



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2022.2.6>

УДК 539.2.21

ББК 24.5

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Ирина Владимировна Запороцкова

Доктор физико-математических наук, профессор,
директор института приоритетных технологий,
Волгоградский государственный университет
zaporotskova@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Татьяна Александровна Ермакова

Кандидат химических наук, доцент,
кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
taermakova@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Олеся Александровна Какорина

Кандидат физико-математических наук,
и.о. заведующего кафедрой информационной безопасности,
Волгоградский государственный университет
davletova.olesya@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Владимир Витальевич Акатьев

Старший преподаватель, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
akatiev@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Лилия Вячеславовна Камышанова

Старший преподаватель,
Волгоградский институт управления – филиал Российской академии народного хозяйства
и государственной службы при Президенте РФ
liliamart.72@icloud.com
ул. Гагарина, 8, 400066 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. Проведены исследования адсорбционных свойств углеродных нанотрубок по отношению к неорганическим молекулам. Выполнены теоретические квантово-химические расчеты взаимодействия наиболее распространенных примесных молекул в воде с углеродными нанотрубками. Построены профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия молекул (солей кальция, магния и натрия) с поверхностью углеродной нанотрубки. Показано положительное влияние углеродных наноструктур на процесс очистки воды от неорганических примесей.

Ключевые слова: сорбция, углеродные нанотрубки, квантово-механические расчеты, очистка воды, неорганические примеси, соли магния, соли кальция, соли натрия.

Известно, что углеродные нанотрубки имеют уникальные сорбционные характеристики [8]. Это связано в первую очередь с очень высокой удельной поверхностью, присущей данным структурам. Поверхность углеродной нанотрубки (кроме того, что имеет уникальные сорбционные свойства) обладает большим количеством двойных углеродных связей. Наличие последних дает возможность к взаимодействию с разнообразными молекулярными комплексами, улучшающими сорбционную способность УНТ. Это позволяет применять их в качестве сорбентов для очистки вод от вредных примесей, так как употребление воды с несоответствующим нормам солевым составом может способствовать развитию различных заболеваний. Помимо этого, от использования жесткой воды может сломаться потребляющая воду бытовая техника [1].

Проведя анализ современных фильтров для очистки воды, можно заметить общий недостаток – они очищают воду только от определенного типа загрязнений. Для достижения наилучшего результата нужно провести многоступенчатую процедуру с помощью разных видов фильтров, что очень ресурсоемко и занимает довольно много времени. Углеродные наноматериалы позволяют решить данную проблему.

Они могут быть использованы в качестве фильтров, причем так же, как в случае адсорбции, свойства фильтров могут быть направленно изменены присоединением различных функциональных групп. Гидрофобная природа углеродных нанотрубок определяет их слабое взаимодействие с молекулами воды, создавая условия для ее свободного протекания. Известны попытки анализа использования углеродных нанотрубок в качестве филь-

тров для очистки водно-этанольных смесей от токсичных примесей [3], а также – исследования по очистке воды от патогенных микроорганизмов (простейших, бактерий, вирусов) [7] и органофосфорных пестицидов из водных образцов [6].

Выполнены теоретические расчеты некоторых неорганических примесных молекул, содержащихся в воде, методом DFT. Для анализа были выбраны наиболее распространенные неорганические вещества, которые чаще других встречаются в питьевой воде [2; 4; 5]:

– хлорид кальция CaCl_2 , хлорид магния MgCl_2 , хлорид натрия NaCl ;

– карбонат кальция CaCO_3 , карбонат магния MgCO_3 ;

– сульфат кальция CaSO_4 , сульфат магния MgSO_4 .

Исследованы процессы адсорбционного взаимодействия выбранных неорганических примесных молекул к поверхности однослойных углеродных нанотрубок типа (6,6). Полученные расчеты показали, что данный радиус кривизны углеродных наноструктур обеспечивает возможность активного адсорбционного взаимодействия с неорганическими молекулами за счет одноцентрового перпендикулярного взаимодействия, позволяющего реализовывать множественную адсорбцию. Данное свойство позволяет делать выводы о том, способна ли УНТ эффективно очистить воду от вредных примесей.

Процесс адсорбции моделировался пошаговым (равным $0,1 \text{ \AA}$) приближением неорганических молекул к поверхностному атому углерода нанотрубки. Геометрическая структура системы оптимизировались на каждом шаге, после чего были построены энергетические кривые системы полученных

комплексов. После анализа энергетических кривых установлены геометрические и энергетические особенности адсорбционного взаимодействия.

Некоторые модели адсорбционного взаимодействия углеродной нанотрубки с неорганическими молекулами представлены на рисунке 1.

Рассчитаны энергетические кривые взаимодействия при оптимизации поверхности нанотрубки (рис. 2–8). Основные геометрические и энергетические параметры адсорбции приведены в таблице.

Установлено, что адсорбция реализуется для всех случаев взаимодействия углеродной нанотрубки с неорганическими молекулами. Это иллюстрируется наличием минимумов на кривых, находящихся в области отрицательных значений.

Таким образом, выполненные квантово-химические расчеты доказали факт адсорбционного взаимодействия углеродной нанотрубки с неорганическими примесными молекулами воды. Углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве фильтров для очистки воды от примесных неорганических веществ.

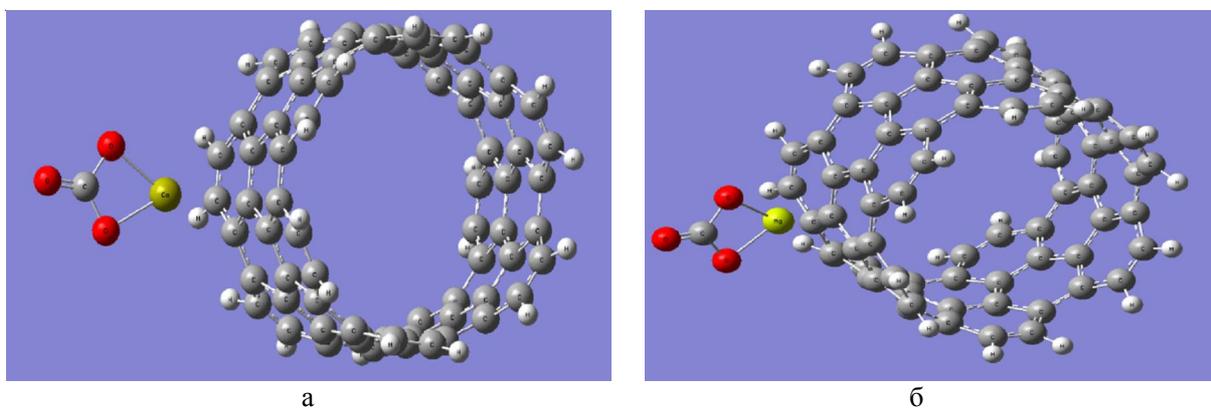


Рис. 1. Модели адсорбционного взаимодействия УНТ с неорганическими молекулами: *a* – с карбонатом кальция CaCO_3 ; *b* – с карбонатом магния MgCO_3

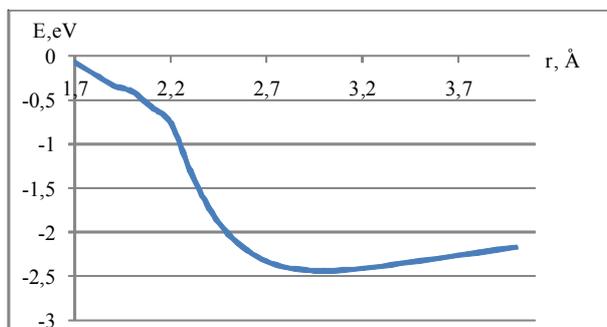


Рис. 2. Энергетическая кривая взаимодействия системы «УНТ – CaCl_2 »

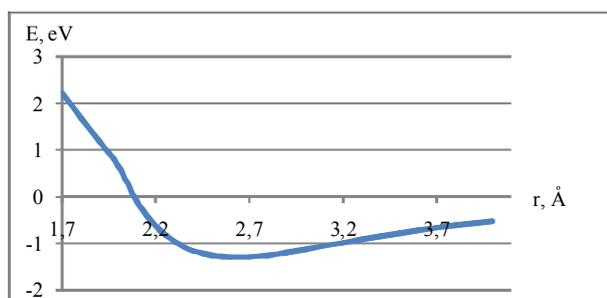


Рис. 3. Энергетическая кривая взаимодействия системы «УНТ – CaCO_3 »

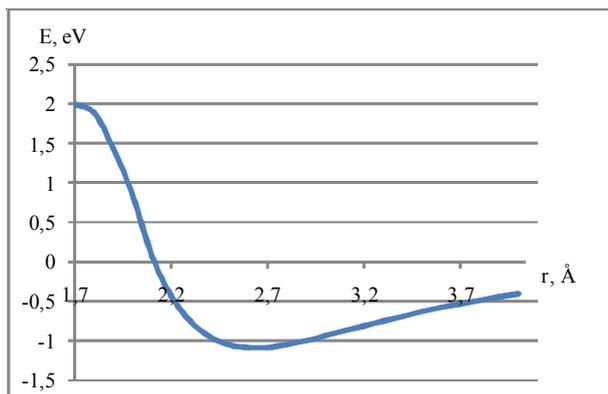


Рис. 4. Энергетическая кривая взаимодействия системы «УНТ – CaSO₄»

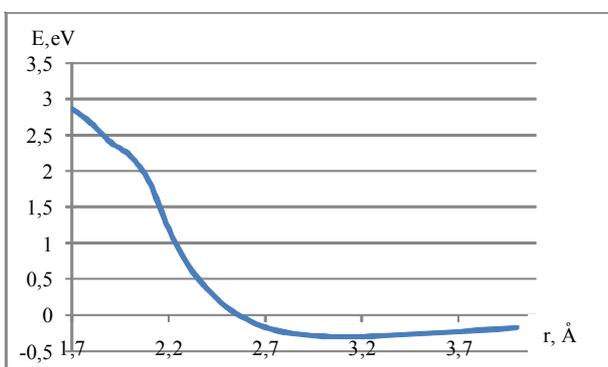


Рис. 5. Энергетическая кривая взаимодействия системы «УНТ – MgCl₂»

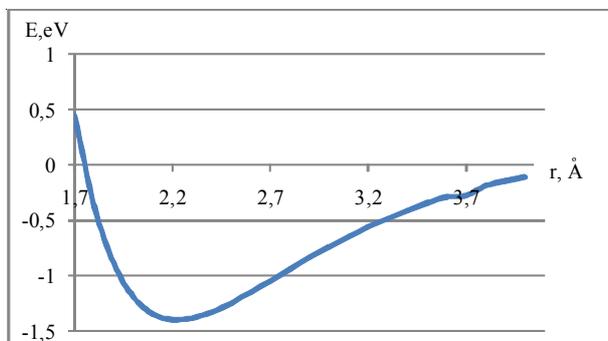


Рис. 6. Энергетическая кривая взаимодействия системы «УНТ – MgCO₃»

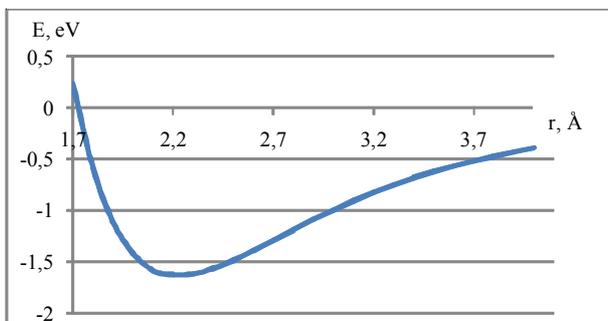


Рис. 7. Энергетическая кривая взаимодействия системы «УНТ – MgSO₄»

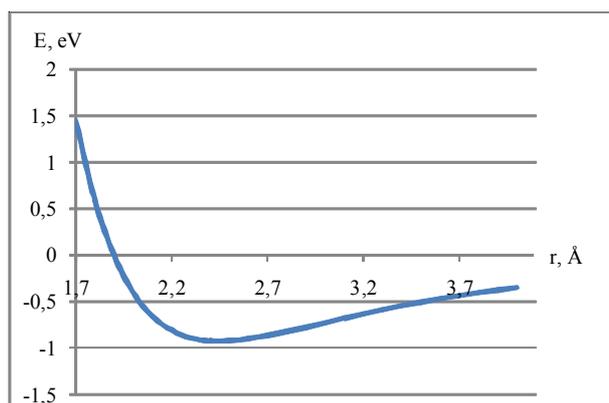


Рис. 8. Энергетическая кривая взаимодействия системы «УНТ – NaCl»

Основные параметры адсорбционного взаимодействия углеродной нанотрубки (6,6) с неорганическими примесными молекулами воды

Примесные молекулы	$r, \text{Å}$	$E_{\text{ад}}, \text{eV}$
CaCl ₂	3,0	- 2,43
CaCO ₃	2,6	- 1,29
CaSO ₄	2,6	- 1,08
MgCl ₂	3,1	- 0,29
MgCO ₃	2,2	- 1,4
MgSO ₄	2,2	- 1,62
NaCl	2,4	- 0,92

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние очищенной воды на бытовую технику // Системы очистки воды под ключ для предприятий и коттеджей. – Электрон. текстовые дан. – Режим доступа: <https://gydronika.ru/info/articles/vliyanie-ochishchennoy-vody-na-bytovuyu-tehniku/> (дата обращения: 31.03.2022). – Загл. с экрана.

2. ГОСТ Р 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества / Электронный фонд правовой и нормативно-технической информации. – Электрон. текстовые дан. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200003120> (дата обращения: 31.03.2022). – Загл. с экрана.

3. Запороцкова, Н. П. Сорбционная активность углеродных нанотрубок как основа инновационной технологии очистки водно-этанольных смесей / Н. П. Запороцкова, И. В. Запороцкова, Т. А. Ермакова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10, Инновационная деятельность. – 2011. – № 5. – С. 106–110. – DOI: <https://doi.org/10.15688/jvolsu10.2011.1.22>

4. Классификация примесей природных и сточных вод // ЭКОС Групп – локальные очистные сооружения промышленных предприятий под ключ, очистка муниципальных сточных вод. – Электрон. текстовые дан. – Режим доступа: <https://www.ecosgroup.com/press/articles/primesi->

[prirodnikh-i-stochnykh-vod/](#) (дата обращения: 31.03.2022). – Загл. с экрана.

5. СанПиН 2.1.3684-21. Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению населения, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий // Гарант.ру. – Электрон. текстовые дан. – Режим доступа: <https://base.garant.ru/400289764/> (дата обращения: 31.03.2022). – Загл. с экрана.

6. Li, Quan-Long. Study of Purified Multi-Walled Carbon Nanotubes As a Sorbent of Solid Phase Extraction for Preconcentration of Organophosphorus Pesticides from Water Samples / Quan-Long Li // Journal of Xiamen University. – 2004. – Vol. 43, № 4. – P. 531–536.

7. Lu, C. Chemical Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes for Sorption of Zn²⁺ from Aqueous Solution / C. Lu, H. Chiu // Chemical Engineering Journal. – 2008. – Vol. 139. – P. 462–468.

8. Rathinavel, S. A Review on Carbon Nanotube: An Overview of Synthesis, Properties, Functionalization, Characterization, and the Application / S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda // Materials Science and Engineering B:

Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2021. – Vol. 268. – P. 115095.

REFERENCES

1. *Vliyanie ochishhennoj vody na bytovuyu tekhniku* [Effect of Treated Water on Household Appliances]. URL: <https://gydronika.ru/info/articles/vliyanie-ochishchennoy-vody-na-bytovuyu-tekhniku> (accessed 31 March 2022).

2. *GOSTR 51232-98. Voda pit'evaya. Obshchie trebovaniya k organizatsyi i metodam kontrolya kachestva* [GOST R 51232-98. Potable Water. General Requirements for Organization and Quality Control Methods]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200003120> (accessed 31 March 2022).

3. Zaporotskova N.P., Zaporotskova I.V., Ermakova T.A. Sorbtsionnaya aktivnost' uglerodnykh nanotrubok kak osnova innovatsionnoj tekhnologii ochistki vodno-etanol'nykh smesey [Sorption Activity of Carbon Nanotubes As a Base for Innovation Technology of Water-Ethanol Mixture Cleaning Process]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10. Innovatsionnaya deyatel'nost'* [Science Journal of Volgograd State University. Technology and Innovations], 2011, iss. 5, pp. 106-110. DOI: <https://doi.org/10.15688/jvolsu10.2011.1.22>

4. *Klassifikatsiya primesej prirodnykh i stochnykh vod* [Classification of Natural and Wastewater Impurities]. URL: <https://www.ecosgroup.com/press/articles/primesi-prirodnykh-i-stochnykh-vod> (accessed 31 March 2022).

5. SanPiN 2.1.3684-21. Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniya k sodержaniyu territorij gorodskikh i sel'skikh poselenij, k vodnym objektam, pit'evoj vode i pit'evomu vodosnabzheniyu naseleniya, atmosfernomu vozdukhу, pochvam, zhilym pomeshcheniyam, ekspluatatsyi proizvodstvennykh, obshchestvennykh pomeshchenij, organizatsyi i provedeniyu sanitarno-protivoepidemicheskikh (profilakticheskikh) meropriyatij [SanPiN 2.1.3684-21. Sanitary and Epidemiological Requirements for the Maintenance of Territories of Urban and Rural Settlements, for Water Facilities, Drinking Water and Drinking Water Supply to the Population, Atmospheric Air, Soils, Residential Premises, Operation of Industrial and Public Premises, Organization and Implementation of Sanitary and Anti-Epidemic (Preventive) Measures]. *Garant.ru*. URL: <https://base.garant.ru/400289764> (accessed 31 March 2022).

6. Li Quan-Long. Study of Purified Multi-Walled Carbon Nanotubes As a Sorbent of Solid Phase Extraction for Preconcentration of Organophosphorus Pesticides from Water Samples. *Journal of Xiamen University*, 2004, vol. 43, no. 4, pp. 531-536.

7. Lu C., Chiu H. Chemical Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes for Sorption of Zn²⁺ from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*, 2008, vol. 139, pp. 462-468.

8. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A Review on Carbon Nanotube: An Overview of Synthesis, Properties, Functionalization, Characterization, and the Application. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2021, vol. 268, p. 115095.

STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES FOR WATER PURIFICATION FROM INORGANIC IMPURITIES

Irina V. Zaporotskova

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Director of the Institute of Priority Technologies
Volgograd State University
zaporotskova@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Tatyana A. Ermakova

Candidate of Sciences (Chemistry), Associate Professor,
Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
taermakova@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Olesya A. Kakorina

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics),
Acting Head of Information Security Department
Volgograd State University
davletova.olesya@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Vladimir V. Akatiev

Senior Lecturer, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
akatiev@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Lilia V. Kamysanova

Senior Lecturer,
Volgograd Institute of Management, Branch of the Russian Presidential Academy
of National Economy and Public Administration
liliamart.72@icloud.com
Gagarina St, 8, 400066 Volgograd, Russian Federation

Abstract. Studies of adsorption properties of carbon nanotubes with respect to inorganic molecules have been carried out. Theoretical quantum-chemical calculations of the interaction of the most common impurity molecules in water with carbon nanotubes were made. Analysis of modern water purification filters shows the general disadvantage of all modern filters – they clean water only from a certain type of pollution. In order to clean water from a wide range of different pollutants, it is necessary to carry out multistage purification, with different types of filters, which is very resource intensive, and takes quite a long time. Using carbon nanomaterials as filters will solve this problem. For the study, the most common inorganic substances were chosen, which are most often found in drinking water: calcium chloride CaCl_2 , magnesium chloride MgCl_2 , sodium chloride NaCl , calcium carbonate CaCO_3 , magnesium carbonate MgCO_3 , calcium sulfate CaSO_4 , magnesium sulfate MgSO_4 . Processes of adsorption interaction of selected inorganic impurity molecules to the surface of single-layer carbon nanotubes of type (6,6) were investigated. Surface profiles of potential energy of interaction of molecules (calcium, magnesium and sodium salts) with surface of carbon nanotube are constructed. The positive effect of carbon nanostructures on the process of water purification from inorganic impurities is shown, meaning the possibility of using CNT as a filter for water purification.

Key words: sorption, carbon nanotubes, quantum-mechanical calculations, water purification, inorganic impurities, magnesium salts, calcium salts, sodium salts.