

## СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЦЕОЛИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Т.Ю. Дьячкова<sup>1</sup>, И.А. Макарова<sup>1</sup>, Е.С. Ваганова<sup>1</sup>,  
О.А. Давыдова<sup>1</sup>, Т.В. Мосунова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск, Россия

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Исследованы процессы сорбции ионов тяжелых металлов – меди и цинка, с применением природного цеолита, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) с функционализированной полярными группами (карбоксильными, карбонильными, гидроксильными) поверхностью при ультразвуковом воздействии. Наиболее результативным является функционализация поверхности углеродных нанотрубок карбонильными группами (МУНТ–СООН) при обработке нативных МУНТ смесью концентрированных серной и азотной кислот. На поверхности нанотрубок прививаются также карбонильные и гидроксильные группы. Изучены процессы адсорбции ионов цинка и меди из растворов на исходном и модифицированном цеолите. Для интенсификации процессов сорбции наиболее эффективно применение ультразвуковой обработки. При этом снимаются диффузионные ограничения в адсорбционном слое, происходит выравнивание концентрации при перемешивании жидкости. Была изучена зависимость степени извлечения ионов цинка и меди от содержания МУНТ–СООН в цеолите. При оптимальной концентрации 0,1 мас. % МУНТ–СООН степень извлечения для цинка 97,8 %, для меди – 96,4 %. Дальнейшее увеличение концентрации нанотрубок в цеолите незначительно увеличивает степень извлечения. Оптимальное время ультразвуковой обработки составило 100 с. В этих же условиях при использовании немодифицированного цеолита степень извлечения ионов цинка и меди составила 72,4 и 68,3 % соответственно. Без воздействия ультразвука близкие по степени извлечения результаты могут быть получены при обработке растворов солей цинка и меди цеолитом в течение 2–4 ч. При различных концентрациях катионов цинка и меди в растворе построены изотермы адсорбции и определены основные параметры процессов. Модифицирование цеолита углеродными нанотрубками увеличивает степень извлечения на 20–25 %, сорбционную емкость по цинку – в 3 раза, по меди – в 3,5 раза. При модифицировании с применением ультразвукового воздействия удельная поверхность сорбента увеличивается в 2,3 раза. Отработанный цеолит может быть регенерирован обработкой кислотами не менее 6 циклов с уменьшением степени извлечения до 25 %. Предложена схема получения и сорбционной очистки с применением модифицированного нанотрубками цеолита.

*Ключевые слова:* модифицирование, многостенные углеродные нанотрубки, цеолит, сорбция, тяжелые металлы.

### Введение

Водоочистка становится одним из распространенных технологических процессов, особенно актуален вопрос глубокой очистки питьевой, технической и сточных вод, отработанных эмульсий и различных технологических жидкостей. Для использования природных вод в технологических циклах предприятий, а также для вторичного использования сточных вод необходима их очистка до соответствующих нормативов качества с использованием сорбционных и мембранных технологий, что обеспечивается применением чаще всего полимерных материалов.

Развитие научных основ адсорбционно-каталитических материалов и мембранных технологий привело к созданию в России научных центров, на базе которых ведутся интенсивные исследования этих процессов: ГНЦ РФ «НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, ЗАО НТЦ «Владипор», АО «Полимерсинтез», Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ГНЦ РФ РНЦ «Прикладная химия», РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Недостатками мембран являются узкий технологический диапазон применения, невысокий предел концентраций загрязняющих веществ, применение высоких давлений, относительно небольшой срок службы, связанный с закупориванием пор мембран, невысокая механическая прочность, сложность регенерации с использованием сильных химических окислителей.

Работы в области создания технологий очистки технологических жидкостей и растворов ведутся постоянно. В этом направлении разрабатываются также научные и практические основы адсорбции и катализа [1–3].

Создание композиционных материалов нового поколения основано в настоящее время на модифицировании наночастицами различных матриц. Такие объекты, как углеродные нанотрубки (нановолокна), создают перспективные предпосылки для создания различных композиционных материалов с уникальными свойствами [4–8].

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой ориентированные массивы из нитевидных образований преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом и обладают специфическими физическими и химическими свойствами, в том числе проявляют повышенные адсорбционные свойства. Для усиления необходимых свойств УНТ модифицируются различными способами: отжиг на воздухе для вскрытия концов трубок, окислительная прививка полярных групп на поверхности [9–12]. Механизмы этих процессов разработаны пока недостаточно, однако можно предположить, что при обработке химическими реагентами модифицированию подвергается как внешняя поверхность УНТ, так и пространство между графеновыми слоями. При адсорбционном модифицировании сорбент связывается с поверхностью нанотрубок за счет слабых взаимодействий и водородных связей [13–14].

При модифицировании сорбентов углеродными наноструктурами существует ряд нерешенных проблем. Модифицирование УНТ с образованием прочных ковалентных связей приводит к заполнению внутреннего пространства между нанотрубами нитями, что приводит к уменьшению адсорбционной способности самих УНТ при их прививке к поверхности сорбента. С другой стороны, прививка трубок к поверхности сорбента только за счет адсорбционного взаимодействия недостаточно прочно связывает сорбент и УНТ. Эти противоречия решаются варьированием различных способов модифицирования.

Благодаря уникальному строению УНТ начинают применяться для очистки и разделения веществ различной размерности, в том числе и на молекулярном уровне [15–20]. УНТ обладают хорошими сорбционными свойствами по отношению к ионам металлов. Этой тематике посвящено значительное число работ [21–25].

Для масштабного применения УНТ дороги. Создание композиционных материалов нового поколения для очистки загрязненных тяжелыми металлами и нефтепродуктами растворов основано в настоящее время на модифицировании наночастицами сорбционных материалов, в частности, цеолитов, которые в отличие от широко применяющихся активных углей термостойки и не горючи. Введение в природные минералы нанотрубок в небольших концентрациях может значительно усилить сорбционные свойства природных минералов [26].

Цель работы – оптимизировать основные параметры сорбционной очистки растворов от ионов тяжелых металлов с применением цеолита, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками, при ультразвуковой интенсификации процессов сорбции.

### Экспериментальная часть

Синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проводили в токе аргона методом химического осаждения из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений (метод МOCVD). В качестве прекурсоров использовали толуол и ферроцен [26]. Углеродные нанотрубки предварительно измельчали в механическом гомогенизаторе до получения мелкодисперсного продукта. Диспергирование МУНТ в различные среды проводили с использованием лабораторной ультразвуковой установки ИЛ 100-6/4, частота 22 кГц.

Функционализацию МУНТ полярными группами проводили обработкой окислительной смесью концентрированных азотной и серной кислот по методике, описанной в [27, 28]. Количество привитых на поверхности карбоксильных групп (–COOH) составило 4,0 мас. % (МУНТ–COOH).

## Неорганическая химия

В качестве природного сорбента использовали цеолит Юшанского месторождения Ульяновской области. Минерал, очищенный от механических примесей, подвергали термообработке при 350 °С в течение 1 ч для удаления кристаллизационной воды. Для исследований брали фракцию 1–2 мм.

Модифицирование цеолита нанотрубками в присутствии сульфата алюминия проводили по разработанной нами методике, приведенной в [26].

Сорбционные свойства минералов определяли статическим методом.

В статических условиях в колбу с растворами сульфатов цинка и меди вносили навеску модифицированного сорбента в соотношении Т:Ж = 1:50, смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение различного времени. Полученную смесь отстаивали в течение 1–2 ч. Сорбент отфильтровывали, в фильтрате определяли остаточную концентрацию загрязняющих веществ.

Экспериментально степень извлечения ( $\alpha$ ) загрязняющих веществ вычисляли по уравнению:

$$\alpha = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot 100 \% / C_{\text{исх}},$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная концентрация ионов в растворе.

Для оценки сорбционных свойств цеолита с добавлением МУНТ на основании экспериментальных данных были построены изотермы адсорбции, характеризующие зависимость сорбционной способности от концентрации сорбируемого компонента при постоянной температуре.

Экспериментально величину адсорбции ( $A$ ) растворенных веществ на твердом сорбенте при различных концентрациях катионов металлов в растворе вычисляли по уравнению:

$$A = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{р-ра}} / m_{\text{сорб}},$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{равн}}$  – исходная и равновесная концентрация ионов в растворе;  $m_{\text{сорб}}$  – масса сорбента;  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора.

Содержание ионов тяжелых металлов определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на спектрометре «КВАНТ Z».

### Результаты и обсуждение

В общем виде химический состав цеолитов описывается формулой:  $\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , где  $n$  – валентность катиона металла,  $x$  – мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $y$  – число молей воды. Суммарный объем полостей и каналов в цеолитах составляет около 50 % объема. Каркас цеолитов заряжен отрицательно, вследствие чего компенсирующие заряд противоионы могут замещаться на протоны или другие катионы (рис. 1).

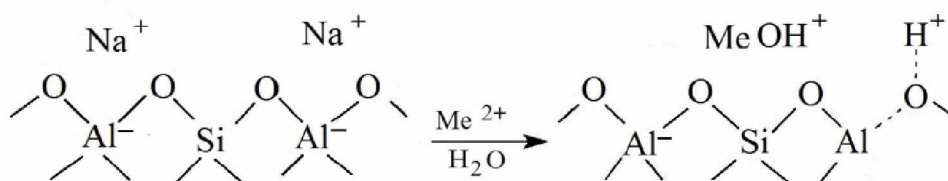


Рис. 1. Адсорбция ионов металлов на каркасе цеолита

Отрицательный заряд поверхности цеолита способствует адсорбции полярных заряженных частиц. При модифицировании цеолита многостенными углеродными нанотрубками лучшая совместимость трубок с матрицей цеолита наблюдается для функционализированных карбоксильными группами нанотрубок (МУНТ-СООН). Модифицированный этими нанотрубками цеолит был выбран для изучения процессов сорбции ионов металлов.

Для интенсификации процессов диспергирования твердых компонентов и процессов сорбции наиболее эффективно применение ультразвуковой обработки в водной среде. При этом снимаются диффузионные ограничения в адсорбционном слое, происходит выравнивание концентрации при перемешивании жидкости.

Для применения модифицированного цеолита в системах очистки была изучена зависимость степени извлечения ионов цинка и меди от содержания МУНТ-СООН в цеолите. Цеолит имеет жесткую каркасную структуру и для него возможно применение ультразвуковой интенсифика-

ции процессов сорбции. Степень извлечения ионов металлов из растворов зависит от содержания МУНТ в цеолите. Оптимальная концентрация МУНТ–СООН в цеолите составляет 0,1 мас. %. При этой концентрации степень извлечения цинка достигает 97,8 %, меди – 96,4 %. Дальнейшее увеличение концентрации МУНТ–СООН в цеолите незначительно увеличивает степень извлечения. Оптимальное время ультразвуковой обработки составило 100 с (табл. 1).

Таблица 1  
Зависимость степени извлечения ионов металлов ( $\alpha$ , %) от концентрации МУНТ–СООН в цеолите при ультразвуковом диспергировании. Исходная концентрация ионов металлов 10 мг/л

Цеолит с МУНТ–СООН	Концентрация МУНТ–СООН, мас. %				
	0,05	0,1	0,2	0,4	1,0
Степень извлечения цинка, $\alpha$	86,0	97,8	98,0	98,5	98,5
Степень извлечения меди, $\alpha$	78,2	96,4	97,1	97,6	97,3

В этих же условиях при использовании немодифицированного цеолита степень извлечения ионов цинка и меди составила 72,4 и 68,3 % соответственно.

Для получения количественных характеристик процессов сорбции были построены изотермы адсорбции цинка и меди на модифицированном и немодифицированном цеолите (рис. 2).

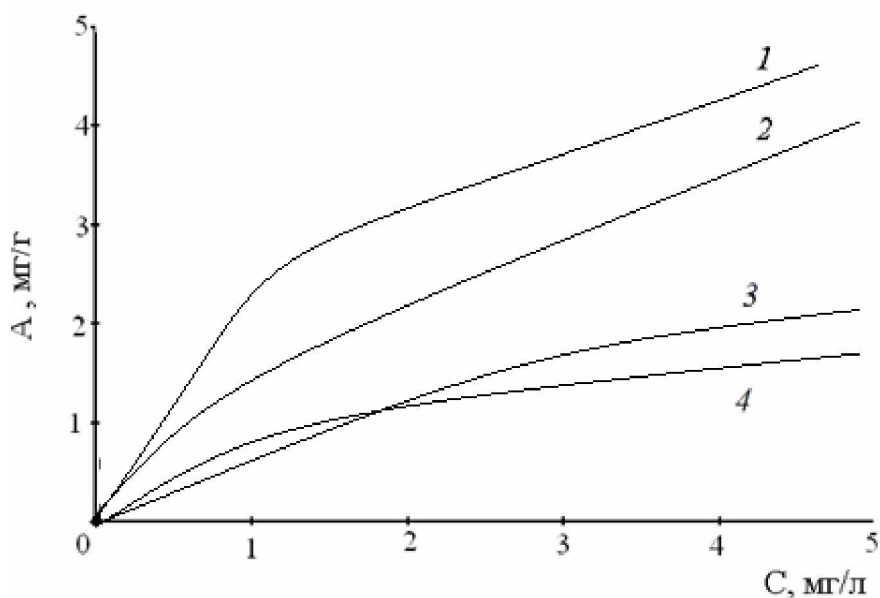


Рис. 2. Изотермы адсорбции катионов металлов на модифицированном МУНТ–СООН и немодифицированном цеолите при ультразвуковой обработке.  
Модифицированный цеолит: 1 – цинк; 2 – медь;  
немодифицированный цеолит: 3 – цинк; 4 – медь.  
A – адсорбция, мг/г. C – равновесная концентрация, мг/л

Полученные изотермы формально подчиняются графическому выражению уравнения Фрейндлиха:  $A = \beta C^{1/n}$ , где  $\beta$ ,  $1/n$  – константы, C – равновесная концентрация.

Определены основные параметры процессов адсорбции ионов цинка и меди на цеолите для модифицированного (0,1 мас. % МУНТ–СООН) и немодифицированного цеолита при воздействии ультразвука в течение 100 с. Без воздействия ультразвука близкие по степени извлечения результаты могут быть получены при обработке растворов солей цинка и меди цеолитом в течение 2–4 ч.

Графический анализ изотерм адсорбции свидетельствует об улучшенных сорбционных свойствах модифицированного цеолита по отношению к ионам цинка и меди. По сравнению с немодифицированным цеолитом степень извлечения увеличивается на 20–25 % (табл. 2). Сорбционную емкость сорбента при проведении сорбции в статических условиях можно определить как значение максимальной адсорбции  $A_{\text{макс}}$ . Для модифицированного цеолита сорбционная емкость по цинку увеличивается в 3 раза, по меди – в 3,5 раза.

Адсорбция катионов на модифицированном и немодифицированном цеолите при ультразвуковой обработке 100 с;  $\alpha$  – степень извлечения; равновесная концентрация

Сорбент, катион	Уравнение адсорбции, А	А, мг/г $C_{\text{равн}} = 0,1$ мг/л	$A_{\text{макс}}$ , мг/г
Модифицированный, цинк	$2,19 \cdot C^{0,36}$	0,92	16,94
Модифицированный, медь	$1,23 \cdot C^{0,41}$	0,48	14,39
Немодифицированный, цинк	$0,74 \cdot C^{0,32}$	0,35	5,68
Немодифицированный, медь	$0,85 \cdot C^{0,29}$	0,44	4,12

Модифицирование цеолита углеродными нанотрубками и воздействие ультразвука приводит к увеличению удельной поверхности сорбента ( $S_{\text{уд}}$ ) в 2,3 раза. Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме адсорбции метиленового голубого, составила: немодифицированный цеолит –  $S_{\text{уд}} = 48$  м<sup>2</sup>/г; модифицированный цеолит – 112 м<sup>2</sup>/г.

При суммарном присутствии ионов цинка и меди в растворе с увеличением концентрации степень извлечения значительно уменьшается (табл. 3).

Таблица 3

Степень извлечения ионов цинка и меди при совместном присутствии в растворе: содержание МУНТ в цеолите 0,1 мас. %; ультразвуковая обработка 100 с

Суммарная концентрация ионов цинка и меди при равных концентрациях ионов, мг/л	Степень извлечения $\alpha$ , %	
	Цинк	Медь
10	97,3	95,1
20	93,3	90,1
50	66,5	65,3
100	42,2	40,1

Анализ табличных данных говорит о том, что сорбционная очистка с применением модифицированного сорбента целесообразна при суммарном содержании ионов тяжелых металлов в сточных водах менее 20 мг/л.

Для восстановления сорбционных свойств отработанного цеолита исследовали возможность его регенерации 5%-ным раствором соляной кислоты при различных температурах. Степень регенерации оценивали по степени извлечения ионов цинка и меди из растворов при обработке кислотой. Оптимальная температура обработки кислотой составила 100 °С при времени обработки в течение 1 ч. Степень извлечения определяли при исходной концентрации ионов 10 мг/л. Изучение процессов кислотной регенерации сорбентов показало, что степень извлечения катионов цинка и меди многократно регенерированными сорбентом снижается не столь значительно. После 6 циклов «накопление – регенерация» происходит снижение степени извлечения на 25 % (табл. 4). Таким образом, возможна 6-кратная регенерация отработанного цеолита.

Таблица 4

Степень извлечения ( $\alpha$ ) катионов цинка из раствора при регенерации цеолита обработкой соляной кислотой

Количество циклов регенерации отработанного цеолита							
1	2	3	4	5	6	7	8
Степень извлечения ионов цинка $\alpha$ , %							
94,2	90,0	88,1	83,4	76,8	73,4	64,3	48,1

На основании проведенных исследований нами разработаны рекомендации по получению сорбционного материала на основе природного цеолита и многостенных углеродных нанотрубок и применению материала для сорбционной очистки загрязненных растворов от ионов цинка и меди. Технологическая схема получения композиционного материала представлена на рис. 3.



Рис. 3. Технологическая схема получения сорбционного материала на основе природного цеолита и МУНТ

Основные технологические операции следующие:

1. Очистка природного цеолита от примесей обработкой водой. Температурная обработка при 350 °С в течение 1 ч.
2. Функционализация поверхности исходных МУНТ полярными группами при обработке кислотами с прививкой 4 мас. % карбоксильных групп, МУНТ–СООН.
3. Приготовление водных дисперсий 0,1–0,2 мас. % МУНТ–СООН и цеолита.
4. Смешивание дисперсий при ультразвуковом воздействии в течение 8 мин.
5. Введение расчетного количества сульфата алюминия. УЗ-обработка в течение 3 мин.
6. Осаждение цеолита, модифицированного МУНТ–СООН, обработкой смеси гидроксидом аммония в течение 60 мин.
7. Отделение модифицированного цеолита фильтрованием. Высушивание порошка при 110 °С в течение 2 ч.

Технологическая схема проведения сорбционной очистки растворов от ионов цинка и меди представлена на рис. 4.



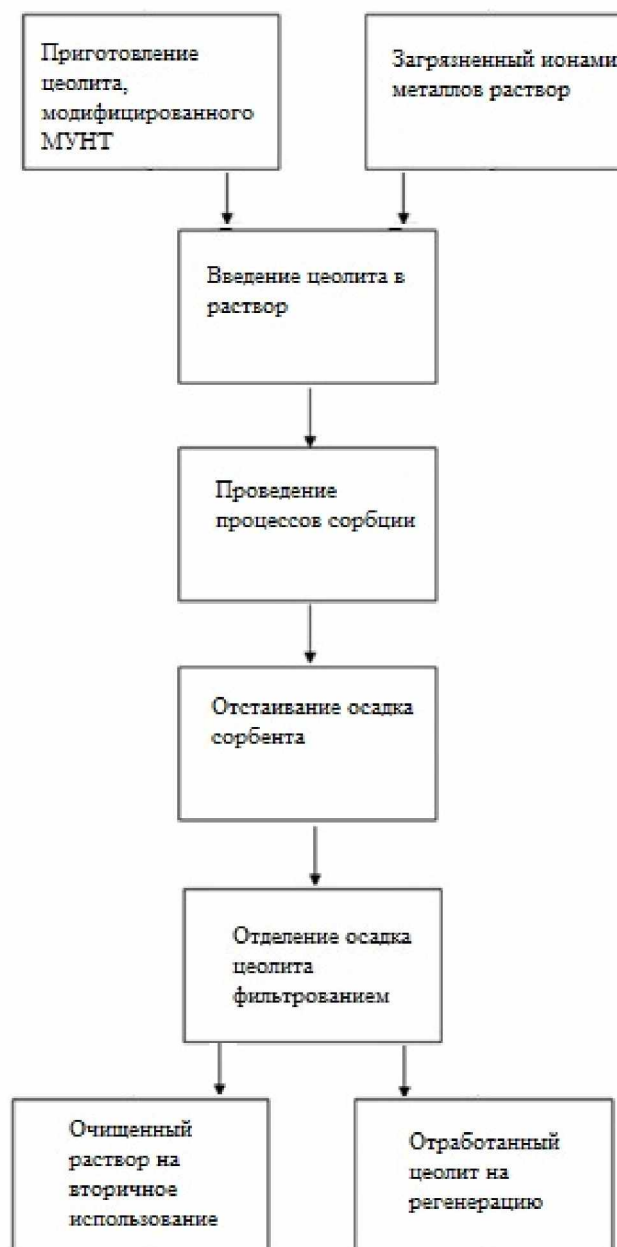


Рис. 4. Технологическая схема проведения процессов сорбции ионов цинка и меди с применением модифицированного цеолита

Основные технологические операции следующие:

1. Приготовление цеолита с расчетным содержанием МУНТ–СООН.
2. Введение цеолита в очищаемый раствор.
3. Проведение процессов сорбции при УЗ-воздействии в течение 2 мин.
4. Отстаивание осадка сорбента в течение 2 ч.
5. Отделение осадка фильтрованием.
6. Очищенный раствор направляется на вторичное использование.
7. Отработанный сорбент направляется на регенерацию соляной кислотой при 100 °С.

При содержании ионов цинка и меди в растворе менее 20 мг/л качество очищенной воды соответствует воде хозяйственно-питьевого назначения и может быть повторно использована.

### Выводы

1. Оптимизированы основные параметры сорбционной очистки растворов от ионов цинка и меди с применением природного цеолита, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками при ультразвуковой обработке. Оптимальное содержание карбоксилированных МУНТ–СООН в цеолите составило 0,1 мас. %. Время обработки – 100 с. В обычных условиях время обработки растворов составляет 2–4 ч.

2. Определены основные параметры адсорбции ионов цинка и меди на модифицированном цеолите. Степень извлечения ионов металлов увеличивается на 25 % и достигает 98 %; сорбционная емкость по цинку увеличивается в 3 раза, по меди – в 3,5 раза; значение удельной поверхности увеличивается в 2,3 раза.

3. Отработанный цеолит может быть регенерирован обработкой 5%-ным раствором соляной кислоты при 100 °С в течение 1 ч. После 6 циклов регенерации степень извлечения ионов металлов понижается на 25 %.

4. Разработаны рекомендации по получению модифицированного цеолита и сорбционной очистке растворов от ионов цинка и меди с его применением.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы УМНИК (договор № 11637 ГУ/ 2017).**

### Литература

1. Бульжев, Е.М. Ресурсосберегающее применение смазочно–охлаждающих жидкостей при металлообработке / Е.М. Бульжев, Л.В. Худобин. – М.: Машиностроение, 2004. – 352 с.

2. Бульжев, Е.М. Новое поколение силовых очистителей водных технологических жидкостей / Е.М. Бульжев, А.Ю. Богданов, Е.Н. Меньшов. – Ульяновск: УлГТУ, 2010. – 420 с.

3. Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.

4. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – V. 354, № 7. – P. 56–58. DOI: 10.1038/354056a0

5. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков. – М.: Университетская книга: Логос, 2006. – 376 с.

6. Sanchez, F. Nanotechnology in Concrete – a review / F. Sanchez, K. Sobolev // Construction and Building Materials. – 2010. – № 24 (11). – P. 2060–2071.

7. Лукашин, А.В. Функциональные наноматериалы / А.В. Лукашин, А.А. Елисеев, Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 456 с.

8. Ткачев, А.Г. Углеродный наноматериал «Таунит» – структура, свойства, производство и применения / А.Г. Ткачев // Перспективные материалы. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 5–9.

9. Модифицирование многостенных углеродных нанотрубок карбоксильными группами и определение степени функционализации / М.Н. Кирикова, А.С. Иванов, С.В. Савилов, В.В. Лушин // Известия АН. Сер. химическая. – 2008. – № 2. – С. 291–295.

10. Preparation and modification of carbon nanotubes / D. Zhang, L. Shi, J. Fang et al. // Mater. Lett. – 2005. – V. 59. – P. 4044–4047. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.07.081

11. Li, Z. Nitrogen adsorption characterization of aligned multiwalled carbon nanotubes and their acid modification / Z. Li, Z. Pan, S. Dai // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V. 277, № 1. – P. 35–42. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.05.024

12. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation / M.T. Martínez, M.A. Callejas, A.M. Benito et al. // Carbon. – 2003. – V. 41, № 12. – P. 2247–2256. DOI: 10.1016/s0008-6223(03)00250-1

13. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231. DOI: 10.3367/UFNr.0174.200411c.1191

14. Hydrogen adsorption/desorption behavior of multi-walled carbon nanotubes with different diameters / P.-X. Hou, S.-T. Xu, Z. Ying et al. // Carbon – 2003. – V. 41, № 5. – P. 2471–2476. DOI: 10.1016/s0008-6223(03)00271-9

15. Структурно-адсорбционные свойства углеродных нанотрубок, модифицированных кислородом / Л.Ю. Котел, С.Я. Бричка, А.В. Бричка, П.П. Горбик // Химия, физика и технология поверхности. – 2007. – № 13. – С. 217–223.



16. Строение поверхности и адсорбционные свойства многослойных углеродных нанотрубок / С.Я. Бричка, Л.А. Белякова, Г.П. Приходько, Н.В. Роиц // Известия АН. Серия химическая. – 2006. – № 10. – С. 1712–1715.
17. Adsorption of nicotine and tar from the mainstream smoke of cigarettes by oxidized carbon nanotubes / Z. Chen, L. Zhang, Y. Tang, Z. Jia // Appl. Surf. Sci. – 2006. – V. 252, № 8. – P. 2933–2937. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.04.044
18. Study of nitrogen adsorbed on single-walled carbon nanotube bundles / D.-H. Yoo, G.-H. Rue, Y.-H. Hwang, H.-K. Kim // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106, № 13. – P. 3371–3374. DOI: 10.1021/jp013004e
19. Capillary condensation of N<sub>2</sub> on multiwall carbon nanotubes / S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki et al. // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102, № 24. – P. 4689–4692. DOI: 10.1021/jp973319n
20. Фильтровальные материалы на основе многостенных углеродных нанотрубок для очистки жидкостей / Т.Ю. Дьячкова, А.В. Исаев, И.А. Макарова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9. – № 3. – С. 5–11. DOI: 10.14529/chem170301
21. Lu, Ch. Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes / Ch. Lu, Ch. Liu // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2006. – V. 81, № 12. – P. 1932–1940. DOI: 10.1002/jctb.1626
22. Roy, A. Removal of Cu(II), Zn(II) and Pb (II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes / A.Roy, J. Bhattacharya // Chem. Eng. J. – 2012. – V. 211–212. – P. 493–500. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.097
23. Alaa, M. Efficient removal of La (III) and Nd (III) from aqueous solutions using carbon nanoparticles / M. Alaa, A. Kolesnikov, A. Desyatov // American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – V. 5, № 17. – P. 1273–1284.
24. Afkhami, A. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles / A. Afkhami, R. Moosavi // J. Hazard. Mater. – 2010. – V. 174. – P. 398–403. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.066
25. Милютин, А.Д. Адсорбция ионов меди из водного раствора с использованием углеродных наноматериалов / А.Д. Милютин, В.А. Колесников // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 1. – С. 43–45.
26. Модифицирование природного цеолита углеродными нанотрубками для улучшения сорбционных свойств / Т.Ю. Дьячкова, Е.С. Климов, О.А. Давыдова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 3. – С. 5–15. DOI: 10.14529/chem180301
27. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 8. – С. 1128–1132.
28. Изменение поверхности и свойств многостенных углеродных нанотрубок при физико-химическом модифицировании / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова и др. // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 8. – С. 1105–1110.

**Дьячкова Татьяна Юрьевна** – аспирант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: tanya\_7393@mail.ru

**Макарова Ирина Алексеевна** – старший преподаватель кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: gorlovskaya.irin@bk.ru

**Ваганова Екатерина Сергеевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: katrin\_sv@bk.ru

**Давыдова Ольга Александровна** – доктор химических наук, профессор кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: olga1103@inbox.ru

**Мосунова Татьяна Владимировна** – кандидат химических наук, кафедра экологии химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: wik22@inbox.ru

*Поступила в редакцию 26 февраля 2019 г.*

## SORPTION PURIFICATION OF SOLUTIONS FROM HEAVY METAL IONS USING ZEOLITE MODIFIED BY CARBON NANOTUBES

T.Yu. Dyachkova<sup>1</sup>, tanya\_7393@mail.ru

I.A. Makarova<sup>1</sup>, gorlovskaya.irin@bk.ru

E.S. Vaganova<sup>1</sup>, katrin\_sv@bk.ru

O.A. Davydova<sup>1</sup>, olga1103@inbox.ru

T.V. Mosunova<sup>2</sup>, wik22@inbox.ru

<sup>1</sup> Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The processes of heavy metal ions sorption – copper and zinc, with the use of natural zeolite modified by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) with functionalized surface of polar groups (carboxyl, carbonyl, hydroxyl) by ultrasonic action have been investigated. The most effective is the functionalization of the carbon nanotube surface by carbonyl groups (MWCNT–COOH) in the treatment of native MWCNT with a compound of concentrated sulfuric and nitric acids. Carbonyl and hydroxyl groups are also fixated on the surface of nanotubes. The processes of adsorption of zinc and copper ions from solutions on the original and modified zeolite have been studied. For the intensification of sorption processes the application of ultrasonic treatment is the most effective. In this case, the diffusion restrictions in the adsorption layer are removed, the concentration is equalized by mixing the liquid. The dependence of the degree of extraction of ions of zinc and copper from the content of MWCNT–COOH in the zeolite has been studied. At the optimum concentration of 0.1 wt. % MWCNT–COOH, the degree of extraction for zinc is 97.8 %, for copper it is 96.4 %. A further increase in the concentration of nanotubes in zeolite insignificantly increases the degree of extraction. The optimal duration of ultrasonic treatment is 100 s. Under these conditions with the use of unmodified zeolite, the degree of extraction of zinc and copper ions amounts to 72.4 and 68.3 per cent, respectively. Without the influence of ultrasound the results that are close in degree of extraction can be obtained by zeolite treatment of solutions of zinc and copper salts for 2–4 h. The adsorption isotherms at various concentrations of the zinc and copper cations in a solution have been represented, and the basic parameters of the processes have been determined. Modification of zeolite by carbon nanotubes increases the degree of extraction by 20–25 %, the sorption capacity for zinc by 3 times, for copper it increases by 3.5 times. In the case of modification with the use of ultrasonic influence the specific surface of the sorbent increases by 2.3 times. The spent zeolite can be regenerated by treatment with acids for not less than 6 cycles with reduction of extraction degree to 25 %. The scheme of obtaining and sorption purification with the use of modified zeolite by nanotubes has been suggested.

*Keywords: modification, multi-walled carbon nanotubes, zeolite, sorption, heavy metals.*

### References

1. Bulyzhev E.M., Khudobin L.V. *Resursosberegayushchee primeneniye smazochno-okhlazhdayushchikh zhidkostey pri metalloobrabotke* [Resource Saving Application of Lubricating-cooling Liquids for Metalworking]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2004. 352 p.
2. Bulyzhev E.M., Bogdanov A.Yu., Men'shov E.N. *Novoe pokoleniye silovykh ochistiteley vodnykh tekhnologicheskikh zhidkostey* [A New Generation of Power Cleaners for Aqueous Process Fluids]. Ulyanovsk, UISTU Publ., 2010. 420 p.
3. Klimov E.S., Buzaeva M.V. *Prirodnye sorbenty i kompleksony v ochistke stochnykh vod* [Natural Sorbents and Complexones in Wastewater Treatment]. Ulyanovsk, UISTU Publ., 2011. 201 p.
4. Iijima S. [Helical Microtubules of Graphitic Carbon Nature]. *Nature*, 1991, vol. 354, no. 7, pp. 56–58.
5. Rakov E.G. *Nanotrubki i fullereny* [Nanotubes and Fullerenes]. Moscow, University Book, Logos, 2006. 376 p.
6. Sanchez F., Sobolev K. [Nanotechnology in Concrete – a Review]. *Construction and Building Materials*, 2010, no. 24 (11), pp. 2060–2071.

7. Lukashin A.V., Eliseev A.A., Tret'yakova Yu.D. *Funktsional'nye nanomaterialy* [Functional Nanomaterials]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2007. 456 p.
8. Tkachev A.G. [Carbon Nanomaterial “Taunit” – Structure, Properties, Production and Applications]. *Promising Material*, 2007, vol. 177, no. 3, pp. 5–9. (in Russ.)
9. Kirikova M.N., Ivanov A.S., Savilov S.V., Lunin V.V. Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes by Carboxy Groups and Determination of the Degree of Functionalization. *Russian Chemical Bulletin*, 2008, vol. 57, no. 2, pp. 298–303. DOI: 10.1007/s11172-008-0046-3
10. Zhang D., Shi L., Fang J., Li X., Dai K. Preparation and Modification of Carbon Nanotubes. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59, pp. 4044–4047. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.07.081
11. Li Z., Pan Z., Dai S. Nitrogen Adsorption Characterization of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes and their Acid Modification. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, vol. 277, pp. 35–42. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.05.024
12. Martínez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Ansón A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J.L.G., Maser W.K. Sensitivity of Single Wall Carbon Nanotubes to Oxidative Processing: Structural Modification, Intercalation and Functionalisation. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 12, pp. 2247–2256. DOI: 10.1016/s0008-6223(03)00250-1
13. Eletskiy A.V. Sorption Properties of Carbon Nanostructures. *Successes of Physical Sciences*, 2004, vol. 174, no. 11, pp. 1191–1231. (in Russ.)
14. Hou P.-X., Xu S.-T., Ying Z., Yang Q.-H., Liu C., Cheng H.-M. Hydrogen Adsorption/Desorption Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Different Diameters. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 5, pp. 2471–2476. DOI: 10.1016/s0008-6223(03)00271-9
15. Kotel L.Yu., Brichka S.Ya., Brichka A.V., Gorbik P.P. Structural-Adsorption Properties of Carbon Nanotubes Modified by Oxygen. *Chemistry, Physics and Surface Technology*, 2007, no. 13, pp. 217–223. (in Russ.)
16. Brichka S.Ya., Belyakova L.A., Prikhod'ko G.P., Roik N.V. Surface Structure and Adsorption Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Russian Chemical Bulletin*, 2006, vol. 55, no. (10), pp. 1775–1779. DOI: 10.1007/s11172-006-0486-6
17. Chen Z., Zhang L., Tang Y., Jia Z. Adsorption of Nicotine and Tar from the Mainstream Smoke of Cigarettes by Oxidized Carbon Nanotubes. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 252, no. 8, pp. 2933–2937. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.04.044
18. Yoo D.-H., Rue G.-H., Hwang Y.-H., Kim H.-K. Study of Nitrogen Adsorbed on Single-Walled Carbon Nanotube Bundles. *J. Phys. Chem. B.*, 2002, vol. 106, no. 13, pp. 3371–3374. DOI: 10.1021/jp013004e
19. Inoue S., Ichikuni N., Suzuki T., Kaneko K. Capillary Condensation of N<sub>2</sub> on Multiwall Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, vol. 102, no. 24, pp. 4689–4692.
20. D'yachkova T.Yu., Isaev A.V., Makarova I.A., Vaganova E.S., Davydova O.A., Buzaeva M.V., Klimov E.S. Filtering Materials Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes for Purification of Liquids. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2017, vol. 9, no. 3, pp. 5–11. (in Russ.)
21. Lu Ch., Liu Ch. Removal of Nickel (II) from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, vol. 81, no. 12, pp. 1932–1940. DOI: 10.1002/jctb.1626
22. Roy A., Bhattacharya J. Removal of Cu(II), Zn(II) and Pb (II) from Water Using Microwave-Assisted Synthesized Maghemite Nanotubes. *Chem. Eng. J.*, 2012, vol. 211–12, pp. 493–500. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.097
23. Alaa M., Kolesnikov A., Desyatov A. Efficient Removal of La (III) and Nd (III) from Aqueous Solutions Using Carbon Nanoparticles. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, vol. 5, no. 17, pp. 1273–1284.
24. Afkhami A., Moosavi R. Adsorptive Removal of Congo Red, a Carcinogenic textile Dye, from Aqueous Solutions by Maghemite Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 2010, vol. 174, pp. 398–403.
25. Milyutina A.D., Kolesnikov V.A. Adsorption of Copper Ions from Aqueous Solutions Using Carbon Nanomaterials. *Successes in Chemistry and Chemical Technology*, 2015, vol. 29, no. 1, pp. 43–45. (in Russ.)
26. Dyachkova T.Yu., Klimov E.S., Davydova O.A., Buzaeva M.V., Makarova I.A., Krivosheeva Ya.E., Sudin Y.I., Podol'skaya Z.V. Modification of Natural Zeolite by Carbon Nanotubes for

an Improvement in the Sorption Properties. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, 2018, vol. 10, no. 3, pp. 5–15. DOI: 10.14529/chem180301.

27. Klimov E.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Makarova I.A., Svetukhin V.V., Kozlov D.V., Pchelintseva E.S., Bunakov N.A. Some Aspects of the Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition and Characteristics of the Material Obtained. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 8, pp. 1109–1113. DOI: 10.1134/s1070427214080163

28. Klimov E.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Isaev A.V., Nishchev K.N., Pynenkov A.A., Kallashnikov E.G., Fomin A.N., Svetukhin V.V. Changes of the Surface and Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Physicochemical Modification. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, no. 8, pp. 1229–1234. DOI: 10.1134/s1070427215080017

*Received 26 February 2019*

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Сорбционная очистка растворов от ионов тяжелых металлов с применением цеолита, модифицированного углеродными нанотрубками / Т.Ю. Дьячкова, И.А. Макарова, Е.С. Ваганова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 2. – С. 16–27. DOI: 10.14529/chem190202

**FOR CITATION**

Dyachkova T.Yu., Makarova I.A., Vaganova E.S., Davydova O.A., Mosunova T.V. Sorption Purification of Solutions from Heavy Metal Ions Using Zeolite Modified by Carbon Nanotubes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 2, pp. 16–27. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190202

---