

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ В ОЧИЩЕННІ ВОДИ (ОГЛЯД)

І.М. Іваненко

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ
irinaivanenko@hotmail.com

*В статті розглянуті останні опубліковані в літературі дані щодо каталітичних і адсорбційних властивостей одношарових та багатошарових вуглецевих нанотрубок та їх окислених і модифікованих форм. Описані результати, які свідчать про високу каталітичну активність нанотрубок в реакціях окиснення фенолу, *n*-толуїдину, аніліну, розкладання щавлевої кислоти озonom, гідроксилювання та гідрогенізації ароматичних вуглеводнів та ін. Наведені дані, які підтверджують, що адсорбція відбувається як на зовнішній, так і на внутрішній поверхнях одношарових та багатошарових вуглецевих нанотрубок. Показано адсорбцію багатошаровими вуглецевими нанотрубками натуральних органічних речовин (річкові, озерні, торф'яні, тунтові гумінові і фульвокислоти); прямого конго червоного, реактивного зеленого та золотисто-жовтого барвників. Доведено, що функціоналізовані вуглецеві нанотрубки ефективні при вилученні нітрофенолу та токсичного шестивалентного хрому з водних розчинів, а нанотрубки, модифіковані FeO_x , добре зарекомендували себе при поглинанні сполук миш'яку зі стічних вод текстильних виробництв. Критично розглянуто здатність вихідних та модифікованих у різний спосіб вуглецевих нанотрубок впливати на швидкість обростання мембран (фоулінгу) для стійкої і тривалої роботи фільтрів підготовки питної води. Показана перспективність застосування вуглецевих нанотрубок для іммобілізації на поверхні традиційних комерційних мембран з метою підвищення ефективності їх роботи для підготовки питної води, при мембранній дистиляції та очищенні висококонцентрованих стічних вод фармацевтичних виробництв від легких органічних сполук.*

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, каталітичні властивості, адсорбція, мембрани.

Дослідження вуглецевих нанотрубок (ВНТ) знаходяться на початковій стадії, але вже перші отримані результати свідчать про перспективність їх використання в процесах водопідготовки та очистки стічних вод. До безперечних переваг ВНТ відносяться не тільки висока хімічна, термічна та механічна стійкість, доступність поверхні і розвинена мезопоруватість, що сприяє полегшеному масопереносу реагентів та продуктів реакції, а й можливість цілеспрямовано змінювати полярність і хімічний склад поверхні і безпосереднього впливати, тим самим, на гідрофільність, селективність, каталітичну активність та адсорбційну ємність нанотрубок. Все це поступово знаходить своє використання в каталітичних, адсорбційних та мембранних процесах водоочистки.

Каталітична активність ВНТ досліджувалась багатьма вченими [1-10], і деякі з них, наприклад [1-3], довели, що нанотрубки виявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення фенолу. Авторами роботи [2] в присутності нанотрубок був досягнутий ступінь перетворення фенолу 98 % і встановлено, що зразки ВНТ, попередньо оброблені окисником, є більш каталітично активними у порівнянні з вихідними. Було встановлено також [2], що така реакція відбувається за умови наявності в системі радикала HO_2^\bullet , утворення якого при каталітичному окисненні фенолу в присутності ВНТ відбувається набагато легше (рис. 1).

В роботі [4,5] виявлено достатньо високу активність неімпрегнованих ВНТ в реакціях окиснення *n*-толуїдину та аніліну. Позитивні результати каталітичного розкладання щавлевої кислоти озonom в присутності ВНТ були отримані авторами роботи [6]; ними ж була запропонована схема, за якою відбувається цей процес (рис. 2).

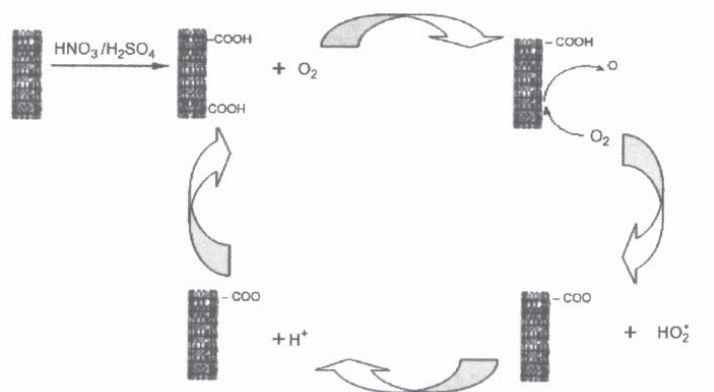


Рис. 1. Механізм утворення радикалу HO_2^\bullet при окисненні фенолу в присутності ВНТ [2].

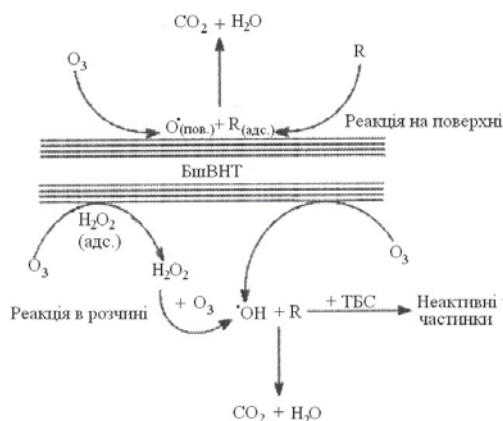


Рис. 2. Схема основних реакцій каталітичного розкладання шавлевої кислоти в присутності озону та ВНТ: R – шавлева кислота; $\text{R}_{(\text{адс.})}$ – адсорбована шавлева кислота; $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{адс.})}$ – адсорбований H_2O_2 ; $\text{O}^\bullet_{(\text{пов.})}$ – поверхневі оксидні радикали; ТБС – третбутиловий спирт [6].

Авторами [8-10] встановлено, що ВНТ виявляють також високу каталітичну здатність в реакціях гідроксилювання та гідрогенізації ароматичних вуглеводнів. Так, в роботі [10] досліджували реакцію гідроксилювання бензену, толуену, хлорбензену та нітробензену вихідними ВНТ. Встановлено, що ступінь перетворення бензену може сягати 98 % і залежить від наважки каталізатора, в той час як на розкладання фенолу кількість каталізатору не впливає, а в суміші „бензен-фенол” 98 % селективності припадає саме на фенол. Природа подібних явищ поки що не з'ясована. Чітко яким залишається факт, що природа замісників в ароматичних гідрокарбонах суттєво впливає на перебіг каталітичних реакцій. Так, перетворення толуену становить вже 85 %, і ця величина змінюється при використанні таких субстратів як хлорбензен або нітробензен, адже замісники в бензені можуть бути як донорами, так і акцепторами електронів, і активувати чи дезактивувати бензенове кільце щодо електрофільної атаки.

В роботах [7,9] до того ж встановлено, що морфологія ВНТ після взаємодії з будь-яким субстратом в каталітичних реакціях майже не змінюється, що вигідно відрізняє їх від інших вуглецевих матеріалів і надає можливість їх багаторазового використання.

Однією з найважливіших властивостей ВНТ є адсорбційна здатність, оскільки нанотрубки мають циліндричні порожнини і молекули адсорбату можуть взаємодіяти з вуглецевими атомами внутрішніх стінок. Подібна структура дає можливість адсорбуватися молекулам набагато легше, ніж в щілиноподібних порах активного вугілля. До того ж, ВНТ є високографітизованими структурами, більш впорядкованими у порівнянні з іншими вуглецевими адсорбентами. Враховуючи те, що поверхня ВНТ містять велику кількість

ароматичних кілець і мають високу густину π -електронів, очевидним є й те, що адсорбовані трубками молекули будуть утримуватись в порах набагато міцніше.

Проте адсорбція може відбуватись не тільки на внутрішній, а й на зовнішній поверхні і в міжтрубному просторі ВНТ. Так, розрахунки з [11-13] показали, що молекули малого розміру адсорбуються як на зовнішній, так і на внутрішній поверхнях ВНТ, в той час як відносно великі атоми і молекули – майже завжди всередині нанотрубки. Роботи, присвячені адсорбції благородних газів, показали, що гелій та неон легко заповнюють міжтрубний простір і міцно зв'язуються зі стінками ВНТ навіть за умов, коли на площинах графіту адсорбція майже не відбувається [11]. Важливими є також результати роботи, присвяченої адсорбції N_2 [12]. Експериментальне вивчення адсорбції азоту при 77 К на відкритих з одного кінця багат шарових вуглецевих нанотрубках (БШВНТ) з мезопорами шириною 4,0 нм показало, що адсорбція відбувається як на зовнішній, так і на внутрішній поверхнях ВНТ. Причому на зовнішній поверхні адсорбується в 5 разів більше молекул азоту, ніж на внутрішній, і ізотерми цих процесів мають різний вигляд.

Адсорбцію натуральних органічних речовин (річкові, озерні, торф'яні, ґрунтові гумінові і фульвокислоти) багат шаровими вуглецевими нанотрубками детально досліджували в роботі [14]. Її автори встановили, що адсорбція цих речовин добре описується моделлю ізотерми адсорбції Фрейндліха і зростає зі зменшенням рН і підвищенням іонної сили розчинів; відмітили також селективний характер сорбції речовин з більшою молекулярною масою.

Суттєві адсорбційні властивості БШВНТ по відношенню до органічного барвника конго червоного представлені в [15], де відмічено, що його сорбція на поверхні нанотрубок підпорядковується кінетичному рівнянню другого порядку, добре описується рівнянням ізотерми адсорбції Ленгмюра і сильно залежить від рН середовища.

Ефективність ВНТ, окиснених кислотою, при очистці стічних вод текстильних виробництв досліджували в [16]: максимально досягнуті значення адсорбційної ємності становили 148, 152 та 141 мг/г для прямого конго червоного, реактивного зеленого та золотисто-жовтого барвників, відповідно.

Вилучення нітрофенолу з водних розчинів вуглецевими багат шаровими і одношаровими нанотрубками, функціоналізованими (рис. 3) у різний спосіб, вивчалось дослідниками [17].

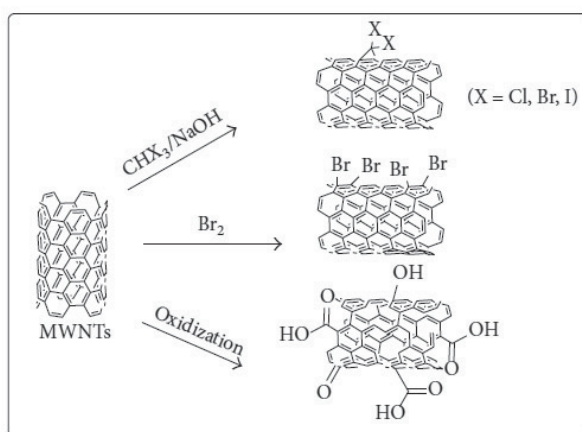


Рис. 3. Схема функціоналізації ВНТ шляхом обробки CX_2 , Br_2 та кислотою [17].

Отримані результати [17] свідчать, що ковалентна функціоналізація ВНТ шляхом "пришивання" на поверхню полярних молекул або груп призводить до ослаблення ароматичності графітоподібних конденсованих кілець нанотрубок та зменшення площі їх поверхні, внаслідок чого падає адсорбційна ємність. Обробка кислотами сприяє відкриванню закритих циліндрів індивідуальних ВНТ, утворенню гідроксильних, карбонільних та карбоксильних груп на периферії і, як результат, розвиненню поверхні. Таким чином,

адсорбційна здатність ВНТ буде зростати не тільки за рахунок збільшеної площі поверхні, а й кількості водневих зв'язків між поверхневими групами та молекулами адсорбату. Потенційно високоефективним адсорбентом для вилучення *n*-нітрофенолу з водних розчинів автори [17] назвали окисненні одностінні вуглецеві нанотрубки.

БШВНТ, модифіковані FeO_x , добре зарекомендували себе при поглинанні сполук миш'яку з водних розчинів, як це показано в роботі [18], автори якої порівнювали адсорбційні властивості трьох матеріалів: вихідних необроблених (БШВНТвих), оброблених кислотою (БШВНТок) та нанотрубки з привитими на поверхню БШВНТ- FeO_x , результати цього дослідження зведені в таблицю 1.

Таблиця 1. Адсорбція миш'яку різними формами вуглецевих нанотрубок [18]

Адсорбент	Ступінь поглинання, %		Адсорбційна ємність, мг/г	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
БШВНТвих	99	100	1723	189
БШВНТок	10	23	9,9	23,2
БШВНТ- FeO_x	3	9	3,3	9,0

Як ефективний сорбент для вилучення токсичного шестивалентного хрому ВНТ рекомендують вчені [19], які довели, що адсорбційна ємність сильно залежить від рН, дози та початкової концентрації розчину біхромату.

Добре відомо, що ефективність і вартість очистки води методами мембранної фільтрації та зворотного осмосу залежать від характеристик і архітектури мембран, які страждають від компромісу між селективністю і проникністю. Продуктивність мембранних фільтрів лімітується забрудненням мембрани, яке призводить до втрати проникності за рахунок накопичення водної складової на поверхні або всередині пор. Останні опубліковані дані твердять, що мембрани на основі ВНТ можуть стати вирішенням цієї проблеми із-за більшої водопроникності при такому же розмірі пор, що дозволяє знизити енергозатрати при опрісненні морської води, підготовці питної, а також очищенні стічної [20-22].

Здатність вихідних та модифікованих у різний спосіб вуглецевих нанотрубок впливати на швидкість обростання мембран (фоулінгу) для стійкої і тривалої роботи фільтрів підготовки питної води вивчали автори [20]. Вони дійшли висновків, що мембрані, вкриті шаром ВНТ і одношарових вихідних і багатошарових вихідних, окиснених або азотованих, набувають здатності протистояти обростанню протягом тривалого часу. Виключенням стали лише БШВН, вкриті ПАВ, для яких фоулінг був навіть більшим, ніж для вихідних полівиніліденхлоридних мембран. Причому однорідні шари поруватого вуглецевого матеріалу на мембрані у порівнянні із гетерогенними чинили опір обростанню в більшому ступені. На основі цього автори [20] прогнозують стрімкий розвиток багатофункціональних мембран, вкритих шаром певного типу ВНТ, для видалення з води визначених забруднювачів.

В огляді [21] проведено порівняльне дослідження мембран на основі двох типів ВНТ: Vucky-raregs та ізопоруватих, що кардинально відрізняються не тільки внутрішньою структурою, а й поруватістю. Vucky-raregs мембрани складаються із безладно заплутаних нанотрубок різного діаметру, виготовляються відносно простим способом, що включає вакуумну фільтрацію, і мають широкий набір пор з розвиненою поверхнею. Автори рекомендують такий тип мембран для процесів, що передбачають безпосередній контакт, таких як мембранна деіонізація, ємнісна іонізація, а також для фільтрування від найдрібніших часточок, включаючи бактерії і віруси. В іншому типі мембран ізопоруваті ВНТ розташовують поперек непроникного матеріалу матриці, що вважається перспективним з точки зору проникності. Не дивлячись на менший діаметр, проникність таких мембран була рівною або вищою, ніж у комерційних зразків з циліндричними порами діаметром 10 нм, що, на думку авторів, пояснюється високою щільністю пор в нанотрубках порівняно з

полікарбонатними мембранами. Крім цього, пори діаметром менше 2 нм показали на 2-3 порядки більший потік рідини крізь мембрану, вочевидь внаслідок атомно-гладкої та гідрофобної поверхні ВНТ, що дозволяє рекомендувати такий матеріал для виготовлення нанофільтраційних мембран.

В роботі [22] також рекомендують ВНТ для іммобілізації на поверхні традиційних комерційних мембран з метою підвищення ефективності їх роботи для підготовки питної води, при мембранній дистиляції та очистці висококонцентрованих стічних вод фармацевтичних виробництв від летких органічних сполук [22] (рис. 4).

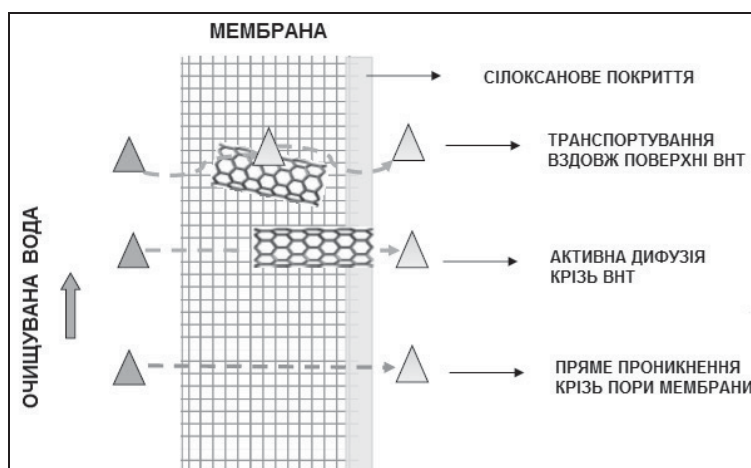


Рис. 4. Схема вилучення летких органічних речовин ВНТ, іммобілізованими на поверхню мембран [22].

Таким чином, представлений літературний огляд доводить безсумнівну перспективність застосування вуглецевих нанотрубок в процесах водопідготовки та водоочистки як самостійно, так і в комплексі з традиційними функціональними матеріалами. Проте невирішеною проблемою, на сьогоднішній день, є масштабування отриманих експериментальних результатів, а саме випуск промислових партій каталізаторів, адсорбентів, мембран з таким же набором властивостей і характеристик, як у досліджених лабораторних зразків. Доопрацювання також потребують методи синтезу вуглецевих нанотрубок з метою забезпечення однорідності їх структурно-сорбційних параметрів не лише в межах однієї партії, а й при багатотонному виробництві.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В ОЧИСТКЕ ВОДЫ (ОБЗОР)

И.Н. Иваненко

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
г. Киев

irinaivanenko@hotmail.com

*В статье рассмотрены последние опубликованные в литературе данные о каталитических и адсорбционных свойствах однослойных и многослойных углеродных нанотрубок, а также их окисленных и модифицированных форм. Описаны результаты, которые свидетельствуют о высокой каталитической активности нанотрубок в реакциях окисления фенола, *n*-толуидина, анилина; разложения щавелевой кислоты озоном; гидроксильирования и гидрогенизации ароматических углеводородов и др. Приведены данные, подтверждающие, что адсорбция протекает как на внешней, так и на внутренней поверхностях однослойных и многослойных углеродных нанотрубок. Показана адсорбция многослойными углеродными нанотрубками натуральных органических веществ (речные, озерные, торфяные, грунтовые гуминовые и фульвокислоты); прямого конго красного,*

реактивного зеленого и золотисто-желтого красителей. Доказано, что функционализированные углеродные нанотрубки эффективны при извлечении нитрофенола и токсичного шестивалентного хрома из водных растворов, а нанотрубки, модифицированные FeO_x , хорошо зарекомендовали себя при поглощении соединений мышьяка из сточных вод текстильных производств. Критически рассмотрена способность исходных и модифицированных разным способом углеродных нанотрубок влиять на скорость обрастания мембран (фоулинг) для стойкой и длительной работы фильтров подготовки питьевой воды. Показана перспективность использования углеродных нанотрубок для иммобилизации на поверхности традиционных коммерческих мембран с целью повышения эффективности их работы для подготовки питьевой воды, при мембранной очистке высококонцентрированных сточных вод фармацевтических производств от летучих органических соединений.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, каталитические свойства, адсорбция, мембраны.

CARBON NANOTUBES WATER PURIFICATION (REVIEW)

I.N. Ivanenko

National Technical University of Ukraine "KPI", Kiev, Ukraine
irinaivanenko@hotmail.com

Article describes latest published in literature data on the catalytic and adsorption properties of singlewalled and multiwalled carbon nanotubes and their oxidized and modified forms. Results describes showed high catalytic activity of nanotubes in oxidation of phenol, p-toluidine, aniline; decomposition of oxalic acid with ozone; hydrogenation and hydroxylation of aromatic hydrocarbons and others. Data presents, confirming that adsorption takes place on the outer and on the inner surfaces of singlewalled and multiwalled carbon nanotubes. Shows adsorption of natural organic matter (river, lake, peat, soil humic and fulvic acids); direct Congo red, reactive green and golden yellow dyes by multiwalled carbon nanotubes. Proved, functionalized carbon nanotubes are effective at removing nitrophenol and toxic hexavalent chromium from aqueous solutions, and modified FeO_x nanotubes established well in absorption of arsenic compounds from wastewater of textile industry. Critically considered the ability of original and modified in various ways carbon nanotubes to influence on membranes rate fouling for persistent and long-term operation of drinking water filters. Shown, using of carbon nanotubes for immobilization on traditional commercial membranes surface to improve efficiency of their work for preparation of drinking water, membrane purification of highly concentrated wastewater from pharmaceutical production from volatile organic compounds.

Keywords: carbon nanotube, catalytic properties, adsorption, membrane.

Список літератури:

1. Yang S. Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol / S. Yang, X. Li, W. Zhu [etc.] // Carbon. – 2008. – Vol.46. – P. 445–452.
2. Yang S. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as an efficient catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol / S. Yang, W. Zhu, X. Li [etc.] // Catal. commun. – 2007. – Vol.8. – P. 2059–2063.
3. Котел Л. Ю. Адсорбция фенола модифицированными многослойными углеродными нанотрубками / Л. Ю. Котел, А. В. Бричка, Т. В. Чернявская, М. И. Терец, С. Я. Бричка // Вісн. Харк. нац. універ. – 2011. – № 976. Хімія. Вип. 20(43). – С. 192–199.
4. Croston M. Catalytic oxidation of p-toluidine at multiwalled functionalized carbon nanotubes / M. Croston, J. Langston, R. Sangoi [etc.] // Inter. j. nanosci. – 2002. – Vol.1. – P. 277–283.

5. *Croston M.* Conversation of aniline to azobenzene at functionalized carbon nanotubes: a possible case of a nanodimensional reaction / M. Croston, J. Langston, G. Takacs [etc.] // Intern. j. nanosci. – 2002. – Vol.1. – P.285–293.
6. *Liu Z.* Effect of ozonation pretreatment on the surface properties and catalytic activity of multi-walled carbon nanotubes / Z. Liu, J. Ma, Y. Cui // Appl. catal. B. – 2009. – Vol.92. – P.301–306.
7. *Pereira M.F.R.* Catalytic activity of carbon nanotubes in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene / M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, J.J.M. Orfao [etc.] // Carbon. – 2004. – Vol.42. – P.2807–2813.
8. *Nigrovski B.* The influence of microwave heating on the texture and catalytic properties of oxidized multi-walled carbon nanotubes / B. Nigrovski, P. Scholz, T. Krech [etc.] // Catal. communic. – 2009. – Vol.10. – P.1473–1477.
9. *Su D.S.* Nanocarbons in selective oxidative dehydrogenation reaction / D.S. Su, N. Maksimova, J.J. Delgado [etc.] // Catal. today. – 2005. – Vol.102-103. – P.110-114.
10. *Kang Z.H.* Heterogeneous hydroxylation catalyzed by multi-walled carbon nanotubes at low temperature / Z.H. Kang, E.B. Wang, B.D. Mao [etc.] // Appl. catal. A. – 2006. – Vol. 299. – P.212-217.
11. *Syan G.* Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes / G. Syan, M.J. Bojan, S. Curtarolo [etc.] // Phys. rev. B. – 2000 – Vol.62. – P.2173–2180.
12. *Zhao J.* Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles / J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu // Nanotechnology. – 2002. – Vol. 13. – P. 195–200.
13. *Dong Y.* Detection of a CO and NH₃ gas mixture using carboxylic acid-functionalized single-walled carbon nanotubes / Y. Dong, J. Choi, Y.D. Lee [etc.] // Nanoscale Resear. Lett. – 2013. – Vol. 8, № 12. – P.1-6.
14. *Hyung H.* Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: effect of nom characteristics and water quality parameters / H. Hyung, J.H. Kim // Environ. Sci. Technol. – 2008. – Vol. 42. – P. 4416–4421.
15. Removal of Congo Red from water by adsorption onto MWNT / Sahar Yazarloo, Taymaz Tabari, Elham Tazikeh Lameski, Rammin Zafar. -1st National Conference on Nanotechlogy and Green Chemistry. 2014. – P.7.
16. *Mishra A.K.* Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes / A.K. Mishra, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu // Chem. Engin. J. – 2010. – Vol. 162, Iss. 3. – P. 1026–1034.
17. *Yao Y.X.* Removal and Adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solutions Using Carbon Nanotubes and Their Composites / Y.X. Yao, H.B. Li, J.Y. Liu [etc.] // Hindawi Publ. Corp. J. Nanomater. – 2014. – Vol. 2014, P. 1–7.
18. *Addo Ntim S.* Removal of trace arsenic to meet drinking water standards using iron oxide coated multiwall carbon nanotubes / S. Addo Ntim, S. Mitra // J. Chem. Eng. Data. – 2011. – Vol. 56, Iss. 5. – P. 2077–2083.
19. *Gu H.* Synergistic interactions between multi-walled carbon nanotubes and toxic hexavalent hromium / H. Gu, S.B. Rapole, Y. Huang, // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1. – P. 2011–2021.
20. *Ajmani G.S.* Modification of low pressure membranes with carbon nanotube layers for fouling control / G.S. Ajmani, D. Goodwin, Kr. Marsh [etc.] // Water resear. – 2012. – Vol. 46. – P. 5645–5654.
21. *Sears K.* Recent developments in carbon nanotube membranes for water purification and gas separation / K. Sears, L. Dumée, J. Schütz, [etc.] // Mate rials. – 2010. – Vol. 3. – P. 127–149.
22. *Roy S.* Facile fabrication of superior nanofiltration membranes from interfacially polymerized CNT-polymer composites / S. Roy, S. Ntim, S. Mitra, K.K. Sirkar // J. Membrane Scie. – 2011. – Vol. 375, Iss. 1–2. – P. 81–87.