

*А. Е. Кучерова, А. Е. Бураков, И. В. Романцова**

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Многообразие химических, энергетических, агропромышленных и тому подобных производств, огромное количество химических продуктов (исходных, промежуточных и конечных), обуславливают образование сильно отличающихся по составу и объему сточных вод, загрязненных органическими и неорганическими веществами. Особенно опасными являются тяжелые металлы, под действием которых у человека могут возникать тяжелые заболевания нервной системы, кровеносных сосудов, сердца, печени. Кроме того, тяжелые металлы обладают мутагенным действием.

Сорбционное извлечение металлов из сточных вод получило достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. Сорбционные материалы поглощают из водных растворов металлы практически до любых остаточных концентраций [1].

Одним из наиболее перспективных адсорбентов, используемых для удаления из воды примесей и загрязнений, является активированный уголь (АУ). Несмотря на положительные свойства АУ, они не удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к материалам подобного типа, в связи с чем поиск и разработка новых сорбционных материалов ведется постоянно.

В данной работе рассмотрена возможность повышения качества очистки воды от тяжелых металлов путем применения АУ, модифицированного углеродными нанотрубками (УНТ) (рис. 1).

Замечательная особенность нанотрубок связана с их уникальными сорбционными характеристиками. Так как нанотрубка является поверхностной структурой, то вся ее масса заключена в поверхности ее слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность, что, в свою очередь, задает особенности их электрохимических и сорбционных характеристик.

* Работа представлена в отборочном туре программы У.М.Н.И.К. 2013 г. в рамках Восьмой научной студенческой конференции «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития» ассоциации «Объединенный университет им. В. И. Вернадского» и выполнена под руководством д-ра. техн. наук, профессора ФГБОУ ВПО «ТГТУ» А. Г. Ткачева.

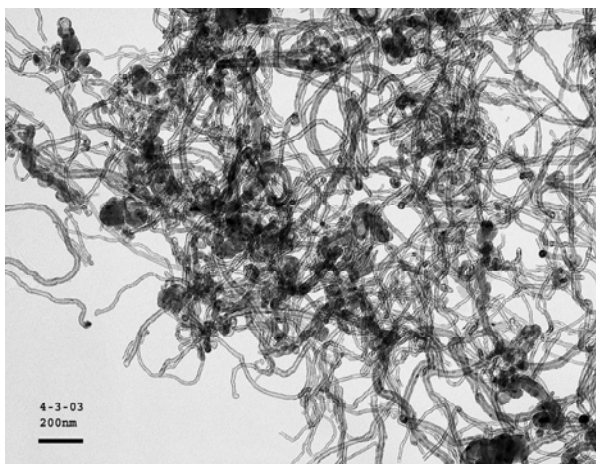


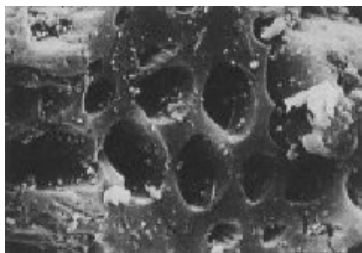
Рис. 1. Структура УНТ

Разработана технология поверхностного нанокремнистого модифицирования сорбентов, включающая:

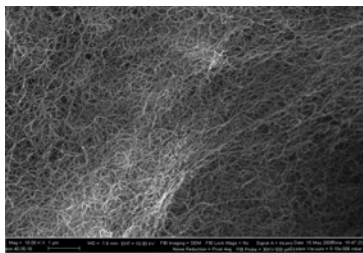
- приготовление и активацию исходного раствора гетерогенной металлоксидной каталитической системы (основные компоненты: Ni, Co, Y, Mo, Mg, Al) [2];
- предварительную обработку материала-носителя (механическая, химическая и т.д.);
- импрегнирование сорбента раствором веществ-прекурсоров катализатора синтеза УНТ;
- процесс термической обработки пропитанного образца на воздухе при температуре 160...220 °С;
- процесс газофазного химического осаждения УНТ на подготовленном образце в промышленном реакторе ($t_{пр} = 650$ °С);
- процесс финишной обработки полученного материала (механическое и химическое удаление примесей и агломератов УНТ, не зафиксированных на носителе).

Получены образцы модифицированных АУ (NWC, АГ-5) (рис. 2).

В лаборатории активных углей ОАО «ЭНПО «Неорганика» проведено исследование двух серий активных углей АГ-5 на основе каменноугольного сырья и NWC на основе скорлупы кокоса, а также определено изменение их физико-механических свойств после модифицирования нанотрубками (АГ-5-Н и NWC-Н соответственно). Результаты выполненных исследований приведены в табл. 1.



a)



б)

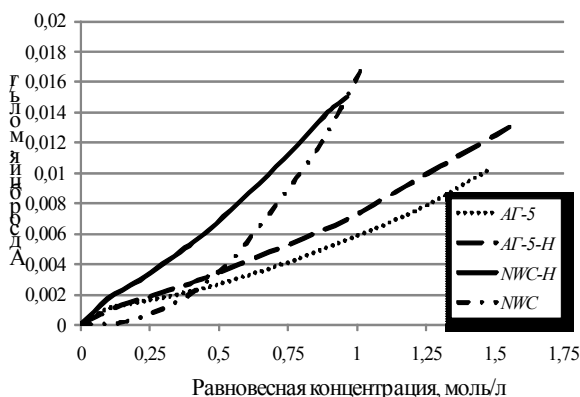
Рис. 2. Структура активированного угля:
a – стандартная; *б* – наномодифицированная УНТ

1. Качественные характеристики стандартных и наномодифицированных активированных углей

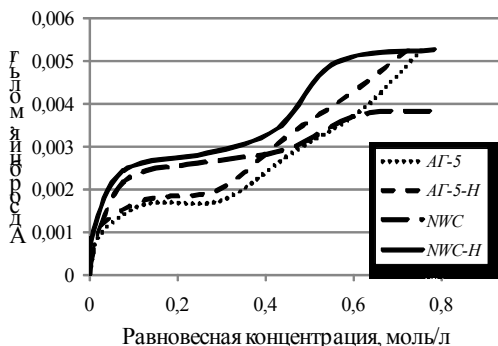
Наименование показателя	ГОСТ или МИ	Марка активированного угля			
		АГ-5	АГ-5-Н	NWC	NWC-Н
Насыпная плотность, г/дм ³	16190–70	666	681	562	606
Содержание золы, % масс.:					
– общей	12596–67	10,6	11,9	1,6	1,41
– водорастворимой	4453–74	0,69	0,45	2,5	0,72
Содержание воды, % масс.	12597–67	3,5	0,5	4,2	0,4
Суммарный объем пор, см ³ /г	17219–71	0,45	0,42	0,46	0,39
Объем микропор, см ³ /г	МИ 6-16-2795–84	0,23	0,10	0,36	0,18
Сопrotивление слоя сорбента, мм вод. ст.	МИ 6-16-2438–80	8,69	7,84	13,98	12,50

Модифицирование АУ приводит к снижению параметров пористой структуры, однако это не свидетельствует об уменьшении адсорбционной способности АУ, поскольку в пористом пространстве выращен слой УНТ, который имеет высокую удельную поверхность и сорбционную активность. Предположительно, процесс сорбции происходит за счет таких эффектов, как наличие на поверхности УНТ функциональных групп (COOH, OH), участвующих в процессе сорбции, также слой УНТ выступает как механический фильтр, который задерживает молекулы примесей, размер которых – 0,3...1,0 нм.

Эффективность наномодифицированных сорбентов оценивали на примере очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Ni^{2+}) АУ марки АГ-5 и NWC в статических условиях. Модельными растворами являлись: раствор нитрата кобальта (0,172...1,856 М), время адсорбции – 40 мин, и раствор хлорида никеля (0,05...1 М), время адсорбции – 30 мин. Величину адсорбции определяли по формуле Гиббса. Анализ экспериментальных зависимостей (рис. 3) показывает, что изотермы поглощения ионов Co^{2+} соответствуют S-типу (по классификации Гилльса), к которому относятся процессы адсорбции, протекающие по мономолекулярному механизму.



а)



б)

Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Co^{2+} (а) и Ni^{2+} (б) из водных растворов на АУ марок АГ-5, АГ-5-Н, NWC, NWC-Н

2. Значения адсорбционной емкости поглотителей

Наименование образца	Значения адсорбционной емкости, моль/г	
	Co ²⁺ (c ₀ = 0,619 М)	Ni ²⁺ (c ₀ = 0,8 М)
<i>Активированный уголь АГ-5</i>		
Стандартный	0,002840	0,003833
Модифицированный	0,003275	0,004277
<i>Кокосовый уголь NWC</i>		
Стандартный	0,00319	0,003749
Модифицированный	0,00504	0,004976

Адсорбция ионов Ni²⁺ происходит в соответствии с теорией М. Поляни, изотермы относятся к L-типу, что свидетельствует о полифункциональном распределении растворенного вещества.

Сравнение значений сорбционной емкости по ионам Co²⁺ и Ni²⁺ наномодифицированных образцов АУ по сравнению со стандартными материалами приведено в табл. 2.

Адсорбция ионов Co²⁺ на АУ марки NWC-H описывается уравнением Фрейндлиха ($\approx 0,5...1\%$). Для ионов Ni²⁺ в области малых и средних концентраций расхождение теоретических изотерм с экспериментальными зависимостями – 10...15% для всех марок угля.

Список литературы

1. *Климов, Е. С.* Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева. – Ульяновск : УлГТУ, 2011. – 201 с.
2. *Исследование активации металлоксидных катализаторов для синтеза многослойных углеродных нанотрубок* / Е. А. Буракова, А. Е. Бураков, И. В. Иванова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2010. – Т. 16, № 2. – С. 337 – 342.

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*