

Охрана окружающей среды

УДК 546.562:541.183.24

Получение фильтровального материала с использованием наноматериалов для очистки стоков от тяжелых металлов

**Антоненко Л.П., Чучулина Н.В., Богатырева Г.П.,
Маринич М.А., Ильницкая Г.Д., Демьшок Т.И.**

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Исследован процесс адсорбции ионов тяжелых металлов на примере ионов меди (II) нанопорошком алмаза детонационного синтеза. Изготовлен фильтровальный материал с использованием данного порошка. Рассмотрена возможность использования этого материала для очистки воды от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, адсорбция, нанопорошок алмаза, фильтровальный материал.

Досліджено процес адсорбції іонів важких металів на прикладі іонів міді (II) нанопорошком алмазу детонаційного синтезу. Виготовлено фільтрувальний матеріал із використанням цього порошку. Розглянуто можливість використання цього матеріалу для очищення води від іонів важких металів.

Ключові слова: важкі метали, адсорбція, нанопорошок алмазу, фільтрувальний матеріал.

Тяжелые металлы, попадающие в окружающую среду в результате деятельности человека, являются опасными загрязнителями биосферы. Они попадают в окружающую среду вследствие обработки металлов, изготовления металлоконструкций, производства красок, удобрений, сжигания топлива, вывоза мусора и т.д. Тяжелые металлы принадлежат к стойким химическим загрязнителям с токсичными свойствами [1]. Поступая в водную среду, они вступают во взаимодействие с другими компонентами среды, образуя гидратированные ионы, оксигидраты, ионные пары, комплексные неорганические и органические соединения.

Загрязнение пресных вод солями тяжелых металлов является актуальной проблемой во многих регионах мира. Поведение тяжелых ме-

таллов в реальных средах сложно и мало исследовано. Поэтому поступление тяжелых металлов в атмосферу, водоемы и на сельскохозяйственные поля должно быть взято под контроль.

Практика работы систем очистки сточных вод показывает, что сорбционная обработка целесообразна как финишная операция, после механической и других более дешевых видов очистки от грубодисперсных, коллоидных и частично растворенных примесей.

Обычная оптимальная последовательность процессов физико-химической очистки: коагуляция — отстаивание (флотация) — фильтрация — сорбция.

Сорбционный метод является хорошо управляемым процессом. Он позволяет удалять загрязнения чрезвычайно широкой природы

практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости. При этом отсутствуют вторичные загрязнения. Отсюда перспективной является тенденция развития фильтрующе-сорбирующих устройств, предназначенных для локальной доочистки питьевой воды.

Одной из самых распространенных технологий для удаления тяжелых металлов из водной среды является фильтрация. Выбор фильтровальных материалов чрезвычайно широк: от тканей и фильтровальной бумаги до экзотических материалов, например, измельченной скорлупе грецкого ореха и испанского мха. Фильтровальные материалы используются во всех основных отраслях промышленности. Для большинства процессов разработаны специальные фильтровальные материалы [2]. Иногда нужна их комбинация, если дисперсные системы очень трудно разделить.

Среди всех наночастиц углерода нанодIAMAZы ближе всего к природному состоянию углерода. Обычный алмаз образует очень прочную атомную кристаллическую решетку, в которой каждый атом углерода находится в sp^3 -гибридном состоянии и соединен одинарными связями с четырьмя соседними, расположенными в вершинах тетраэдра. В алмазе в образовании связей участвуют все валентные электроны атомов углерода, поэтому он не проводит электрического тока и является диэлектриком.

Обычный размер кристаллов искусственных алмазов, получаемых из графита под действием высокого давления и температуры, составляет от одного до сотен микрометров (микрон). НанодIAMAZы имеют такую же кристаллическую структуру, как и обычный алмаз, но их кристаллы значительно меньше: от 2 до 8 нм. Благодаря этому большая часть атомов углерода находится на поверхности, где свойства атомов отличаются от их свойств в объеме [3].

Нанопорошки алмаза, которые изготавливаются из алмаза статического синтеза, принадлежат к классу субмикродIAMAZов, с узким диапазоном зернистости, и выпускаются в Украине по государственному стандарту ДСТУ 3992-95 двух марок: АСМ5 0.1/0 и АСМ1 0.1/0. Особого внимания заслуживает адсорбционная способность алмаза. Особенностью нанодIAMAZов является возможность управления их поверхностными свойствами для более эффективного использования их как адсорбентов, катализаторов, структуризаторов композиционных материалов, платформ носителей лекарственных средств и др. По адсорбционной способности нанодисперсные алмазы лучше таких известных адсорбентов, как активированный уголь, силард и каолин.

Обратимся к практическому применению нанодIAMAZов. Самое очевидное из них связано с механическими свойствами этого материала. НанодIAMAZы в виде пасты применяют как абразивный материал для сверхтонкой полировки поверхностей, с их помощью можно получить зеркальную поверхность твердых тел любой геометрической формы, не имеющую дефектов. Благодаря малым размерам нанодIAMAZы легко использовать в виде добавок к другим материалам. Создание композиционных материалов из нанодIAMAZов с металлами дает возможность заметно повысить твердость металлических покрытий и их устойчивость к износу. Введение нанодIAMAZов в состав полимеров, резины и пластмасс также увеличивает их прочность, рабочий диапазон температур и срок службы. Близкая к сферической форма кристаллов нанодIAMAZов позволяет использовать их в составе смазочных масел.

Другие области применения нанодIAMAZов основаны на их поверхностной активности. НанодIAMAZы имеют высокую удельную поверхность, химическую природу которой можно изменять введением различных функциональных групп. Доказано, что наночастицы алмаза биосовместимы и обладают низкой токсичностью. Все это позволяет использовать их в биологии и медицине. Так, в биологии нанодIAMAZы уже применяют в качестве сорбентов для выделения и очистки белков методами хроматографии. В медицине они могут использоваться как адсорбенты для выведения из организма нежелательных и токсичных соединений (продукты метаболизма, тяжелые металлы, радионуклиды), а также как носители препаратов, применяемых в лечебных целях (лекарства, ферменты, изотопы и т.д.).

В результате детального изучения адсорбционных и каталитических свойств алмазов детонационного синтеза определены перспективы их широкого промышленного использования. Как адсорбенты они могут использоваться для очистки воды, медицинских препаратов и плазмы крови [4].

Цель настоящей работы — исследование процесса сорбции ионов тяжелых металлов нанодIAMAZами алмаза детонационного синтеза и разработка практических рекомендаций относительно создания фильтровального материала с использованием этих порошков для очистки воды от ионов тяжелых металлов.

В исследованиях использовали нанопорошок алмаза детонационного синтеза марки АСУД 99.

Для исследования кинетики сорбции суспензию адсорбента концентрацией 2 % вводили

в раствор CuSO_4 с таким расчетом, чтобы концентрация меди в смеси была 200 мг/дм^3 , а содержание адсорбента 5 г/дм^3 . Исследования проводили при постоянном перемешивании. Пробы отбирали через определенные фиксированные промежутки времени, сорбент отделяли от раствора на лабораторной центрифуге, после чего определяли остаточное содержание ионов меди (II) в растворе титриметрическим методом [5].

На рис.1 (кривая 1) изображена зависимость уменьшения концентрации ионов меди (II) от времени контакта с нанопорошком алмаза. В течение первых 10 мин концентрация ионов меди уменьшалась на 40 %. Равновесие достиглось через 25 мин.

Для математической обработки кинетических кривых сорбции использовали кинетические модели псевдо-первого (Лагенгрена) (1) и псевдо-второго (2) порядков, которые в линейной форме имеют вид:

$$\ln(q_{\max} - q_t) = \ln q_{\max} - k_1 t; \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_{\max}^2 + t/q_{\max}, \quad (2)$$

где q_{\max} — максимальная величина адсорбции ионов металла, мг/г ; q_t — количество раствора, адсорбируемого в момент времени t , мг/г ; k_1 — константа Лагергрена скорости реакции псевдо-первого порядка, мин^{-1} ; k_2 — константа скорости реакции псевдо-второго порядка, $\text{г}/(\text{мг}\cdot\text{мин})$; t — время адсорбции, мин.

Константы скорости псевдо-первого порядка, которые характеризуют энергию взаимодействия или родство ионов металла к сорбенту, были получены из линейной графической зависимости, построенной в координатах $\ln(q_{\max} - q_t) - t$ (рис.2, а). Для получения коэффициентов кинетической модели псевдо-второго поряд-

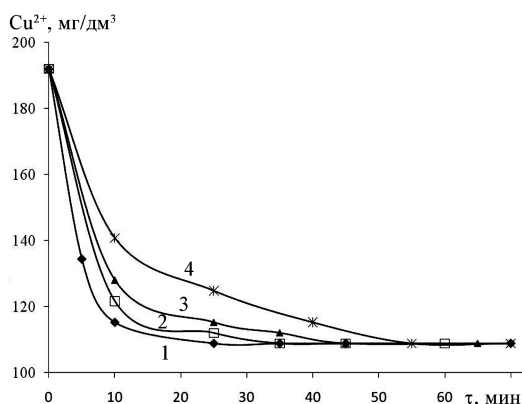


Рис.1. Зависимость изменения концентрации ионов меди (II) от времени контакта с нанопорошком алмаза: 1 — кинетическая кривая сорбции на первичном адсорбенте; 2–4 — то же на адсорбенте после одного, двух и трех циклов сорбции-регенерации соответственно.

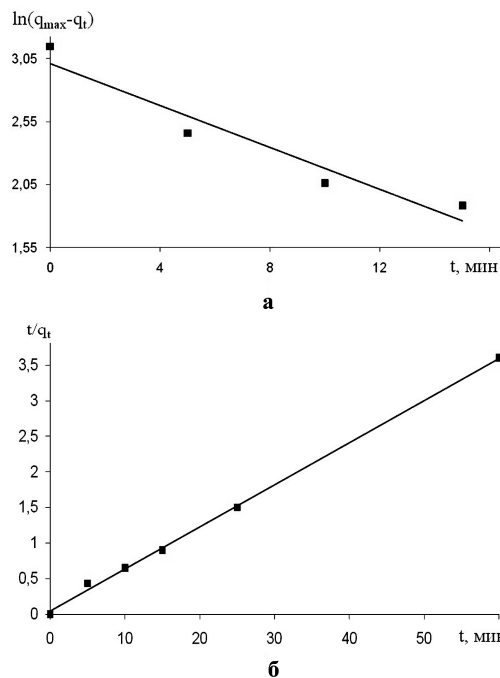


Рис.2. Кинетические модели псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядков в линейной форме для адсорбции ионов меди (II) нанопорошком алмаза.

ка были построены графические зависимости в координатах $t/q_t - t$ (рис.2, б).

Нанопорошок алмаза дорогой, поэтому целесообразно проводить его регенерацию. Для регенерации использовали раствор HCl концентрацией 1 моль/л , после чего наноматериал тщательным образом отмывали, исследования по сорбции повторяли. Кинетические кривые сорбции меди (II) на нанопорошке алмаза после каждого цикла сорбции-регенерации приведены на рис.1 (кривые 2–4). Как показали исследования, с каждым последующим циклом сорбции-регенерации равновесная концентрация достигается на 10 мин позже, то есть после первого цикла — через 35 мин, после второго — через 45 мин и т.д.

По методике, описанной выше, были рассчитаны параметры кинетических моделей кривых сорбции, которые приведены в таблице. Видно, что подавляющее большинство значений коэффициента корреляции R^2 для модели псевдо-первого порядка находятся в пределах $0,83-0,93$, а для модели псевдо-второго порядка значения величины $R^2 \geq 0,98$. То есть модель псевдо-второго порядка адекватнее описывает кинетику сорбции раствора соли CuSO_4 нанопорошком алмаза марки АСУД 99.

Во всех предыдущих исследованиях сорбционной способности нанопорошка алмаза АСУД 99 все растворы готовились с использо-

Кинетические характеристики сорбции ионов меди (II) нанопорошком алмаза

Адсорбент АСУД 99	Кинетическая модель псевдо-первого порядка			Кинетическая модель псевдо-второго порядка			
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$q_{\text{max}}, \text{мг/г}$	R^2	$k_2, \text{г/(мг·мин)}$	$q_{\text{max}}, \text{мг/г}$	$h, \text{мг/(г·мин)}$	R^2
Первичный	0,0835	20,39	0,9310	0,0704	16,92	20,16	0,9985
Регенерированный:							
1 раз	0,0514	19,44	0,8430	0,0625	16,92	17,89	0,9990
2 раза	0,0329	20,72	0,8394	0,0326	17,04	9,45	0,9974
3 раза	0,0280	20,56	0,8309	0,0176	19,42	6,64	0,9821

ванием дистиллированной воды, но в промышленности пользуются технической водой, содержащей соли жесткости, которые могут влиять на сорбционную способность. Поэтому была исследована сорбционная способность АСУД 99 при наличии ионов Ca^{2+} .

Для этого были приготовлены два модельных раствора объемом 100 см^3 с концентрацией по меди и кальцию ($C_{\text{Cu}^{2+}}/C_{\text{Ca}^{2+}}$) 200/200 и 200/1000 и с содержанием адсорбента 0,5 г. Опыт проводили при постоянном перемешивании. Через 1 ч определяли остаточную концентрацию и оптическую плотность раствора, которые составляют 0,92 мг/дм³ и 39,816 мг/г соответственно для первого раствора и 0,73 и 39,854 для второго.

Из полученных результатов, можно сделать вывод, что наличие ионов Ca^{2+} положительно влияет на сорбцию ионов Cu^{2+} и при большем содержании Ca^{2+} адсорбция ионов Cu^{2+} происходит лучше.

Также была получена изотерма сорбции ионов меди (II) нанопорошком алмаза. Ионы меди сорбировали нанопорошком алмаза марки АСУД 99 (навески адсорбента 0,5 г) из модельных растворов CuSO_4 в дистиллированной воде (объем 100 см^3) в диапазоне концентраций ионов меди 10–600 мг/дм³ при постоянном перемешивании. Равновесные концентрации определяли фотометрическим методом [4].

Величины равновесных концентраций были использованы для расчета изотерм адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, которые в линейной форме выражаются соответственно уравнениями:

$$1/a = (1/K_L a_m) (1/C_p) + 1/a_m; \quad (3)$$

$$\log a = \log K_F + \log C_p/n, \quad (4)$$

где a — величина адсорбции, мг/г; K_L — константа уравнения Ленгмюра; a_m — предельная величина адсорбции в монослое, мг/г; C_p — равновесная концентрация металла, мг/дм³; K_F — константа уравнения Фрейндлиха; n — кон-

станта интенсивности сорбции, связанная с неоднородностью энергии системы и размером сорбированных частиц.

Рассчитанные параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха сорбции ионов Cu^{2+} нанопорошком алмаза (адсорбент АСУД 99) приведены ниже:

$a_m(\text{эксп}), \text{мг/г}$	—	82,4
По Ленгмюру:		
K_L	—	0,5148
$a_m, \text{мг/г}$	—	81,97
R^2	—	0,9813
По Фрейндлиху:		
$1/n$	—	0,4287
K_F	—	613,62
R^2	—	0,8586

Экспериментально полученная изотерма и построенные модели приведены на рис.3.

На наночастицах алмаза ионы Cu^{2+} , очевидно, сорбуются преимущественно в монослое, поскольку самые высокие значения коэффициента детерминации наблюдаются в случае применения модели Ленгмюра. В этом случае экспериментально полученное значение величины предельной сорбции практически совпадает с расчетным значением.

Нанопорошок алмаза детонационного синтеза является мелкодисперсным сорбентом (размер частиц не превышает 8 нм), и во время фильтрации раствора через слой такого материала он достаточно легко может вымываться вместе с раствором. Поэтому для исследования сорбции меди в динамических условиях был изготовлен листовой материал массой 300 г/м^2 , в композицию которого входили целлюлозные и синтетические волокна. Содержание нанопорошка алмаза — 2 % от массы абсолютно сухого волокна. Из листового композита изготавливали фильтровальные слои диаметром 0,092 м,

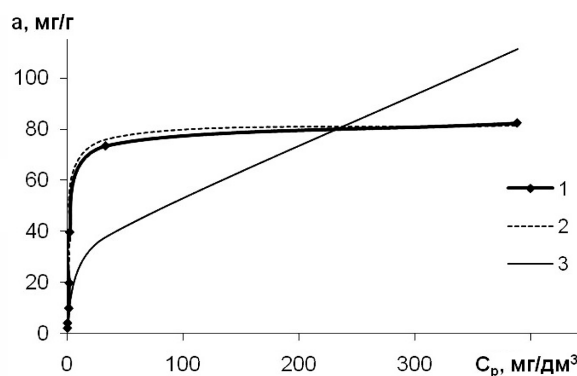


Рис.3. Изотермы сорбции ионов меди (II) нанопорошком алмаза: 1 — нанопорошок; 2 — изотерма Ленгмюра; 3 — изотерма Фрейндлиха.

которые помещали в колонку. Высота фильтровального слоя 3 мм, начальная концентрация ионов меди 24 мг/дм^3 , скорость фильтрования составляла $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$.

На основе полученных данных построены кривые адсорбции ионов Cu^{2+} из раствора соли CuSO_4 в динамических условиях (рис.4). В случае использования такого фильтровального материала полного извлечения ионов Cu^{2+} на выходе из колонки не наблюдалось.

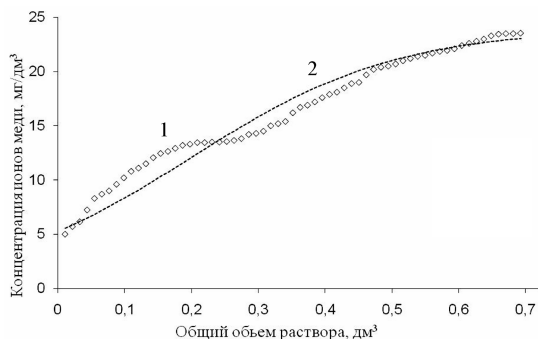


Рис.4. Динамика сорбции ионов Cu^{2+} из раствора CuSO_4 фильтровальным материалом с нанопорошком: 1 — экспериментальная; 2 — рассчитанная по модели Томаса.

Модель Томаса в линейной форме принадлежит к наиболее общим и чаще всего используемым методам теоретической оценки работы колонки:

$$\ln(C/C_0 - 1) = k_{\text{Th}} Q_0 M/v - k_{\text{Th}} C_0 t, \quad (5)$$

где k_{Th} — константа модели Томаса, $\text{дм}^3/(\text{мг} \cdot \text{ч})$; Q_0 — максимальная концентрация растворенного вещества в твердой фазе, мг/г ; M — масса сорбента, г ; v — объемная скорость пропускания раствора через колонку, $\text{дм}^3/\text{ч}$; t — время, ч .

Она связывает концентрацию на выходе из колонки со скоростью пропускания раствора. И хотя в линейную зависимость объемная скорость непосредственно не входит, она входит косвенным образом во время сорбции, которое равняется пропущенному объему раствора, разделенному на объемную скорость. Модель применяется для диапазона исходных концентраций $C_0 = 0,08\text{--}0,93$ и достаточно корректно описывает процесс сорбции, для которой справедлива изотерма Ленгмюра и кинетика которой отвечает уравнению второго порядка. Модель также предусматривает, что процесс сорбции контролируется массообменными процессами между твердой и жидкой фазами.

Параметры модели Томаса и экспериментально полученные значения удельной сорбции и степени удаления (D) раствора CuSO_4

нанопорошком (адсорбент АСУД 99) представлены ниже:

C_0 , мг/дм^3	—	24
v , $\text{дм}^3/\text{ч}$	—	0,7097
k_{Th} , $\text{дм}^3/(\text{мг} \cdot \text{ч})$	—	0,02957
Q_0 , мг/г	—	53,29
$Q_{\text{эксп}}$, мг/г	—	51,2
D , %	—	77,7

Экспериментально полученные значения удельной сорбции близки к рассчитанным согласно модели, а кривые проскока, рассчитанные на основе модели Томаса и нанесенные в виде пунктирной линии на рис.4, практически совпадают с экспериментально полученными. Таким образом, исходную кривую сорбции ионов Cu^{2+} из раствора соли CuSO_4 нанопорошком при заданной объемной скорости фильтрования достаточно удовлетворительно описывает модель Томаса.

Выводы

Нанопорошок алмаза марки АСУД 99 быстро и эффективно удаляет ионы меди из водных растворов в статических условиях. Сорбция ионов меди удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра в статических условиях и уравнением Томаса в динамических условиях. Повысить эффективность сорбции ионов меди в динамических условиях можно увеличением содержания нанопорошка алмаза в фильтровальном материале и при условии, что время контакта с фильтровальным материалом будет не менее 25 мин.

Список литературы

1. Купчик Л.А., Николайчук А.А., Боровицкий Н.Ю. Особенности сорбции ионов тяжелых металлов из солевых розчинов лигноцеллюлозными сорбентами // Вісн. НТУУ «КПІ». — 2010. — № 2. — С. 60–63.
2. Вегера А.И., Ельшин А.И., Волков В.К., Жаркова О.Н. Сравнительный анализ отечественных и зарубежных фильтроматериалов // Вести ПГУ. Приклад. науки. — 2000. — С. 69–74.
3. Еремин В.В. Углеродные наноматериалы // Химия. — 2009. — № 20. — С. 32–41.
4. Новиков Н.В., Даниленко В.В., Богатырева Г.П., Падалко В.И. Наноалмазы: Синтезы, свойства, применение // Междунар. акад. КОНТЕНАНТ. — 2010. — С. 4–22.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с.

Поступила в редакцию 06.06.11

The Obtaining of Filtering Material with Nanomaterials Use for Drains Purification of Heavy Metals

*Antonenko L.P., Chuchulina N.V., Bogatyreva G.P.,
Marinich M.A., Ilnitskaja G.D., Demyshok T.I.*

National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

The process of heavy metal ions sorption by the example of copper (II) with diamond nanopowder of detonation synthesis is investigated. The filtering material with the powder application is manufactured. The possibility of the material application for water purification from heavy metals ions is considered

Key words: adsorption, heavy metals, diamond nanopowder, filter material

Received June 6, 2011

УДК 628.349.094.3:547.562.1

Кинетика и термодинамика процесса удаления фенола на угле Filtrasorb 300

Хохотва А.П., Панасюк Н.В.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Исследованы кинетические и термодинамические параметры процесса удаления фенола из водных растворов активированным углем Filtrasorb 300 и углем этой же марки, на поверхности которого осаждена пленка MnO_2 . Кинетика сорбции фенола на модифицированном и немодифицированном угле описывается уравнением псевдо-второго порядка. Сорбция фенола на обоих образцах угля является эндотермическим процессом, причем с повышением температуры скорость сорбции на модифицированном угле возрастает значительно быстрее, чем на немодифицированном. Энергия активации сорбции на модифицированном угле втрое выше, чем на немодифицированном, а ее значение приближается к границе, которая разделяет физическую сорбцию и хемосорбцию.

Ключевые слова: сточные воды, фенолы, активированный уголь, MnO_2 , гетерофазное окисление.

Досліджено кінетичні та термодинамічні параметри процесу видалення фенолу з водних розчинів активованим вугіллям Filtrasorb 300 та цим же вугіллям, на поверхні якого осаждена плівка MnO_2 . Кінетика сорбції фенолу на модифікованому і немодифікованому вугіллі описується рівнянням псевдо-другого порядку. Сорбція фенолу на обох зразках вугілля є ендотермічним процесом, причому з підвищенням температури швидкість сорбції на модифікованому вугіллі зростає значно швидше, ніж на немодифікованому. Енергія активації сорбції на модифікованому вугіллі втричі вища, ніж на немодифікованому і за своїм значенням наближається до межі, яка розділяє фізичну сорбцію від хемосорбції.

Ключові слова: стічні води, феноли, активоване вугілля, MnO_2 , гетерофазне окиснення.

Фенол является одним из широко используемых компонентов для производства эпоксидных смол, клеящих веществ и пластиков, поэтому он неизбежно попадает в сточные воды большого числа предприятий. Фенолы проявляют токсические свойства даже при низких кон-

центрациях, поэтому перед сбросом промышленных стоков в поверхностные водоемы их необходимо удалять.

При относительно невысоких концентрациях фенола экономически обоснованными методами удаления его из воды являются химиче-