Кинетика удаления Cu(II) из водного раствора с использованием нанокомпозита Fe_3O_4/C

Годаев Б.С., аспирант,
Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
Козлов В.В., доктор технических наук, профессор,
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук

Аннотация: *в данной работе исследована кинетика сорбции нанокомпозита Fe_3O_4/C, полученного нагревом на воздухе полиакрилонитрила (ПАН) и $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, методика получения которого описана в предыдущих работах [1, 3]. Основной задачей был расчет сорбционных характеристик и проверка практического применения данного нанокомпозита – возможность очистки из тяжелых металлов из водных источников на примере моделирования сорбции ионов меди из водного раствора шестиводного ацетата меди, в связи с чем в качестве основы исследования интегральных кинетических сорбционных кривых использовались уравнения диффузионной (модель Морриса-Вебера) и химической кинетики (модели псевдо-I порядка Лагергрена, псевдо-II порядка Хо и Маккея), а также модель хемосорбции Еловича. Анализ данных показал, что в общую скорость сорбции вносят вклад и диффузия ионов меди внутрь пор нанокомпозита, и химические взаимодействия между ионами меди и функциональными группами поверхности сорбента, такими как гидроксильными, карбоксильными, карбонильными и т.д., типичными для углеродных сорбентов. Экспериментально емкость данного нанокомпозита при сорбции меди составила 208,4 мг/г, однако при моделировании показано, что данное значение теоретически может быть выше на 37%.*

Ключевые слова: *нанокомпозит, полиакрилонитрил, магнетит, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, сорбция, медь, кинетика*

Для цитирования: Годаев Б.С., Козлов В.В. Кинетика удаления Cu(II) из водного раствора с использованием нанокомпозита Fe_3O_4/C // Chemical Bulletin. 2023. Том 6. № 1. С. 5 – 12.

Kinetics of Cu(II) removal from aqueous solution with the use of Fe_3O_4/C nanocomposite

Godaev B.S., Postgraduate,
National University of Science and Technology MISiS,
Kozlov V.V., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences

Abstract: *this work studied the sorption kinetics of the Fe_3O_4/C nanocomposite obtained by heating polyacrylonitrile (PAN) and $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ in air, the preparation procedure of which was described in the previous works [9, 10]. The main task was to calculate the sorption characteristics and check the practical application of this nanocomposite, that is the possibility of purification from heavy metals from water sources, verified on the example of modeling the sorption of copper ions from an aqueous solution of copper(II) acetate hexahydrate, hence the equa-*

tions of diffusion (Morris-Weber model) and chemical kinetics (Lagergren's pseudo-first order, Ho and McKay's pseudo-second order), as well as the Elovich chemosorption model were applied. Analysis of the data illustrated that the diffusion of copper ions inside the pores of the nanocomposite and chemical interactions between copper ions and functional groups of the sorbent surface, such as hydroxyl, carboxyl, carbonyl, etc., which are typical of carbon sorbents, contribute to the total sorption rate. Experimentally, the capacity of this nanocomposite for copper sorption was 208.4 mg/g, however, modeling showed that this value could theoretically be higher by 37%.

Keywords: *nanocomposite, polyacrylonitrile, magnetite, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, sorption, copper, kinetics*

For citation: Godaev B.S., Kozlov V.V. Kinetics of Cu(II) removal from aqueous solution with the use of Fe_3O_4/C nanocomposite. Chemical Bulletin. 2023. 6 (1). P. 5 – 12.

Введение

Загрязнение тяжелыми металлами является одной из наиболее серьезных проблем современной экологии [16]. Для очистки сточных вод применяются различные технологии, такие как абсорбция, системы обратного осмоса и ионного обмена, осаждения и электролиза. В целом сорбция является достаточно дешевым и быстрым методом очистки, поэтому основное направление такой технологии заключается в разработке новых сорбентов с высокой емкостью. Углеродные материалы, обычно синтезируемые при карбонизации высокомолекулярных материалов, таких как полимеры, широко используются ввиду их большой площади поверхности, однако эти продукты не обладают высокой селективностью, поэтому для улучшения требуемого параметра используется широкий спектр модифицирующих добавок [5]. Такими агентами могут быть магнитные наночастицы для повышения как скорости сорбции, так и емкости.

Таким образом, синтез нанокомпозита Fe_3O_4/C является актуальным предметом совершенствования технологии очистки сточных вод в связи с перспективными функциональными свойствами по удалению тяжелых металлов, например, из водных растворов меди [9, 16], хрома [17], свинец [14], удаление фармацевтического загрязнения [6, 10, 13].

Получение нанокомпозита осуществлялось в воздушно-нагревательной печи. В качестве источника магнетита взят тетрагидрат хлорида железа ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$); полиакрилонитрил (ПАН) отвечал за стабильность будущих магнитных наночастиц.

Целью данной работы является исследование кинетических параметров сорбции ионов меди из водного раствора $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ нанокомпозитом Fe_3O_4/C путем сравнения различных математических моделей.

Образцы и методы исследования

Приготовление нанокомпозита Fe_3O_4/C описано в предыдущих работах [1, 3]. Для исследования кинетики анализировали раствор моногидрата ацетата меди (II) и дистиллированную воду в виде сорбата и свежеприготовленный нанокомпозит Fe_3O_4/C. Отбор проб проводили в различные промежутки времени при комнатной температуре (22±2 ºC).

Для измерения содержания ионов Cu^{2+} использовали спектрометр УФ- и видимого диапазона (Evolution 300). Количество сорбированного вещества определяли как оптическую плотность полосы вблизи λ = 770 нм [8], переведенную в концен-

трацию по закону Бугера-Ламберта-Бера. Измерение коэффициента экстинкции соответствовало градуированной прямой зависимости оптической плотности от концентрации (R^2 = 0,99).

Для исследования сорбции ионов меди использовались кинетические модели Морриса–Вебера, псевдо-I и II порядка, Еловича.

По модели Морриса-Вебера общая скорость сорбции лимитируется внутрипористой диффузией [2], уравнение имеет следующий вид:

$$Q_t = K \cdot t^{\frac{1}{2}} + A, \quad (1)$$

где Q_t – количество сорбированной меди, ммоль·г$^{-1}$; K – константа скорости диффузии, ммоль·г$^{-1}$·мин$^{-1/2}$; A – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, ммоль·г$^{-1}$.

Согласно модели псевдо-I порядка пленочная диффузия является лимитирующим фактором, влияющим на скорость сорбции в начале эксперимента [4]. Для описания используется следующее уравнение:

$$\ln\left(1 - \frac{Q_t}{Q_e}\right) = -\frac{k_1}{2{,}303}t, \quad (2)$$

где Q_e – количество сорбированной меди при равновесии, ммоль·г$^{-1}$; k_1 – константа скорости данной модели, мин$^{-1}$.

Уравнение псевдо-II порядка используется для описания ситуации, когда общая скорость сорбции зависит от концентрации ионов и температуры, а лимитирующими факторами являются химические реакции между сорбатом и сорбентом [4]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t, \quad (3)$$

где k_2 – константа скорости данной модели, г·ммоль$^{-1}$·мин$^{-1}$.

Экспоненциальная модель Еловича применяется для описания хемосорбции сорбатов на поверхности сорбента в гетерогенных системах. Эта модель обычно используется в упрощенной форме, предложенной Ченом и Клейтоном в предположении αβt >> 1 [4]:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot [\ln(\alpha \cdot \beta) + \ln t], \quad (4)$$

где α – начальная скорость сорбции, ммоль·г$^{-1}$·мин$^{-1}$, β – константа десорбции, г·ммоль$^{-1}$.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена интегральные кривые сорбции Cu^{2+} нанокомпозитом Fe_3O_4/C, а также ПАН, пиролизованным при тех же условиях, что и нанокомпозит (ППАН), и активированным углем (АУ).

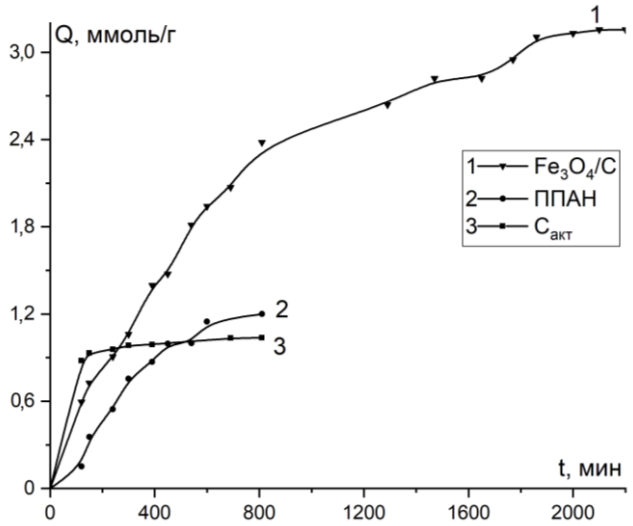

Рис. 1. Интегральные кривые сорбции: 1 – Fe_3O_4/C; 2 – ППАН; 3 – активированный уголь

В рамках модели Морриса-Вебера лимитирующим фактором сорбции считается диффузия сорбата внутрь пор сорбента. В соответствии с коэффициентом детерминации R^2 = 0,99 и линеаризуемостью уравнения указанной модели, проходящей через начало координат, можно однозначно утверждать о присутствии диффузии в порах. Ввиду того, что зависимость не имеет несколько линейных участков, данный факт подчеркивает узкий интервал разброса по размерам пор в нанокомпозите, что также экспериментально подтверждается [1, 3], как, например в работе [5], где описывается ситуация, при которой линеаризация данной диффузионной модели дает два линейных участка, трактованные как диффузия в мезо- и макропорах и диффузия в микропорах.

Таблица 1

Модель Морриса-Вебера

Параметры модели	Сорбенты		
	Fe_3O_4/C	ППАН	АУ
K, ммоль·г$^{-1}$·мин$^{-1/2}$	$7{,}4\cdot10^{-2}$	$5{,}5\cdot10^{-2}$	0,1
A, ммоль·г$^{-1}$	0	0	0
R^2	0,99	0,94	0,94

При изучении модели Морриса-Вебера определено, что диффузия ионов меди является внутренней, в связи с чем линеаризация уравнения модели Лагергрена (псевдо-I порядка) указывает на химическую реакцию, так как признаками внешней диффузии являются линейность на начальном участке и дальнейшее искривление зависимости. Константа скорости диффузии и параметр модели указаны в табл. 1. Константа скорости указывает, что наночастицы магнетита увеличивают пористость структуры сорбента.

Принято считать, что протекание реакций взаимодействия между функциональными группами на поверхности сорбента и сорбатом имеет достаточно высокую скорость, в связи с чем вклад химических реакций в общую скорость абсорбции можно не учитывать. В том случае если сорбат проходит через стадию гидролиза, реакции нейтрализации или образования комплексных соединений имеет место быть, в соответствии с чем лимитирующим фактором можно принимать и химическую реакцию.

Таблица 2

Модели псевдо-I и II порядков

Модель	Параметры	Сорбенты		
		Fe_3O_4/C	ППАН	АУ
Псевдо-I порядок	k_1, мин$^{-1}$	$2{,}76\cdot10^{-3}$	$1{,}9\cdot10^{-2}$	$7\cdot10^{-2}$
	Q_e, ммоль г$^{-1}$	3,28	0,94	1,08
	R^2	0,86	0,98	0,92
Псевдо-II порядок	k_2, г·ммоль$^{-1}$·мин$^{-1}$	$2{,}74\cdot10^{-4}$	$3{,}3\cdot10^{-3}$	0,148
	Q_e, ммоль г$^{-1}$	4,53	1,45	1,1
	R^2	0,99	0,8	0,98

По данным модели псевдо-I порядка поведение системы свидетельствует о предшествующей диффузии и последующей химической реакции в зерне сорбента.

Модель Хо и Маккея, как упоминалось ранее, показывает, что имеет место химическое взаимодействие второго порядка «сорбент – сорбат».

С учетом полученных параметров уравнения модели псевдо-II порядка равновесная концентрация ионов меди, абсорбированных нанокомпозитом Fe_3O_4/C, составляет 4,355 ммоль/г или 285,4 мг/г, указывая, что сорбционная емкость сорбента выше экспериментально полученной (208,4 мг/г). Когда значение оптической плотности достигает 10^{-2} – 10^{-3}, точность измерения спектрометра ввиду достижения диапазона инструментальной погрешности.

Согласно уравнению Еловича, которое применяется для учета вклада в кинетику процессов сорбции и десорбции.

Таблица 3

Модель Еловича

Параметры модели	Сорбенты		
	Fe_3O_4/C	ППАН	АУ
α, ммоль·г$^{-1}$·мин$^{-1}$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	693,6
β, г·ммоль$^{-1}$	1,002	2,302	13,35
R^2	0,99	0,95	0,98

По уравнению модели Еловича константа десорбции составляет 1,002 г·ммоль$^{-1}$, начальная скорость процесса сорбции $1{,}3\cdot10^{-2}$ ммоль·г$^{-1}$·мин$^{-1}$. Сопоставляя коэффициенты детерминации (табл. 1-3), можно сказать, что на поверхности протекают в основном химические реакции второго порядка, но возможны и первого порядка. Указанная модель также подчеркивает процесс адсорбции/десорбции на гетерогенной поверхности сорбента, которая является неоднородной пористой ввиду выбранного метода синтеза нанокомпозита.

Заключение

Сорбция – сложный процесс, который сложно описать однозначным алгоритмом, так как все кинетические модели хорошо коррелируют с экспериментальными данными ($R^2 > 0{,}85$). Тем не менее, можно сделать следующие выводы из проделанной работы:

1. Первоначально происходит диффузия ионов меди (II) в поры углеродной матрицы, что подтверждается высоким коэффициентом детерминации (R^2 = 0,99) применимости диффузионной модели;

2. После диффузии протекают химические реакции I порядка (R^2 = 0,85) и II порядка (R^2 = 0,99) ионов меди с различными функциональными группами на/внутри углеродной матрицы, например -OH, что подтверждается высоким коэффициентом детерминации (R^2 = 0,99) модели Еловича, указывающей на неоднородность поверхности углеродной матрицы;

4. Нанокомпозит Fe3O4/C показал высокую сорбционную емкость (208,4 мг/г) по отношению к меди, которая в соответствии с моделью псевдо-II порядка может достигнуть значения 285,4 мг/г, превышающую во много раз значения емкостей иных сорбентов [7, 11, 12, 15].

Литература

1. Годаев Б.С., Козлов В.В., Коровушкин В.В. и т.д. // Химический бюллетень. 2022. Т. 5. № 2. С. 30 – 41.

2. Долинина Е.С. Кинетика и механизмы адсорбции лекарственного вещества молсидомин на мезопористых диоксидах кремния и его десорбции (высвобождения) из их композитов: автореф. дис. … канд. хим. Наук. Иваново, 2015. 159 с.

3. Козлов В.В., Годаев Б.С., Коровушкин В.В. и т.д. О синтезе нанокомпозита Fe3O4/C на основе полиакрилонитрила и FeCl2·4H2O при термообработке на воздухе // East European Scientific J. 2018. Т. 35. № 7. С. 66 – 72.

4. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И. и т.д. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами // Сорбционные и хромотографические процессы. 2014. Т. 14. № 5. С. 784 – 794.

5. Хохотва А.П., Малыхина К.А., Лиштва П.В., Федорок Я.А. Фосфорилированный углеродный сорбент для очистки воды от тяжелых металлов // Вестник НТУ «ХПИ». 2017. Т. 1229. № 7. С. 205 – 210.

6. Bao X., Qiang Z., Chang J.-H. et al. Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite (Fe3O4@C) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water // J. of Environmental Sciences. 2014. Т. 26. № 5. С. 962 – 969.

7. Chowdhury S., Balasubramanian R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater // Advances in Colloid and Interface Science. 2014. Т. 204. С. 35 – 56.

8. Grigoryan G.S. The complex formation of copper (II) ion with leucine and isoleucine in aqueous solution // Chemical Journal of Armenia. 2013. Т. 66. № 1. С. 148 – 151.

9. conaru S.L., Beuran M., Turculet C.S. et al. Fabrication and characterization of iron oxide dextran composite layers // AIP Conference Proceedings. 2018. Т. 1932. № 1. С. 1 – 5.

10. Kakavandi B., Esrafili A., Mohseni-Bandpie A. et al. Magnetic Fe3O4@C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution // Water Science & Technology. 2014. Т. 69. № 1. С. 147 – 155.

11. Le G.H., Ha A.Q., Nguyen Q.K. et al. Removal of Cd2+ and Cu2+ ions from aqueous solution by using Fe–Fe3O4/graphene oxide as a novel and efficient adsorbent // Materials Research Express. 2016. Т. 3. № 10. С. 1 – 13.

12. Li J., Zhang S., Chen C. et al. Removal of Cu(II) and Fulvic Acid by Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Fe3O4 Nanoparticles // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. Т. 4. № 9. С. 4991 – 5000.

13. Liu Q., Zheng Y., Zhong L. et al. Removal of tetracycline from aqueous solution by a Fe3O4 incorporated PAN electrospun nanofiber mat // J. of Environmental Sciences. 2014. Т. 28. С. 29 – 36.

14. alik H., Qureshi U.A., Muqeet M. et al. Removal of lead from aqueous solution using polyacrylonitrile/magnetite nanofibers // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. Т. 25. № 4. С. 3357 – 3564.

15. Yu C., Wang M., Dong X. et al. Removal of Cu(II) from aqueous solution using Fe3O4–alginate modified biochar microspheres // RSC Advances. 2017. Т. 7. С. 53135 – 53144.

16. Zhao L., Chang X.-L., Liao R. et al. Facile hydrothermal preparation of S-doped nanoparticles for Cu2+ removal // J. Materials Letters. 2014. Т. 135. С. 154 – 157.

17. Zhao R., Li X., LiY. et al. Functionalized magnetic iron oxide/polyacrylonitrile composite electrospun fibers as effective chromium (VI) adsorbents for water purification // J. of Colloid and Interface Science. 2017. Т. 505. С. 1018 – 1030.

References

1. Godaev B.S., Kozlov V.V., Korovushkin V.V. i t.d. Himicheskij bjulleten'. 2022. T. 5. № 2. S. 30 – 41.

2. Dolinina E.S. Kinetika i mehanizmy adsorbcii lekarstvennogo veshhestva molsidomin na mezoporistyh dioksidah kremnija i ego desorbcii (vysvobozhdenija) iz ih kompozitov: avtoref. dis. … kand. him. Nauk. Ivanovo, 2015. 159 s.

3. Kozlov V.V., Godaev B.S., Korovushkin V.V. i t.d. O sinteze nanokompozita Fe3O4/C na osnove poliakrilonitrila i FeCl2·4H2O pri termoobrabotke na vozduhe. East European Scientific J. 2018. T. 35. № 7. S. 66 – 72.

4. Krizhanovskaja O.O., Sinjaeva L.A., Karpov S.I. i t.d. Kineticheskie modeli pri opisanii sorbcii zhirorastvorimyh fiziologicheski aktivnyh veshhestv vysokouporjadochennymi neorganicheskimi kremnijsoderzhashhimi materialami. Sorbcionnye i hromotograficheskie processy. 2014. T. 14. № 5. S. 784 – 794.

5. Hohotva A.P., Malyhina K.A., Lishtva P.V., Fedorok Ja.A. Fosforilirovannyj uglerodnyj sorbent dlja ochistki vody ot tjazhelyh metallov. Vestnik NTU «HPI». 2017. T. 1229. № 7. S. 205 – 210.

6. Bao X., Qiang Z., Chang J.-H. et al. Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite (Fe3O4@C) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water. J. of Environmental Sciences. 2014. T. 26. № 5. S. 962 – 969.

7. Chowdhury S., Balasubramanian R. Recent advances in the use of graphenefamily nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. Advances in Colloid and Interface Science. 2014. T. 204. S. 35 – 56.

8. Grigoryan G.S. The complex formation of copper (II) ion with leucine and isoleucine in aqueous solution. Chemical Journal of Armenia. 2013. T. 66. № 1. S. 148 – 151.

9. conaru S.L., Beuran M., Turculet C.S. et al. Fabrication and characterization of iron oxide dextran composite layers. AIP Conference Proceedings. 2018. T. 1932. № 1. S. 1 – 5.

10. Kakavandi B., Esrafili A., Mohseni-Bandpie A. et al. Magnetic Fe3O4@C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. Water Science & Technology. 2014. T. 69. № 1. S. 147 – 155.

11. Le G.H., Ha A.Q., Nguyen Q.K. et al. Removal of Cd2+ and Cu2+ ions from aqueous solution by us-ing Fe–Fe3O4/graphene oxide as a novel and efficient adsorbent. Materials Research Express. 2016. T. 3. № 10. S. 1 – 13.

12. Li J., Zhang S., Chen C. et al. Removal of Cu(II) and Fulvic Acid by Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Fe3O4 Nanoparticles. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. T. 4. № 9. S. 4991 – 5000.

13. Liu Q., Zheng Y., Zhong L. et al. Removal of tetracycline from aqueous solution by a Fe3O4 incor-porated PAN electrospun nanofiber mat. J. of Environmental Sciences. 2014. T. 28. S. 29 – 36.

14. alik H., Qureshi U.A., Muqeet M. et al. Removal of lead from aqueous solution using polyacryloni-trile/magnetite nanofibers. Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. T. 25. № 4. S. 3357 – 3564.

15. Yu C., Wang M., Dong X. et al. Removal of Cu(II) from aqueous solution using Fe3O4–alginate modified biochar microspheres. RSC Advances. 2017. T. 7. S. 53135 – 53144.

16. Zhao L., Chang X.-L., Liao R. et al. Facile hydrothermal preparation of S-doped nanoparticles for Cu2+ re-moval. J. Materials Letters. 2014. T. 135. S. 154 – 157.

17. Zhao R., Li X., LiY. et al. Functionalized magnetic iron oxide/polyacrylonitrile composite electrospun fibers as effective chromium (VI) adsorbents for water purification. J. of Colloid and Interface Science. 2017. T. 505. S. 1018 – 1030.