УДК 669.14(575.2)

НАНОГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА

[1]Прохоренко В.А., [1]Худайбергенова Э.М., [2]Жаркынбаева Р.А.

[1]Институт химии и фитотехнологий НАН КР, Бишкек,
e-mail: prokh51@mail.ru, h_elnura@mail.ru;
[2]Ошский государственный университет, Ош, e-mail: mametova10@mail.ru

Весьма актуальной проблемой представляется разработка наногибридных органо-минеральных сорбентов, предназначенных для применения в качестве детоксицирующих агентов. Большое значение имеет присутствие в составе этих нанокомпозитов магнитоактивных компонентов, что позволяет использовать при их применении в процессах очистки загрязненных объектов технику магнитной сепарации. Особый интерес вызывает получение этих материалов на основе активированных углей. Благодаря развитой удельной поверхности и уникальной структуре активированных углей, включающей в себя неполярную углеродную и полярную минеральную части, расширяется диапазон извлекаемых поллютантов. На основе гетита (оксигидроксида железа) и углеродного сорбента, полученного активацией бурого угля, синтезированы наногибридные магнитоактивные композиты. Синтез нанокомпозитов проведен с использованием двух разных способов: (a) *ex situ* путем введения активированного угля на поверхность предварительно синтезированных наночастиц гетита и (b) механохимической активацией – путем формирования наночастиц в среде активированного угля. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии изучен состав нанокомпозитов. Проведен анализ функциональных характеристик (текстурных параметров, удельной поверхности, удельных размеров пор, сорбционной емкости, намагниченности, коэрцитивной силы) нанокомпозитов. Величины удельной поверхности композитных сорбентов оказываются ниже по сравнению с таковыми для исходных активированных углей. Сокращение удельной поверхности магнитных сорбентов сопровождалось некоторым снижением их сорбционной емкости. Нанокомпозит на основе гетита и активированного угля проявляет сорбционную активность по отношению к уранил-иону непропорционально величине удельной поверхности сорбентов. Однако поглотительная емкость сорбентов зависит также от величины удельного объема пор. Уровень сорбционной емкости изменяется в ряду: активированный уголь < нанокомпозит, полученный *ex situ* < нанокомпозит, полученный механохимией < гетит. Сравнительный анализ целевых продуктов показывает, что оптимальным является *ex situ* способ синтеза.

Ключевые слова: наногибридные магнитоактивные композиты, сорбент, механоактивация, активированный уголь, гетит, удельная поверхность, удельный объем пор

NANOHYBRID CARBON COMPOSITES CONTAINING IRON OXYHYDROXIDE

[1]Prokhorenko V.A., [1]Khudaybergenova E.M., [2]Zharkynbaeva R.A.

[1]Institute of Chemistry and Phytotechnologies of NAS KR, Bishkek,
e-mail: prokh51@mail.ru, h_elnura@mail.ru;
[2]Osh State University, Osh, e-mail: mametova10@mail.ru

The development of nanohybrid organo- mineral sorbents for use as detoxifying agents seems is a very actual problem. IT is important the presence of magnetically active components in these nanocomposites, which allows the use of magnetic separation technique for application in the processes of cleaning contaminated objects. Of particular interest is the production of these materials based on activated coals. Due to the developed specific surface area and the unique structure of activated coals, which includes non-polar carbonic and polar mineral parts, the range of recoverable pollutants is expanding. Nanocomposites were senthesistd on the base of goethite (oxyhyroxyde of ferrum) and *carbonaceous* sorbent received by brown coal activation. The synthesis of nanocomposites was carried out using two different methods: (a) *ex-situ* – by introduction of the activated coal to the surface of pre-synthesized goethite nanoparticles and (b) mechanochemical activation – by forming goethite nanoparticles in an activated coal medium. Nanocomposites composition studied by methods of X- ray phase analysis and IR spectroscopy. Analysis of the functional characteristics (texture parameters, specific surface area, specific pore size, sorption capacity, magnetization, coercive force) of nanocomposites were completed. The values of the specific surface area of composite sorbents turn out to be the same as those for the initial activated coals. The decrease in the specific surface of magnetic sorbents was accompanied by some decrease in their intrinsic capacity. The nanocomposite exhibits of absorption activity to uranyl- ion disproportionately to their specific area. However the absorption capacity of sorbents also depend on the value of specific pore volume. The level of the sorption capacity varies in the: activated coal < nanocomposite obtained *ex situ* < nanocomposite obtained mechanochemically < goethite. Comparative analysis of target products showed that *ex-situ* method is optimal.

Keywords: nanohybride magnitoactive composite, sorbent, mechanoactivation, activated coal, goethite, specific surface area, specific pore volume

В последнее время появился интерес к созданию магнитоактивных наногибридных органо-минеральных сорбентов. В частности, в работах [1, 2] рассмотрены композитные сорбенты на основе гуминовых веществ, активированных углей и наночастиц магнетита, которые обеспечивают эффективность очистки техногенных

сред с применением техники магнитной сепарации. Благодаря развитой удельной поверхности и уникальной структуре активированных углей, включающей в себя неполярную углеродную и полярную минеральную части, расширяется диапазон извлекаемых поллютантов из окружающей среды [3]. Величины удельной поверхности композитных сорбентов в большинстве случаев оказываются ниже по сравнению с таковыми для исходных активированных углей. Сокращение удельной поверхности магнитных сорбентов сопровождалось некоторым снижением их сорбционной емкости по отношению к тяжелым металлам [4]. Аналогичная картина наблюдалась в случае антибиотиков [5, 6]. Однако поглотительная емкость сорбентов может быть достаточно высокой за счет увеличения удельного объема пор.

Цель исследования – получение наногибридных магнитоактивных полимерных сорбентов с использованием α-FeO(OH) и активированного угля (АУ), исследование их состава, текстурных данных, магнитных свойств и сорбционных способностей.

Материалы и методы исследования

Активированный уголь получен из бурого угля месторождения Мин-Куш Кыргызской Республики, имеющего следующий элементный состав: C – 71,83 %; H – 5,62 %; N – 1,59 %; S – 0,80 %; O – 20,16 % – и характеризующегося относительно высоким выходом летучих веществ, что представляет интерес для получения высокоуглероженных, малозольных восстановителей, а также углеродных адсорбентов. АУ с высокой адсорбционной способностью получен с использованием нового способа активации карбонизатов угля. В качестве активирующего агента использованы вода, адсорбируемая карбонизатом, и смесь газов, образующихся в процессе пиролиза угля до 300 °C, что позволяет сократить стадии операций и расход электроэнергии. В составе газов углей Мин-Кушской группы содержится 35,9–41,7 % CO и 10–15,62 % CO_2. Процесс активации осуществляется следующим путем: газы, образующиеся в процессе пиролиза угля до 300 °C, собираются в отдельном сосуде, а газы выше этой температуры – в общем газосборнике; при достижении температуры процесса пиролиза до 800 °C в реактор с карбонизатом пропускают смесь газов, образованных до 300 °C. В процессе активации диоксид углерода восстанавливается до монооксида углерода за счет выгорания углерода, летучих и смолистых веществ, содержащихся в карбонизате. Газы, образующиеся в процессе активации карбонизатов, в основном состоят из монооксида углерода (96–97 %). При пропускании газов такого состава через карбонизат очищается поверхность, вскрываются его поры с образованием активированного угля с высокой сорбционной способностью. Преимуществом данного способа активации карбонизата являются: активация карбонизата за счет собственной газовой смеси, образующейся до 300 °C в процессе пиролиза; образование монооксида углерода, представляющего интерес в качестве восстановителя во многих химических процессах; образование газовой смеси при введении монооксида углерода в общий объем газа; улучшение качественного состава и повышение теплоты сгорания газа при введении в его общий объем образовавшегося монооксида углерода; образовавшийся газ в процессе активации карбонизата в основном состоит из монооксида углерода (95–97 %) и может служить сырьем для синтеза новых химических продуктов.

Физическая характеристика полученного АУ (табл. 1) показывает, что при невысокой степени обгара он обладает адсорбционной способностью, соответствующей промышленным маркам БАУ-А и БАУ-Б.

Синтез и характеристика гетита были описаны нами ранее в работе [7]. Синтез магнитных нанокомпозитов на основе наночастиц гетита и активированного угля проведен с использованием двух разных способов: *ex situ* – путем введения активированного угля на поверхность предварительно синтезированных наночастиц гетита и механохимической активацией – путем формирования наночастиц в среде активированного угля.

Таблица 1

Физическая характеристика АУ из бурого угля

Выход АУ, %	Степень обгара, %	V, г/дм^3	Объем пор, см^3/г			Адсорб. активность
			V	W_S	V_{MA}	по I_2, %
У-64	30	76,1	1,04	0,23	0,81	46,01

Для получения нанокомпозита *ex situ* к 5 г предварительно полученных наночастиц гетита приливали суспензию активированного угля (10 г активированного угля на 100 мл дистиллированной воды). Реакционная система перемешивалась при 25 °С, в течение 1 ч до выделения нанокомпозита. Механохимический метод получения наногибридного композита заключался в следующем: предварительно полученную суспензию активированного угля (10 г на 100 мл воды) смешивали с водным раствором нитрата железа (II) в 1000 мл дистиллированной воды помещали в шаровую мельницу (Fritsch Pulverisette), смесь промололи при 1200 об/мин в течение 30 мин и в нее добавили 50 мл 25% NH_4OH. Магнитную фракцию во всех опытах отделяли с помощью магнита Nd (0,3 Тс), промывали дважды горячей дистиллированной водой, спиртом и помещали в эксикатор с P_2O_5 на два дня. После этого продукт сушили в вакууме при 40 °С.

Рентгенограммы порошкообразных образцов регистрировали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Germany), CuKα-излучение. ИК спектры записаны на спектрометре (Perkin Elmer, США). Удельную поверхность и характеристику пористой структуры образцов активированного угля, наночастиц α-FeO(O) и полученных нанокомпозитов определяли на Сорбтометре-М (Катакон, Россия). Сорбционную емкость активированного угля, наночастиц гетита и полученных нанокомпозитов определяли по ГОСТ 4453–74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия» с применением индикатора метиленового голубого спектрофотометрическим способом.

Магнитные свойства образцов нативных наночастиц и полученных нанокомпозитов (массой 50 мг) определяли с использованием вибрационного магнитометра VSM M4500 (EG&G PARC, США).

Для изучения адсорбции уранил-ионов на активированном угле и нанокомпозитах к 0,2 г сорбента добавляли 5 мл раствора нитратной соли уранил-ионов с концентрацией 0,01–4,00 ммоль·л$^{-1}$ при pH 3, встряхивали на лабораторном шейкере 200 об·мин$^{-1}$ при 25 °С в течение 24 ч, после чего систему центрифугировали и в супернатанте определяли концентрацию уранил-ионов спектрофотометрическим методом λ= 660 см$^{-1}$ в кислой среде в присутствии арсеназо III. Степень извлечения ионов UO_2^{2+} из раствора сорбентом рассчитывали по разнице исходной и равновесной концентраций.

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 1), основным компонентом в обоих нанокомпозитах независимо от выбранных условий синтеза является гетит. Средний размер полученных в сильнощелочной среде наночастиц α-FeO(OH), рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 12,8 нм. Исследование магнитных характеристик образцов гетита и нанокомпозитов свидетельствует о ферромагнитном поведении их при комнатной температуре.

Инфракрасные спектры исходного препарата активированного угля (рис. 2) показали присутствие в его составе различных кислородсодержащих групп.

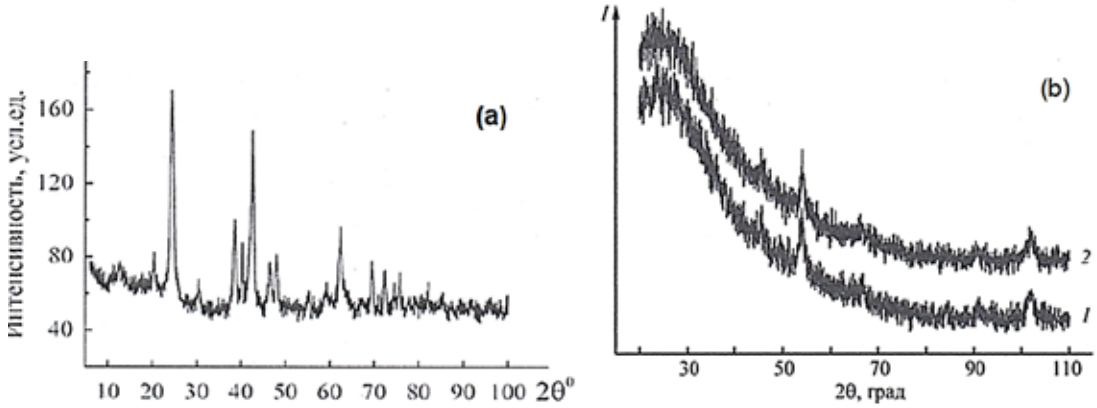

Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа образцов гетита (a) и нанокомпозитов, полученных методом ex situ (b1) и механохимической активацией (b2)

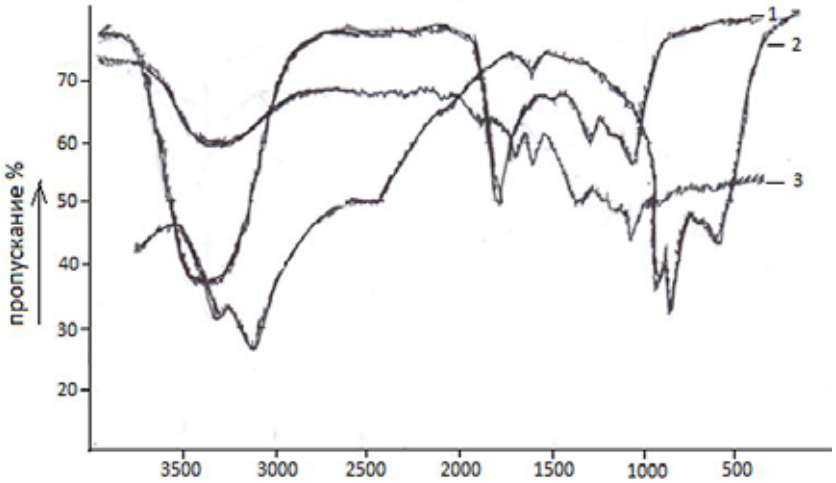

Рис. 2. Инфракрасные спектры нативного активированного угля (1), гетита (2) и нанокомпозитов, полученных методом ex situ (3)

Наблюдаются характерные для карбоксильных групп полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы C = O при 1710 см$^{-1}$, валентных колебаний гидроксильной группы –OH в области 3550 см$^{-1}$. В области 1250 см$^{-1}$ проявляются валентные колебания C–O фенольных и карбоксильных групп, полосы в области 1150–1050 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям связи C–O спиртовых групп. В ИК-спектрах гетита наблюдаются полосы поглощения в области 3460–3100см$^{-1}$ и 1640 см$^{-1}$, относящиеся соответственно к валентным и деформационным колебаниям O-H связи в поверхностных гидроксильных группах и в адсорбированной воде. В области 1000–400 см$^{-1}$ обычно проявляются характерные для гетита полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям связей в Fe–O–H и валентным колебаниям связи Fe-O. В спектрах нанокомпозитов наблюдается ослабление характеристической полосы колебаний карбонильной группы (νCO = 1725 – 1680 см$^{-1}$). Одновременно в спектрах появляются полосы при 1550 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям карбоксилат-ионов. Взаимодействие с ионами железа отражается на полосах поглощения карбонильных группировок: алифатических (1100 см$^{-1}$) и ароматических (1300 см$^{-1}$), присутствующих в фенольных и хиноидных соединениях в составе активированных углей.

Результаты исследования удельной поверхности образцов активированного угля, гетита и нанокомпозитов, полученные методом Брунауэра – Эммета – Теллера, показывают уменьшение удельной поверхности и удельного объема пор активированного угля при введении наночастиц в его структуру (табл. 2). Эти данные согласуются с результатами других исследователей [8]. Сравнивая средние размеры диаметров пор активированного угля и наночастиц гетита в полученных нанокомпозитах, следует полагать, что зарождение и рост наночастиц не могут протекать в порах активированного угля, а происходят на его поверхности.

Таблица 2

Текстурные характеристики образцов

Образец	Удельная поверхность по БЭТ, м^2·г$^{-1}$	Средний диаметр пор по БДХ, нм	Удельный объем пор, см^3·г$^{-1}$	Удельный объем микропор, см^3·г$^{-1}$
Наночастицы гетита	63,8±3,8	15,8±0,9	0,9±0,01	–
Активированный уголь	699,3±41,9	3,8±0,2	0,6±0,04	0,21±0,02
Нанокомпозит, полученный *ex situ*	312,8±18,7	4,2±0,2	0,3±0,02	0,09±0,005
Нанокомпозит, полученный *in situ*	259,4±15,5	4,8±0,3	0,3±0,02	0,05±0,002

Таблица 3

Магнитные свойства гетита и нанокомпозитов на основе гетита и активированного угля, полученных *ex situ* и механоактивацией

Образец	Намагниченность насыщения M_s, А/м	Остаточная намагниченность, А/м	Коэрцитивная сила, А/м
Наночастицы гетита	30,2	3,94	89,2
Гетит /АУ, полученный *ex situ*	4,98	0,89	79,9
Гетит / АУ, полученный механоактивацией.	4,45	0,69	69,5

Сорбционная емкость образцов активированного угля, гетита и нанокомпозитов, полученных методами *ex situ* и механохимической активацией, по отношению к индикатору метиленовому голубому составила 86, 74, 66 и 64 мг·г$^{-1}$ соответственно. Меньшее значение сорбционной емкости нанокомпозитов по сравнению с активированным углем объясняется уменьшением его удельной поверхности вследствие введения наночастиц.

Исследование магнитных характеристик образцов гетита и нанокомпозитов свидетельствует о ферромагнитном поведении их при комнатной температуре. Наблюдается закономерное снижение значения коэрцитивной силы при понижении содержания наночастиц в композите в ряду α- FeO(OH) > нанокомпозит, полученный методом *ex situ* > нанокомпозит, полученный методом механохимии (табл. 3). Величина намагниченности насыщения M_S для нанокомпозитов является достаточной для отделения сорбента от очищаемого раствора под действием внешне приложенного магнитного поля.

При взаимодействии с UO_2^{2+} сорбционная емкость всех исследованных препаратов увеличивается с повышением исходной концентрации ионов уранила. Изотермы адсорбции имеют типичную форму. Сорбционная активность магнитного нанокомпозита увеличивалась пропорционально росту pH среды сорбционной системы. Максимальная сорбционная емкость наночастиц гетита при связывании с UO_2^{2+} составила 292 мг·г$^{-1}$. Области наибольшей сорбционной активности препарата исходного активированного угля (pH 7,5) и магнитного нанокомпозита (pH 7) были близки, при этом величины максимальной сорбционной емкости составляют 195 и 218 мг·г$^{-1}$ соответственно.

Нанокомпозит на основе гетита и активированного угля проявляет сорбционную активность по отношению к уранил-иону непропорционально величине удельной поверхности сорбентов. Уровень сорбционной емкости изменяется в ряду: активированный уголь < нанокомпозит, полученный *ex situ* < нанокомпозит, полученный механохимией < гетит.

Заключение

На основе гетита (оксигидроксида железа) и углеродного сорбента, полученного активацией бурого угля, синтезированы наногибридные магнитоактивные композиты, которые могут быть использованы в качестве детоксицирующих агентов.

Список литературы

1. Бондаренко Л.С., Магомедов И.С., Терехова В.А., Джардималиева Г.И., Учанов П.В., Милановский Е.Ю., Васильева Г.К., Кыдралиева К.А. Нанокомпозиты на основе магнетита и активированного угля: синтез, сорбционные свойства, биодоступность // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 8. С. 1160–1169.

2. Зарипова А.А. Получение и исследование свойств магнито-активных наноремедиантов на основе производных гуминовых кислот: дис. ... докт. хим. наук. Бишкек, 2016. 238 с.

3. Kalanry R.R., Jafary A.J., Esrafili AQ., Kakavandi B., Gholizadeh A., Azari A. Optimization and evaluation of reactive dye adsorption on magnetic composite of activated carbon and iron oxide. J. Desalin. Water Teat. 2016. Vol. 57. No. 14. P. 6411–6422. DOI: 10.1080/19443994.2015.1011705.

4. Kakavandi B., Kalantary R.R., Ahmadi E., Gholami Torkshavand Z., Azizi M. Rapid and efficient magnetically removal of heavy metals by magnetite activated carbon composite: a statistical design approach. J. Porous Mater. 2015. Vol. 22. No. 4. P. 1083–1096. DOI: 10.1007/s10934-015-9983-z.

5. Baghdadi M., Ghaffari E. Aminzadeh B. Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: Adsorption and sedimentation kinetic studies. J. Environ. Chem. Eng. 2016. Vol. 4. No. 3. P. 3309–3321. DOI: 10.1016/j.jece.2016.06.034.

6. Badi M.Y., Azari A., Pasalari H., Esrafili A., Farzadkia M. Modification of activated carbon with magnetic Fe3O4 nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. J. Mol. Liq. 2018. No. 261. P. 146–154. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.04.019.

7. Худайбергенова Э.М., Ли С.П., Жаркынбаева Р.А. Синтез и характеристика гетита // Вестник МУК. 2022. № 1 (45). С. 143–147.

8. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1993. С. 77–91.