DOI: 10.17117/na.2015.07.995

Поступило в редакцию: 24.07.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.07.995.pdf>

**Абдугаффарова К.К., Козлов А.Ю., Дорогов М.В.,
Приезжева А.Н., Викарчук А.А.
Композиционный нанопористый материал
для очистки воды**

**Abdugaffarova K.K., Kozlov A.Yu., Dorogov M.V.,
Priezzheva A.N., Vikarchuk A.A.
Nanoporous composite material for water treatment**

Работа посвящена проблеме создания новых функциональных материалов для очистки воды. Описана методика создания такого композиционного нанопористого материала. Сорбционная способность материала определялась фильтрацией модельных растворов, которые анализировались методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Приведены результаты испытания материала на сорбционную способность ионов тяжелых металлов
Ключевые слова: очистка воды, наноматериал, нанопоры, композиционный материал

The work is devoted the creation of new functional materials for water treatment. Method of the creation of the composite nanoporous material is described. The sorption capacity of the material was determined by filtration of model solutions, which were analyzed by atomic absorption spectroscopy. The test results of the material on the adsorption capacity of heavy metal ions are demonstrated

Key words: water treatment, nanomaterial, nanopores, composite material

Абдугаффарова Кристина Камильевна
Младший научный сотрудник
Тольяттинский государственный университет
Самарская обл., г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

Abdugaffarova Kristina Kamilievna
Research Assistant
Togliatti state university
Samara region, Togliatti, Belarusskay st., 14

Козлов Андрей Юрьевич
Инженер 1 категории
Тольяттинский государственный университет
Самарская обл., г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

Kozlov Andrey Yurevich
En Togliatti state university
Togliatti state university
Samara region, Togliatti, Belarusskay st., 14

Дорогов Максим Владимирович
Кандидат физико-математических наук, доцент
Тольяттинский государственный университет
Самарская обл., г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

Dorogov Maksim Vladimirovich
Candidate of Physico-mathematical Sciences,
Associate Professor
Togliatti state university
Samara region, Togliatti, Belarusskay st., 14

Приезжева Анастасия Николаевна
Младший научный сотрудник
Тольяттинский государственный университет
Самарская обл., г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

Priezzheva Anastasia Nikolaevna
Research Assistant
Togliatti state university
Samara region, Togliatti, Belarusskay st., 14

Викарчук Анатолий Алексеевич*Доктор физико-математических наук, профессор
Тольяттинский государственный университет
Самарская обл., г. Тольятти, ул. Белорусская, 14***Vikarchuk Anatoly Alexeevich***Doctor of Physico-mathematical Sciences, Professor
Togliatti state university
Samara region, Togliatti, Belarusskay st., 14*

Научно-исследовательская работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №13-02-00221) и гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (г/контракт № 14.B25.31.0011).

Введение

Вода – ценнейший природный ресурс. Она играет исключительную роль в процессах обмена веществ, составляющих основу жизни. Огромное значение вода имеет в промышленном и сельскохозяйственном производстве. Общеизвестна необходимость ее для бытовых потребностей человека, всех растений и животных. Рост городов, бурное развитие промышленности, интенсификация сельского хозяйства, значительное расширение площадей орошаемых земель, улучшение культурно-бытовых условий и ряд других факторов все больше усложняет проблемы обеспечения водой.

Потребности в воде огромны и постоянно возрастают. Ежегодный расход воды на земном шаре по всем видам водоснабжения составляет 3300-3500 км³. При этом 70% всего водопотребления используется в сельском хозяйстве. Много воды потребляют химическая и целлюлозно-бумажная промышленность, черная и цветная металлургия [1]. Развитие энергетики также приводит к резкому увеличению потребности в воде. Значительное количество воды расходуется для потребностей отрасли животноводства, а также на бытовые потребности населения. Большая часть воды после ее использования для хозяйственно-бытовых нужд возвращается в реки в виде сточных вод.

Все более возрастающие потребности промышленности и сельского хозяйства в воде побуждает искать разнообразные средства для очистки сточных вод [2].

Прогресс в данной отрасли порождает необходимость разработки новых функциональных материалов, в т.ч. композиционных и наноразмерных. Новые материалы, в свою очередь, открывают возможности для реализации новых конструктивных решений и технологических процессов. В настоящее время перспективы прогресса водоочистки связываются с разработкой и широким применением мембранных технологий и композиционных материалов [3].

Классическим сорбентом в системах водоочистки является активированный уголь. Однако в ряде процессов использование промышленных активных углей ограничено высоким содержанием в них минеральных примесей и серы, а также низкими прочностными характеристиками, приводящими к уменьшению срока службы [4]. Поэтому разработка методов и технологий получения функциональных материалов под отдельно взятые задачи водоочистки, например, материалов для фильтров, сорбентов и катализаторов, является актуальной задачей.

Перспективными для этих целей является композиционный нанопористый материал, а также металло-углеродные нанопористые материалы являются многофункциональными материалами и могут использоваться для изготовления фильтрующих, сорбирующих наноматериалов, фильтрационных мембран, нанопористых изделий, нанофильтров, обладающих высокой адсорбционной емкостью, прочностью, упругостью, теплопроводностью, электропроводностью, термической и химической стойкостью [5].

В настоящей работе описан способ получения композиционного нанопористого материала и определены его сорбционные характеристики для процесса очистки воды.

Методика экспериментов

В качестве армирующего сетчатого носителя для композиционного материала использовалась сетка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10, имеющая диаметр проволоки 30 мкм, а размер ячейки 40 мкм.

На сетчатый носитель методом электроосаждения металла (потенциостат/гальваностат Ellins P30JM) из сернокислого электролита наносилось в потенциостатическом режиме медное покрытие (перенапряжение относительно медного электрода сравнения – 160 мВ, длительность электролиза 15 мин.). Такие технологические параметры процесса электролиза обеспечивают сплошное покрытие носителя медью и среднюю толщину около 10 мкм.

На следующем этапе выращивался «лес» нановискеров из оксида меди. Для этого проводилась термообработка в кислородосодержащей среде (отжиг в муфельной печи ПМ-700п). Пространство ячеек с вискерами заполнялось диспергированной в растворителе содержащим ПАВ суспензией из порошка углерода, измельченного в механической мельнице, фракцией 0,1 – 1 мкм и наночастиц металлов (например, серебра) размером 3 – 10 нм, предварительно полученным в обратно-мицеллярных системах. Суспензия наносилась на сетчатый каркас толщиной примерно 70 мкм, а затем прокалялась при температурах 100 – 120 °С в сушильном шкафу.

Морфология поверхности образцов изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (микроскоп Jeol 6000).

Сорбционную способность определяли фильтрацией модельных растворов на специальном фильтре-патроне, диаметром 10 мм. Скорость фильтрования жидкости составила 2 мл/мин.

Первый раствор содержал ацетон и декан в количестве 7,9 мг/л и 25,87 мг/л соответственно. Для исключения мешающих влияний декан растворяли в дистиллированной воде. Ацетон добавлялся для улучшения растворимости декана в воде. Анализ проб проводили по ГОСТР 52406 на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с пламенно ионизационным детектором.

Второй раствор содержал металлы: Al, Fe, Mn, Mg, Pb, Cr, Zn. Анализ проб проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA 7000 с помощью электротермической атомизации проб в графитовой печи по ГОСТ 31870-2012.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В процессе отжига на поверхности медного покрытия формировался «лес» нановискеров. Обычно их диаметр меньше 100 нм, а длина варьируется от 5 до 15 мкм (рис. 1). Вискеры обладают высокой прочностью и упругостью. Их концентрация на проволоке варьируется в интервале $10^7 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$, они практически заполняют все ячейки [6-8].

Рис. 1. «Лес» нановискеров из оксида меди

а)

б)

в)

г)

Рис. 2. Структура композиционного нанопористого материала

Такая висцерная структура заполняет ячейки сетчатого носителя, а благодаря высоким механическим характеристикам прекрасно удерживают углеродный наполнитель. При прокаливании углеродного наполнителя формируется пористый материал (рис. 2). Размер нанопор определяется размером и природой порошка углерода и наночастиц металла. В нашем случае формируется бимодальное распределение пор по размерам с максимумами в интервале 3 – 5 и 100 – 200 нм [9]. Таким образом, образуется иерархическая структура, содержащая углерод, металл, оксид металла и нанопоры.

В зависимости от назначения композиционного материала, можно варьировать его состав. Так, например, в некоторых случаях для фильтров не требуется осаждение металлических частиц, достаточно высокой удельной поверхности, получаемой за счет угольных частиц и связующего элемента; в других же случаях, наоборот, для более глубокой очистки требуется добавить, например, частицы серебра. В случае изготовления катализаторов в состав нанопористого материала вносят металлы, требующиеся для протекания конкретной реакции.

Рис. 3 Сорбционная способность композиционного нанопористого материала

После фильтрации модельных растворов через металло-углеродный сетчатый элемент было выявлено, что концентрация декана в воде после фильтрации на металло-углеродном сетчатом носителе уменьшилась более, чем в 700 раз и составила 0,035 мг/л, а концентрация таких элементов как алюминий, железо, свинец, хром и цинк – значительно уменьшилась (рис. 3).

Выводы

Полученная способом, описанном выше, композиционная нанопористая пленка, толщиной порядка 70 мкм, имеет иерархическую структуру, состоящая из металлического каркаса, соединяющего микрочастицы углерода, наночастицы металлов и нановискеров оксидов металла. Получаемый нанопористый материал обладает хорошей прочностью и высокой сорбционной способностью.

На примере декана, и некоторых металлов (алюминий, железо, хром, свинец, цинк) показано, что полученный металло-углеродный композиционный материал эффективно очищает жидкости от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов.

Список литературы:

1. Андрианов А.П. Очистка сточных вод с применением технологии мембранного биореактора // *Экология производства*. 2012. № 11. С. 66-74.
2. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. № 9. С. 609-620.
3. Yip N.Y., Tiraferri A., Phillip W.A., Schiffman J.D., Elimelech, M. High performance thin-film composite forward osmosis membrane // *Environmental Science and Technology*. 2010. Vol. 44(10). Pp. 3812-3818.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ Академкнига, 2007. 397 с.
5. Кряжев Ю.Г., Лихолобов В.А. Возможность регулирования параметров пористой структуры углеродных адсорбентов // *Российские нанотехнологии*. 2012. Т. 7. № 3-4. С. 52-56.
6. Викарчук А.А., Дорогов М.В., Довженко О.А. Структура и механизмы роста вискеров на поверхности икосаэдрических малых частиц меди в процессе их отжига // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2012. № 3. С. 15-18.
7. Абрамова А.Н., Дорогов М.В., Vlassov S., Kink I., Дорогин Л.М., Löhmtus R., Романов А.Е., Викарчук А.А. Нановискеры оксида меди: методика получения, особенности структуры и механические свойства // *Физика и Механика Материалов*. 2014. Т. 19. № 1. С. 88-95.
8. Викарчук А.А., Дорогов М.В. Особенности эволюции структуры и морфологии поверхности икосаэдрических частиц меди в процессе отжига // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2013. Т. 97. № 9-10. С. 682-686.
9. Викарчук А.А., Растегаева И.И., Дорогов М.В., Козлов А.Ю. Многофункциональный нанопористый композиционный материал // *Актуальные проблемы прочности*. Харьков: ННЦ ХФТИ. 2014. С. 20.