

Л. П. АНТОНЕНКО, канд. хим. наук, доц., НТУУ «КПИ», Киев;

А. П. ХОХОТВА, канд. техн. наук, доц., НТУУ «КПИ», Киев;

Ю. Н. ЗАДНИПРЯНЕЦ, студентка, НТУУ «КПИ», Киев;

В. В. ТИМОШЕНКО, аспирант, Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Киев;

Т. И. ДЕМЫШОК, аспирант, НТУУ «КПИ», Киев;

О. Н. ДЗЮБАК, инженер, ГП «ОС «МАСМА-СЕПРО», Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕКОНСТРУКЦИИ НАНОПОРОШКА АЛМАЗА НА АДСОРБЦИЮ ИОНОВ МЕДИ

Исследованы адсорбционные свойства нанопорошка алмаза детонационного синтеза АСУД 99р в статических условиях. Установлено, что сорбция ионов меди обоими адсорбентами удовлетворительно описывается моделью псевдо-второго порядка в статических условиях. Представлена сравнительная характеристика нанопорошков алмаза АСУД 99р и АСУД 99. Сделана математическая обработка кривых адсорбции, используя кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка, и рассчитаны константы скорости.

Ключевые слова: порошок алмаза детонационного синтеза, адсорбция, ионы тяжелых металлов, кинетика

Введение. Тяжелые металлы, которые попадают в окружающую среду в результате деятельности человека, являются опасными загрязнителями биосферы. Они попадают в окружающую среду в результате переработки металлов, производства красок, удобрений, сгорания топлива, вывоза мусора и т.п.

Тяжелые металлы относятся к стойким химическим загрязнителям с токсичными свойствами [1]. Попадая в водную среду, они взаимодействуют с другими компонентами среды, образуя гидратированные ионы, оксигидраты, ионные пары, комплексные неорганические и органические соединения [2]. Загрязнение пресных водоемов солями тяжелых металлов является актуальной проблемой во многих регионах планеты. Поэтому попадание тяжелых металлов в атмосферу, водоемы и почву должно быть взято под контроль. Одной из самых распространенных технологий для удаления тяжелых металлов из водной среды является фильтрование [3].

Выбор фильтровальных материалов необычайно широк: от тканей и фильтровальной бумаги до экзотических материалов, например, измельченной скорлупы грецкого ореха или испанского мха [2]. Фильтровальные материалы используются во всех основных отраслях промышленности. Для большинства процессов разработаны специальные фильтровальные материалы [2], однако иногда требуется их комбинация, если дисперсные системы очень трудно разделить.

Адсорбционный метод является хорошо управляемым процессом, он позволяет удалять загрязнения в водной среде независимо от их химической стойкости. Поэтому перспективной является развитие фильтровально- сорбцион-

ных технологий, предназначенных для локальной доочистки питьевой воды. В настоящее время наиболее распространенными адсорбентами для биологических сред являются углеродсодержащие адсорбенты.

Углерод – уникальный элемент: он единственный может образовывать длинные цепи связанных между собой атомов – углеродные скелеты органических молекул. Именно разнообразием углеродных скелетов и типов химических связей между атомами углерода объясняется большое количество известных ныне аллотропных форм углерода. Из них две формы – алмаз и графит – известны человечеству с незапамятных времен, а молекулярная форма (фуллерены) и «наноформы» (наноалмазы и нанотрубки) открыты всего несколько десятилетий назад. Среди всех «наноформ» углерода наноалмаз – ближайший к естественному 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. Наноалмаз имеет такую же кристаллическую структуру, как и собственно алмаз, но его кристаллы значительно меньше: от 2 до 8 нм. Благодаря этому большая часть атомов углерода находится на поверхности, где свойства вещества отличаются от свойств в объеме [3]. Размеры наночастиц алмаза определяются размерами монокристаллических частиц и могут принимать значения от нескольких ангстрем до нескольких миллиметров или сантиметров при переходе от наноалмазов к монокристаллам. Обычно с увеличением дисперсности порошков увеличивается их агрегативная и седиментационная устойчивость, а соответственно увеличивается свободная и междуфазная энергия, которая согласно принципу Гиббса-Гельмгольца в дисперсных системах должна уменьшаться. Малый размер частиц нанопорошка алмаза обуславливает их большую удельную поверхность, что приводит к увеличению свободной поверхностной энергии. Получение нанопорошков с высокой удельной поверхностью осуществляется специальными методами формирования поверхностных свойств [3].

В Институте сверхтвёрдых материалов НАНУ в последние годы разработан новый класс углеродсодержащих адсорбентов на основе алмазных нанопорошков с определённым соотношением углеродных фаз sp^2 - и sp^3 -гибридизации, обладающих уникальными адсорбционными свойствами. Для расширения области применения таких нанопорошков в качестве адсорбентов биологических сред выполнено направленное формирование поверхностных свойств путем специальной реконструкции. Реконструкция поверхности порошков алмаза заключается в процессе изменения содержания кислородсодержащих групп, с целью придания новых свойств порошкам в будущем. Установлено, что максимальной адсорбционной активностью обладают нанопорошки алмаза, содержащие 10 – 20 масс. % углеродной фазы sp^2 -гибридизации [4].

Реконструкция поверхности является сложным физико-химическим процессом, который предусматривает ряд обработок поверхности нанопорошков алмаза, как термохимическое, химическое и электрохимическое. Обычно, на поверхности нанопорошков алмаза находится большое количество кислородсодержащих групп, которые и определяют агрегацию порошков [3].

Поэтому для увеличения удельной поверхности нанопорошков алмаза и снижения агрегативной способности алмазных частиц необходимо уменьшить содержание кислородсодержащих групп на поверхности частиц путем разработки новых схем реконструкции поверхности нанопорошков алмаза. Области применения наноалмазов связанные с поверхностной активностью материала. Наноалмаз имеет большую удельную поверхность, химическую природу которой можно изменять путем введения различных функциональных групп. Кроме того, доказано, что наночастицы алмаза биосовместимы и имеют низкую токсичность. Все это позволяет использовать их в биологии и медицине [5].

Цель работы. Целью работы является сравнение наноалмаза марки АСУД 99 детонационного синтеза и реконструированного наноалмаза этой же марки для сорбции ионов меди (II) и разработки практических рекомендаций для создания фильтровального материала с использованием этих порошков для очистки воды от ионов тяжелых металлов.

Методика экспериментов. Для исследования использовали реконструированный нанопорошок алмаза детонационного синтеза марки АСУД 99р и сравнивали его адсорбционную способность с нанопорошком алмаза марки АСУД 99, исследования которого были осуществлены ранее [6 – 9]. Для исследования кинетики сорбции, суспензию адсорбента смешивали с раствором $CuSO_4$ с таким расчетом, чтобы концентрация ионов меди в смеси была 200 мг/дм^3 , а содержание адсорбента 5 мг/дм^3 . Исследования проводили при постоянном перемешивании. Пробы отбирали через определенные фиксированные промежутки времени (2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 и 80 мин), сорбент отделяли от раствора с помощью лабораторной центрифуги, после чего определяли остаточное содержание ионов меди (II) в растворе фотометрическим методом [10].

Обсуждение результатов исследования. При использовании нанопорошка алмаза АСУД 99 (рис. 1) в течение первых 10 мин. концентрация ионов меди в растворе уменьшилось на 23 % и через 25 мин достигла равновесной. В случае же использования нанопорошка алмаза АСУД 99р концентрация ионов меди в течение уже первых 5 мин уменьшилась на 51 %, а равновесная концентрация устанавливается через 15 мин.

Таким образом, показано, что нанопорошок алмаза

АСУД 99р, благодаря увеличению удельной поверхности вследствие увеличения пористости слоя углерода sp^2 -гибридизации, имеет лучшие адсорбционные свойства.

Для математического обработки кинетической кривой сорбции использовали

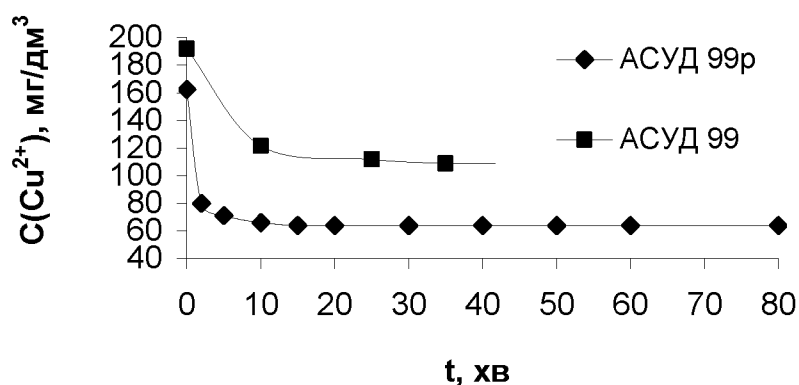


Рис. 1 – Изменение концентрации ионов меди (II) от времени контакта с нанопорошками алмаза АСУД 99 и АСУД 99р

кинетические модели псевдо-первого (Лагенгрена) (1) и псевдо-второго (2) порядков, в линейной форме имеют соответственно вид:

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

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

где: q_t – количество ионов меди, адсорбированных в момент времени t , мг/г; q_{\max} – максимальная величина адсорбции иона металла, мг/г; k_1 – константа Лагегрена скорости реакции псевдо-первого порядка, мин⁻¹; k_2 – константа скорости реакции псевдо-второго порядка, г/(мг·мин); t – время адсорбции, мин.

Начальную скорость адсорбции h (мг/(г·мин)), рассчитывали по формуле:

$$h = k_2 q_{\max}^2 \quad (3)$$

Параметры кинетической модели псевдо-первого порядка были получены из линейной графической зависимости начального периода сорбции, построенной в координатах $\ln(q_e - q_t) - t$ (рис 2.)

Для получения коэффициентов кинетической модели псевдо-второго порядка, были построены графические зависимости в координатах $t/q - t$ (рис. 3).

Модель корректно описывает экспериментальные данные, если величина коэффициента детерминации $R^2 \geq 0,95$. Это условие выполняется для кинетической модели псевдо-второго порядка, т.е. она адекватно описывает кинетику сорбции меди на нанопорошках алмаза АСУД 99р и АСУД 99, поэтому для нее были рассчитаны параметры кинетической модели (табл. 1).

Адекватность данной модели также подтверждается тем, что рассчитанные величины максимальной удельной сорбции

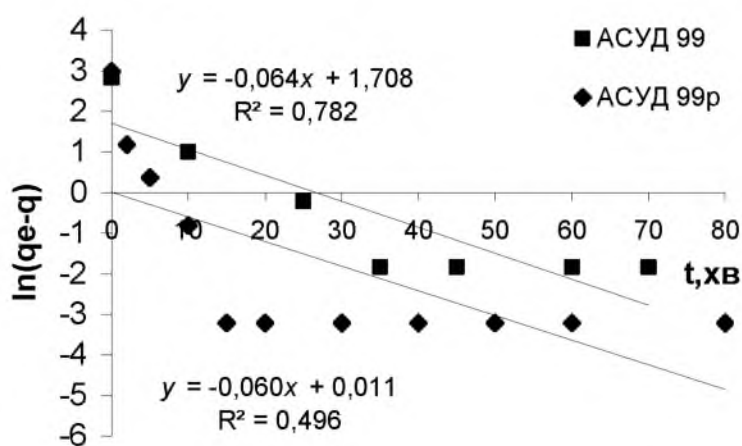


Рис. 2 – Кинетическая модель псевдо-первого порядка в линейной форме для адсорбции ионов меди (II) нанопорошками алмаза АСУД 99р и АСУД 99

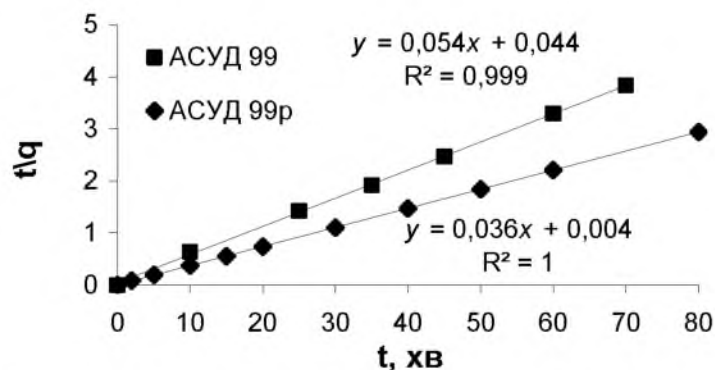


Рис. 3 – Кинетическая модель псевдо-второго порядка в линейной форме для адсорбции ионов меди (II) нанопорошками алмаза АСУД 99р и АСУД 99

q_{max} очень близки к экспериментально полученным.

Константа скорости сорбции Cu^{2+} на АСУД 99р в 4,3 раза больше, чем на АСУД 99, а начальная скорость сорбции – больше почти на порядок, что свидетельствует об очень быстром извлечении ионов меди из раствора.

Нанопорошок алмаза АСУД 99р, использовавшийся в качестве адсорбента, имеет большую стоимость, и использовать его однократно нецелесообразно. Поэтому была исследована возможность его регенерации и пригодности этого материала для сорбции после регенерации.

Для регенерации адсорбента использовали 2 М раствор HCl , затем наноматериал тщательно промывали водой и повторяли исследования по кинетике сорбции на растворе меди с той же концентрацией. Результаты исследования кинетики циклов сорбции – регенерации показаны на рис. 4.

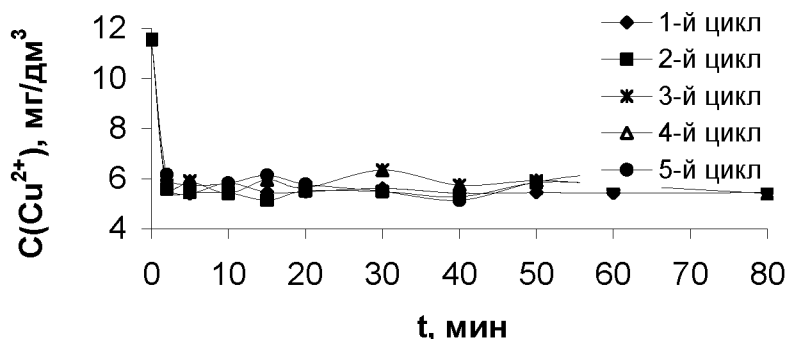


Рис. 4 – Эффективность сорбции ионов Cu^{2+} на нанопорошке алмаза АСУД 99р в последовательных циклах сорбции – регенерации

Как видно из рис. 4, регенерация приводит к полному восстановлению его сорбционных свойств. Эффективность сорбции не уменьшается, а равновесная концентрация устанавливается уже в течение первых минут, не зависимо от количества циклов сорбции – регенерации.

Поскольку нанопорошок алмаза является мелкодисперсным материалом, он будет достаточно быстро вымываться вместе с раствором из фильтрующей загрузки. Поэтому для исследования сорбционных свойств этого материала в динамических условиях будет изготовлен листовой материал с использованием в композиции целлюлозных, каолиновых и полиэфирных волокон.

Выводы. Установлено, что нанопорошки алмаза АСУД 99 и АСУД 99р эффективно удаляют ионы меди из водных растворов в статических условиях. Сорбция ионов меди обоими адсорбентами удовлетворительно описывается моделью псевдо-второго порядка в статических условиях. Эффективность извлечения ионов меди при последовательных циклах сорбции – регенерации на АСУД 99р не уменьшается. Следует отметить, что процесс извлечения ионов меди из водного раствора происходит быстрее при использовании нанопорошка алмаза марки АСУД 99р, поэтому дальнейшие исследования процесса сорбции тяжелых металлов из водных растворов в динамических условиях целесообразно осуществлять именно с этой маркой нанопорошка.

Список литературы: 1. Купчик Л. А. Особливості сорбції йонів важких металів із сольових розчинів лігноцелюлозними сорбентами [Текст] / Л. А. Купчик, А. А. Ніколайчук, Н. Ю. Боровіцький // Вісник НТУУ «КПІ» – 2010. – № 2. – С. 60 – 63. 2. Вегера А. И. Сравнительный анализ отечественных и зарубежных фильтро-материалов [Текст] / А. И. Вегера, А. И. Ельшин, В. К. Волков, О. Н. Жаркова // Вести ПГУ – Прикладные науки. – 2000. – С. 69 –

74. **3.** *Еремин В. В.* Углеродные нано-материалы [Текст] / *В. В. Еремин* // Ж. Химия – 2009. – № 20. – С. 32 – 41. **4.** *Богатырева Г. П.* Адсорбционные процессы в биологических средах на поверхности алмазных нанопорошков новых марок [Текст] / *Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, Г. Д. Ильницкая* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010, Т. 8, № 4, – С. 851 – 859. **5.** *Новиков Н. В.* Наноалмазы: синтезы, свойства, применение [Текст] / *Н. В. Новиков, В. В. Даниленко, Г. П. Богатырева, В. И. Падалко* // Международная академия КОНТЕНАНТ. – 2010. – С. 4 – 22. **6.** *Антоненко Л. П.* Получение фильтровального материала с использованием наноматериалов для очистки стоков от тяжёлых металлов. [Текст] / *Л. П. Антоненко, Н. В. Чучулина, Г. П. Богатырёва, М. Г. Маринич, Г. Д. Ильницкая, Т. И. Демьшук* // Энерготехнологии и ресурсосбережение, – 2011. – № 6. – С. 49 – 54. **7.** *Антоненко Л. П.* Очищення води від іонів міді нанопорошками алмазу [Текст] / *Л. П. Антоненко, Н. В. Чучуліна, О. П. Хохотва, Т. І. Демішок, О. М. Боженко* // Вісник НТУУ «КПІ». – 2011. № 1 (7) – С. 80 – 83. **8.** *Богатырева Г. П.* Повышение фильтрующей способности бумажных фильтров. [Текст] / *Г. П. Богатырева, Г. Д. Ильницкая, Л. П. Антоненко, О. В. Лещенко* // Сборник научных трудов XIX международная научно-техническая конференция «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов» 11 – 15 июня 2012. г. Бердянск – С. 90 – 100. **9.** *Zadniprovanets Y. N.* Obtaining a filter material with applying nano-powder of diamond [Text] / *Y. N. Zadniprovanets, A. Y. Babich, L. P. Antonenko* // International Youth Science Environmental Forum “Ecobaltica ‘ 2013” December 6 – 7 2013. St.-Peterburg, Russia – P. 29 – 33. **10.** *Лурье Ю. Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. [Текст] / Ю. Ю. Лурье // М.: Химия, 1984. – 448 с.

Bibliography (transliterated): **1.** *Kupchik L. A., Nikolajchuk A. A., Borovic'kij N. Ju.* (2010). Osoblivosti sorbcii joniv vazhkih metaliv iz sol'ovih rozchiniv lignoceljuloznimi sorbentami Visnik NTUU «KPI», 2. 60 – 63. **2.** *Vegeera A. I., Elyshin A. I., Volkov V. K., Zharkova O. N.* (2000). Sravnitel'nyj analiz otechestvennyh i zarubezhnyh fil'tromaterialov. Vesti PGU – Prikladnye nauki. 69 – 74. **3.** *Eremin V. V.* (2009). Uglerodnye nano-materialy. J. Himija, 20, 32 – 41. **4.** *Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Bazalij G. A., Il'nickaja G. D.* (2010). Adsorbcionnye processy v biologicheskikh seredah na poverhnosti almaznyh nanoporoshkov novyh marok // Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii. Vol. 8, 4, 851 – 859 **5.** *Novikov N. V., Danilenko V. V., Bogatyreva G. P., Padalko V. I.* (2010). Nanoalmazy: sintezy, svojstva, primenenie. Mezhdunarodnaja akademija KONTENANT. 4 – 22. **6.** *Antonenko L. P., Chuchulina N. V., Bogatyrjova G. P., Marinich M. G., Il'nickaja G. D., Demyshok T. I.* (2011). Poluchenie fil'troval'nogo materiala s ispol'zovaniem nanomaterialov dlja ochistki stokov ot tjazhjolih metallov. J. Jenergotehnologii i resursosberezhenie, 6, 49 – 54. **7.** *Antonenko L. P., Chuchulina N. V., Hohotva O. P., Demishok T. I., Bozhenko O. M.* (2011). Ochishhennja vodi vid ioniv midi nanoparoshkami almazu. Visnik NTUU «KPI». 1(7), 80 – 83. **8.** *Bogatyreva G. P., Il'nickaja G. D., Antonenko L. P., Leshhenko O. V.* (2012). Povyshenie fil'trujushhej sposobnosti bumazhnyh fil'trov. Sbornik nauchnyh trudov XIX mezhdunarodnaja nauchno-tehnicheskaja konferencija «Jekologicheskaja i tehnogennaja bezopasnost'. Ohrana vodnogo i vozdushnogo bassejnov. Utilizacija othodov». Berdjansk (Ukraine) 90 – 100. **9.** *Zadniprovanets Y. N., Babich A. Y., Antonenko L. P.* (2013). Obtaining a filter material with applying nano-powder of diamond. International Youth Science Environmental Forum “Ecobaltica ‘ 2013” St.-Peterburg (Russia), 29 – 33. **10.** *Lur'e Ju. Ju.* Analiticheskaja himija promyshlennyh stochnyh vod. (1984).- Moscow: Himija, 448.

Надійшла (received) 11.12.2014