

## СТРУКТУРНІ, МАГНІТНІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ БІОВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Пташник В.В.<sup>1</sup>, Бордун І.М.<sup>2,3</sup>, Мальований М.С.<sup>3</sup>,  
Чумакевич В.О.<sup>3</sup>, Борисюк А.К.<sup>3</sup>, Біленька О.Б.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний аграрний університет  
вул. В. Великого, 1, 80381, м. Дубляни, Львівська область

<sup>2</sup>Політехніка Ченстоховська

Ал. Армії Крайової, 17, 42-200, Ченстохова, Польща

<sup>3</sup>Національний університет «Львівська політехніка»

вул. Ст. Бандери, 12, 79013, Львів

ptashnykproject@gmail.com, ihor.bordun@pcz.pl, myroslav.s.malovanyy@lpnu.ua,

chumakevich@ukr.net, akborys@ukr.net, olga.b.bilenka@lpnu.ua

У роботі проведено синтез феромагнітних вуглецевих сорбентів на основі біосировини – бурякового жому та стебел кукурудзи. Синтез здійснено за одно- та двостадійною методикою з використанням як активуючого агента  $\text{FeCl}_3$ . Рентгенодифракційними методами показано збільшення відстані між графеновими шарами у біовуглецах, синтезованих за двостадійною методикою, порівняно з біовуглецами, синтезованими без активатора. У зразку біовуглецю, синтезованого за одностадійною методикою з бурякового жому, спостерігається незначне зменшення міжграфенової відстані, а на дифрактограмі зразка, синтезованого за одностадійною методикою з стебел кукурудзи, спостерігається широкий максимум складного профілю, що вказує на структурну неоднорідність аморфної фази. У всіх феромагнітних зразках ідентифіковано фазу магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Досліджено ізотерми адсорбції метиленового синього. Встановлено, що усі ізотерми належать до II типу ізотерм адсорбції. Показано, що біовуглеці, отримані за двостадійною методикою синтезу, володіють суттєво кращими адсорбційними властивостями порівняно з іншими синтезованими біовуглецами. Аналіз ізотерм проведено на основі моделі Ленгмюра. Розраховано граничну кількість поглинутого барвника і константу Ленгмюра для кожного біовуглецю. У результаті магнітних вимірювань отримано петлі гістерезису для досліджуваних феромагнітних біовуглеців. На основі отриманих даних обчислено коерцитивну силу  $H_c$  і питому намагніченість насичення  $\sigma_s$ . Для вимірювань значень коерцитивної сили оцінено середні розміри носіїв магнітного моменту, котрі склали для зразків, синтезованих за двостадійною методикою, 30 нм для зразка із бурякового жому і 5 нм для зразка із стебел кукурудзи, і для зразків, синтезованих за одностадійною методикою, 50 нм для зразків із жому і 14 нм для зразків із кукурудзи. *Ключові слова:* біовуглець, феромагнітний сорбент, рентгенова дифракція, адсорбційні властивості, магнітний гістерезис.

**The structural, magnetic and adsorption properties of ferromagnetic biocarbon materials. Ptashnyk V., Bordun I., Malovanyy M., Chumakevych V., Borisyuk A., Bilen'ka O.**

The synthesis of ferromagnetic carbon sorbents based on bio-raw materials – beet pulp and corn stalks was performed. The synthesis was realized by one- and two-step methods using  $\text{FeCl}_3$  as the activating agent. X-ray diffraction methods was shown an increase in the distance between graphene layers in biocarbons synthesized by a two-step technique compared to biocarbons synthesized without an activator. In the sample of biocarbon synthesized by the one-step method from beet pulp, there is a slight decrease in inter-graphene distance, and on the diffraction pattern of the sample synthesized by the one-stage method from corn stalks, a wide maximum of complex profile is observed, indicating that the structure is amorphous. In all ferromagnetic samples, the magnetite phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was identified. The adsorption isotherms of methylene blue were investigated. It was established that all isotherms belong to type II adsorption isotherms. Biocarbons obtained by the two-step synthesis method have been shown to have significantly better adsorption properties than other synthesized biocarbons. The analysis of isotherms was based on the Langmuir model. The maximum amount of absorbed dye and the Langmuir constant for each biocarbon were calculated. As a result of the magnetic measurements, the hysteresis loops for the ferromagnetic biocarbons studied were obtained. Based on the obtained data, the coercive force  $H_c$  and the specific saturation magnetization  $\sigma_s$  were calculated. For the measured values of coercive force the average sizes of magnetic moment carriers were estimated. They were for the samples synthesized by the two-step method 30 nm for the beet pulp sample and 5 nm for the corn stalks sample, and for the samples synthesized by the one-step method, 50 nm for the beet sample and 14 nm for the corn sample. *Key words:* biocarbon, ferromagnetic sorbent, X-ray diffraction, adsorption properties, magnetic hysteresis.

**Постановка проблеми.** Активоване вугілля (АВ) – це вуглецевий матеріал, який характеризується великою питомою площею поверхні, високою пористістю, доброю фізико-хімічною стійкістю і відмінною реакційною здатністю поверхні. Завдяки цим рисам АВ широко використовується як функціональний матеріал для різних застосувань, пов'язаних із екологічною безпекою людини та навколишнього середовища, у енергетиці, переробній та хімічній

промисловості [1–3]. Загальнозживаною сировиною для виробництва АВ є деревина, вугілля, нафтові відходи, торф та полімери. Уся ця сировина є порівняно дорогою, а більшість її запасів, крім того, належить до невідновлювальних природних ресурсів. Тому багато дослідників роблять акцент на синтезі АВ із використанням дешевих та доступних альтернативних прекурсорів, насамперед відходів сільськогосподарського виробництва (кісточки плодів, лушпиння

горіхів, рису, кукурудзяна солома тощо) і твердих відходів (мул, харчові відходи, садові відходи тощо), оскільки відновлювальні ресурси біомаси придатні для виробництва біовуглеців, а сам процес синтезу біовуглецю реалізують за допомогою різних термохімічних процесів в умовах обмеженого доступу кисню і за відносно низьких температур [4–9]. Синтезований таким чином активований біовуглець може бути новим економічно ефективним та екологічно чистим вуглецевим матеріалом, придатним до використання у багатьох сферах.

Сучасні промислові адсорбенти найчастіше використовують у двох видах: гранульованому і порошковому. Гранульованими адсорбентами зручно наповнювати адсорбційні колони, при цьому немає потреби відділяти адсорбент від розчину. Але великі розміри частинок спричиняють низькі кінетичні характеристики такого адсорбента, а сам процес грануляції не лише негативно впливає на адсорбційні властивості, а ще й збільшує вартість самого адсорбента. У зв'язку з цим перспективнішими виглядають порошкові адсорбенти. Але у цьому разі виникає проблема відділення самого адсорбента від розчину. Через малі розміри частинок і густину, що співмірна з густиною води, порошковий адсорбент важко відділити відстоюванням. У таких випадках використовують процес фільтрування, який, однак, є досить повільним. Одним з варіантів виходу з такої ситуації є синтез магніточутливих адсорбентів, які можна відділити за допомогою магнітного сепаратора від розчину, зберігаючи при цьому усі корисні характеристики порошкових адсорбентів [10–12].

Відомо, що Україна має добре розвинену цукрову галузь, є експортером цього продукту. Однак цукрове виробництво – це складне матеріало- та енергоємне виробництво, у якому обсяги сировини та допоміжних речовин у декілька разів перевищують вихід готової продукції [13]. Так, у середньому на випуск 1 т цукру-піску витрачається 8–10 т цукрового буряка, біля 25–35 м<sup>3</sup> води, 0,6 т вапняного каменю, 0,53 т умовного палива. Отже, цукрове виробництво є великим джерелом вторинних сировинних ресурсів і відходів, оскільки за середнього виходу цукру 10–12% до маси переробленого буряка утворюється біля 83% свіжого бурякового жому. Жом містить пектинові речовини, целюлозу, сахарозу, азотисті сполуки тощо. 35–40% його використовують на корм худобі, 30% жому висушують, а решта часто скисає в заводських сховищах, втрачаючи при цьому велику частину кормової цінності і утворюючи ще одні відходи – жомокислу воду [13]. Основними напрямками утилізації жому на цей час є використання його як активної речовини під час отримання біогазу, одержання з жому пектинового концентрату, пектинового клею і харчових волокон, як паливо для ТЕЦ цукрового заводу [14]. Однак ці заходи не дозволяють повністю вирішити проблему переробки бурякового жому.

З іншого боку, і рослинництво України щорічно генерує великі обсяги різноманітних відходів та залишків. Частина з них використовується на внутрішні потреби сільського господарства (органічне добриво, підстилка та корм худобі), частина йде на інші виробництва, однак основна маса залишається незадіяною і підлягає утилізації найчастіше шляхом спалювання, що несе загрозу довкіллю. Аналіз результатів наукових та статистичних досліджень показує, що однією з основних зернових культур України є кукурудза. Валовий збір кукурудзи у 2018 році становив 25,52 млн т, при цьому утворилося 935,878 тис. т відходів лише сухих стебел кукурудзи [15]. Обсяги таких відходів у 2019 році зросли, оскільки за даними [15] у цьому році валовий збір кукурудзи становив 29,16 млн т.

На основі вищенаведених фактів сформульовано основну мету роботи, яка полягала у синтезі біовуглеців з висушеного бурякового жому, а також стебел кукурудзи, які б володіли магнітними властивостями, та аналізі можливих шляхів покращення параметрів такого вугілля.

**Методологічне або загальнонаукове значення.**  
**Методика приготування зразків.** Як вихідну сировину для отримання адсорбентів використано буряковий жом і стебла кукурудзи. Сировину промивали у дистильованій воді кімнатної температури до візуально чистого зливу. Висушували у сушильній шафі в атмосфері повітря за температури 100...110°C до постійної маси. Частину сировини піддавали безпосередньо піролізу, суміщеному з фізичною активацією продукту шляхом нагрівання у трубчастому реакторі з нержавіючої сталі в середовищі проточного аргону за температури 800°C. Активація забезпечувалась подачею водного аерозолу в аргоні від ультразвукового генератора аерозолу в реактор під час карбонізації. Газоподібні продукти реакції відводились струменем аргону через гідрозатвор. Надлишковий тиск аргону в реакторі утримували на рівні близько 1 кПа, витрату регулювали в межах від 2 л/хв до 10 л/хв. Таким способом отримували вугілля, яке позначатимемо далі у тексті АВЖ0 (на основі бурякового жому) і АВК0 (на основі стебел кукурудзи).

Іншу частину сировини піддавали pre-модифікації з використанням Хлориду Феруму FeCl<sub>3</sub> марки осч. Співвідношення вихідна сировина – FeCl<sub>3</sub> було взято на основі аналізу роботи [16], де на 1 г сировини брали 1,5 г Хлориду Феруму. Синтез АВ проводили за температури 700°C і витримці при ній впродовж 90 хв з парогазовою активацією з допомогою ультразвукового генератора аерозолу за вищевказаними режимами. Отримане таким способом вугілля позначатимемо АВЖМ1 і АВКМ1.

Хімічна активація природної сировини є важливим методом контрольованої зміни властивостей отриманого з неї АВ. У роботах з КОН модифікації, наприклад [17; 18], показано ефективність двостадійної карбонізації-активації вугілля. Ця ідея

також була використана для отримання АВ з модифікатором – Хлоридом Феруму  $\text{FeCl}_3$ . На першому етапі синтезу відбувалася карбонізація бурякового жому чи стебел кукурудзи в інертній атмосфері (аргон) при  $400^\circ\text{C}$  впродовж 90 хв. Карбоніат замочували у водному розчині Хлориду Феруму (орієнтовно 10 г безводної солі на 100 мл води), витримували 24 години, а потім висушували у сушильній шафі при температурі  $100^\circ\text{C}$ . При цьому співвідношення вихідна сировина – Хлорид Феруму витримувалося, як і у попередньому випадку одностадійного синтезу феромагнітного АВ, тобто було враховано зменшення маси карбоніату впродовж першого етапу синтезу. На наступному етапі модифікований  $\text{FeCl}_3$  карбоніат активували у інертній атмосфері при  $700^\circ\text{C}$  також впродовж 90 хв з подачею в реактор водного аерозолу з аргонном. Результат синтезу цим способом дає нам вугілля, яке позначимо АВЖМ2 і АВКМ2.

Отримане такими методами синтезу АВ промивали тричі шляхом кип'ятіння у дистильованій воді впродовж 30 хв у посудині зі зворотнім холодильником. Далі АВ висушували до сталої маси при  $100^\circ\text{C}$ . Для подальших експериментальних досліджень АВ подрібнювали механічним способом шляхом перетирання у фарфоровій ступці.

#### Методика експериментального дослідження.

Для отримання зображень синтезованого вугілля був використаний скануючий електронний мікроскоп з камерою низького вакууму та системою енергодисперсійного мікроаналізу РЕММА-102-02. Цей мікроскоп призначений для безпосереднього дослідження рельєфу поверхні різних матеріалів у твердій фазі і визначення їх елементного складу методом рентгенівського мікроаналізу за енергіями квантів характеристичного рентгенівського випромінювання в режимі низького і високого вакууму.

Рентгенодифракційні криві вуглецевих матеріалів отримані за допомогою дифрактометра ДРОН-3 в  $\text{Cu K}_\alpha$ -випромінюванні ( $\lambda = 0,1542$  нм), монохроматизованому відбиванням від площини (002) монокристалу пірографіту. Дифрактограми вимірювали в режимі неперервного сканування детектора з швидкістю 2 град/хв у діапазоні кутів дифракції  $2\theta = 5 \div 120^\circ$ . Обробку дифракційних спектрів (згладжування, віднімання фону, визначення положень та півширин максимумів, розклад складних максимумів на окремі компоненти) проводили за допомогою пакету програм DHN\_PDS.

Дослідження адсорбції метиленового синього проведено за методикою, описаною у [19], з використанням однопроменевого спектрофотометра СФ-46 з вбудованою мікропроцесорною системою, межі абсолютної похибки під час вимірювання коефіцієнтів пропускання, за допомогою якої в спектральному діапазоні 400–750 нм становлять не більше 0,5%. Для вимірювань використано кювети з довжиною оптичного ходу 10 мм. Під час вивчення

адсорбційних властивостей вугільних матеріалів доводиться мати справу із суспензією, де в ролі дисперсного середовища виступає розчин барвника, а в ролі твердої дисперсної фази – частинки вугілля. Для зменшення негативного впливу частинок, які є додатковими розсіювальними центрами, на кінцеве визначення концентрації барвника було проведено додаткове розділення такої неоднорідної системи за допомогою центрифугування протягом 10 хв в центрифугі ОПн-8 в режимі 8 000 об/хв.

Магнітні вимірювання проводили за допомогою вібраційного магнітометра [20]. Калібрування магнітометра здійснювали методом порівняння. Як еталон використовували чистий непористий нікель з густиною  $\rho = 8,9$  г/см<sup>3</sup>. Реєстрували криві перемагнічування досліджуваних зразків у магнітних полях від  $-300$  кА/м до  $+300$  кА/м. Обчислювали кількість магнітної фази в отриманих продуктах за даними вимірювання питомої намагніченості насичення. Під час вимірювань у магнітних полях недостатньої напруженості вимірювана величина намагніченості не є однозначною функцією кількості феромагнітної фази в зразку, вона залежить також від структури фази (дисперсності, напружень тощо). Тому кількісні вимірювання намагніченості насичення для фазового аналізу слід виконувати в сильних полях, достатніх для повного насичення. Проблема вимірювання намагніченості насичення ще більше ускладнюється, коли йдеться про визначення властивостей феромагнітних часточок в немагнітній матриці. У цьому разі істотним є вплив розмагнічувального фактора часточок, і тільки застосування сильних полів дозволяє отримати надійні результати. Тому питому намагніченість насичення вимірювали в магнітному полі напруженістю 800 кА/м, рекомендованою в [21].

**Виклад основного матеріалу.** СЕМ зображення отриманого вугілля з бурякового жому наведено на рис. 1.а – рис. 1.в. Як видно з них, отримане АВ здебільшого складається з карбонової основи, однак є і включення інших фаз за рахунок наявності домішок у вихідній сировині. Більшість включень на рис. 1.а на основі рентгенівського мікроаналізу в основному ідентифіковані як фази  $\text{SiO}_2$  і  $\text{CaCO}_3$ . Для рис. 1.б і рис. 1.в ці включення мають більш складну будову. СЕМ зображення АВКМ2 до перетирання наведено на рис. 1.г. З нього видно, що отримане вугілля має типовий вигляд для біовуглецю з кукурудзи, а отже, доданий активатор не спричиняє суттєвих зовнішніх змін частинок вугілля.

Проведений аналіз сумарного вмісту домішок (крім Оксигену) як у карбонової основи, так і у включеннях, показав, що для вугілля АВЖ0 він становить близько 8%, для вугілля АВЖМ1 – 11,2%, а для вугілля АВЖМ2 – 8,1%. Для вугілля АВК0 сумарний вміст домішок 14,2%, для вугілля АВКМ1 – 15,98%, а для вугілля АВКМ2 – 15,4%. Розподіл основних елементів у синтезованих біовуглецях наведено у табл. 1. З нього видно, що вміст таких елементів, як Si, Mg,

Таблиця 1

## Розподіл хімічних елементів у синтезованих біовуглецях на основі бурякового жому і кукурудзи

Хімічний елемент	Вид біовуглецю					
	АВЖ0	АВЖМ1	АВЖМ2	АВК0	АВКМ1	АВКМ2
Mg	0,69	0,19	0,08	0,64	0,42	0,35
Si	1,48	0,16	0,34	5,95	4,52	4,39
P	0,37	0,27	0,32	2,87	2,51	2,58
S	0,43	0,42	0,32	0,46	0,38	0,44
Cl	0	3,18	1,86	0,18	2,3	1,42
K	1,03	0,24	0	2,37	1,8	1,5
Ca	3,57	2,96	0,56	1,49	1,2	0,88
Fe	0	3,49	3,99	0,2	2,8	3,8

K і Ca, у процесі синтезу зменшується, причому три останні елементи під час синтезу за двостадійною методикою видаляються найбільше. Також дані у табл. 1 показують, що під час двостадійного синтезу вміст іонів Феруму у АВЖМ2 і АВКМ2 є дещо більшим, ніж у біовуглеці АВЖМ1 і АВКМ1 відповідно, хоча сумарний вміст домішок у обох випадках є меншим.

Рентгенівські дифрактограми досліджуваних зразків біовуглеців на основі бурякового жому наведено на рис. 2. На дифрактограмі вихідного зразка АВЖ0 (рис. 2.а) в околі кута дифракції  $2\theta \approx 28,8^\circ$  спостерігається широкий дифузний максимум, що відповідає розсіянню від графітоподібної аморфної вуглецевої фази з відстанню між графеновими шарами

$d_{(002)} \approx 3,60 \text{ \AA}$ . На дифузному гало спостерігається чітко виражений вузький максимум при  $2\theta \approx 30,8^\circ$ , що відповідає відбиванню від площин (002) полікристалічного графіту. Також слід відмітити присутність додаткового дифузного максимуму, локалізованого в ділянці кутів дифракції  $2\theta \approx 10 \div 20^\circ$ , ймовірно викликаний формуванням аморфної вуглецевої фази з ближнім атомним упорядкуванням, відмінним від графітоподібної аморфної фази. Також на дифрактограмі спостерігається цілий ряд дрібних піків кристалічних фаз, які, найімовірніше, пов'язані з домішковими елементами, присутніми у вихідній сировині.

Розглянемо зміни структурно-фазового стану біовуглеців після хіміко-термічної обробки. Так, у зразку АВЖМ2 положення максимуму графіто-

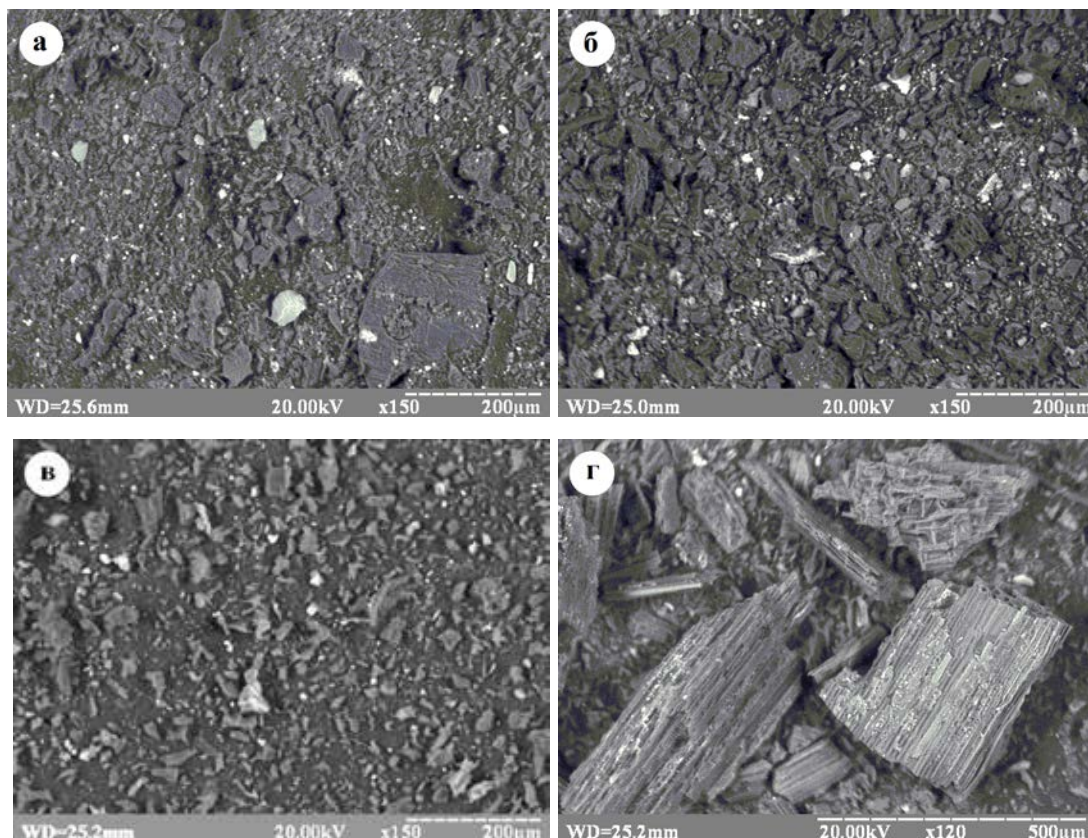


Рис. 1. СЕМ зображення вугілля АВЖ0 (а), АВЖМ1 (б), АВЖМ2 (в) і АВКМ2 (г)

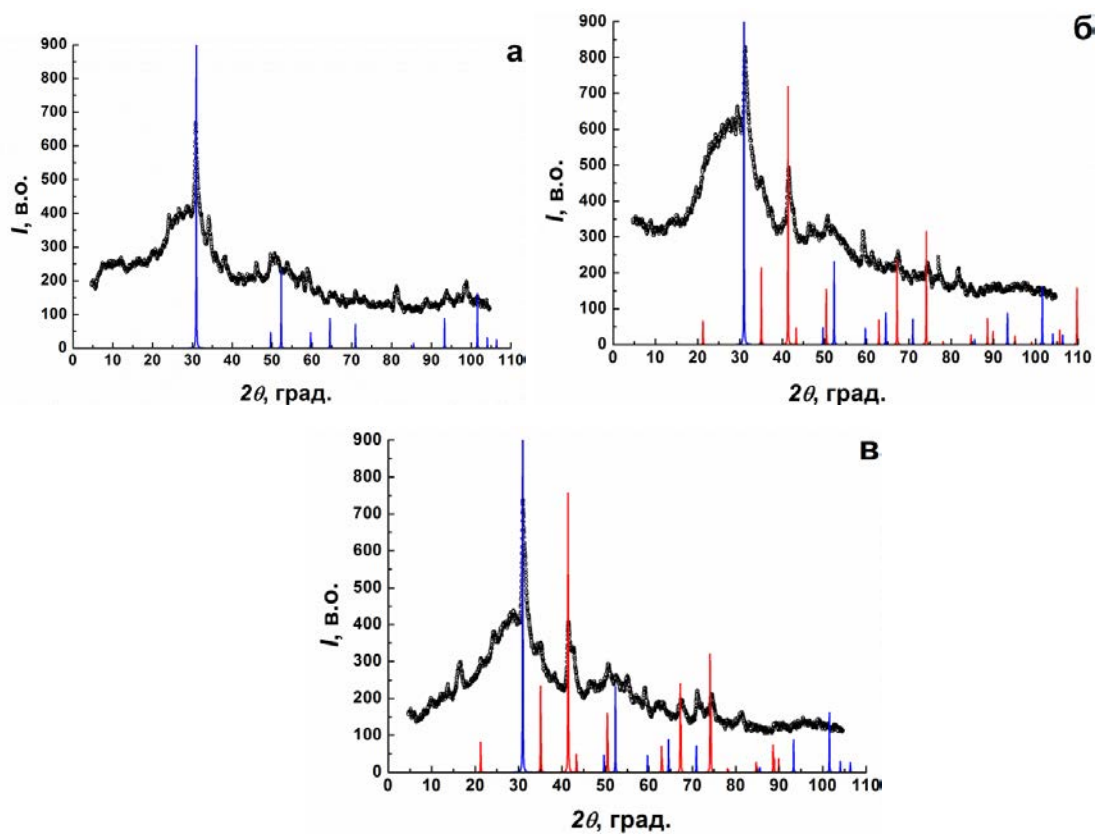


Рис. 2. Дифрактограми вихідного АВЖ0 (а) та оброблених зразків АВЖМ1 (б) та АВЖМ2 (в), сині лінії – піки полікристалічного графіту, червоні – магнетит  $Fe_3O_4$

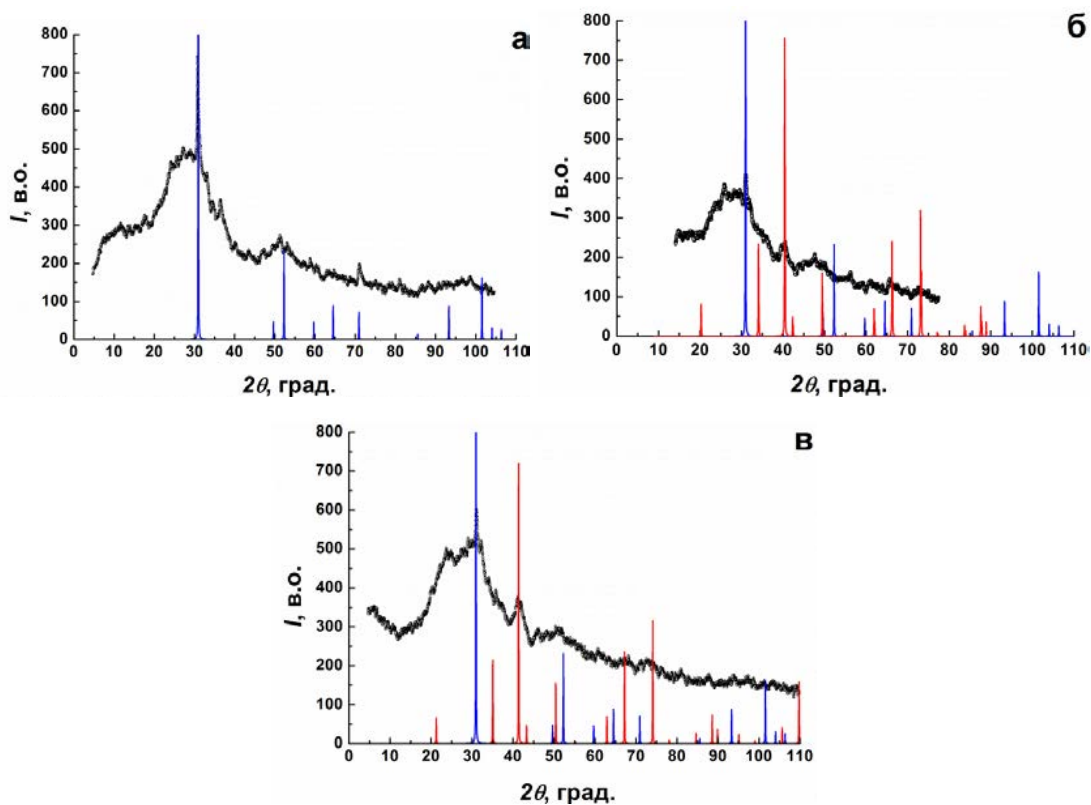


Рис. 3. Дифрактограми вихідного АВК0 (а) та оброблених зразків АВКМ1 (б) та АВКМ2 (в), сині лінії – піки полікристалічного графіту, червоні – магнетит  $Fe_3O_4$

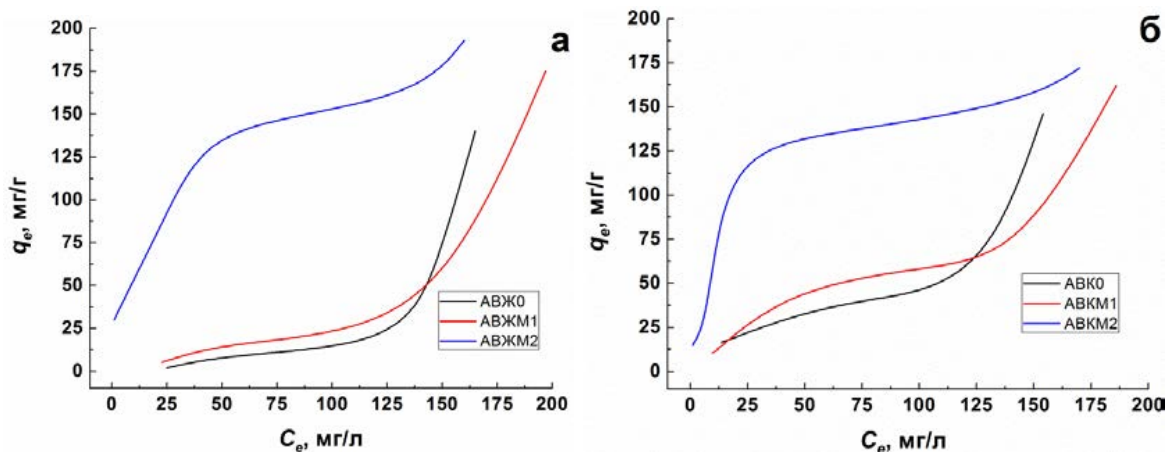


Рис. 4. Ізотерми адсорбції метиленового синього феромагнітними біовуглецьями на основі жовту (а) та кукурудзи (б)

подібної фази дещо зміщується в бік менших кутів розсіяння, що відповідає збільшенню відстані між графеновими шарами до  $d_{(002)} \approx 3,70$  Å. Натомість у зразку АВЖМ1 спостерігається незначне зменшення міжграфенової відстані до  $d_{(002)} \approx 3,55$  Å. Окрім того, в зразках АВЖМ1 та АВЖМ2 спостерігається поява ряду додаткових піків, ідентифікованих як фаза оксиду заліза  $Fe_3O_4$  (магнетит).

На дифрактограмі вихідного зразка АВК0 (рис. 3.а) в околі кута дифракції  $2\theta \approx 28,0^\circ$  спостерігається широкий дифузний максимум, що відповідає розсіянню від графітоподібної аморфної вуглецевої фази з відстанню між графеновими шарами  $d_{(002)} \approx 3,70$  Å, що значно перевищує міжплощинну відстань  $d_{(002)} \approx 3,35$  Å в полікристалічному графіті. На дифузному гало спостерігається чітко виражений вузький максимум при  $2\theta \approx 30,8^\circ$ , що відповідає відбиванню від площин (002) полікристалічного графіту. Слід відмітити присутність додаткового дифузного максимуму, локалізованого в ділянці кутів дифракції  $2\theta \approx 10 \div 20^\circ$ . Присутність цього максимуму може свідчити про формування аморфної вуглецевої фази з ближнім атомним упорядкуванням, відмінним від графітоподібної аморфної фази. Окрім того, на дифрактограмі спостерігається цілий ряд неідентифікованих піків кристалічних фаз сполук, які є присутніми у вихідній сировині.

На дифрактограмі зразка АВКМ1 (рис. 3.б) спостерігається широкий максимум складного профілю, що може вказувати на структурну неоднорідність аморфної фази. Положення центра ваги максимуму відповідає міжшаровій відстані  $d_{(002)} \approx 3,80$  Å, характерної для аморфного вуглецю. На дифрактограмі спостерігається цілий спектр слабо розділених максимумів від кристалічних фаз. Найбільш інтенсивні лінії спостерігаються на фоні головного максимуму і відповідають графіту ( $26,5^\circ$ ,  $3,36$  Å) та кристалічному  $SiO_2$  ( $21,44^\circ$ ,  $4,14$  Å). У зразку ідентифікується фаза магнетиту  $Fe_3O_4$ , однак додаткові піки вказують на присутність інших фаз, що спричинює аномально

високий коефіцієнт поглинання рентгенівських променів  $K \approx 40$ .

Розглянемо зміни структурно-фазового стану зразка АВКМ2, отриманого після двостадійного синтезу. Як видно з дифрактограми, наведеної на рис. 3.в, в околі малих кутів дифракції ( $< 10^\circ$ ) спостерігається ріст фонового розсіяння порівняно з вихідним зразком. Отриманий результат може бути зумовленим формуванням мікропористої структури зразка після обробки. Положення максимуму графітоподібної аморфної фази дещо зміщується в бік менших кутів розсіяння, що відповідає збільшенню відстані між графеновими шарами до  $d_{(002)} \approx 3,75$  Å. Окрім того, спостерігається зменшення інтенсивності лінії (002) графіту та поява ряду додаткових піків, ідентифікованих як фаза оксиду заліза  $Fe_3O_4$  (магнетит).

Отже, рентгеноструктурні дослідження показали впровадження у структуру біовуглецю, синтезованого як за одностадійною, так і за двостадійною методикою, оксиду заліза – магнетиту, що володіє феромагнітними властивостями. Також із отриманих даних можна очікувати більш розвиненої мікропористої структури біовуглеців після двоетапного синтезу, що мало б покращити їхні адсорбційні властивості.

Величину адсорбції метиленового синього розраховували за різницею концентрацій до і після контакту його розчину з вугільним адсорбентом. Знаючи початкову концентрацію  $C_0$ , рівноважну залишкову концентрацію розчину  $C$ , об'єм розчину  $V$  і масу адсорбенту  $m$ , можна розрахувати кількість адсорбату. Величину адсорбції розраховували за формулою [22]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

де  $q_e$  – кількість адсорбату на вугіллі під час рівноваги, в одиницях мг/г;

$C_0$  – початкова концентрація вихідного розчину, мг/л;

$C$  – залишкова концентрація рівноважного розчину, мг/л;

$V$  – об'єм водного розчину, л;

$m$  – кількість вуглецю, який було використано, мг.

На основі отриманих величин адсорбції були побудовані залежності  $q_e = f(C)$ , тобто ізотерми адсорбції, які наведено на рис. 4.

Ізотерми адсорбції мають велике значення для опису того, як адсорбати будуть взаємодіяти з вуглецем і мають вагомe значення щодо оптимізації використання вуглецю як адсорбента. З рис. 4 видно, що біовуглеці АВЖМ2 і АВКМ2 володіють суттєво кращими адсорбційними властивостями порівняно з іншими. Аналізуючи форму ізотерм на рис. 4, можна сказати, що усі ізотерми належать до II типу ізотерм адсорбції, що говорить про наявність у аналізованих біовуглеців поряд з мікропорами також певної кількості мезо- і макропор.

Аналіз ізотерм було проведено на основі моделі Ленгмюра [22]. Побудувавши ізотерми адсорбції в координатах  $1/q_e = f(1/C)$ , визначено граничну кількість поглинутого барвника  $q_m$  пористою структурою вугілля і константу Ленгмюра  $K$ . Значення розрахованих параметрів наведено у табл. 2. У ній же вказано і коефіцієнт кореляції для моделі Ленгмюра  $r^2$ . Оскільки він для усіх випадків є близьким до одиниці, то це показує, що модель Ленгмюра є застосовною для цих адсорбентів і адсорбата.

Таблиця 2

**Параметри адсорбції метиленового синього феромагнітними біовуглецями за моделлю Ленгмюра**

Зразок	$q_m$ , мг/г	$K$ , л/ммоль	$r^2$
АВЖ0	25,7	0,12	0,993
АВЖМ1	30,1	1,44	0,98
АВЖМ2	169,3	3,61	0,988
АВК0	67,4	0,59	0,98
АВКМ1	73,5	1,90	0,99
АВКМ2	159	3,86	0,978

Дані табл. 2 підтверджують, що біовуглеці АВКМ2 і АВЖМ2 володіють найбільшою адсорбційною ємністю серед досліджених видів вугілля. Різниця у адсорбційних ємностях може бути зумовлена не лише різницею пористої структури, вона також може бути пов'язана із різним вмістом сумарної кількості поверхневих кисневмісних груп. Цей факт відбивається як на швидкості адсорбції, так і на величині поглинутого барвника, оскільки у водному розчині метиленовий синій має додатній заряд і три основні аміногрупи, які повинні притягуватися кисневмісними поверхневими групами на поверхні активованого вугілля [23].

Процес адсорбції, що описується моделлю Ленгмюра, можна виразити у символах [24]:

$$C^* + A \leftrightarrow C^*(A), \quad (2)$$

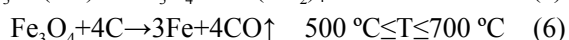
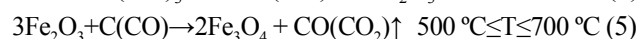
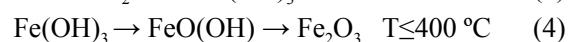
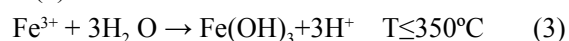
де  $A$  – молекула адсорбата в рідкій фазі;

$C^*$  – наявні адсорбційні центри;

$C^*(A)$  – центри, зайняті адсорбатом.

Константа Ленгмюра  $K$  є константою рівноваги процесу (2). З табл. 2 видно, що ця константа збільшується зі збільшенням адсорбційної здатності вугілля. Це означає, що у вугіллі АВЖМ2 і АВКМ2 є суттєво менша частка великих пор, а переважають мікропори [24].

За даними рентгеноструктурного аналізу, магнітні властивості синтезованих біовуглеців зумовлені присутністю в їх структурі магнетиту  $Fe_3O_4$ . У процесі карбонізації сировини в присутності солей заліза відбуваються процеси, котрі призводять до формування оксидів заліза і розвитку пористості [25; 26]. Насамперед  $Fe^{3+}$  гідролізується до  $Fe(OH)_3$  при  $350^\circ C$  (3). Під час подальшого нагрівання в інертній атмосфері відбувається зневоднення і перетворення гідроксиду на гематит  $Fe_2O_3$  при  $400^\circ C$  (4). За більш високих температур (від  $500^\circ C$  до  $700^\circ C$ ) гематит  $Fe_2O_3$  відновлюється до магнетиту  $Fe_3O_4$  аморфним вуглецем і газом  $CO$  (5). Підбором інтенсивності струменю аргону можна забезпечити неперервне відведення продуктів реакції  $CO$  і  $CO_2$  у міру їх утворення. Магнетит  $Fe_3O_4$  може бути додатково відновлений аморфним вуглецем з утворенням металічного  $Fe$  (6).



У ряді робіт [27; 28] повідомлялось, що  $FeCl_3$  сприяє розвитку пор у вуглецевмісних матеріалах. На жаль, механізм активації  $FeCl_3$  вивчений недостатньо. З іншого боку, дві реакції відновлення, наведені в рівняннях (5) і (6) вище, можуть сприяти розвитку пор у зразках магнітних сорбентів за рахунок перетворення  $C$  в  $CO$  і видалення вуглецю у вигляді  $CO$ , в результаті чого залишаються певні порожнини всередині структури матеріалу.

Магнітними вимірюваннями встановлено, що синтезовані зразки феромагнітного біовуглецю володіють магнітним гістерезисом. Ці залежності наведено на рис. 5.

За п'ятьма гістерезису обчислені коерцитивна сила ( $H_c$ ) і питома намагніченість насичення ( $\sigma_s$ ) – табл. 3.

За результатами вимірювання питомої намагніченості насичення біовуглеців можна визначити вміст в них частинок носіїв магнітного моменту – магнетиту. Для обчислення необхідно знати величину питомої намагніченості насичення частинок магнетиту. Питома намагніченість насичення масивного магнетиту складає  $92 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  [29].

Необхідну для обчислення величину питомої намагніченості насичення частинок магнетиту обирали з урахуванням явища зменшення намагніченості малих частинок зі зменшенням їх розміру

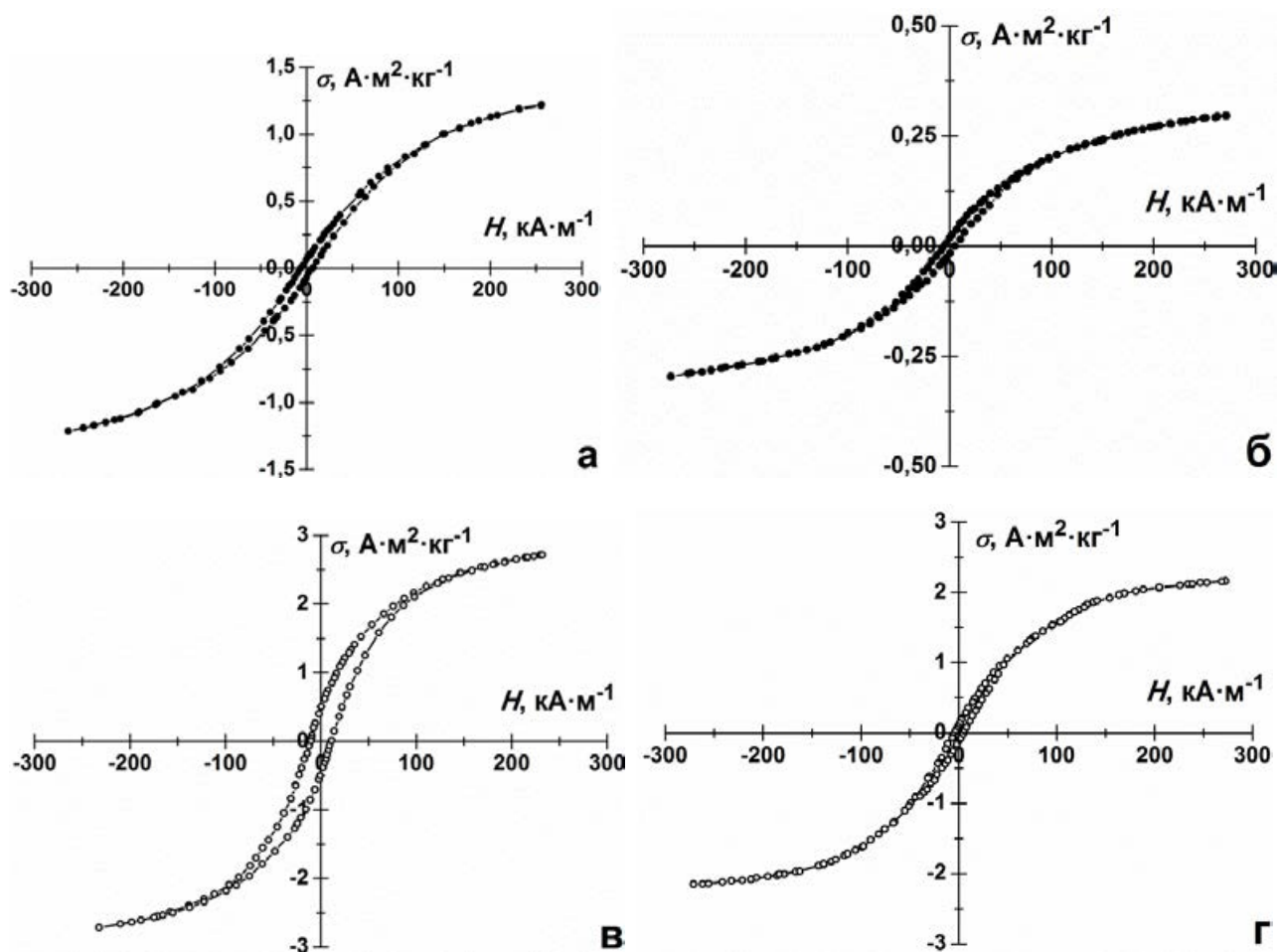


Рис. 5. Петлі гістерезису магнітного моменту біовуглеців АВКМ1 (а), АВКМ2 (б), АВЖМ1 (в) та АВЖМ2 (г)

Таблиця 3

#### Магнітні характеристики синтезованих біовуглеців

Зразок	$\sigma_s, \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	$H_c, \text{kA/m}$	Вміст $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , мас.%
АВКМ1	1,4	6,5	1,6
АВКМ2	0,43	5	0,5
АВЖМ1	3,0	11	3,8
АВЖМ2	2,4	4,5	3

[30]. За даними залежності коерцитивної сили від діаметру частинок в дисперсіях  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [31, 32] для вимірних значень коерцитивної сили, розмір носіїв магнітного моменту склав від 30 нм для зразка АВЖМ2 до 50 нм для АВЖМ1, а для АВКМ1 – 14 нм і для АВКМ2 – 5 нм. Приймаючи з вищеведених джерел, що вказаним розмірам частинок відповідає середнє значення питомої намагніченості насичення  $80 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , було визначено вміст магнетиту (табл. 3). Розраховані таким способом значення є меншими за отримані з даних енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу. Така ситуація може бути зумовлена тим, що рентгенівський мікроаналіз дає інформацію про приповерхневі шари речовини, оскільки бомбардування об'єкту відбувається електронним пучком. У результаті, крім гальмівного

неперервного рентгенівського спектру, отримуємо спектр характеристичного випромінювання, лінії якого відповідають наявним у речовині хімічним елементам. Однак проникнення електронного пучка у частинку є незначним, порядку мікрометрів чи навіть менше. Тому за нерівномірного розподілу елементів у частинці з глибиною результати об'ємного дослідження (магнітні) та приповерхневого (рентгенівський мікроаналіз) можуть відрізнятись. З порівняння результатів, представлених табл. 1 та табл. 3, можна зробити висновок, що у біовуглецях АВКМ1, АВКМ2 і АВЖМ2 магнітна фракція знаходиться більше у приповерхневих шарах, а у АВЖМ1 вона розподілена за глибиною більш рівномірно.

**Висновки.** Таким чином, проведені дослідження синтезованих біовуглеців дозволили встановити таке:



1. У зразках біовуглеців, синтезованих за двостадійною методикою, на основі рентгенодифракційних досліджень показано збільшення відстані між графеновими шарами до  $d_{(002)} \approx 3,70 \text{ \AA}$  у АВЖМ2 і до  $d_{(002)} \approx 3,75 \text{ \AA}$  у зразку АВКМ2 порівняно з вихідними видами вугілля АВЖ0 і АВК0 відповідно. Натомість у зразку АВЖМ1, синтезованому за одностадійною методикою, спостерігається незначне зменшення міжграфенової відстані до  $d_{(002)} \approx 3,55 \text{ \AA}$ , а на дифрактограмі зразка АВКМ1 спостерігається широкий максимум складного профілю, що вказує на структурну неоднорідність аморфної фази. Окрім того, у всіх зразках, синтезованих з використанням  $\text{FeCl}_3$ , спостерігається поява ряду додаткових піків, ідентифікованих, як фаза оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит).

2. Дослідження ізотерм адсорбції метиленового синього показало, що біовуглеці, синтезовані за двостадійною методикою, володіють суттєво кращими адсорбційними властивостями порівняно як з вихідним вугіллям, так і з синтезованим за одностадій-

ною методикою. Аналізуючи форму ізотерм, можна сказати, що усі ізотерми належать до II типу ізотерм адсорбції, що говорить про наявність у аналізованих біовуглеців поряд з мікропорами також певної кількості мезо- і макропор. Константа Ленгмюра  $K$ , яка є константою рівноваги процесу адсорбції, збільшується зі збільшенням адсорбційної здатності вугілля. Це означає, що у вугіллі АВЖМ2 і АВКМ2 переважають мікропори, і є суттєво меншою частка великих пор порівняно з іншими видами досліджених біовуглеців.

3. У результаті магнітних вимірювань отримано петлі гістерезису для феромагнітних біовуглеців. На основі цих даних обчислено коерцитивну силу  $H_c$  і питому намагніченість насичення  $\sigma_s$ . Врахувавши залежність коерцитивної сили від діаметру частинок в дисперсіях  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , для вимірних значень коерцитивної сили встановлені середні розміри носіїв магнітного моменту, котрі склали 30 нм для зразка АВЖМ2, 50 нм для АВЖМ1, 14 нм для АВКМ1 і 5 нм для зразка АВКМ2.

### Література

1. Delgado L. F., Charles P., Glucina K., Morlay C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon: A review. *Sci. Total Environ.* 2012. Vol. 435–436. P. 509–525.
2. Sevilla M., Mokaya R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, № 4. P. 1250–1280.
3. Shafeeyan M., Daud W. M. A. W., Houshmand A., Shamiri A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. App. Pyrol.* 2010. Vol. 89, № 2. P. 143–151.
4. Yahya M. A., Al-Qodah Z., Zahariah Ngah C. W., Agricultural bio-waste as potential precursors for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2015. Vol. 46. P. 218–235.
5. Tan X. F., Liu S. B., Liu Y. G., Gu Y. L., Zeng G. M., Hu X. J., Wang H., Liu S. H., Jiang L. H. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology.* 2017. Vol. 227. P. 359–372.
6. Gonzalez-Garcia P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2018. Vol. 82. P. 1393–1414.
7. Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technology.* 2003. Vol. 87, № 1. P. 129–132.
8. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2007. Vol. 11. P. 1966–2005.
9. Adekunle Moshood Abioye, Farid Nasir Ani, Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2015. Vol. 52. P. 1282–1293.
10. Kim B. C., Lee J., Um W., Kim J. Magnetic mesoporous materials for removal of environmental wastes. *Journal of Hazardous Materials.* 2011. Vol. 192, № 3. P. 1140–1147.
11. Wang T., Liang L., Wang R., Jiang Y., Lin K., Sun J. Magnetic mesoporous carbon for efficient removal of organic pollutants. *Adsorption.* 2012. Vol. 18, № 5–6. P. 439–444.
12. Архилин М.А., Богданович Н.И. Адсорбционные и магнитные свойства магнитовосприимчивых адсорбентов, полученных на основе гидролизного лигнина. *Лесной журнал.* 2016. № 2. 131–140.
13. Бугаенко И. Ф., Тужилкин В. И. Общая технология отрасли. Научные основы технологии сахара. Ч. 1 : учебник. Санкт-Петербург : ГИОРД, 2007. 512 с.
14. Спічак В.В., Вратський А.М. Сучасні напрямки використання та утилізації бурякового жому. *Вісник цукровиків України.* 2012. Т. 69, №2. С. 13–15.
15. Обсяг виробництва, урожайність та зібрана площа сільськогосподарських культур за їх видами: Державна служба статистики України. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua> (дата звернення: 01.01.2020).
16. Theydan S., Ahmed M., Optimization of preparation conditions for activated carbons from date stones using response surface methodology. *Powder Technology.* 2012. Vol. 224. P. 101–108.
17. Vervikishko D. E., Yanilkin I. V., Dobelev G. V., Volperts A., Atamanyuk I. N., Sametov A. A., Shkol'nikov E. I. Activated carbon for supercapacitor electrodes with an aqueous electrolyte. *High temperature.* 2015. Vol. 53, № 5. P.758–764.
18. Dobelev G., Dizhbite T., Gil M. V., Volperts A., Centeno T. A. Production of nanoporous carbons from wood processing wastes and their use in supercapacitors and  $\text{CO}_2$  capture. *Biomass and Bioenergy.* 2012. Vol. 46. P. 145–154.

19. Bestani B., Benderdouche N., Bestaali B., Belhakem M., Addou A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource technology*. 2008. Vol. 99, №17. P. 8441–8444.
20. Кондир А. І., Борисюк А. К., Паздрій І. П., Швачко С. Г. Застосування вібраційного магнітометра для фазового аналізу спеціальних сталей та сплавів. *Вібращи в техніці і технологіях*. 2004. Т. 34, № 2. С. 41–43.
21. Апаев Б. А. Фазовый магнитный анализ сплавов. Москва : Metallurgy, 1973. 280 с.
22. Lowell S., Shields J. E. Powder surface area and porosity. London : Chapman & Hall, 1998. 252 p.
23. Паховчишин С. В., Черныш И. Г., Гриценко В. Ф. Некоторые ограничения применения индикаторного метода при изучении поверхности частиц графита. *Коллоидн. Журн.* 1991. Т. 53, № 2. С. 284–289.
24. Hsieh C.-T., Teng H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. // *Carbon*. 2000. Vol. 38. P. 863–869.
25. Liu W.-J., Tian K., He Y.-R., Jiang H., Yu H.-Q., High-Yield Harvest of Nanofibers/Mesoporous Carbon Composite by Pyrolysis of Waste Biomass and Its Application for High Durability Electrochemical Energy Storage. *Environmental Science & Technology*. 2014. Vol. 48, № 23. P. 13951–13959.
26. Zhu X., Qian F., Liu Y., Matera D., Wu G., Zhang S., Chen J. Controllable synthesis of magnetic carbon composites with high porosity and strong acid resistance from hydrochar for efficient removal of organic pollutants: An overlooked influence. *Carbon*. 2016. Vol. 99. P. 338–347.
27. Theydan S.K., Ahmed M. J. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl<sub>3</sub> activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012. Vol. 97. P. 116–122.
28. Oliveira L., Pereira E., Guimaraes I., Vallone A., Pereira M., Mesquita J., Sapag K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 165, № 1–3. P. 87–94.
29. Coey J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge : University Press, 2010. 625 p.
30. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю., Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–574.
31. Yang H., Ogawa T., Hasegawa D., Takahashi M. Synthesis and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes. *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 103, № 7. P. 07D526-1–07D526-3.
32. Goya G. F., Berquó T. S., Fonseca F. C., Morales M. P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 94, № 5. P. 3520–3528.