

Медведева Е. Л., Лесишина Ю. О., Дмитрук А. Ф. (ДонНУЭТ),
Симонова В. В. (ИнФОРУ НАНУ), Каменев В. И. (ДонФТИ НАНУ)

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОПАВШЕЙ ЛИСТВЫ

Методом рентгенофазового анализа проведены исследования минералогического состава пористых углеродных материалов (ПУМ) на основе опавшей листвы. Установлено влияние условий получения ПУМ на минеральную составляющую.

Введение

В настоящее время проблема получения пористых углеродных материалов (ПУМ) на основе возобновляемых растительных отходов является актуальной. Характерной особенностью растительного сырья является высокое содержание в нем минеральных компонентов, что может влиять на качество и свойства получаемых сорбентов [1]. Поэтому возникает необходимость изучения минералогического состава таких ПУМ.

В данной работе представлены результаты исследования минералогического состава ПУМ на основе опавшей листвы.

Экспериментальная часть

ПУМ на основе опавшей листвы получали следующим образом: измельченное сырье пропитывали водными растворами гидроксидов лития, натрия, калия и хлорида цезия концентрацией 1 моль/л в весовом соотношении сырье : раствор = 1:1. Смесь выдерживали в течение 24 часов, сушили при $110 \pm 5^\circ\text{C}$ и подвергали термолизу при различных значениях температуры $600\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, либо активировали водяным паром или углекислым газом. рН водной вытяжки ПУМ определяли потенциометрическим методом на приборе иономер И-160М. Содержание микроэлементов в исходном сырье и продуктах термолиза определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе «Спектроскан» в соответствии с [2]. Рентгенофазовые исследования ПУМ проводили на дифрактометре типа ДРОН с $\text{NiK}_{\alpha_1 + \alpha_2}$ в соответствии с [3].

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены условия получения ПУМ и величины рН водных вытяжек.

Таблица 1. Условия получения ПУМ и величины рН водных вытяжек

№	Вид раствора	$T_{\text{акт}}, ^\circ\text{C}$	Активатор	рН водной вытяжки
1	-	800	H_2O	9,90
2	LiOH	800	-	9,84
3	NaOH	800	-	10,85
4	KOH	800	-	9,63
5	CsCl	800	-	9,92
6	LiOH	600	H_2O	10,16
7	NaOH	600	H_2O	9,60
8	KOH	600	H_2O	8,94
9	LiOH	600	CO_2	9,95
10	NaOH	600	CO_2	10,52

Из таблицы видно, что ПУМ на основе опавшей листвы обуславливают щелочную среду водных вытяжек и это может играть существенную роль в процессах сорбции ионов и полярных соединений. Явно основной характер поверхности ПУМ может быть связан с содержанием в них минеральных компонентов, а полученные при данных условиях ПУМ могут являться, так называемыми, твердыми основаниями [4].

Анализ микроэлементного состава листвы и ПУМ на ее основе позволил определить в них присутствие 29 микроэлементов, среди которых преобладают Ca, Fe, Mn, Zn, Ba. Оказалось, что термохимическая активация листвы в присутствии гидроксидов (или солей) щелочных металлов не приводит к изменениям в качественном составе этих микроэлементов, а их количественный состав меняется в пределах одного порядка. Так, содержание кальция колеблется от 10,0 до 16,0 мг/г; железа — на два порядка ниже; марганца — не изменяется и стабильно держится на уровне 0,1 мг/г, цинка и бария — устойчиво удерживается в пределах 0,03 мг/г. Остальные микроэлементы обнаруживаются в малых количествах — около 10^{-3} мг/г.

С помощью метода рентгенофазового анализа было исследовано, в каком именно виде представлены минеральные примеси в ПУМ и зависит ли состав ПУМ от условий получения.

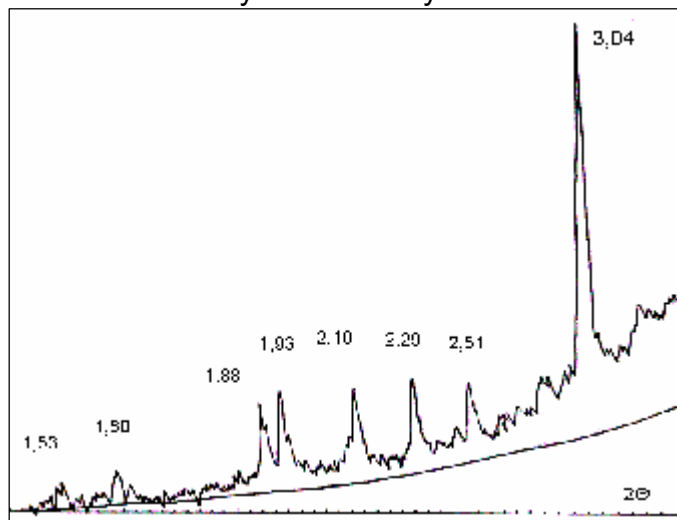


Рис.1. Дифрактограмма образца ПУМ

На рис. 1 приведена дифрактограмма образца ПУМ, полученного на основе листвы, обработанной раствором LiOH и активированной водяным паром при 600°C.

Как видно из рисунка, на дифрактограмме обнаруживаются рефлексы 3,04 Å, 1,88 Å, 2,29 Å, 2,10 Å, 1,60 Å, 1,93 Å, 1,53 Å, 1,51 Å, которые свидетельствуют о присутствии в образце ПУМ минерала кальцита (CaCO₃). Такие же рефлексы выявлены и на дифрактограммах остальных образцов ПУМ. Причем, интенсивность рефлекса

3,04–3,07 Å у ПУМ, полученных при 600°C, выше, чем у образцов, полученных при температуре 800°C.

На дифрактограммах ПУМ также обнаруживаются рефлексы, характерные для карбонатов и других микроэлементов. Так, рефлексы: 2,82 Å; 2,92 Å; 4,18 Å; 2,44 Å могут свидетельствовать о присутствии в ПУМ минерала забюелита (Li₂CO₃). Данные рефлексы выявлены во всех образцах ПУМ на основе листвы, обработанной раствором LiOH. Однако, в ПУМ, полученных активацией CO₂ рефлексы забюелита обнаруживаются практически на уровне фона.

На дифрактограммах образцов ПУМ на основе листвы, обработанной раствором NaOH обнаруживаются рефлексы 2,68 Å; 1,87 Å; 2,61 Å и др. характерные для карбоната натрия (Na₂CO₃).

В то же время, в образцах ПУМ на основе листвы, обработанной раствором KOH, рефлексы, свидетельствующие о наличии карбоната калия

или минерала бюклиита $K_2Ca[CO_3]_2$, не идентифицируются. Возможно, эти минералы присутствуют в составе образцов, но их содержание очень мало.

На дифрактограммах ПУМ также обнаруживаются рефлексы, характерные для железосодержащих минералов: магнетита Fe_3O_4 (2,53 Å; 1,62 Å; 2,97 Å) — образцы ПУМ на основе листвы, обработанной раствором LiOH; перовскита $CaFe_3Ti_4O_{12}$ (2,64 Å; 1,52 Å; 1,87 Å) — образцы ПУМ на основе листвы, обработанной раствором NaOH; силиката $FeSiO_3$ (2,62 Å; 2,97 Å; 4,63 Å) — образцы ПУМ на основе листвы, обработанной раствором LiOH или NaOH и активированной при 600°C. В образцах ПУМ, полученных при температуре 800°C, соответствующие рефлексы не обнаруживаются.

Образец ПУМ на основе листвы, обработанной CsCl, возможно содержит хлориды. На его дифрактограмме обнаруживаются рефлексы, характерные для хлорманганокалита K_4MnCl_6 (5,97 Å; 2,11 Å; 2,98 Å), атакамита $Cd_2(OH)_3Cl$ (5,95 Å; 2,32 Å; 2,98 Å), бартонита $K_4Fe_{24}S_{26}(Cl,S)$ (5,98 Å; 2,38 Å; 2,99 Å).

В образце ПУМ, полученном в результате парогазовой активации листвы при 800°C без предварительной обработки растворами щелочей, найдены рефлексы, которые могут свидетельствовать о наличии черниа $Cu_2[Cd_{0,37}Zn_{0,33}Fe_{0,29}Mn_{0,005}]SnS_4$ (3,16 Å; 2,74 Å; 1,93 Å).

Однако, несмотря на достаточно широкий спектр минералов, которые предположительно входят в состав минеральной фазы полученных ПУМ, их содержание в образцах очень незначительно. А в связи с достаточно высоким порогом обнаружения отдельной кристаллической фазы рентгенофазовым анализом, нельзя с полной уверенностью говорить об их наличии или отсутствии во всех образцах. Кальцит же идентифицируется с большой степенью вероятности и вполне может обеспечивать щелочную среду водных вытяжек ПУМ.

Таким образом, установлено, что форма существования преобладающего элемента Ca в образцах ПУМ — кальцит. Влияние температуры на минеральный состав получаемых материалов весьма существенно — меняется распределение преобладающего минерала по образцу, либо же нарушается степень его кристалличности. Растворы щелочей вносят свой вклад в формирование минеральной составляющей — обнаруживаются минералы, содержащие ионы металлов, входящих в состав этих растворов, однако количество данных минералов очень незначительно, что может свидетельствовать о малом влиянии природы раствора щелочи на минералогический состав ПУМ.

Литература

1. **Галушко О. Л., Медведева Е. Л., Лесишина Ю. О.** Получение и свойства пористых углеродных материалов из плодов каштана // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2007. — Вип. 119(9). — С. 133–137.
2. **Методологические указания** по проведению энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа растительных материалов. — М.: Колос, 1983. — 47 с.
3. **Ковба Л. М., Трунов В. К.** Рентгенофазовый анализ. — М.: Издательство Московского университета, 1976. — 183 с.
4. **Танабс К.** Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973. — 180 с.

*О Медведева Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф.,
Симонова В.В., Каменев В.И., 2008*