

## МАГНІТОЧУТЛИВІ АДСОРБЕНТИ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

В.М. Міщенко<sup>1</sup>, М.Т. Картель<sup>1</sup>, В.А. Луценко<sup>1</sup>, А.Д. Ніколайчук<sup>1</sup>,  
Н.В. Кусяк<sup>2</sup>, О.М. Кордубан<sup>2</sup>, П.П. Горбик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна  
e-mail: lutsbass@ukr.net

<sup>2</sup>Інститут магнетизму Національної академії наук України та  
Міністерства освіти і науки України, бульв. Вернадського 36–б, 03142 Київ, Україна

*В роботі проаналізовано сучасний стан в галузі створення та використання магніточутливих адсорбентів на основі композитів синтетичного вугілля СКН і СКС та технічного вугілля БАУ з магнетитом; запропоновано перспективну для практичного впровадження методику синтезу магніточутливих вуглецевих адсорбентів різних типів та досліджено їх пористу структуру, адсорбційні та магнітні властивості.*

### Вступ

Літературні дані (наприклад [1–8]) свідчать, що надання магнітних властивостей активованому вугіллю шляхом введення в нього фази магнетиту може значно розширити його функціональні можливості та вдосконалити технології використання. Це стосується, насамперед, більш широкого варіювання гідродинамічних умов сорбції та поліпшення при цьому масообміну, що підвищує ефективність сорбентів при вилученні речовин з рідких середовищ або концентруванні мікродомішок з розбавлених розчинів [1].

Вплив магнетиту на сорбційні характеристики вугілля, а також технології отримання магніточутливого адсорбенту на його властивості вимагає детального вивчення. Оксидні сполуки заліза можуть виступати як сорбент самостійно. Про це свідчать результати досліджень роботи [2], в якій вивчено адсорбційні властивості бурого залізняка як сорбенту важких металів щодо іонів  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+/6+}$  в широкому діапазоні рН. Вивчена можливість застосування пеків з регенованим покриттям із оксиду заліза для вилучення  $As^{+5}$  і  $As^{+3}$  [3]. Близьким до подібних композитів є новий композиційний магнітний фотокаталізатор - активоване вугілля, леговане діоксидом титану [4]. Магнітний  $\gamma-Fe_2O_3$ , який отримували осадженням  $Fe(2+)$  і  $Fe(3+)$  в присутності  $NH_4OH$  в вакуумі, наносили на поверхню активованого вугілля адсорбцією.

В роботі [5] описано модифікування активованого вугілля залізовмісними сполуками, вивчено вплив умов синтезу на гранульоване активоване вугілля, просочене наноксидом заліза. Визначено, що наночастинки гідроксиду заліза, отримані прямим осадженням  $Fe(3+)$ , мають сферичну форму з діаметром 20–100 нм і розподілені в порах гранульованого активованого вугілля у вигляді кластерів. Для процесів з окисненням  $Fe^{2+}$  характерні частинки з довжиною 30 нм і шириною 5 нм, які розташовуються у поверхневому шарі вугілля.

Недосконалість сучасної адсорбційно-фільтраційної технології очистки води від нафти та нафтопродуктів і пов'язані з цим проблеми [6] можна також подолати, застосовуючи магніточутливі адсорбенти, що дає можливість завдяки магнітній сепарації при контактному способі очистки води (одно- і двохступінчаті цикли) отримувати очищену воду.

В останні роки активно розвивається новий перспективний напрямок в медицині, пов'язаний зі спрямованим транспортом іммобілізованих на феромагнітних носіях ліків в органи-мішені під дією зовнішнього магнітного поля [7]. Використання в цій галузі магніточутливого біосумісного активованого вугілля з розвиненою пористою структурою (депо для лікарських форм) значно розширює його медико-біологічні застосування. Нові напрямки в медицині отримала імуномагнітна селекція (ІМС). Технологія базується на чіткій вибірковості взаємодії іммобілізованих на магнітних носіях моноклональних антитіл з антигенами та вірусами. Ця система може виконувати комплекс функцій, характерних для магніточутливих медико-біологічних нанороботів. Їх спрямований рух та вилучення з біологічного середовища здійснюється за допомогою неоднорідного магнітного поля [8].

Метою цієї роботи є розробка перспективної для впровадження методики синтезу композитних магніточутливих адсорбентів на основі активованого вугілля і нанорозмірного магнетиту та вивчення їх властивостей.

### Методика синтезу композитних магніточутливих адсорбентів

Для отримання магнетиту в порах активованого вугілля марок СКН, СКС і БАУ були використані органомісні сполуки заліза:

$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ТУ 6-09-08-1287-78 заліза (2+) ацетат 4-х водний);

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$  (ТУ 6-09-4715-79 Заліза (3+) ацетилацетонат);

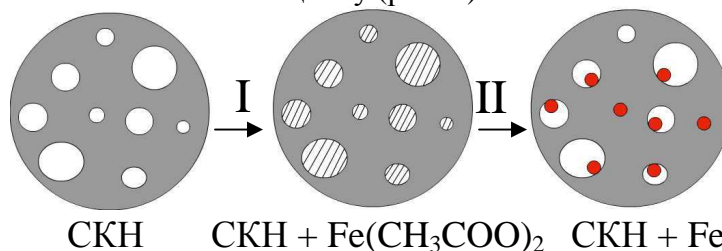
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ТУ 6-09-3873-75 заліза (3+) оксалат 5-ти водний);

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 1109-75 заліза (2+) оксалат 2-х водний).

Як показали попередні досліді, зразки магнетиту, отримані твердофазним синтезом, ідентифікуються як кубічна структура шпінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS № 19-629) без вмісту фази гематиту  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS № 33-664), яка, як відомо, не характеризується магнітними властивостями.

На підготовчій стадії для будь-якої із органомісних сполук спочатку отримували насичений розчин. Якщо це була сіль органічної кислоти, то отримували насичений водний розчин; для нерозчинних у воді органомісних сполук заліза насичені розчини готували у відповідних органічних розчинниках. Вугілля замочували у розчині і залишали на декілька годин для його повного проникнення в найдрібніші пори вугілля. Після цього вугілля відділяли від надлишку розчину і висушували. Якщо розчин був водним, то сушили спочатку декілька годин при температурі 70–80 °С, а потім при 110–120 °С. Якщо розчин був на органічному розчиннику, висушування проводили спочатку при температурі 50–70 °С, а потім – вище точки кипіння розчинника на 10 °С.

Сухий матеріал вносили в ємність і обробляли відповідно до технологічного циклу: «ємність з сировиною → нагрів в електропечі до температури 200–250 °С без доступу кисню, видалення фізично зв'язаної і кристалізаційної води → нагрів сировини по заданій програмі при певній температурі в інтервалі 375–525 °С (процес феритизації) → контроль якості магніточутливого композиту». Кількість утвореного магнетиту в композиті визначалася кількістю обробок вихідного вугілля методом імпрегнування і повторенням описаного технологічного циклу (рис. 1).



**Рис.1.** Схема утворення магніточутливого композиту на основі активованого вугілля: I – змочування Fe-сполукою та висушування, II – термоліз 200–250 °С та 450–500 °С.

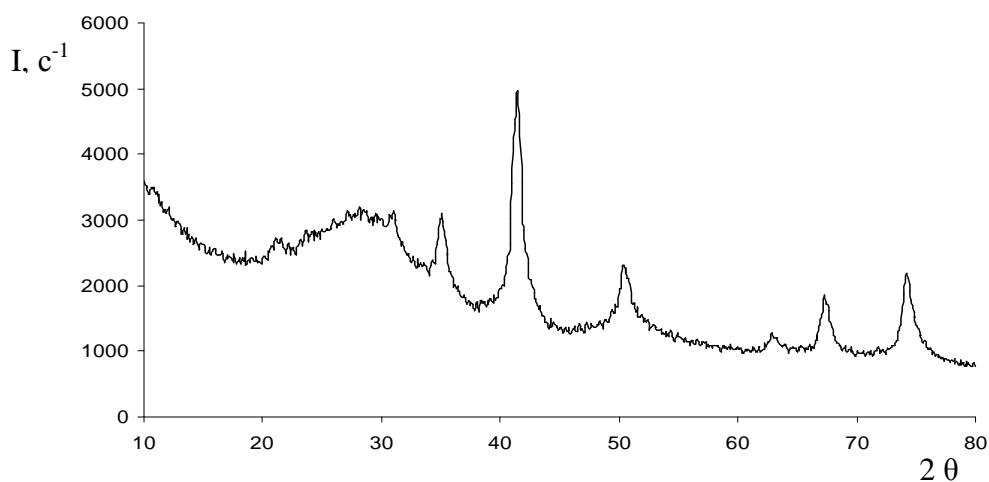
Вихід  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  становив відповідно із  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 39 % мас., із  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Fe}$  – 30 % мас., із  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 36 % мас. та із  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 43 % мас.

Варіюючи умови формування магніточутливих сорбентів: склад вихідної системи, хімічний склад компонентів, температурний режим твердофазного синтезу, отримували адсорбенти з заданими властивостями.

### Фізико-хімічні характеристики композитних магніточутливих сорбентів

Утворення магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у порах вугілля досліджували за рентгенівськими дифрактограмами зразків отриманих композитів. Дифрактограми зразків реєстрували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-УМІ з геометрією зйомки по Бреггу–Брентано в випромінюванні  $\text{CoK}_\alpha$  лінії анода з Fe-фільтром в відбитому пучку. При цьому були введені такі позначення:  $I$  – інтенсивність,  $\text{с}^{-1}$ ;  $2\theta$  – значення кута відбитого випромінювання.

З рис. 2 видно, що магнетит у зразках БАУ (березове активоване вугілля)- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , отриманий твердофазним способом, ідентифікується як кубічна структура шпінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS № 19-629) без домішок фази гематиту  $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS № 33-664).

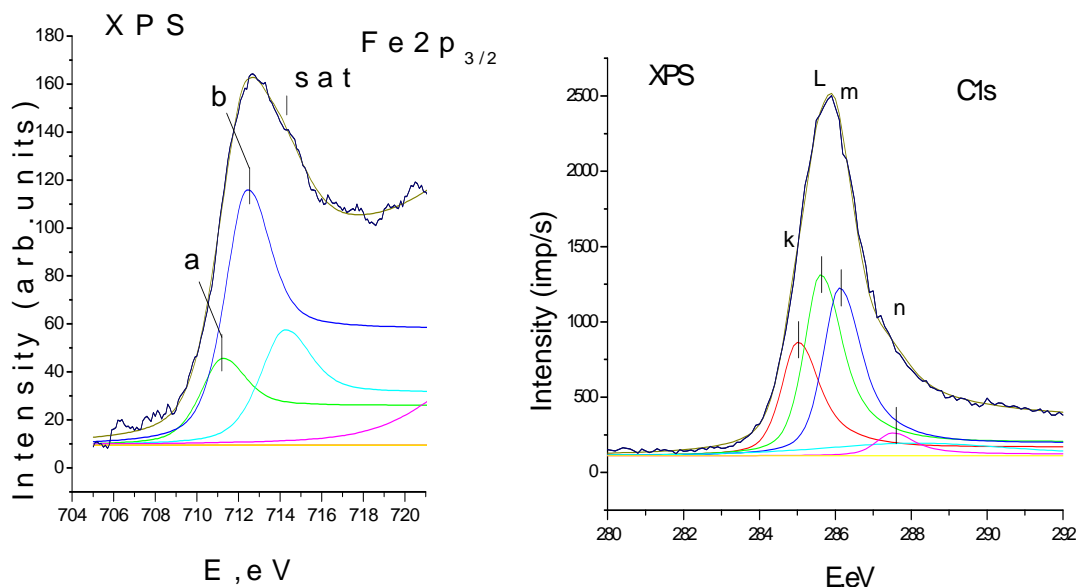


**Рис. 2.** Дифрактограма магніточутливого нанокompозиту БАУ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , синтезованого високотемпературним твердофазним способом.

Як було вище вказано, твердофазний синтез магніточутливих адсорбентів ґрунтується на імпрегнуванні активного вугілля органомісними сполуками заліза з наступним термолізом композиту без доступу кисню. Для вуглецевих пористих матеріалів характерна присутність на поверхні кисневих груп: карбонільних, карбоксильних, альдегідних, ОН-груп тощо. Це призводить до відповідного зв'язку заліза з поверхнею активованого вугілля. Значна різниця в міцності зв'язку катіонів заліза з активним вугіллям, як катіонообмінником, пов'язана з особливостями будови його поверхні. Наявність на поверхні вугілля різних кислотних угруповань, що містять координаційно-ненасичені атоми кисню, легкість переміщення електронів по ланцюгу спряжених зв'язків створюють умови для його взаємодії з катіонами заліза за координаційним механізмом з утворенням міцних поверхневих комплексів, в яких функціональні групи вугілля виступають як ліганди. Для експериментального підтвердження сказаного та встановлення хімічної природи зв'язків атомів заліза з поверхнею вугілля С – Fe, отриманого способом твердофазного синтезу, були виготовлені зразки магніточутливого адсорбенту на основі активованого вугілля марки БАУ і щавлевокислому залізу (+3) –  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Зразки магніточутливого композиту БАУ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  містили 13 % мас. магнетиту.

Електронна структура поверхні таких зразків досліджувалась методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) на електронному спектрометрі ЕС-2402 з енергоаналізатором RHOIBOS-100 SPECS ( $E_{MgK\alpha} = 1253,6$  еВ,  $P = 200$  Вт,  $P = 2 \cdot 10^{-7}$  Па). Спектри  $Fe2p_{3/2}$ -рівнів було розкладено на компоненти за методом Гауса-Ньютона. Площа компонент визначалась після вирахування фону за методом Ширлі [9, 10].

На рис. 3 та в табл. 1 наведені спектри енергетичних рівнів  $Fe2p_{3/2}$  та  $C1s$  електронів атомів заліза і вуглецю та інтенсивності окремих компонент для типового композитного сорбенту БАУ- $Fe_3O_4$ .



**Рис. 3.** Розкладені на компоненти  $Fe2p_{3/2}$  (а) та  $C1s$  (б) РФС-спектри зразка БАУ- $Fe_3O_4$ .

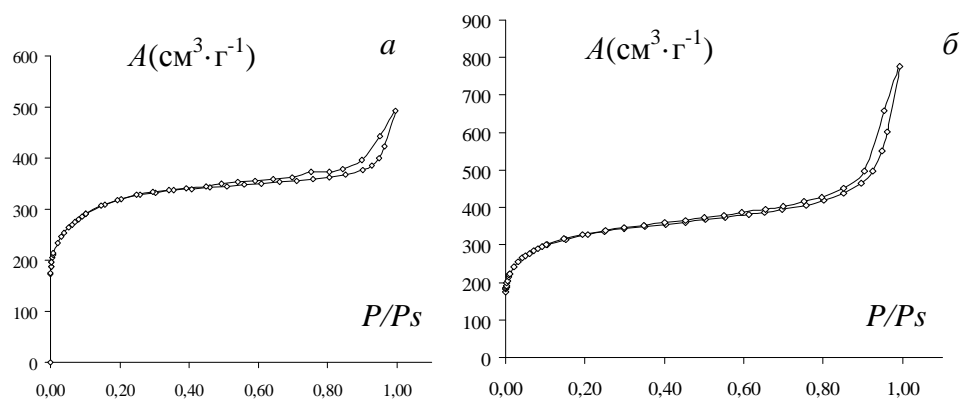
**Таблиця 1.** Енергії зв'язку максимумів компонент ( $E_b$ , еВ) та інтегральні інтенсивності компонент  $I$   $Fe2p_{3/2}$ - та  $C1s$ - спектрів

Атомний рівень	Компонента а $E_b=711,2$ еВ, $I$ (%)	Компонента б $E_b=712,4$ еВ, $I$ (%)	Компонента к $E_b=285,0$ еВ, $I$ (%)	Компонента л $E_b=285,6$ еВ, $I$ (%)	Компонента м $E_b=286,1$ еВ, $I$ (%)	Компонента н $E_b=288,1$ еВ, $I$ (%)
$Fe2p_{3/2}$	18.5	54.4	-	-	-	-
$C1s$	-	-	21.4	34.0	31.4	8.9

В  $Fe2p_{3/2}$  – спектрі в області  $E_b = 711,4$  еВ (компонента а) присутній сигнал, який відповідає фазі  $Fe_3O_4$  (рис. 4). Основний вклад в  $Fe2p_{3/2}$  - спектр зафіксовано в області  $E_b = 712,4$  еВ (компонента б). Появу комп. б в області  $E_b = 712,4$  еВ можна пояснити взаємодією іонів заліза з однією або кількома функціональними групами на поверхні БАУ. В області енергій зв'язку  $E_b = 714-716$  еВ присутній вклад від сателітної лінії.

Компонента к в  $C1s$ -спектрі в області  $E_b = 285,0$  еВ відповідає сигналу від атомів вуглецю ( $sp^2$ ), компонента л з  $E_b = 285,6$  еВ – зв'язку C–R, компонента м з  $E_b = 286,1$  еВ – зв'язку –C–OH, C–OR, C–O–C, компонента н з  $E_b = 288,1$  еВ – зв'язку COOH, –O–C=O.

Пориста структура магніточутливих композитів досліджувалась методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (рис. 4, табл. 2).



**Рис. 4.** Ізотерми сорбції і десорбції  $A$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) азоту при 77 К на: а – СКН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (19,8 % мас.), б – СКС- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (25,2 % мас.).

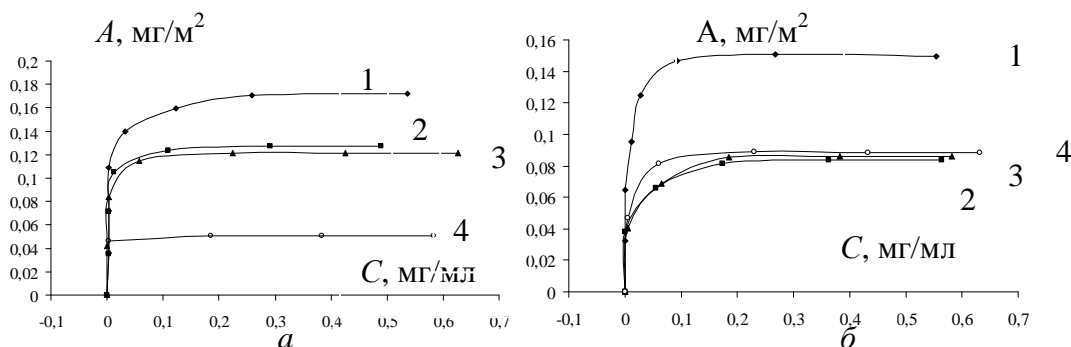
**Таблиця 2.** Структурно-сорбційні характеристики магніточутливих адсорбентів

Вихідні зразки	$A$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мі}}$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{пер}}$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{пит.}}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Середн. радіус пор $r$ , нм за методом БЕТ
<b>СКН-<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>					
СКН	0,591	0,393	0,198	1377	1,40
СКН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (9,9%)	0,593	0,404	0,189	1396	1,35
СКН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (19,8%)	0,498	0,326	0,172	1184	1,28
СКН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (25,6%)	0,454	0,306	0,148	1059	1,21
<b>СКС-<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>					
СКС	0,698	0,419	0,279	1548	1,84
СКС- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (13,4%)	0,592	0,363	0,229	1307	1,76
СКС- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (25,2%)	0,583	0,340	0,243	1212	1,98
СКС- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (35,1%)	0,476	0,301	0,175	1039	1,82
<b>БАУ-<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>					
БАУ	0,715	0,410	0,305	1346	1,41
БАУ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (13%)	0,512	0,308	0,204	980	1,39

В табл. 2 наведені результати дослідження структурно-сорбційних характеристик на приладі Nova 2200 Quantachrome Corporation по сорбції азоту при 77 К. Видно, що по мірі збільшення вмісту магнетиту в порах вугілля спостерігається чітка тенденція зменшення питомої поверхні для СКН –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з 1377 до 1059  $\text{м}^2/\text{г}$ , для СКС –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з 1548 до 1039  $\text{м}^2/\text{г}$  і для БАУ –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з 1346 до 980  $\text{м}^2/\text{г}$ . Звертає на себе увагу така ж тенденція для сумарного об'єму пор, а також зменшення об'єму мікропор ( $V_{\text{мі}}$ ), та об'єму перехідних пор ( $V_{\text{пер}}$ ). При цьому величина середнього радіуса пор коливається в незначних межах.

Адсорбційна активність магніточутливого активованого вугілля досліджувалась по адсорбції барвника метиленового синього (МС) із водних розчинів при 25 °С. Вибір МС для оцінки адсорбційних характеристик активованого вугілля з водних розчинів є загальноприйнятим підходом [11]. Для дослідження ізотерм адсорбції 40 мг сорбенту і

10 мл основних розчинів МС в дистильованій воді різної концентрації змішувались при 25 °С. Суміші перемішувались протягом 4 год до досягнення рівноваги адсорбції. Потім сорбенти відділяли методом магнітної сепарації і вимірювали концентрацію залишків МС за допомогою фотоколориметра КФК - 2МП (на довжині хвилі 670 нм).



**Рис. 5.** Рівноважна адсорбція МС на магніточутливих композитах з різним вмістом в магнетиту: а – СКН (1), СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 9,9 (2), СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 19,8 % (3), СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 25,6 % (4); б – СКС (1), СКС-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 13,4 % (2), СКС-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 25,2 % (3), СКС-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 35,1 % (4).

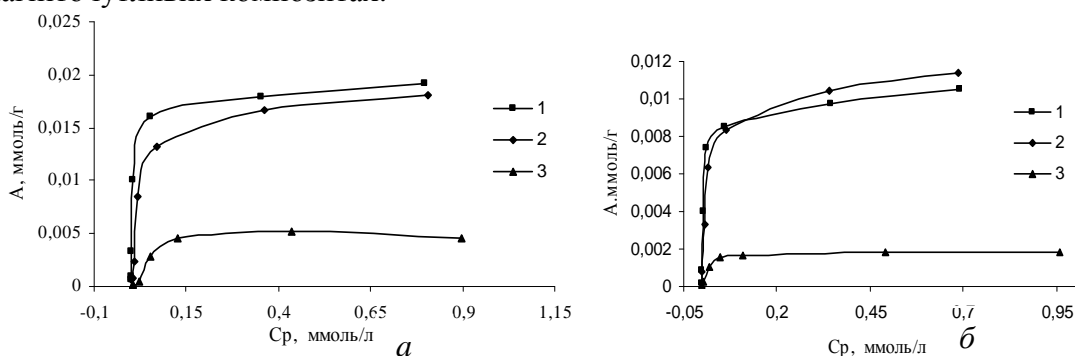
Ізотерми адсорбції, наведені на рис. 5, свідчать, що поглинання МС на поверхні активованого вугілля належить до ізотерми типу Ленгмюра. Це вказує на сильну специфічну взаємодію МС з функціональними групами та гетероатомами поверхні вугілля. Дані рис. 5 свідчать про наявність загальної тенденції зменшення адсорбції МС на магнітокерокованому композитних сорбентах СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і СКС-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> зі збільшенням вмісту магнетиту в зразках, що може бути пояснено частковим заповненням сорбційних пор сполукою заліза. Однак для макропоруватого вугілля БАУ наявність в композиті до 13 % мас. магнетиту майже не впливає на адсорбцію МС.

Константи  $\Gamma_{\infty}$ , отримані з кривих Ленгмюра при 298 К, становлять 237, 177, 144 та 57 мг/г для СКН, СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (9,9 %), СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (19,8 %), СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (25,6 %); 232, 112, 104 та 94 мг/г для СКС, СКС-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (13,4 %), СКС-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (25,2 %), СКС-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (35,1 %); 370 та 286 мг/г для БАУ, БАУ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (13 %) відповідно. Можна зробити висновок, що отримані матеріали демонструють достатньо високі показники по адсорбції МС. Крім того, на них спостерігалась селективна магнітна сепарація (~100% магнітне видалення).

Експериментальні дані свідчать також про перспективність синтезованого магніточутливого активованого вугілля для застосування як ефективного сорбенту катіонів важких металів. Дослідження сорбційних характеристик модифікованого активованого вугілля щодо катіонів Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> та Fe<sup>2+</sup> проводили у статичному режимі зі стандартних водних розчинів нітратних солей з концентраціями від 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-3</sup> моль/л (рН = 8,01, 298 К). Кислотність розчинів контролювали скляним електродом (іономір І-160). Наважку сорбенту (0,1 г) струшували протягом 5 год із 15 мл розчинів, що містили різну кількість відповідних іонів металу. Концентрацію катіонів у розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С-115 М у полум'яній суміші ацетилен-повітря. Вимірювання проводили при довжині хвилі 324,7 нм – для Cu<sup>2+</sup>, 283,3 нм – для Pb<sup>2+</sup>, 232,0 нм – для Ni<sup>2+</sup> та 248,3 нм – для Fe<sup>2+</sup> [12].

Ємність сорбенту (ммоль/г) розраховували за формулою  $A = (C_0 - C_p) \cdot V/m$ , де  $C_0$  і  $C_p$  – початкова і рівноважна концентрація розчину,  $V$  – об'єм розчину,  $m$  – наважка сорбенту. На основі одержаних результатів побудовані початкові ділянки ізотерм сорбції катіонів та обчислені параметри, що характеризують адсорбцію за рівнянням Ленгмюра.

На рис. 6 наведено початкові ізотерми сорбції  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  на синтезованих магніточутливих композитах.

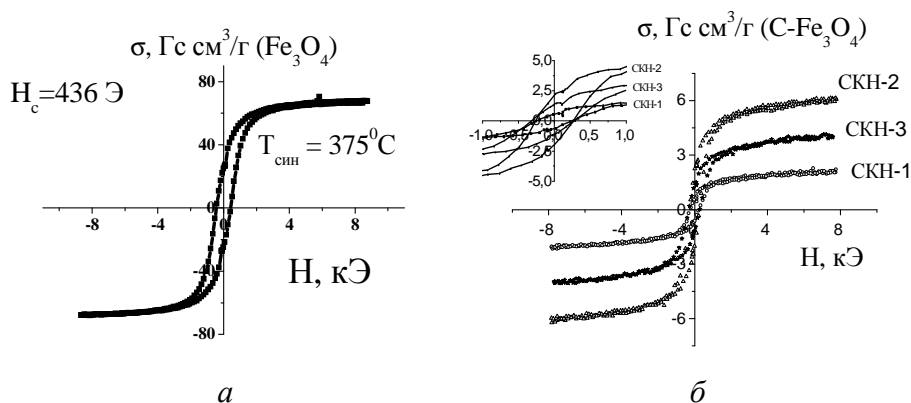


**Рис. 6.** Ізотерми сорбції катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  (а) та  $\text{Pb}^{2+}$  (б) на магніточутливих композитах: 1 – СКН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (9,9 %), 2 – СКС- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (13,4 %), 3 – БАУ- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (13 %).

Криві ізотерм адсорбції свідчать про кращі адсорбційні властивості щодо  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  у модифікованих композитів на основі СКН та СКС в порівнянні із БАУ. Константи  $A_{\text{max}}$ , отримані з відповідних графіків Ленгмюра для досліджуваних композитів при 298 К, знаходяться в межах 0,01, 0,012 та 0,026 ммоль/г для  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  відповідно. Ємність магніточутливих композитів дещо менша в порівнянні із немодифікованими матеріалами, але, враховуючи специфічні властивості даних композитів, можна стверджувати про перспективність таких матеріалів як поглиначів катіонів важких металів.

### Магнітні властивості композитів

Магнітні властивості синтезованих композитів вивчали при кімнатній температурі на магнітометрі з вібруючим зразком у магнітному полі до 10 кЕ. Були виміряні: коерцитивна сила  $H_c$ , залишкова намагніченість  $M_r$ , намагніченість насичення  $M_s$ . На рис. 7 а зображена петля гістерезису фази магнетиту, яку одержано методом твердофазного синтезу при температурі 375 °С протягом 2 год.



**Рис. 7.** Петля гістерезису магнітного моменту зразка магнетиту (а) та петлі гістерезисну магнітного моменту зразків композитів СКН- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , одержаних твердофазним синтезом (б).

В табл. 3 наведені температура синтезу, значення коерцитивної сили ( $H_c$ ) та питомої намагніченості насичення ( $\sigma_s$ ) синтезованого для порівняння зразка магнетиту. Приведено також значення середнього розміру частинок, отримане трьома незалежними методами:  $D_{\text{XRD}}$  – методом РФА згідно з формулою Шерера,  $D_s$  – розраховано з експериментального значення питомої площі поверхні і  $D_{\text{ПЕМ}}$  – визначено згідно з розподілом частинок за розмірами, було побудовано за результатами статистичної

обробки відповідних зображень, отриманих методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). Магнітні властивості синтезованих нанокompatитів на основі активованого вугілля були якісно підібраними. Як приклад, на рис. 7б представлені петлі гістерезису композитів СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Таблиця 3.** Параметри зразка магнетиту одержаного методом твердофазного синтезу

$T_{син},$ °C	$H_c,$ Е	$\sigma_s,$ Гс см <sup>3</sup> /Г	$M_r/M_s$	$D_{XRD},$ нм	$D_S^{***},$ нм	$D_{ПЭМ},$ нм	$\Delta D,$ нм	$S_{num},$ м <sup>2</sup> /Г
375	436	67,5	0,381	31,0	43	33(65)	15-85	27

В табл. 4 представлені значення питомої намагніченості насичення композитів СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та їх складової частини – магнетиту, коерцитивної сили ( $H_c$ ), залишкової питомої намагніченості ( $\sigma_r$ ) композитів, питомої залишкової намагніченості ( $M_r/M_s$ ), маси зразків та процентного вмісту в них магнетиту. Видно, що частинки магнетиту у композитах СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> характеризуються значно меншим значенням коерцитивної сили (160–176 Е), ніж частинки високодисперсного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (436 Е), синтезованого для порівняння. Зменшення питомої намагніченості насичення магнетиту з 67,5 Гс·см<sup>3</sup>/Г (табл. 3) до ~ 30,6 Гс·см<sup>3</sup>/Г у композиті СКН-2 може свідчити про зменшення середнього розміру частинок магнетиту у композиті. Зменшення розмірів частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у композиті може бути викликане як стеричними обмеженнями пористої структури активованого вугілля, так і особливостями протікання хімічної реакції синтезу магнетиту в присутності поверхні з відновлювальними властивостями. Зменшення питомої намагніченості насичення магнетиту у композиті з вуглецем спостерігалось також в інших дослідженнях. Так, автори [13] шляхом проведення реакції FeCl<sub>3</sub> з глюкозою в автоклаві (180 °С, 14 год) одержували модифіковані вуглецем майже сферичні частинки магнетиту середнього діаметру 100 нм з середнім квадратичним відхиленням в розподілі за розмірами  $\sigma \sim 35$  нм. Товщина шару вуглецю складала близько 10 % від значення діаметру частинки магнетиту. Петля магнітного гістерезису матеріалу С-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> демонструвала типову форму феромагнітної залежності з питомою намагніченістю насичення ( $\sigma_s$ ) 41,6 Гс см<sup>3</sup>/Г (С-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Враховуючи, що композит містив 74 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, величина  $\sigma_s$  на 1 г магнетиту становила 56,2 Гс см<sup>3</sup>/Г (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Таке значення  $\sigma_s$  набагато менше, ніж величина  $\sigma_s$  масивного магнетиту (92 Гс см<sup>3</sup>/Г), що може бути пов'язане з розорієнтацією аморфним вуглецем магнітних моментів на поверхні магнетиту, яка призводить до зменшення значення магнітного моменту на одиницю маси [14].

**Таблиця 4.** Параметри композитів СКН-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, одержаних твердофазним синтезом

Зразок	$H_c,$ Е	$\sigma_s,$ Гс*см <sup>3</sup> /Г (С-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	$\sigma_r,$ Гс*см <sup>3</sup> /Г (С-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	$M_r/M_s$	m, мг	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , % (мас.)	$\sigma_s,$ Гс*см <sup>3</sup> /Г (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
СКН-1	261	2,10	0,65	0,31	2,15	9,9	21,21
СКН-2	263	6,05	2,16	0,36	1,35	19,8	30,56
СКН-3	290	4,03	1,38	0,34	1,70	25,6	15,74

Автори роботи [15] синтезували частинки магнетиту середнього розміру 18 і 123 нм, модифікували їх активованим вугіллям і спостерігали петлі гістерезису. Для частинок середнього розміру 18 нм величина  $\sigma_s$  становила 28, а для частинок 123 нм – 15 Гс см<sup>3</sup>/Г.



Таким чином, виходячи з експериментальних і літературних даних, можна стверджувати, що магнітні характеристики системи активоване вугілля–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> суттєво залежать від розміру частинок магнетиту, процентного вмісту їх у композиті, стану їх поверхні, дефектів тощо.

## Висновки

З використанням методу твердофазного синтезу на основі широкого асортименту марок активованого вугілля розроблено новий технологічний спосіб одержання магнітокерованих сорбентів. Вперше отримано магнітне вугілля з високою сорбційною активністю і високими показниками магнітної сепарації (~100% магнітне видалення). Структурно-сорбційні і магнітні характеристики композиту визначаються кількістю магнетиту, що утворюється в порах сорбенту. Формування наночастинок магнетиту в порах вугілля зберігає високу питому поверхню і оптимальні розміри пор. Очікується, що отримані магніточутливі композити будуть використані як сорбенти в сучасних технологіях і медицині.

Роботу виконано за підтримки проекту 63/09-Н-3 цільової програми НАН України „Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології”.

## Література

1. Сколубович Ю.Л. Сколубович А.Ю. Интенсификация процесса адсорбции органических соединений из природных вод на активных углях. // Докл. АНВШ. России. – 2007. – №2. – С. 122–125.
2. Grzegorz R., Tomasz B., Tadeusz R., Beata K., Janusz M. Możliwości wykorzystania rud darniowych jako sorbentów metali ciężkich. // J. Hazardous Mater. – 2009. – 162, № 1–3. – P. 1007–1013.
3. Hsu Jia – Chin, Lin Chien et al. Removal of As(V) and As(III) by reamed iron-oxide coated sands // J. Hazardous Mater. – 2008. – V. 153, № 1-2. P. 817 – 826.
4. Ao Yanhui, Xu Jingjing, Fu Degang et al. A novel magnetically separable composite photocatalyst titanium – coated carbon. // Separ. And Purif. Technol. – 2008. – 61, №3. – P. 436–441.
5. Hristovski K.D., Westerhoff O.K., Möller T., Sylvester P. Effect of synthesis conditions on nano-iron (hydr) oxide impregnated granulated activated carbon. // Chem. Eng. J. – 2009. – V. 146. – №2 – P. 237–243.
6. Дмитриева З.Т., Былина И.В. Адсорбционно-фильтрационная очистка воды от нефтепродуктов. // Химия и технология воды. – 1999. – Т. 21, №4. – С. 419 – 426.
7. Горбик П.П., Шпак А.П. Физико–химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – Сб. науч. трудов. – Киев: Наук. думка. – 2007. – Т.1. – 428 с.
8. Shpak A.P., Gorbyk P.P. Nanomaterials and supramolecular structures. Physics, chemistry and applications. – London: Springer. – 2009. – P. 428.
9. Briggs D., Seach N.P. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. – Chichester: Wiley. – 1990. – 674 p.
10. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – Москва: Химия, 1984. – 256 с.
11. Karaco S., Gürses A., Açıkyıldız M., Ejder M. Adsorption of cationic dye from aqueous solution by activated carbon // Microporous and Mesoporous Mater. – 2008. – V. 115, №3, – P. 378–382.
12. Петрухина О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. – Москва: Химия, 1987. – 248 с.

13. Shouhu X., Lingyun H., Wanquan J., Xinglong G., Yuan H., Zuyao C. A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core/shell composites // *Nanotechnology* . – 2007. – V. 18. – P. 602.
14. Tamura K., Endo H. Ferromagnetic resonance in amorphous nickel film // *Phys. Lett.* – 1971. – V. 35. – P. 275–276.
15. Kahani S. A., Hamadani M. Vandadi O. Deposition of Magnetite Nanoparticles in Activated Carbon and Preparation of Magnetic Activated Carbons // CP929, *Nanotechnology and Its Applications, First Sharjah Intern. Conf.* Y. I. Salamin, N. M. Hamdan, H. Al-Awadhi, N. M. Jisrawi, N. Tabet, 2007, P. 183–188.

## **МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

**В.Н. Мищенко<sup>1</sup>, Н.Т. Картель<sup>1</sup>, В.А. Луценко<sup>1</sup>, А. Д. Николайчук<sup>1</sup>,  
Н.В. Кусяк<sup>2</sup>, А.М. Кордубан<sup>2</sup>, П.П. Горбик<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

<sup>2</sup>*Институт магнетизма Национальной академии наук Украины и  
Министерства образования и науки Украины,  
бульв. Вернадского 36–б, Киев, 03142, Украины*

*В работе проанализировано современное состояние в области создания и использования магниточувствительных адсорбентов на основе композитов синтетического угля СКН, СКС и технического угля БАУ с магнетитом; предложена перспективная для практического внедрения методика синтеза магниточувствительных углеродных адсорбентов различных типов и исследованы их пористая структура, адсорбционные и магнитные свойства.*

## **MAGNETOSENSITIVE ADSORBENTS BASED ON ACTIVATED CARBON: SYNTHESIS AND PROPERTIES**

**V.N. Mishchenko<sup>1</sup>, M.T. Kartel<sup>1</sup>, V.A. Lutsenko<sup>1</sup>, A.D. Nikolaychuk<sup>1</sup>,  
N.V. Kusyak<sup>2</sup>, O.M. Korduban<sup>2</sup>, P.P. Gorbyk<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Magnetism of National Academy of Sciences of Ukraine and  
Ministry of Education and Science of Ukraine  
Vernadsky avenue, 36b, 03142 Kyiv, Ukraine*

*The state of art of development and use of magnetically adsorbents based on composites of synthetic coal SKN, SKS, and technological BAU coal with magnetite is analyzed in this paper. The promising for practical implementation of the method of synthesis of magnetic-sensitive carbon adsorbents of various types were invited. The porous structure, adsorption and magnetic properties of these materials were investigated.*