

**БЕНТОНИТТИҢ МАГНИТТІК БӨЛШЕКТЕРІН АЛУ****А. И. Сыдықова, Г. Құрманғажы, С. М. Тәжібаева, Д.Қ. Болатова, Қ. Б. Мұсабеков**

Әл-Фараби Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан  
 e-mail:sagdat.tazhibaeva@kaznu.kz

**Тірек сөздер:** магнетит, магниттік бөлшектер, магниттік композициялар.

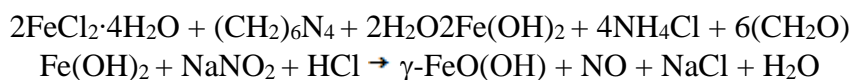
Fe(II) және Fe(III) тұздарын конденсациялау әдісімен магнетит бөлшектері алынды. Бентонит қатысында магнетитті алу оның пакетаралық кеңістігінде темір оксидтері түзілуі негізінде магнетит-бентонит композиттерін синтездеуге мүмкіндік берді. Электрондық микроскопия әдісімен алынған магнетит және магнетит-бентонит композиттерінің өлшемдері 0,2-1,0 мкм-нан аспайтындығы көрсетілді. Электрофорез әдісімен магнетиттің және оның композитінің заряды анықталды. Магнетит бетінің оң зарядты, ал магнетит-бентонит композитінің теріс зарядты екендігі көрсетілді.

Кәзіргі заманда нанотехнологияның дамуы медицина мен биология салаларына арналған әр түрлі магнитті нанобөлшектер негізінде қасиеті алдын-ала болжанған жаңа материалдар жасауға мүмкіндік береді. Олар әсіресе онкоаурулардың терапиясы мен диагностикасында көп сұранысқа иеленеді. Биогендік металдардың нанобөлшектерімен өңделген саздар көптеген терапевтік материалдардың бактерицидтігін жоғарылатады. Әдебиетте магниттік жүйелерге арналған мәліметтер жеткілікті, ал нанобөлшектер ретінде онда магнетиттер жиі қолданылады [1-3]. Дегенмен, бұл жүйелердің алынуы мен практикалық маңызды қасиеттерін реттеу жолдары ерекше қызығушылық туғызады. Осыған орай бұл жұмыстың мақсаты – магниттік бөлшектерді алуға арналған жұмыстарды шолу.

Магнетиттің ерекше қасиеттері оның алу жолдарын дамытуды және жеңілдетуді қажет етеді. Магнетитті алудың әдістеріне тоқталатын болсақ, темірді оттекпен тотықтыру арқылы әр түрлі құрамды оксидтердің қоспасын алуға болады.  $\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пен Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-тің синтезі температуралық режимді қатаң қадағалау керек болғандықтан қиынға соғады.

Дегенмен, олардың ішінен келесідей аса қарапайымдарын көрсетуге болады.

Лабораториялық жағдайда жоғары температурада  $\gamma$ -FeO(OH)–ты қыздыру арқылы алу ыңғайлы. Өз кезегінде  $\gamma$ - FeO(OH) –ті алудың бірнеше жолдары бар [4]:

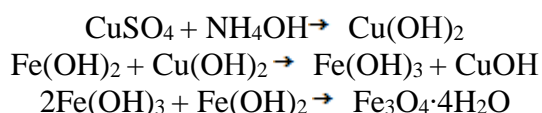


0,1M FeCl<sub>2</sub> және 0,1M Ba(OH)<sub>2</sub> ерітінділерін араластыру арқылы тұнба алып, оны ауа құрамындағы оттекпен бөлме температурасында тотықтыру арқылы синтездеуге болады [4]. FeCl<sub>2</sub>–нің сілтілі ерітіндісін 0,1M KIO<sub>3</sub> және 0,1M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тің ерітіндісімен араластырып, тұнба алу арқылы алады [5]. Ал [6] жұмыста  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанобөлшектерін марганец (3+)-ті легирлеу арқылы алуға болатыны жазылған. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тің аморфты нанобөлшектерін 500<sup>0</sup>С температурада 3 сағат бойы 8,5%-ды марганец (3+) пен легирлеу арқылы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кубтық фаза) түзілетіні анықталған.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ны карбоксилат-гидразинаттарынан алуға да болады: FeC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, FeC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·2N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, FeC<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·2N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, FeC<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·1,5N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, FeC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Қосылыстар автокаталитикалық түрде  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ге дейін ыдырайды. Қыздыру кезінде бөлінетін гидразин ауадағы оттекпен әрекеттеседі: N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> = N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O және реакция жылудың бөлінуімен жүреді. Бұл процесс дегидразинирленген комплекстің

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ке дейін тотығып, ыдырауына аарады.

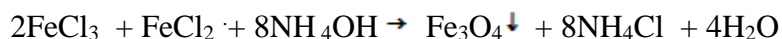
Магнетит алудың келесі әдісі темірдің екі валентті гидроксидінің түзілуімен және оның ары қарай тотығуымен байланысты. Реакция барысында темір гидроксидінің бір бөлігін 0,4-0,6 % CuSO<sub>4</sub>-тің ерітіндісімен тотықтырады. Содан кейін түзілген тұнбаны магниттік кеңістікті қолдана отырып, жуады. Түзілу механизмін сипаттайтын болсақ, екі валентті темір ерітінділеріне сілті қосу барысында темір гидроксиді түзіледі. Ол ауадағы оттегі қатысында тотықтырылады. Процесс ұзақ уақыт жоғары температурада (50-100<sup>0</sup>C) үрдісті жылдамдататын NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> катализаторы қатысында жүргізіледі. Әдістің артықшылығына магнетит алудың қарапайымдылығы, жылдамдығы, ал кемшілігі – қосымша реактивтердің қолданылуы, алынған магнетиттің сипаттамаларын реттеудің қиындығы. Негізгі реакциялар:



Процесте темір гидроксидінің тотығуына CuSO<sub>4</sub>-тің концентрациясы әсер етеді. Ең жақсы нәтижелер 0,4-6,0 % CuSO<sub>4</sub> ерітінділерін қолданғанда алынған [7].

Магнетит алудың осы әдіске ұқсастағы бір жолы – темірдің екі валентті сульфатын сілтімен өндеп, алынған Fe(OH)<sub>2</sub> темір гидроксидінің суспензиясын құрамында темірдің мөлшері бастапқы ерітіндідегі темір сульфатының құрамындағы темірдің мөлшеріне қарағанда 0,1-2,0 % -ға дейін төмендететін лепидокротитпен  $\gamma$ -FeOOH өндейді. Қалыпты температураны 90<sup>0</sup>C ұстап тұру үшін реакторға тотығу-тотықсыздану потенциалы 450 мВ-қа жеткенше ауа жібереді. Түзілген магнетитті фильтрлейді және кептіреді. Алынған бөлшектердің өлшемдері 0,08-0,22 мкм аралығында болады. Бұл әдістің кемшілігі: қосымша материал лепидокротиттің қолданылуы процестің қымбаттануына аарады, сонымен қатар температураны қалыпты жағдайда ұстап тұру үшін энергетикалық шығындардың көп болады және процесс ұзақ жүреді [8].

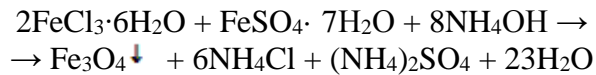
Келесі әдіс – поливинилспиртімен тұрақтандырылған сілтілік ортада темірдің екі және үш валентті тұздарының қатысында алынатын магнетиттің нанобөлшектерін алуға негізделген. Поливинил спиртінің бастапқы ерітіндідегі мөлшері 4-18 %-ды құрайды. Реакция соңында алынған затты диспергирлеу және жуу үрдісі үздіксіз ультрадыбыс қатысында жүргізіледі. Бұл процесте тағы да екі және үш валентті темір тұздары мен поливинил спиртінің тұнбаға түсуі аммиак буы қатысында, аммиактың сулы ерітіндісі немесе гидразин-гидрат қатысында жүреді. Нәтижесінде өлшемдері бірдей магнетит алынады. Артықшылығы – әдістің қарапайымдылығы және шығынның аздығы:



Аммиакты қолдану реакцияны жүргізу барысында жұмсақ жағдайлар туғызуға оң ықпалын тигізеді. Реакция соңында жоғары дисперсті магнетит алынады Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> немесе FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Бұл магнетит басқа магнетиттерге қарағанда жоғары магниттік қасиеттерге ие, мысалы, nFeO · mFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (бұл жерде n ≠ m), ал түзілген аммоний тұзы NH<sub>4</sub>Cl қыздыру барысында газ тәрізді аммиактың бөлінуімен жойылады. Ал еритін тұздардың иондары жуу барысында кетеді [9].

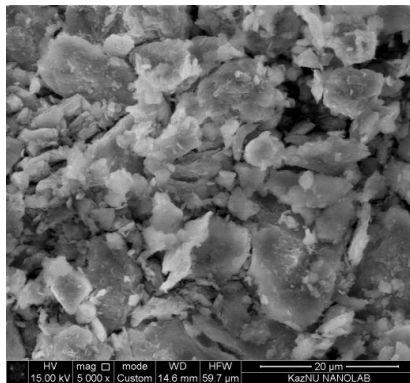
Көп еңбектерден магнетитті В.С. Элмордың модифицирленген әдісі бойынша алынуын кездестіруге болады [10]. Бұл әдістің артықшылықтары: тиімділігі, қол жетімдігі және шығын мөлшерінің төмендігі. В.С. Элмордың ұсынған әдісі негізіне мынадай құрамды жоғары дисперсті магнетит алынады: 31 % FeO – вюстит және 69 %  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – маггемит; Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> = 2/1 қатынастағы екі және үш валентті темір тұздарының қоспасы тез бейтараптанады.

Әдістің негізіндегі реакция:

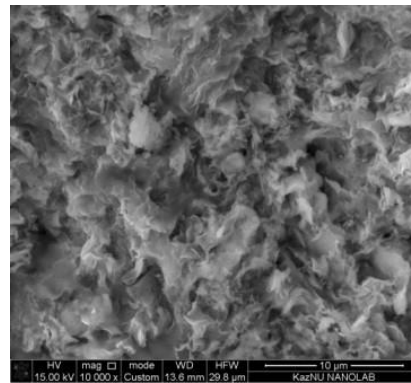


Тәжірибе реакциялық ортаның температурасы, реагенттердің концентрациясымен араластыру жылдамдығына қатысты бірнеше сынамалық қадамнан тұрады [10].

Осы әдіс негізінде біздің зерттеулерімізде табиғи минерал бентонит құрылымына магнетитті енгізу әрекеті жасалды. Ондағы анықтаушы факторлар ретінде әрекеттесетін тұздардың концентрациясы және реагенттерді араластыру реттілігі болып табылады. Бұл минералдың құрылымында магнетит пакетаралық кеңістікте түзіледі. 1-суретте осы жүйелердің электронды-микроскопиялық түсірілімдері берілген. Суреттен көрініп тұрғандай, минерал ішіндегі магниттік бөлшектердің өлшемдері 0,2-1,0 мкм-нан аспайды.



а)

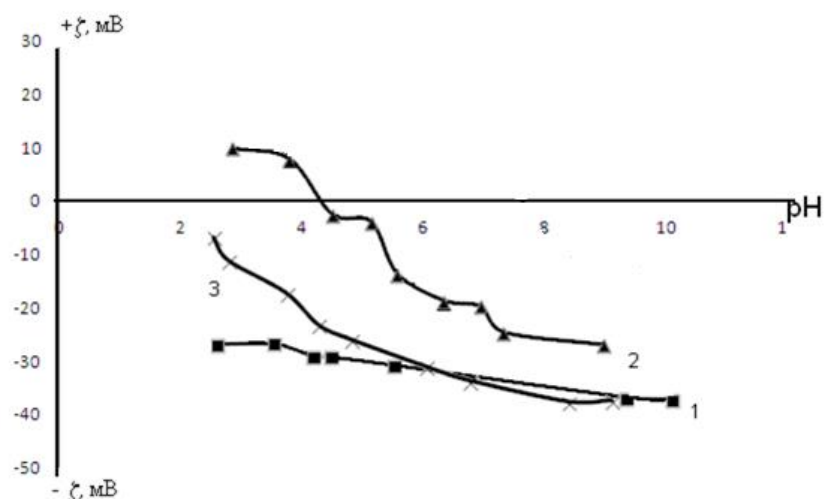


б)

1-сурет. Таған бентонитінің (а) және бентонит-магнетит композитінің(б) электронды-микроскопиялық түсірілімдері

Ал осы минералдардың бір-бірімен үйлесуі туралы мәлімет алу үшін олардың бөлшектерінің беттері электркинетикалық әдіспен зерттелді (2-сурет). Ортаның рН-ын 2-ден 10-ға дейін көтеру олардың ζ- потенциал мәндері едәуір өзгеретіндігін көрсетті. Bentonиттің ζ- потенциалы -26,2 мВ-дан -37,2 мВ-ға өзгереді. Ал магнетитке келетін болсақ, бұл жағдайда оның ζ- потенциалы +9,92 мВ-дан -26,9 мВ-ға дейін төмендейді. Bentonиттің зарядының терістігін оның құрамындағы ≡SiOH – топтарының диссоциациясымен негіздеуге болады. Ал магнетит бетінің оң зарядтылығын темір оксиді бетінде FeO<sup>+</sup> иондарының шоғырлануымен түсіндіруге болады.

Магнетит-бентонит композитінің ζ- потенциалы рН-ты өзгерту барысында -6,81 мВ-тан -37,4 мВ-ға кемитіндігі байқалды және бұл жайт композит құрамындағы ≡SiO<sup>-</sup> аниондарының басымдығымен байланысты. Сонымен қатар оң зарядты магнетит бөлшектерінің теріс зарядты бентонит бетімен электрстатикалық тартылысы композитті тұрақтандырады деп болжауға болады.



2-сурет. Бентонит (1), магнетит (2) және магнетит-бентонит композитінің (3) электрокинетикалық потенциалына орта рН-ның әсері

Сонымен, магнетитті алудың аса тиімді және қарапайым әдісі темір (II), темір (III) тұздарының сұйық фазалық конденсациясы болып табылады. Бентонит қатысында магнетитті синтездеу арқылы магнетит-бентонит композиттері алынды. Олардың өлшемі 0,2-1,0 мкм-нан аспайды. Магнетит беті оң зарядқа, ал магнетит-бентонит композиттері теріс зарядқа иеленетіндігі көрсетілді.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Шпак А.П., Горбик П.П., Чехун В.Ф., Гречко Л.Г., Дубровин И.В., Петрановская А.Л., Вергун Л.Ю., Кордубан О.М., Лерман Л.Б. Нанокompозиты медико-биологического назначения на основе ультрадисперсного магнетита // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – Киев: Наук. думка, 2007. – Т.1. – С. 45–87.
- [2] Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 4. – С. 540.
- [3] Дорфман Я. Г. Магнитные свойства и строение вещества. – М., 1955. – 376 с.
- [4] Руководство по неорганическому синтезу. В 6 т. // Под ред. Г. Брауэр. – Пер.с нем. Н.А. Добрыниной и др. – Т.5. – Москва: Мир, 1985. – 360 с.
- [5] Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Киприянов Н.А. и др. Руководство по неорганическому синтезу: Учеб. для студентов вузов, обуч. по напр. и спец. Химия. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1997. - 320 с.
- [6] Doping  $\gamma$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles with Mn(III) suppresses the transition to the  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  structure // Chem. Soc., 2003. – 125, №38. – P. 4918-4928.
- [7] Rane K.S., Verenkar V.M. Synthesis of ferrite grade  $\gamma$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  // S. Bull. Mater. Sci. - 2001. - 24, №1. – P. 39-45.
- [8] Патент на изобретение № 2390497 от 27.05.2010 г. Россия. Способ получения магнетита / Ю.П.Грабовский, А.В.Лисин.
- [9] Патент на изобретение №2507155 от 20.02.2014 г. Россия. Способ получения наночастиц магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом / В.Г.Костишин, А.В.Нуриев, А.Т.Морченко.
- [10] Szabo T., Bakandritsos A., Tzitzios V., Papp S., Korosi L., Galbacs G., Musabekov K., Bolatova D., Petridis D., Dekany I. Magnetic iron oxide/clay composites: effect

of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – №28. – P. 856-864.

#### REFERENCES

- [1] Shpak A.P., Gorbyk P.P., Chekhun V.F., Grechko L.G., Dubrovin I.V., Petranovska A.L., Vergun L.U., Korduban O.M., Lerman L.B. *Physico-chemistry of nanomaterials and supramolecular structures*, **2007**, T.1., 45-87 (in Russ).
- [2] Gubyn S.P., Koksharov U.A., Khomutov G.B., Urkov G.U. *Success of Chemistry*, **2005**, T. 74, № 4. 540 (in Russ).
- [3] Dorfman Ja. G. *Magnetic properties and structure of substances*. M.:1955. – 376 p. (in Russ).
- [4] *Guidelines in the inorganic synthesis*. Edited by G. Brauer. – Translated from German N.A. Dobrynina and others. T.5. M.: Mir, 1985. 360 p. (in Russ).
- [5] Gorichev I.G., Zajcev B.E., Kiprijanov N.A. *Guidelines in the inorganic synthesis*. M.: Himija, 1997. 320 p. (in Russ).
- [6] Doping  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with Mn(III) suppresses the transition to the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure. *Chem. Soc.*, **2003**. 125, 38, 4918-4928. (in Eng.).
- [7] Rane K.S., Verenkar V.M. *S. Bull. Mater. Sci.*, **2001**, 24,1, 39-45p.
- [8] Grabovskij Ju.P., Lisin A.V., *The methods of magnetite obtaining*, Patent of Russia, № 2390497, 27.05.2010. (in Russ).
- [9] Kostishin V.G., Nuriev A.V., Morchenko A.T., *The methods of obtaining magnetite, stabilized by polyvinylalcohol*, Patent of Russia, №2507155, 20.02.2014. (in Russ).
- [10] Szabo T., Bakandritsos A.O, Tzitzios V., Papp S., Korosi L., Galbacs G., Musabekov K., Bolatova D., Petridis D., Dekany I. *Nanotechnology*, **2007**, Vol. 18. №28. 856-864 p. (in Eng).

#### Получение магнитных частиц бентонита

**А. И. Сыдыкова, Г. Курмангажи, С. М. Тажибаева, Д.К. Болатова, К. Б. Мусабеков**  
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
e-mail:sagdat.tazhibaeva@kaznu.kz

Методом конденсации солей Fe(II) и Fe(III) получены частицы магнетита. Путем синтеза магнетита в суспензии бентонита получены магнитные композиты бентонита. Методом электронной микроскопии показано, что размеры частиц магнетита и композита магнетит-бентонит находятся в пределах 0,2-1,0 мкм. Методом электрофореза определены заряды частиц бентонита и композита магнетит-бентонит. Показано, что частицы магнетита имеют положительный заряд, а композит магнетит-бентонит – отрицательный.

**Ключевые слова:** магнетит, магнитные частицы, магнитные композиции.

#### Obtaining of magnetic particles of bentonite

**S.M.Tazhibayeva, A.I. Sydykova, G.Kurmangazhy, D.K. Bolatova, K.B.Musabekov**  
**Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan**  
e-mail:sagdat.tazhibaeva@kaznu.kz

By method of Fe(II) and Fe(III) salts condensation method magnetite particles have been obtained. In the interlayer packet of bentonite magnetic composites synthesised. By electron microscopy shows that the particle size of magnetite and magnetite composite of bentonite is within 0.2-1.0  $\mu$ m. The charges of bentonite particles and magnetite composite of bentonite determined by electrophoresis. It is shown that the magnetite particles have a positive charge, and the composite of magnetite-bentonite charged negatively.

**Key words:** magnetite, magnetic particles, magnetic compositions.