюститита, немагнитного гематита или слабомагнитного маггемита вместо магнетита, обладающего выраженной намагниченностью. Отмеченные сложности нанесения магнетита на угле-

родную матрицу, которые могут быть преодолены в лабораторных условиях, затрудняют масштабирование процесса для промышленного использования, поэтому разработка новых методик получения магнитных углеродных сорбентов, лишенных данных недостатков, имеет как научную, так и практическую значимость.

Магнетит является продуктом разложения некоторых лабильных соединений железа. В работе [7] было исследовано термическое разложение оксалата железа(II) в атмосфере продуктов реакции. Показано, что активное разложение оксалата железа(II) начинается при 360°C, основными продуктами при 400°C являются магнетит (80%) и цементит (20%), при повышении температуры до 500°C происходит переход цементита в α -железо, а при температурах более 550°C магнетит превращается в вюстит. Отмечается, что в области 400°C значительная доля магнетита находится в суперпарамагнитном наноразмерном состоянии [7]. В этой же работе показана перспективность применения реакции разложения лабильных соединений железа для получения магнетита, однако применимость данного подхода для нанесения магнетита на углеродные матрицы с целью получения магнитных углеродных материалов пока не исследована.

Цель работы — изучение возможности получения магнитных углеродных пористых материалов на основе реакции термического разложения лабильных соединений железа, нанесенных на углеродную матрицу, на примере оксалата железа(II).

Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., АО «Купавнареактив») и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ГП «Черкасский государственный завод химических реактивов»). Модельной углеродной матрицей служил активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217–74, ЗАО «Вектон»).

В первой серии экспериментов обрабатывалась методика термолиза оксалата железа(II) в отсутствие углеродной матрицы. Оксалат железа(II) получали смешением 1 М растворов сульфата железа и оксалата калия с соотношением объемов 2:3. Выпадающий желтый осадок промывали дистиллированной водой декантацией, фильтровали через фильтр «белая лента» и сушили на фильтре. Высушенное вещество переносили в фарфоровый тигель и прокачивали в муфельной печи при температуре 400°C в течение 2 ч.

С целью получения магнитного углеродного сорбента в реактор открытого типа помещали 2 г активи-

рованного угля БАУ-А (воздушно-сухое состояние), добавляли 20 мл 1 М раствора FeSO_4 , затем струйно при перемешивании вводили 30 мл 1 М раствора $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Смесь промывали дистиллированной водой декантацией, фильтровали через фильтр «белая лента». Фильтр с промежуточным продуктом сушили в сушильном шкафу при температуре 120–130°C, высушенное вещество прокачивали в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 400°C. Продукт прокачивания после остывания промывали дистиллированной водой и этанолом, добываясь визуальной чистоты промывных вод.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) состава минеральной составляющей осуществляли на приборе Спектроскан МАКС-G согласно методике, обеспечивающей определение меди, железа, марганца и цинка в пределах 0.10–18, 0.40–63, 0.03–3.5 и 0.010–4.5% соответственно.* Фазовый состав объектов исследовали на порошковом рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, время накопления 1.5 с, шаг сканирования 0.02°) согласно методике [8] с использованием базы данных COD (Rev 89244 2013.10.11).

Для охарактеризования сорбционных свойств продукта применялись методы адсорбции насыщенных паров бензола и красителя метиленового синего из водного раствора. Для определения концентрации метиленового синего применялся фотометрический метод с использованием фотометра КФК-3-ЗОМЗ.**

Обсуждение результатов

При получении магнитного углеродного сорбента с прокачиванием в условиях доступа воздуха образуется черный магнитный порошок с красноватым оттенком, что свидетельствует о формировании оксида железа в форме маггемита. Температура прокачивания (400°C) недостаточна для окисления углеродной матрицы с образованием монооксида углерода для последующего восстановления железа, например, до вюстита. При отсутствии доступа воздуха продукт был полностью черным и магнитным (рис. 1): разложение оксалата не сопровождается частичным окислением железа, и образуется магнетит.

Основными элементами минеральной части в исходном активированном угле БАУ-А являются медь,

* ФР.1.31.2015.20702. Определение Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Ba, Pb в отходах минерального происхождения. М-049-О/14. Разработчик ООО «НПО «СПЕКТРОН».

** ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

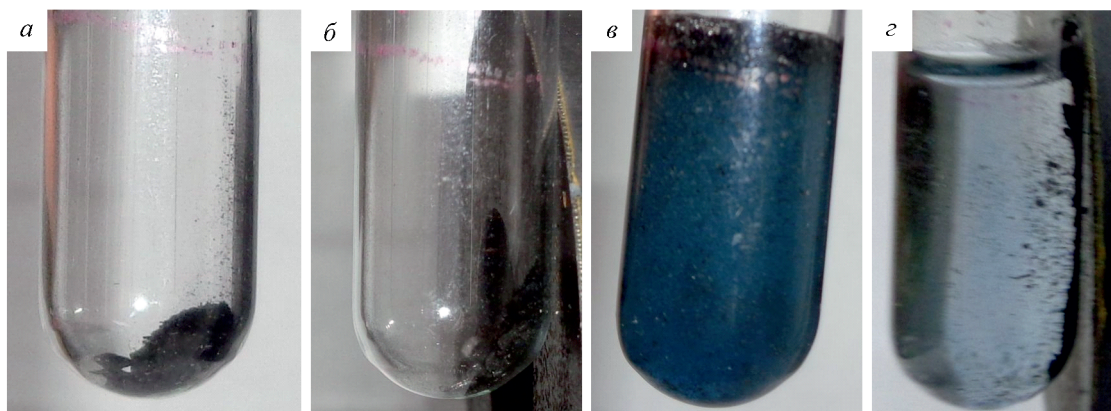


Рис. 1. Пробирка с полученным углеродным материалом (а); углеродный материал, притягивающийся к постоянному магниту на воздухе (б); вид пробирки после добавления к материалу раствора метиленового синего (в); материал, собранный магнитом на стенке пробирки после адсорбции метиленового синего (з).

железо, марганец и цинк (рис. 2), содержание которых составляет <0.1 (менее предела обнаружения по используемой методике), 0.09 ± 0.04 , 0.08 ± 0.03 и $0.04 \pm 0.02\%$ соответственно. После термолиза нанесенной соли наблюдается резкое увеличение содержания железа в образце до $6.0 \pm 1.3\%$, свидетельствующее об осаждении магнетита на углеродную матрицу, массовая доля магнетита составляет 8.3% . Содержание меди и марганца в образце остается на том же уровне (<0.1 и $0.09 \pm 0.03\%$ соответственно), а доля цинка падает ниже предела обнаружения. Снижение количества цинка связано с его связыванием оксалат-ионами, которые брались в избытке. Константы устойчивости оксалатных комплексов металлов возрастают в ряду марганец (II) $<$ железо(II) $<$ цинк(II) $<$ медь(II) [9], поэтому вымывание цинка избытком оксалата вполне вероятно.

На рентгенограммах обоих образцов регистрируются широкие пики в диапазоне углов $15-35^\circ$ и $40-45^\circ$, характерные для углеродных турбостратных структур (рис. 3). Основным компонентом минеральной составляющей является диоксид кремния. На рентгенограмме полученного магнитного сорбента регистрируются рефлексы фаз смешанного оксида железа — магнетита (Fe_3O_4). Малая ширина рефлексов магнетита свидетельствует о достаточно большом объеме частиц.

Сорбционные характеристики исходного БАУ-А согласуются с приводимыми в литературе (см. таблицу). После нанесения магнетита наблюдается небольшое снижение сорбционных характеристик активированного угля, которое можно объяснить уменьшением удельного объема пор, а также изменением гранулометрического состава сорбента в ходе промывания.

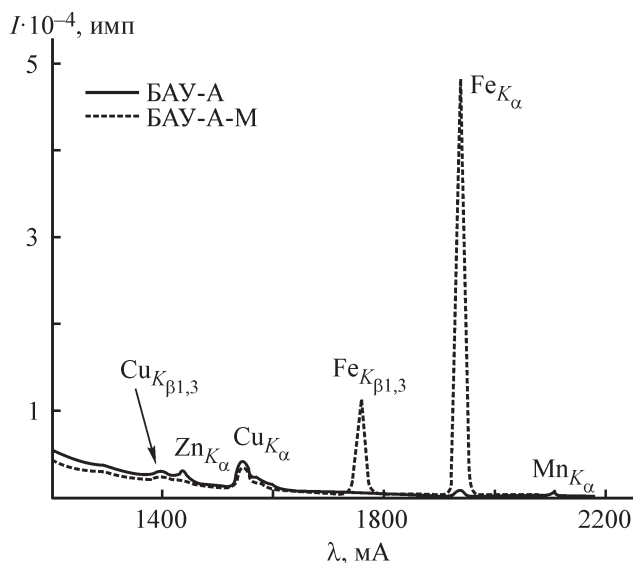


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный спектр исходного активированного угля (БАУ-А) и полученного магнитного углеродного материала (БАУ-А-М).

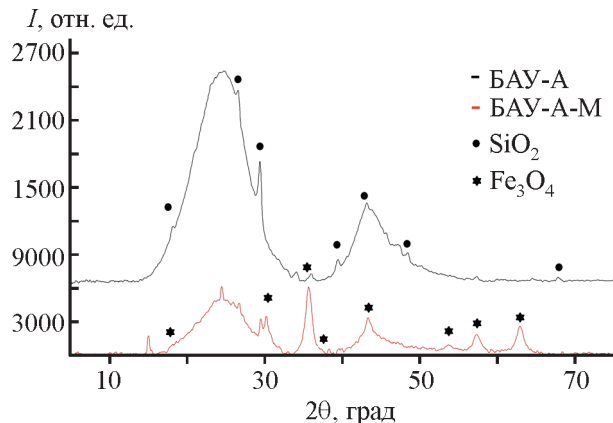


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы исходного активированного угля (БАУ-А) и полученного магнитного углеродного материала (БАУ-А-М).

Сорбционные характеристики исходного активированного угля (БАУ-А) и полученного магнитного углеродного материала (БАУ-А-М)

Материал	Адсорбция бензола, мг·г ⁻¹	Адсорбция метиленового синего, мг·г ⁻¹
БАУ-А	350 290 [10]	136 147 (рН 6) [11]
БАУ-А-М	314	100

Частичное покрытие углеродной аморфной матрицы оксидом железа приводит к снижению уровня фонового сигнала на рентгенограммах.

Прекурсор магнетита — оксалат железа(II) наносили на углеродную матрицу в режиме, близком к массовой кристаллизации, способствующей быстрому осаждению и получению мелких кристаллов. В этом случае заполнение пор магнетитом маловероятно. Магнетит, полученный термическим разложением оксалата железа(II), обладает низкими значениями удельной поверхности, удельная адсорбция насыщенных паров бензола составляет 20 мг·г⁻¹. Из определенной методом рентгенофлуоресцентного анализа массовой доли магнетита можно оценить его объем (на 1 г композита) как 0.016 см³·г⁻¹. Данная величина значительно меньше характерного объема пор активированного угля БАУ-А (0.33 см³·г⁻¹ [10]). Небольшое уменьшение величин удельной адсорбции бензола и метиленового синего может говорить в пользу частичной закупорки пор частицами магнетита, нанесенными на их внешнюю поверхность.

Выводы

Термическое разложение лабильных солей железа, нанесенных на пористые углеродные матрицы, может быть использовано для получения магнитных сорбентов. Предложенный способ нанесения, апробированный на оксалате железа и активированном угле БАУ-А, прост в реализации, не требует использования инертной атмосферы и способствует сохранению сорбционных характеристик исходного пористого углеродного материала.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ООО «Химико-Аналитическая лаборатория ГеоБиоЭкоЛаб» и лично А. Н. Бархатову за рентгенофлуоресцентный анализ образцов, а также лаборантам А. С. Тубольцевой и Н. А. Троценко за помощь в проведении синтеза.

Финансирование работы

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента РФ МД-3502.2021.1.2 и в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в области разведки и добычи твердых полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья, при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения» («Чистый уголь — Зеленый Кузбасс»), а также проекта АААА-А17-117041910151-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. В. Каленский и А. А. Звекон разработали методику получения магнитного углеродного материала; А. А. Звекон и В. А. Ананьев реализовали методику экспериментально; О. В. Гришаева выполнила эксперименты по адсорбции; А. Н. Поповой принадлежат результаты рентгеноструктурного анализа; текст статьи написан А. А. Звеконным и А. Н. Поповой под общей редакцией А. В. Каленского.

Информация об авторах

Каленский Александр Васильевич, д.ф.-м.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6658-0787>
Звекон Александр Андреевич, д.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2941-9783>
Попова Анна Николаевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6970-9542>
Ананьев Владимир Алексеевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9549-6891>
Гришаева Ольга Васильевна, к.б.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0193-9872>

Список литературы

- [1] Gao X., Zhang Y., Dai Y., Fu F. High-performance magnetic carbon materials in dye removal from aqueous solutions // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 239. P. 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.001>
- [2] Panga S. C., Khoh W. H., Chin S. F. Synthesis and characterization of magnetite/carbon nanocomposite

- thin films for electrochemical applications // *J. Mater. Sci. Technol.* 2011. V. 27. N 10. P. 873–878.
[https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60158-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60158-8)
- [3] Пат. РФ 2626363 (опубл. 2016). Способ получения магнитного композиционного сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов.
- [4] *Kazemi E., Dadfarnia Sh., Shabani A. M. H., Hashemi P. S.* Synthesis of 2-mercaptobenzothiazole/magnetic nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes for simultaneous solid-phase microextraction of cadmium and lead // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2017. V. 97. N 8. P. 743–755.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1353087>
- [5] *Zhang Ch., Sui J., Li J., Tang Y., Cai W.* Efficient removal of heavy metal ions by thiol-functionalized superparamagnetic carbon nanotubes // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 210. P. 45–52.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.062>
- [6] *Manoochehri M., Naghibzadeh L.* A nanocomposite based on dipyridylamine functionalized magnetic multiwalled carbon nanotubes for separation and preconcentration of toxic elements in black tea leaves and drinking water // *Food Anal. Methods.* 2017. V. 10. P. 1777–1786.
<https://doi.org/10.1007/s12161-016-0741-x>
- [7] *Hermanek M., Zboril R., Mashlan M., Machala L., Schneeweiss O.* Thermal behaviour of iron(II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 1273–1280.
<https://doi.org/10.1039/B514565A>
- [8] *Попова А. Н., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р.* Рентгенографическое исследование витринитов каменных углей различных стадий метаморфизма // *Кокс и химия.* 2020. № 2. С. 2–7 [*Popova A. N., Fedorova N. I., Ismagilov Z. R.* X-Ray structural analysis of vitrinites in coal at different metamorphic stages // *Coke Chem.* 2020. V. 63. P. 57–62.
<https://doi.org/10.3103/S1068364X20020088>].
- [9] *Urbanska J.* Polarographic behavior of manganese(II) in the presence of oxalate ions in perchlorate and sulfate solutions // *J Solution Chem.* 2011. V. 40. P. 247–260.
<https://doi.org/10.1007/s10953-011-9649-7>
- [10] *Гимаева А. Р., Валинурова Э. Р., Игдавлетова Д. К., Кудашева Ф. Х.* Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // *Сорбцион. и хроматогр. процессы.* 2011. Т. 11. № 3. С. 350–356.
- [11] *Хохлова Т. Д., Хиен Л. Т.* Адсорбция красителей на активных углях и графитированной саже // *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2007. Т. 48. № 3. С. 157–161.