

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Т.Ю. Дьячкова<sup>1</sup>, Е.С. Климов<sup>1</sup>, О.А. Давыдова<sup>1</sup>, М.В. Бузаева<sup>1</sup>,  
И.А. Макарова<sup>1</sup>, Я.Э. Кривошеева<sup>1</sup>, Ю.И. Судьин<sup>1</sup>, З.В. Подольская<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> ФНПЦ АО «Научно-производственное объединение «Марс», г. Ульяновск, Россия

Изучена возможность использования исходных и модифицированных природных минералов в качестве сорбентов для создания экономически приемлемых технологических систем для очистки технологических водных растворов и жидкостей. Исследованы процессы модифицирования природного цеолита углеродными нанотрубками. В качестве модифицирующей добавки в сорбент были использованы многостенные углеродные нанотрубки, полученные в токе аргона методом химического осаждения из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений. Перед использованием многостенные углеродные нанотрубки измельчали. Так как совместимость наноглеродного материала и матрицы сорбента в значительной мере зависит от наличия на поверхности цеолита и поверхности самого материала полярных карбоксильных групп, углеродные нанотрубки подвергали процессу функционализации полярными группами. Для получения на поверхности многостенных углеродных нанотрубок карбоксильных групп проводили обработку окислительной смесью концентрированных азотной и серной кислот. По реакции с триэтаноломином на основе карбоксилированных углеродных нанотрубок проводилась прививка на поверхности трубок четвертичной аммониевой соли. На основании полученных результатов была разработана методика модифицирования природного цеолита многостенными углеродными нанотрубками при совместном осаждении трубок с цеолитом в присутствии сульфата алюминия. При осаждении образуется мелкодисперсный порошок сорбента с включением наноглеродного материала. Наиболее устойчивая система образуется при совместном осаждении цеолита и карбоксилированных нанотрубок. Изучена сорбционная способность композиционного материала по отношению к ионам тяжелых металлов. Для применения модифицированного цеолита в системах очистки была изучена зависимость степени извлечения ионов цинка от содержания карбоксилированных нанотрубок в цеолите. Цеолит имеет жесткую каркасную структуру и для него возможно применение ультразвуковой интенсификации процессов сорбции. Время ультразвуковой обработки составило 80 секунд. Степень извлечения тяжелых металлов зависит от содержания углеродных нанотрубок в сорбционном материале и достигает для ионов цинка 98,0 % при содержании трубок в модифицированном цеолите 0,2 %.

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

### Введение

Имеющиеся в настоящее время нормативная база, способы и средства очистки загрязненных технологических водных растворов и жидкостей практически не применимы ввиду сложного аппаратного оформления, затрат исходного сырья и большого количества образующихся отходов, количество которых составляет примерно 90 % от сырья. Переработка отходов требует значительных затрат. Резко возросла необходимость создания экономически приемлемых технологических систем для очистки технологических водных растворов и жидкостей [1–3]. Перспективным направлением в этом плане является разработка адсорбентов-катализаторов для создания гибких модулей комплексных систем очистки жидкостей. Создание гибридных сорбционных материалов различного функционального назначения с высоким уровнем сорбционных и эксплуатационных свойств является одной из важных задач современного материаловедения. Перспек-

тивные разработки в этой области базируются на реализации принципиально новых подходов, основанных на формировании систем с участием наноразмерных частиц и, в частности, углеродных нанотрубок (УНТ) [4–6].

Наноглеродные структуры начинают находить применение в качестве сорбционных материалов в производственных системах водоочистки, подготовке питьевой воды благодаря большой удельной поверхности, которая достигает 2000 м<sup>2</sup>/г и более [7, 8]. Адсорбционная емкость УНТ высокая, а строение углеродных наноструктур позволяет применять их для очистки и разделения веществ на молекулярном уровне более [9–12]. УНТ химически инертны, поэтому их поверхность функционализируют полярными группами [13–15]. Интерес к применению УНТ в качестве сорбционных материалов определяется не только к сорбции молекул газов, но и к очистке растворов от различных химических соединений, в том числе ионов металлов [16–20].

Наноглеродные материалы легко агломерируют, их хранение и использование требует специальных приемов, поэтому представляется целесообразным поиск методов построения макроструктур на основе наночастиц, внесенных в матрицы в небольших концентрациях.

В этой связи высок интерес к использованию природных минералов, которые по своей механической и термической стойкости превосходят дорогостоящие органические смолы. Сорбционные свойства минералов недостаточно высоки для их широкого использования в практике очистки сточных вод и сорбенты необходимо модифицировать для придания необходимых свойств. Введение в природные минералы наноглеродных структур может значительно усилить сорбционные свойства природных минералов и на этой основе создать новое поколение композитов для сорбционной очистки сточных вод. При этом можно ориентироваться на известные результаты по сорбции различных веществ на УНТ [21–23].

Целью работы явилось модифицирование природного цеолита многостенными углеродными нанотрубками и исследование сорбционных свойств композиционного материала по отношению к ионам тяжелых металлов.

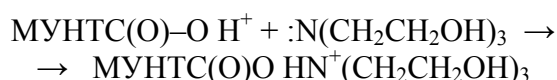
### Экспериментальная часть

Синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проводили в токе аргона методом химического осаждения из паровой фазы с использованием металлоорганических соединений (метод МОСVD) на экспериментальной лабораторной установке. В качестве прекурсоров использовали толуол и ферроцен [24]. Осаждение проводили в трубчатом реакторе с изотермической зоной 200 мм на цилиндрических кварцевых вкладышах. Оптимальные параметры синтеза МУНТ следующие: температура зоны осаждения 850 °С, температура испарителя ферроцена 105 °С, расход аргона 800 см<sup>3</sup>/мин, время синтеза 7 ч.

Углеродные нанотрубки предварительно измельчали в механическом гомогенизаторе до получения мелкодисперсного продукта. Диспергирование МУНТ в различные среды проводили с использованием лабораторной ультразвуковой установки погружного типа ИЛ 100-6/4, частота 22 кГц.

Функционализацию МУНТ полярными группами проводили обработкой окислительной смесью концентрированных азотной и серной кислот по методике, описанной в [25]. Количество привитых на поверхности карбоксильных групп (-COOH) составило 4,0 мас. % (МУНТ-COOH). Для прививки спиртовых этилгидроксильных групп использовали радикальную систему пероксид бензоила – этиловый спирт [26].

Функционализацию поверхности МУНТ четвертичной аммониевой солью осуществляли по реакции карбоксилированных МУНТ с триэтаноломином (МУНТ-ТЭА):



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 1–3 мм.

Модифицирование цеолита нанотрубками проводили при соотношении твердой и жидкой фазы, Т:Ж = 1:10. 100 мл водной суспензии, образованной углеродными нанотрубками (0,05–1,0 мас. % по отношению к массе сорбента) и водой, обрабатывали ультразвуком в течение 6–8 мин. Далее последовательно вводили 1 г сульфата алюминия, 10 г очищенного от примесей сорбента и подвергали ультразвуковому воздействию еще 2–3 мин. После прекращения ультразвукового воздействия в течение 20–60 мин осаждается однородный светло-серый мелкодисперсный порошок, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, высушивали в сушильном шкафу при 100–110 °С в течение 2 ч.

Сорбционные свойства минералов определяли статическим методом.

В статических условиях в колбу с загрязненным раствором вносили навеску порошка 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:

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

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

Использовали методы электронной микроскопии: сканирующий электронный микроскоп Phenom proX. Термические свойства изучали с помощью метода термогравиметрического анализа (TGA/SGTA 851 e). Условия проведения эксперимента: атмосфера – азот (воздух); скорость потока 20 мл/мин; скорость нагрева 8 град/мин; навеска порошка 10 мг. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D2 Phaser. ИК-спектры снимали на спектрофотометре IR Affinity-1 в таблетках KBr. Распределение частиц по размерам исследовали на лазерном анализаторе Microtrac S3500. Содержание ионов тяжелых металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре Квант Z.

### Результаты и обсуждение

Углеродные нанотрубки инертны по отношению к различным матрицам и их поверхность необходимо модифицировать прививкой полярных групп. Мы провели функционализацию поверхности МУНТ карбоксильными (МУНТ-СООН) и этилгидроксильными группами (МУНТ-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH). С использованием карбоксилированных МУНТ по реакции с триэтаноломином возможна прививка на поверхности трубок четвертичной аммониевой соли (МУНТ-ТЭА), рис. 2. При карбоксилировании на поверхности материала образуются также карбонильные и гидроксильные группы (-C=O, -OH).

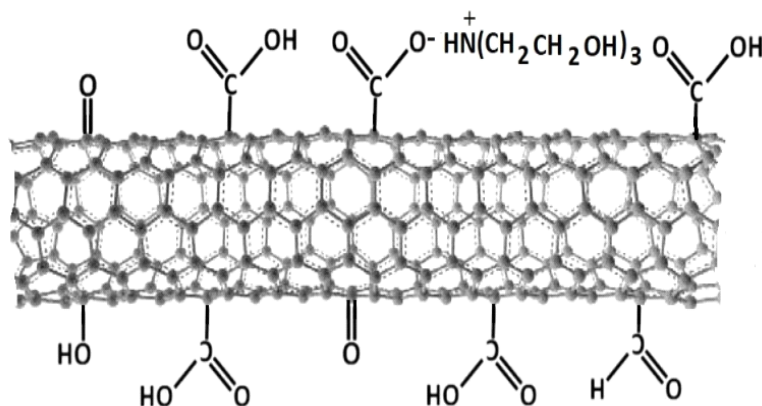


Рис. 1. Схематическое изображение МУНТ с полярными группами

## Неорганическая химия

Наличие полярных групп приводит к появлению на поверхности отрицательного заряда, что создает электростатическую стабильность дисперсной системы с участием МУНТ. Функционализированные МУНТ представляют собой микродисперсный материал, что улучшает его совместимость при введении в матрицу. Размер МУНТ составляет 40–80 нм в диаметре, длина – несколько десятков мкм.

Композиты с улучшенными сорбционными свойствами могут быть получены на основе МУНТ и природных минералов, в частности цеолита.

Совместимость нанокремнистого материала и матрицы сорбента в значительной мере зависит от наличия на поверхности цеолита полярных групп. Наличие таких групп подтверждается ИК-спектрами: интенсивная полоса поглощения при  $1035\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи  $\nu(\text{Si-O-Si})$ . Полоса при  $792\text{ см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями  $\nu(\text{Al-O})$ . Полоса при  $3629\text{ см}^{-1}$  относится к гидроксильным группам  $\nu(\text{OH})$ , связанных водородной связью с кислородами каркаса ( $\text{Si-O-Si}$ ); при  $3444\text{ см}^{-1}$  – колебания изолированных групп  $\nu(\text{OH})$ .

Для практического применения цеолит очищали от механических примесей промывкой водой. Сорбированную на поверхности и кристаллизационную воду удаляли термообработкой. На дифрактограмме исходного цеолита, взятого из скважины и очищенного от механических примесей, ряд пиков не идентифицируется (рис. 2). После термообработки при  $350\text{ °C}$  эти включения из минерала удаляются (рис. 3).

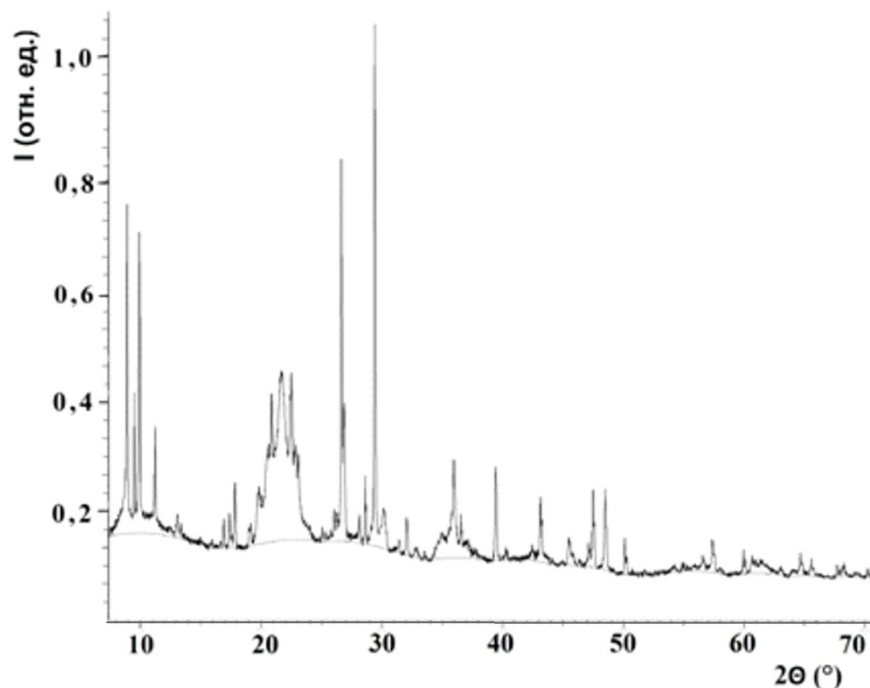


Рис. 2. Дифрактограмма неочищенного цеолита из скважины

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 щелочного катиона  $\text{Me}$ ,  $x$  – мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $y$  – число молей воды. Щелочные катионы и вода слабо связаны с каркасом и могут быть замещены или удалены путем ионного обмена и дегидратации без разрушения каркаса цеолита.

По данным рентгенофазового анализа, цеолит Юшанского месторождения относится к особенно ценной разновидности цеолитового ряда – клиноптилолиту:  $(\text{Na}, \text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Последний характеризуется высоким содержанием оксида алюминия и оксида кремния с соотношением  $\text{Si}/\text{Al} = 5,8$ . Доминирующими заместителями являются ионы натрия и калия.

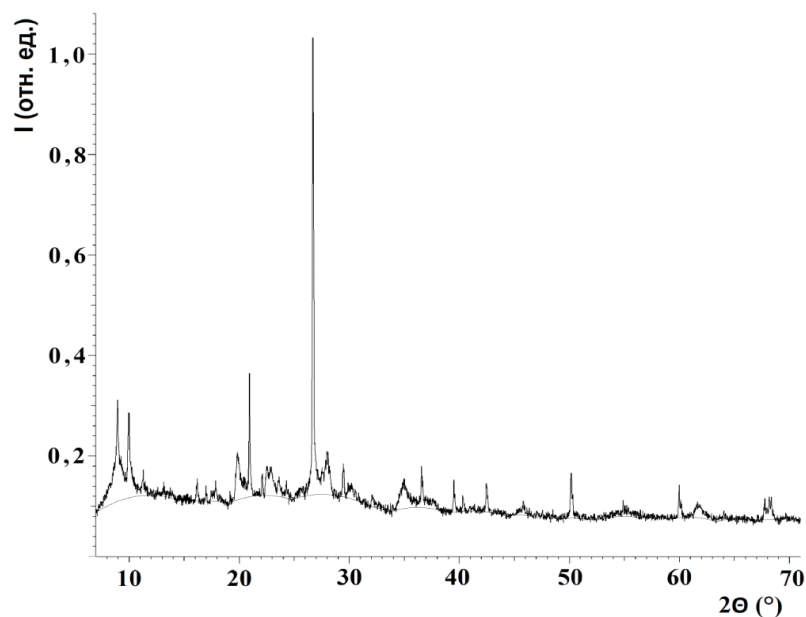


Рис. 3. Дифрактограмма очищенного цеолита после термообработки

Методом термогравиметрического анализа (атмосфера – воздух) изучена термическая устойчивость цеолита (рис. 4). В интервале температур 50–300 °С отщепляется адсорбированная на поверхности и в порах вода, а также кристаллизационная вода (потеря массы около 10 %). В интервале 400–600 °С отщепляется  $\text{CO}_2$  из примесей карбонатов. Свыше 700 °С начинается разложение цеолита. Таким образом, для сохранения структуры цеолита температура термообработки не должна превышать 400 °С.

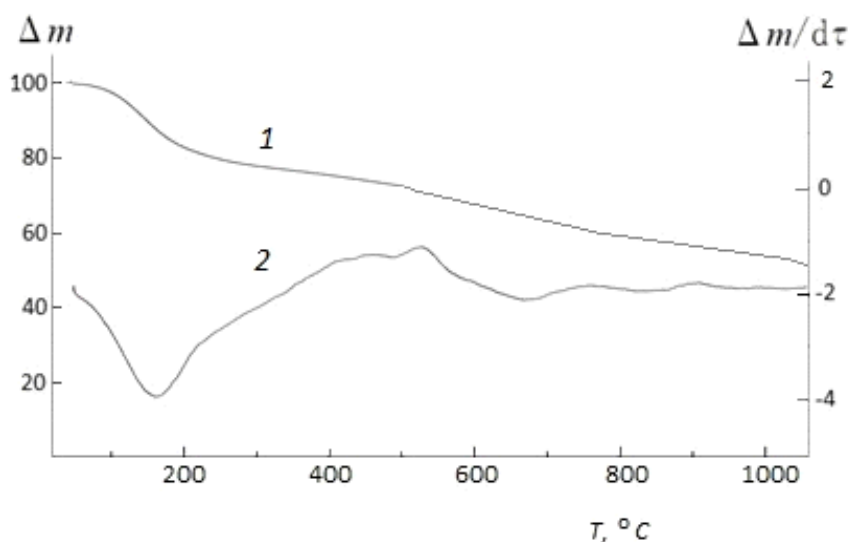


Рис. 4. Профиль потери массы  $\Delta m$  (%) (1) и дифференциальная кривая скорости потери массы  $d\Delta m/d\tau$  (%·мин<sup>-1</sup>) (2) для цеолита

Адсорбционные свойства модифицированного сорбента определяются наличием у материала высокоразвитой поверхности, ее способности образовывать устойчивую дисперсную систему со средой, в которой распределены частицы адсорбента. Эти свойства зависят от размеров частиц. Для увеличения поверхности суспензию цеолита в воде обрабатывали ультразвуком. Распределение частиц цеолита по объемному содержанию представлено на рис. 5.

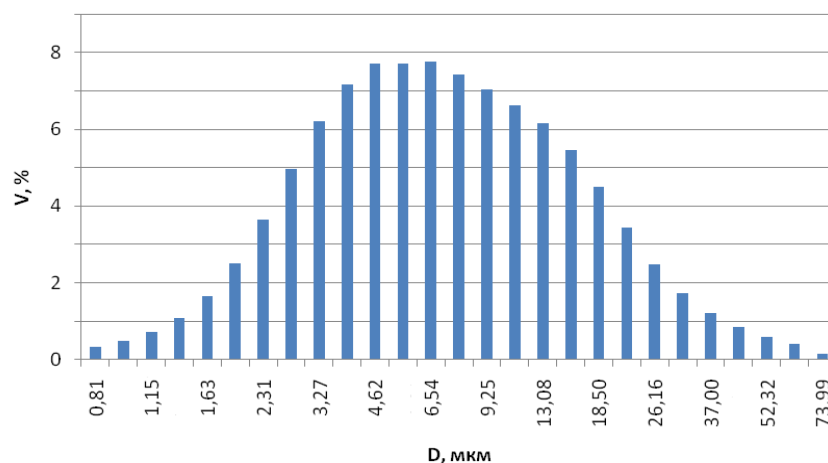


Рис. 5. Объемное распределение частиц цеолита после ультразвуковой обработки

Размер частиц цеолита варьируется в достаточно широких пределах – от 800 нм до 74 мкм. По объемному содержанию около 8 % составляют частицы размером от 5 мкм до 7 мкм. Количество частиц с размерами 50–73 мкм незначительно и составляет менее 1 %.

При модифицировании цеолита углеродными нанотрубками необходимо, чтобы трубки и сорбент образовали устойчивую дисперсную систему. С этой целью водную суспензию цеолита и МУНТ обрабатывали ультразвуком в присутствии сульфата алюминия, образующего при гидролизе гелеобразную объемную систему, в которой равномерно распределяются цеолит и МУНТ. При осаждении образуется мелкодисперсный порошок сорбента с включением нанокремнекислотного материала. Наиболее устойчивая система образуется при совместном осаждении цеолита и МУНТ-СООН (рис. 6).

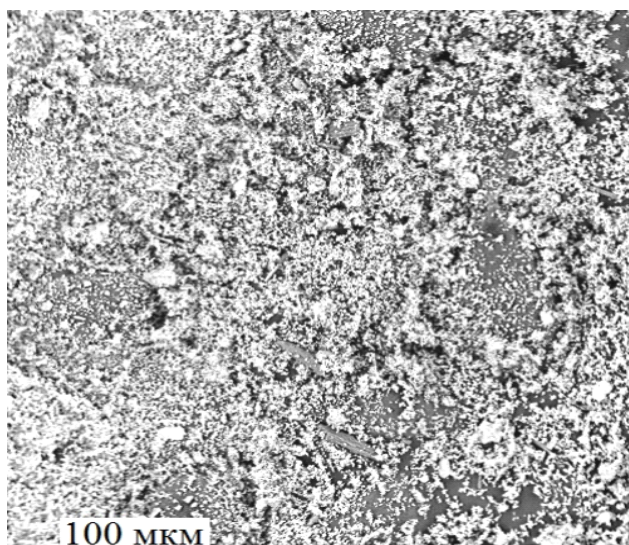


Рис. 6. СЭМ микрофотография поверхности цеолита с включением МУНТ-СООН

Для применения модифицированного цеолита в системах очистки была изучена зависимость степени извлечения ионов цинка от содержания МУНТ-СООН в цеолите. Цеолит имеет жесткую каркасную структуру и для него возможно применение ультразвуковой интенсификации процессов сорбции. Время диспергирования для получения устойчивой дисперсной системы зависит от процентного содержания МУНТ. Максимальная степень извлечения 98,0 % для ионов цинка достигается при содержании 0,2 мас. % МУНТ-СООН. Время ультразвуковой обработки составило 80 с (см. таблицу).

Зависимость степени извлечения ионов цинка от содержания МУНТ в цеолите  
при ультразвуковом диспергировании. Исходная концентрация ионов цинка 10 мг/л

Цеолит с МУНТ	Содержание МУНТ-COОН, %				
	0,05	0,1	0,2	0,4	1,0
Время диспергирования, с	20	40	80	100	120
Степень извлечения цинка, α	86,0	95,4	98,0	98,5	98,5

В этих же условиях при использовании цеолита, модифицированного только сульфатом алюминия, степень извлечения ионов цинка составила 72,4 %. При использовании цеолита, модифицированного исходными МУНТ, МУНТ-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ОН, МУНТ-ТЭА, степень извлечения ионов цинка достигает 94,0 %.

### Выводы

1. Изучены процессы функционализации поверхности многостенных углеродных нанотрубок полярными функциональными группами: карбоксильными, этилгидроксильными, азотсодержащими. Разработана методика модифицирования природного цеолита многостенными углеродными нанотрубками при совместном осаждении трубок с цеолитом в присутствии сульфата алюминия. Процессы интенсифицируются ультразвуковым воздействием.

2. Сорбционные свойства модифицированного цеолита по отношению к ионам металлов зависят от содержания трубок в цеолите и времени ультразвукового воздействия. Степень извлечения в случае ионов цинка достигает 98,0 % при содержании в цеолите карбоксилированных нанотрубок 0,2 мас. % и времени воздействия ультразвуком 80 с. Для немодифицированного цеолита степень извлечения цинка составляет 72 %.

### Литература

1. Булыжев, Е.М. Ресурсосберегающее применение смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке / Е.М. Булыжев, Л.В. Худобин. – М.: Машиностроение, 2004. – 352 с.
2. Булыжев, Е.М. Новое поколение силовых очистителей водных технологических жидкостей / Е.М. Булыжев, 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. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков. – М.: Университетская книга: Логос, 2006. – 376 с.
5. Sanchez, F. Nanotechnology in concrete – a review / F. Sanchez, K. Sobolev // Construction and Building Materials. – 2010. – № 24 (11). – P. 2060–2071.
6. Лукашин, А.В. Функциональные наноматериалы / А.В. Лукашин, А.А. Елисеев, Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 456 с.
7. Тарасов, Б.П. Сорбция водорода углеродными наноструктурами / Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер // Альтернативная энергетика и экология. – 2002. – № 3. – С. 20–38.
8. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Capillary condensation of N<sub>2</sub> on multiwall carbon nanotubes / S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki, K. Kaneko // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102, № 24. – P. 4689–4692.
13. Preparation and modification of carbon nanotubes / D. Zhang, L. Shi, J. Fang, X. Li, K. Dai // Mater. Lett. – 2005. – V. 59. – P. 4044–4047.
14. 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.

15. Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation / M.T. Martinez, M.A. Callejas, A.M. Benito et al. / *Carbon*. – 2003. – V. 41, № 12. – P. 2247–2256.
16. Ткачев, А.Г. Углеродный наноматериал «Таунит» – структура, свойства, производство и применения / А.Г. Ткачев // *Перспективные материалы*. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 5–9.
17. Lu, Ch. Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes / Ch. Lu, Ch. Liu // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2006. – № 81, № 12. – P. 1932–1940.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Милютина, А.Д. Адсорбция ионов меди из водного раствора с использованием углеродных наноматериалов / А.Д. Милютина, В. А. Колесников // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2015. – Т. 29, № 1. – С. 43–45.
22. 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.
23. Строение поверхности и адсорбционные свойства многослойных углеродных нанотрубок / С.Я. Бричка, Л.А. Белякова, Г.П. Приходько, Н.В. Роик // *Известия АН. Серия химическая*. – 2006. – № 10. – С. 1712–1715.
24. 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.
25. 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.
26. 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.

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

**Климов Евгений Семенович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: eugen1947@mail.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

**Бузаева Мария Владимировна** – доктор химических наук, профессор кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: m.buzaeva@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

**Кривошева Яна Эмилевна** – студентка кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: yana.krivosheeva98@list.ru



Судьин Юрий Иванович – студент кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: urshak9@mail.ru

Подольская Зоя Владимировна – кандидат химических наук, ведущий инженер по охране окружающей среды, ФНПЦ АО «Научно-производственное объединение «Марс». 432022, г. Ульяновск, ул. Солнечная, 20. E-mail: zvok73@gmail.com

Поступила в редакцию 28 мая 2018 г.

DOI: 10.14529/chem180301

## MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITE BY CARBON NANOTUBES FOR AN IMPROVEMENT IN THE SORPTION PROPERTIES

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

E.S. Klimov<sup>1</sup>, eugen1947@mail.ru

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

M.V. Buzaeva<sup>1</sup>, m.buzaeva@mail.ru

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

Ya.E. Krivosheeva<sup>1</sup>, yana.krivosheeva98@list.ru

Y.I. Sudin<sup>1</sup>, urshak9@mail.ru

Z.V. Podolskaya<sup>2</sup>, zvok73@gmail.com

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

<sup>2</sup> Scientific and Production Association "Mars", Ulyanovsk, Russian Federation

The possibility of using initial and modified natural minerals as sorbents for manufacture of economically acceptable technological systems for purifying technological aqueous solutions and liquids has been studied. The processes of modifying natural zeolite by carbon nanotubes have been investigated. As a modifying additive, multi-walled carbon nanotubes have been used in the sorbent, obtained by the method of chemical vapor deposition in the argon flow using organometallic compounds. Before use, multi-walled carbon nanotubes were ground. Since the compatibility of the nano-carbon material and the sorbent matrix largely depends on the presence of polar carboxyl groups on the surface of the zeolite and the surface of the material itself, the carbon nanotubes were subjected to the process of functionalization by polar groups. In order to obtain carboxyl groups on the surface of multi-walled carbon nanotubes, it was treated by an oxidizing mixture of concentrated nitric and sulfuric acids. By reaction with triethanolamine on the basis of carboxylated carbon nanotubes, quaternary ammonium salt was grafted onto the surface of the tubes. On the basis of the obtained results a technique for modifying natural zeolite with multi-walled carbon nanotubes was developed by co-precipitating tubes with zeolite in the presence of aluminum sulfate. During the precipitation a fine powder of the sorbent is formed with the inclusion of nanocarbon material. The most stable system is formed by co-precipitation of zeolite and carboxylated nanotubes. Sorption ability of the composite material with respect to heavy metal ions has been studied. For application of modified zeolite in purification systems, the dependence of the extraction ratio of zinc ions on the content of carboxylated nanotubes in the zeolite was studied. Zeolite has a rigid frame structure and it is possible to use ultrasonic intensification of sorption processes for it. The time of ultrasonic treatment was 80 seconds. The extraction ratio of heavy metals depends on the content of carbon nanotubes in the sorption material and reaches 98.0 % for zinc ions with the 0.2 % content of tubes in the modified zeolite.

*Keywords: modification, multi-walled carbon nanotubes, composite material, zeolite, absorption, 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, 2010. 420 p.
3. Klimov E.S., Buzaeva M.V. *Prirodnye sorbenty i kompleksy v ochistke stochnykh vod* [Natural Sorbents and Complexones in Wastewater Treatment]. Ulyanovsk, UISTU, 2011. 201 p.
4. Rakov E.G. *Nanotrubki i fullereny* [Nanotubes and Fullerenes]. Moscow, University Book, Logos, 2006. 376 p.
5. Nanotechnology in Concrete – a Review / F. Sanchez, K. Sobolev // *Construction and Building Materials*. – 2010. – № 24 (11). – P. 60–71.
6. Lukashin A.V., Eliseev A.A., Tret'yakova Yu.D. *Funktsional'nye nanomaterialy* [Functional Nanomaterials]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2007. 456 p.
7. Tarasov B.P., Gol'dshleger N.F. [Sorption of Hydrogen by Carbon Nanostructures]. *Alternative energy and ecology*, 2002, no. 3, pp. 20–38. (in Russ.)
8. Eletskiy A.V. [Sorption Properties of Carbon Nanostructures]. *Successes of Physical Sciences*, 2004, vol. 174, no. 11, pp. 1191–1231. (in Russ.)
9. 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, pp. 2471–2476.
10. 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, pp. 2933–2937.
11. 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.
12. 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.
13. Zhang D., Shi L., Fang J., Li X., Dai K. Preparation and Modification of Carbon Nanotubes. *Mater. Lett.*, 2005, vol. 59, pp. 4044–4047.
14. Li Z., Pan Z., Dai S. Nitrogen Adsorption Characterization of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Acid Modification. *Colloid Interface Sci.*, 2004, vol. 277, pp. 35–42.
15. 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, pp. 2247–2256.
16. Tkachev A.G. [Carbon Nanomaterial "Taunit" – Structure, Properties, Production and Applications]. *Advanced Materials*, 2007, vol. 177, no. 3, pp. 5–9. (in Russ.)
17. Chungsyin L. Chunti Removal of Nickel (II) from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, no. 81, pp. 1932–1940.
18. 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, № 211, 212, pp. 493–500.
19. 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.
20. 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.
21. 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.)
22. 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.)

23. Brichka S.Ya., Belyakova L.A., Prikhod'ko G.P., Roik N.V. [Surface Structure and Adsorption Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes]. *Bulletin of the Academy of Sciences. Chemical series*, 2006, no. 10, pp. 1712–171. (in Russ.)

24. 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 10, pp. 1109–1113. DOI: 10.1134/S1070427214080163.

25. Klimov E.S., Buzaeva M.V., Davydova O.A., Isaev A.V., Nishchev K.N., Pynenkov A.A., Kalashnikov 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.

26. 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.). DOI: 10.14529/chem170301.

Received 28 May 2018

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

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

**FOR CITATION**

Dyachkova T.Yu., Klimov E.S., Davydova O.A., Buzaeva M.V., Makarova I.A., Krivosheeva Ya.E., Sudin Y.I., Podolskaya 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. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180301

---