

УДК 544.183.5:538.221

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик АН УССР Ф. Д. ОВЧАРЕНКО, Т. В. ЧУБАРЬ, В. Н. ВЫСОЦКАЯ,
Ю. И. ХИМЧЕНКО

ОБРАЗОВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ УГОЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ

Адсорбционные методы разделения и очистки газообразных веществ находят в настоящее время широкое применение. Использование этих же методов в жидкой фазе ограничено из-за трудности отделения адсорбента от раствора после адсорбции. Один из путей интенсифицирования этого процесса заключается в придании адсорбентам ферромагнитных свойств, что позволит выделять их из раствора сравнительно простым и быстрым методом магнитной сепарации.

Существующие методы получения ферромагнитных адсорбентов заключаются либо в смешении адсорбционной и магнитной составляющей с разнообразными органическими и неорганическими связующими, либо в пропитке адсорбента раствором соли ферромагнитного металла с ее последующим переводом в магнитные окислы металла ⁽¹⁾. Полученные этими методами адсорбенты неоднородны, имеют низкие адсорбционные и неустойчивые ферромагнитные свойства. Нами предложен принципиально новый метод получения магнитных угольных адсорбентов, заключающийся в пиролизе в инертной атмосфере металлополимеров на основе органических высокомолекулярных соединений и ферромагнитных металлов ⁽²⁾.

Возможность образования в результате этого процесса ферромагнитных адсорбентов показана в настоящей работе.

В качестве объектов исследования были выбраны металлополимеры на основе фенол-формальдегидной смолы (ФФС) резольного типа и высокодисперсного железа, так как пиролиз ФФС детально исследован ^(3, 4), а высокодисперсные ферромагнитные металлы, полученные электролитическим методом в двухслойной ванне, обладают высокими магнитными характеристиками ⁽⁵⁾. Образцы металлополимеров различного состава, а также образцы чистых металла и полимера подвергали нагреванию в токе гелия, ступенчато повышая температуру до 800° С. Удельную поверхность образцов измеряли хроматографическим методом по низкотемпературной десорбции аргона ⁽⁶⁾ и рассчитывали методом БЭТ, объем микропор вычисляли по уравнению Дубинина ⁽⁷⁾ из данных по низкотемпературной десорбции аргона, объем переходных пор определяли по методике ⁽⁸⁾, магнитные характеристики исследовали при помощи вибрационного магнитометра.

Удельная поверхность чистых компонентов и металлополимеров на их основе в процессе пиролиза значительно изменяется (рис. 1). Чистое железо при нагревании спекается и его удельная поверхность уменьшается. Величина удельной поверхности ФФС при нагревании вплоть до 500° практически не изменяется, а затем резко увеличивается. Удельная поверхность металлополимеров, содержащих более 10% железа, имеет экстремальную зависимость от температуры, а для образцов с меньшей концентрацией металла в области температур 700—800° наблюдается замедление роста поверхности.

Для объяснения наблюдаемых зависимостей можно предположить, что в образцах металлополимеров при нагревании одновременно протекают два процесса. Первый связан со спеканием металла, уплотнением образца

и уменьшением поверхности, второй — с деструкцией полимера, разрыхлением образца вследствие газовыделения и увеличения поверхности. Увеличение удельной поверхности образцов металлополимеров (восходящие ветви кривых) связано с преобладанием в данном температурном интервале процесса деструкции полимера, а уменьшение величины удельной поверхности (нисходящие ветви кривых) — преобладанием процесса спекания металла. Интересно отметить, что чем выше концентрация металла в образце, тем при более низкой температуре начинается рост удельной поверхности металлополимера (см. рис. 1). С ростом концентрации металла положение максимума удельной поверхности также сдвигается по температурной шкале в область более низких температур. Таким образом, в металлополимерах формирование структуры с высокоразвитой поверхностью начинается при более низкой температуре по сравнению с чистым полимером. Это может быть обусловлено как ускоряющим влиянием высокодисперсного металла на процесс термодеструкции полимера, так и структурированием полимера в граничном слое на поверхности металла.

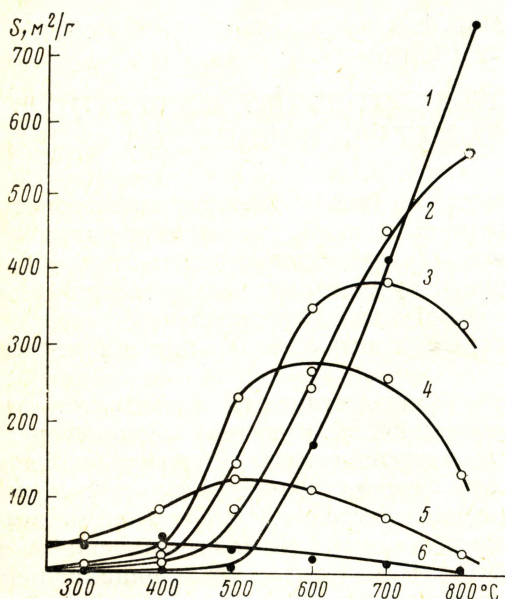


Рис. 1. Изменение в процессе нагрева величины удельной поверхности образцов чистого железа (6), ФФС (1) и металлополимеров на ее основе, содержащих 6 (2), 10 (3), 35 (4) и 61% (5) железа

После прогрева при температурах выше 400° в адсорбентах появляются микропоры. Об этом свидетельствуют: постепенное превращение изотерм десорбции аргона II типа в изотермы I типа и сравнительно большие, по-видимому, не отражающие реальную структуру значения удельной поверхности образцов, пиролизированных при высоких температурах. Объем образовавшихся микропор в зависимости от температуры пиролиза и состава образца изменяется от $0,01$ до $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$ (рис. 2) и близок к объему микропор промышленных активных углей, который составляет по данным (9) $0,2-0,6 \text{ см}^3/\text{г}$. По характеру изменения приведенные на рис. 2 кривые аналогичны кривым зависимости удельной поверхности этих же образцов от температуры (см. рис. 1). Объем переходных пор у образцов пиролизованного металлополимера незначителен и находится в пределах $0,02-0,05 \text{ см}^3/\text{г}$, а образцы пиролизованной ФФС их практически не содержат.

Таким образом, и рост удельной поверхности, и образование микропористой структуры в металлополимерах начинаются при более низкой температуре по сравнению с чистым полимером, однако в сформировавшихся при 800° адсорбентах эти адсорбционные характеристики максимальны для пиролизованного чистого полимера и уменьшаются при переходе к образцам, содержащим металл. Поэтому оптимальный адсорбент должен содержать небольшое количество металла, необходимое для придания ему определенных магнитных характеристик.

Магнитная восприимчивость металлополимеров зависит от концентрации металла и температуры пиролиза (рис. 3). С увеличением содержания носителя магнитных свойств — железа — она возрастает, а более высокие значения магнитной восприимчивости адсорбентов, прогретых при 800° ,

можно объяснить, по-видимому, увеличением их плотности в результате спекания и усадки. Для практически полного выделения из раствора при помощи обычного электромагнитного сепаратора с напряженностью магнитного поля 1000—1200 э магнитная восприимчивость образца должна составлять не меньше 0,12 ед. ⁽¹⁾. Этому условию отвечают адсорбенты, значения магнитной восприимчивости которых располагаются на графике выше пунктирной линии. К ним относятся пиролизированные металлополи-

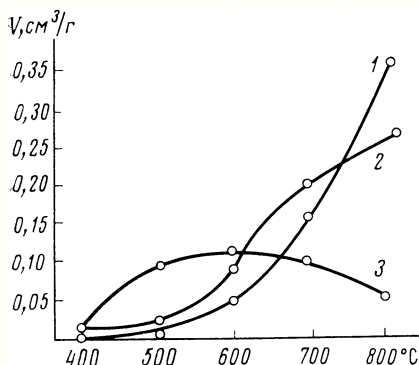


Рис. 2

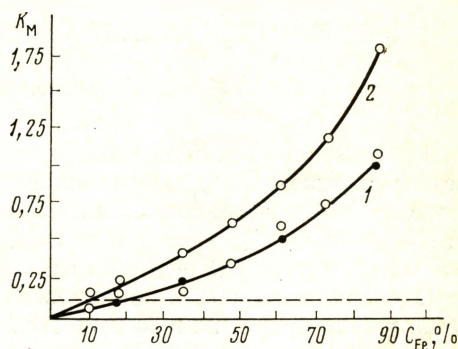


Рис. 3

Рис. 2. Влияние температуры пиролиза на величину объема микропор V образцов ФФС (1) и металлополимеров на ее основе с 6 (2) и 35% (3) железа

Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости металлополимеров на основе ФФС от содержания железа для температур 20 (1, темные точки), 500 (1, светлые точки) и 800° C (2)

меры с удельной поверхностью 100—400 м²/г, концентрация железа в которых больше 10%. Для отделения микропористых адсорбентов, содержащих меньше 10% железа, можно использовать сепараторы усложненных конструкций с более высокой напряженностью магнитного поля.

Проведенные исследования показывают, что пиролиз в инертной атмосфере металлополимеров на основе органических полимеров, в частности ФФС, приводит к получению микропористых ферромагнитных адсорбентов и может быть использован для направленного изменения их строения и свойств. Структура и свойства таких адсорбентов будут определяться, по крайней мере, следующими параметрами: природой исходных полимера и металла, концентрацией, формой, размером частиц и природой поверхности металла, взаимодействием на границе раздела фаз, способом введения металла в полимер, температурным режимом пиролиза и т. д. Варьируя эти параметры, можно регулировать свойства образующихся адсорбентов.

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук УССР
Киев

Поступило
23 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Тр. Гос. научно-иссл. и проектн. ин-та по обогащению руд цветных металлов, Синтез и применение ферромагнитных сорбентов, Алма-Ата, 1971.
- ² Ф. Д. Овчаренко, Ю. И. Химченко и др., Авт. свид. 507524, Бюлл. изобр. № 11 (1976).
- ³ Т. Г. Плаченов, Л. Б. Севрюгов и др., В сб.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение, Тр. III Всесоюзн. совещ. по адсорбентам, Л., «Наука», 1971.
- ⁴ А. А. Берлин, А. С. Филалов и др., Пластические массы, № 6, 44 (1970).
- ⁵ И. Э. Ильюшек, Э. П. Коноваленко и др., Вopr. радиоэлектроники, т. 12, 24, 134 (1966).
- ⁶ Н. Е. Буянова, Г. Б. Гудкова, А. П. Карнаухов, Кинетика и катализ, т. 6, № 6, 1085 (1965).
- ⁷ М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 535 (1958).
- ⁸ E. Scharf, J. Berak, V. Kehl, Przem. Chem., v. 51, № 6, 375 (1972).
- ⁹ Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова, Справочник, Активные угли, Л., «Химия», 1972.