

Очистка воды, загрязнённой тяжёлыми металлами на примере свинца, перспективным материалом на основе графеновых наноструктур

Н. Р. Меметов, А. В. Герасимова, А. Е. Кучерова

Дана оценка эффективности применения графеновых наноструктур в очистке от ионов свинца (II) для улучшения экологической ситуации водных объектов. Механизмы и характерные параметры процесса адсорбции были проанализированы с использованием эмпирических моделей изотерм при температурах 298, 303, 313 и 323 К, которые соответствуют следующему порядку (на основе коэффициента корреляции): Ленгмюр (0,99) > Темкин (0,97) > Дубинин – Радужкевич (0,90). Максимальная адсорбционная способность материала соответствует диапазону от 230 до 260 мг/г. Исследовано равновесие на уровне оценки термодинамических параметров, которое свидетельствует о спонтанности процесса, эндотермическом характере и изменении структуры графена, модифицированного фенолформальдегидной смолой в процессе адсорбции ионов свинца (II), приводящему к росту разупорядоченности системы.

Ключевые слова: адсорбция; графеновые наноструктуры; изотермы; тяжёлые металлы; очистка воды, ионы свинца.

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-9-34-43

Введение

В настоящее время перспектива использования углеродных материалов в процессах сорбционно-го извлечения уже доказала свою состоятельность [1]. К сожалению, современные углеродные сорбенты имеют ряд значимых недостатков, зачастую определяющих рациональность их применения, например, низкая сорбционная активность таких материалов по многим извлекаемым компонентам [2]. Однако в среде научного сообщества уже сформировалось полноценное направление по поиску новых типов сорбционных материалов с улучшенными характеристиками [3 – 10]. К классу таких материалов относят наноуглеродные материалы [2]. Углеродные наноматериалы имеют ряд неоспоримых преимуществ перед существующими промышленными аналогами сорбентов. В первую очередь, это сорбционная емкость. Многие промышленные углеродные сорбенты практически не используют для извлечения растворённых форм тяжёлых металлов в атомной промышленности в силу низкой степени извлечения и, как следствие,

невозможности обеспечения требуемой степени очистки [11]. Современные промышленные сорбенты теряют около 5 – 10 % своей емкости после 5 – 7 эксплуатационных циклов, в отличие от наноуглеродных сорбентов, которые теряют не более 3 % емкости после 50 циклов [12, 13].

Растворённые формы ионов свинца (II) одни из наиболее часто встречающиеся в открытых водных акваториях. Воздействие свинца на организм человека чрезвычайно неблагоприятно, он имеет свойство накапливаться в кровеносных сосудах, зубной ткани и костях, оказывая комплексно разрушающее воздействие на жизненно важные органы [14]. Сфера его использования в процессах промышленного производства и изготовления изделий широкого потребления достаточно многогранна: обогащение руд, химические источники тока, термoeлектрические материалы, красящие пигменты, покрытия, радиационная защита ядерных реакторов и т.д. [15]. В настоящее время свинец относится к десятку наиболее опасных химических веществ, вызывающих угрозу в области обеспечения общественного здравоохранения.

Таблица 1

Сорбция ионов свинца (II) углеродными наноструктурами

Table 1

Sorption of lead (II) ions by carbon nanostructures

Адсорбент	Адсорбционная способность, мг/г	Ссылка
Acidified CNT	59	[1]
MWCNTs (initial)	4	[1]
MWCNT acidified HNO ₃	82	[2]
GO	44,56	[3]
rGONF nanocomposite (Ferrite-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite)	25,78	[3]
MWCNTs/PAAM	29,71	[4]
Maghemite nanotubes	24	[5]
MWCNTs/SiO ₂ nanocomposite	13	[6]
CuO-NPs-AC (copper oxide nanoparticle-loaded activated carbon)	55,5	[7]
Mn ₃ O ₄ — coated activated carbon	14,91	[8]

В табл. 1 приведены данные по адсорбционной способности различных углеродных наноматериалов в водном растворе для ионов свинца (II).

Таким образом, в настоящее время актуальность вопросов очистки водных сред от растворённых форм ионов свинца (II) не вызывает сомнений, что подтверждается большим количеством научных работ в данном направлении.

Цель настоящей работы — изучение возможности применения модифицированного графена в

процессах сорбции ионов свинца из водных растворов.

Материалы и методика эксперимента

Материал

Материал, использованный в качестве адсорбента, представляет собой пасту графеновых нанопластинок (ГНП), модифицированных фенолформальдегидной смолой (ФФС). Для получения данного материала в качестве исходных компонентов применяли: пасту ГНП (с содержанием сухого вещества в расчёте на графит 1 %), полученную методом расширения графита персульфатом аммония в серной кислоте после его гидролиза и промывки водой [16]; резольную водорастворимую ФФС “Фенотам-GR-326” (производство ПАО “Крата”, Тамбов, Россия).

Модификацию пасты ГНП осуществляли методом ультразвуковой (УЗ) обработки на лабораторной УЗ-установке ИЛ-10 (мощностью 2 кВт, производство ЗАО “Ультразвуковая техника — ИНЛАБ”, Санкт-Петербург, Россия), при частоте 22 кГц в течение 1,5 ч, поддерживая постоянную температуру раствора –40 °С [17]. За счёт чего олигомерные молекулы ФФС вступали в химическое взаимодействие с функциональными группами на поверхности ГНП (в данных условиях обработки, графеновые нанопластины содержат 10–13 % оксидных групп). После УЗ обработки к полученному раствору добавили 13,10 мл 1 молярного раствора уксусной кислоты, путем разбавления ХЧ уксусной кислоты (ООО “Реагент”, Саратов, Россия) до нужной концентрации с целью коагуляции раствора. Смесь настаивали в течении 1 ч, а затем фильтровали и промывали дистиллированной водой через

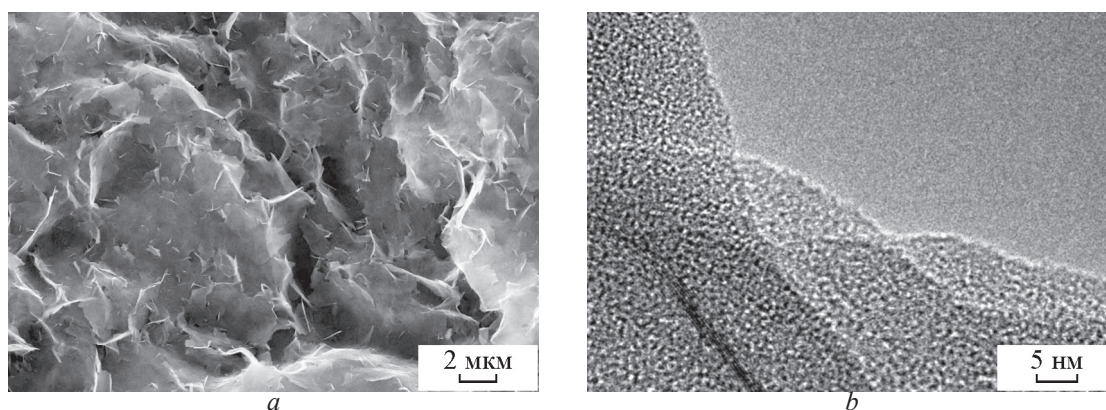


Рис. 1. Изображения графеновых нанопластинок, модифицированных ФФС: *a* — СЭМ, *b* — ПЭМ.

Fig. 1. Images of graphene nanoplates modified with FFS: *a* — SEM, *b* — TEM.

микрофильтр ПП-190 (ООО НПП “Технофильтр”, Владимир, Россия). В полученной водной пасте ГНП/ФФС массовое содержание графена составляло 5,5 – 6 %, содержание ФФС — 30 – 50 % от массы графена. Типичные изображения ГНП/ФФС полученные методами сканирующей (СЭМ) (сканирующий электронный микроскоп “Neon 40”) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (просвечивающий электронный микроскоп “JEM-2010”) показаны на рис. 1.

Методы исследования

Изучение влияния температуры на процесс сорбции ионов свинца (II)

Температура является одним из значимых факторов, влияющих на сорбционное равновесие [18]. Процессы сорбции всегда сопровождаются уменьшением свободной поверхностной энергии адсорбента. Поэтому они должны носить экзотермический характер, и с повышением температуры сорбция должна уменьшаться. Однако это положение, бесспорно, только для физической адсорбции. В случае хемосорбции химические реакции с поверхностными группами могут быть как экзотермическими, так и эндотермическими. Для веществ, растворимость которых возрастает с повышением температуры, при высоких температурах можно ожидать увеличения степени извлечения в определённых условиях.

Для экспериментального исследования были выбраны температуры: 298, 303, 313 и 323 К. Оценку влияния температуры на процесс извлечения проводили с использованием стандартных растворов нитрата свинца ($Pb(NO_3)_2$) с концентрациями от $2 \cdot 10^2$ до $35 \cdot 10^2$ мг/л. В каждый из растворов помещали навеску ГНП/ФФС массой 3,3 г/л, встряхивали 40 мин на программируемом ротаторе “Bio RS-24” (Biosan, Рига, Латвия) со скоростью 100 об/мин. Затем твердую и жидкую фазы разделяли центрифугированием (Centrifuge 5810 R (Эппендорф, Гамбург, Германия)) при 10000 об/мин в течение 10 мин. Остаточное содержание ионов свинца (II) в жидкой фазе измеряли по методу количественного элементного анализа по спектрам атомного поглощения на спектрометре “МГА-915МД”.

Статическую сорбционную емкость адсорбента q_e , мг/г, вычисляли по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C_i — исходная и конечная концентрация ионов металла в растворе, мг/л; V — объем раствора, л; m — масса навески сорбента, г.

Результаты и обсуждение

Сорбционная емкость адсорбента является ключевым показателем, определяющим фактическую возможность использования данного материала в практических целях. Изотермы сорбции ионов свинца (II) при температурах 298, 303, 313 и 323 К представлены на рис. 2.

Найденные зависимости сорбции ионов свинца (II) свидетельствуют о том, что с повышением температуры величина сорбции увеличивается. Максимальное значение данного показателя наблюдается при 323 К.

Анализ изотерм сорбции ионов свинца (II), представленных на рис. 2, показывает, что они принадлежат к изотермам мономолекулярной сорбции. Кривые монотонно приближаются к некоей предельной величине, соответствующей заполнению монослоя. Активные центры, расположенные на поверхности адсорбента, усиливают его поглонительную способность, что, теоретически, объясняет значительную сорбционную активность ГНП/ФФС по отношению к ионам металла. Такая форма изотерм для различных видов сорбции имеет принципиально разную природу. Для физической сорбции она обусловлена полным заполнением микропор и может соответствовать более чем

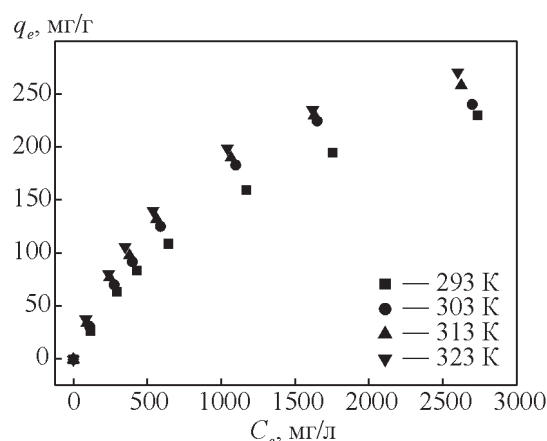


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов свинца (II) при различных температурах. Исходные данные: начальные концентрации от $2 \cdot 10^2$ до $35 \cdot 10^2$ мг/л; масса сорбента 3,3 г/л.

Fig. 2. Sorption isotherms of lead (II) ions at various temperatures. Initial concentrations from $2 \cdot 10^2$ to $35 \cdot 10^2$ mg/l; sorbent mass 3.3 g/l.

монослойному покрытию; для химической — завершением образования монослоя. Изотермы такой формы образуются вследствие неоднородности поверхности адсорбента и многообразия фазовых переходов при образовании комплексных сорбатов — сорбентных взаимодействий, которые удается стабилизировать только на достаточно однородных поверхностях.

Исследования сорбции из жидких сред обычно осложнены тем, что при контакте жидкости с твердым адсорбентом всегда возможна сорбция всех компонентов, что неизбежно влияет на характер изотермы сорбции. В таком случае необходимо рассматривать не только сорбцию молекул растворителя и растворенного вещества, но и различные взаимодействия между ними. Единая теория, которая достаточно корректно описывала бы все виды сорбции на разных поверхностях раздела фаз, в настоящее время не разработана.

Изотермы адсорбции

Модель Лэнгмюра

Более полно сорбционный процесс описывает уравнение сорбции Лэнгмюра. Теория Лэнгмюра является одной из наиболее распространенных теорий мономолекулярной сорбции, которая описывает сорбционный процесс при разных концентрациях адсорбата в растворе. По теории Лэнгмюра сорбция рассматривается как квази-химическая реакция между адсорбатом и адсорбционными центрами поверхности адсорбента. Ограниченность поверхности поглотителя приводит к ее сорбционному насыщению по мере увеличения концентрации распределяемого вещества [19]. Экспериментальные результаты по определению изотермы сорбции обрабатывали с помощью уравнения Лэнгмюра [20]:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (2)$$

где q_e — текущая величина сорбции, мг/г; q_m — предельная величина сорбции, мг/г; K_L — константа сорбционного равновесия; C_e — равновесная концентрация ионов в растворе, мг/л. Уравнение (2) обычно представляют в линейной форме:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}. \quad (3)$$

Уравнение (3) позволяет графически определить константы Лэнгмюра q_m и K_L . Отрезок, отсекаемый прямыми на оси ординат, равен $1/q_m$. По

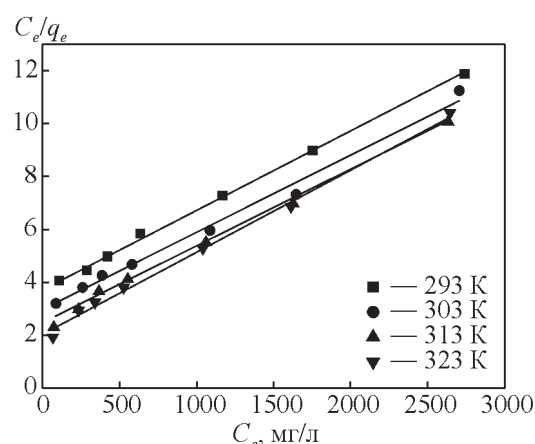


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов свинца (II) на адсорбенте ГНП/ФФС от концентрации в координатах Лэнгмюра при различных температурах.

Fig. 3. Dependence of sorption of lead (II) ions on GNP/PFR adsorbent on concentration in Langmuir coordinates at various temperatures.

тангенсу угла наклона прямой находят константу сорбционного равновесия (рис. 3).

Расчитанные значения предельной емкости монослоя и констант сорбционного равновесия при разных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы изотермы Лэнгмюра, полученные для адсорбции свинца (II) на ГНП/ФФС

Table 2

Constants of Langmuir isotherm obtained for the adsorption of lead (II) on GNP/PFR

Температура, К	Константы Лэнгмюра		
	q_m	K_L	R^2
298	333,3	$0,797 \cdot 10^{-3}$	0,998
303	333,3	$1,029 \cdot 10^{-3}$	0,991
313	333,3	$1,468 \cdot 10^{-3}$	0,995
323	333,3	$1,491 \cdot 10^{-3}$	0,995

Результаты, представленные в табл. 2, указывают на то, что с повышением температуры константа сорбционного равновесия увеличивается, а ее достаточно низкое значение — на благоприятную адсорбцию.

Модель Темкина

Данная модель содержит параметр, учитывающий взаимодействия между адсорбционными

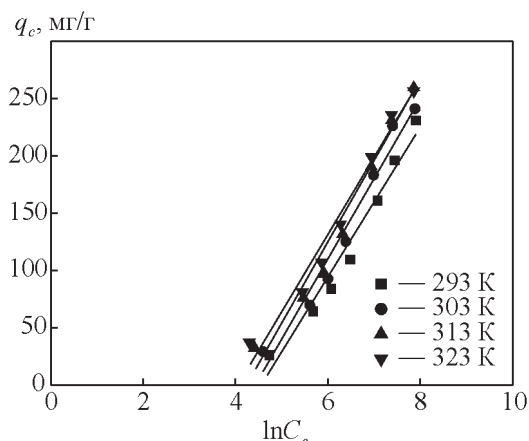


Рис. 4. Зависимость сорбции ионов свинца (II) на адсорбенте ГНП/ФФС от концентрации в координатах Темкина при разных температурах.

Fig. 4. Dependence of sorption of lead (II) ions on GNP/PFR adsorbent on concentration in Temkin coordinates at different temperatures.

центрами и адсорбатом. Она предполагает, что теплота адсорбции всех молекул в слое линейно снижается по мере заполнения слоя из-за отталкивания сорбат – сорбатной природы, и что адсорбция происходит с равномерным распределением максимальной энергии связывания. Кроме того, снижение теплоты сорбции происходит в большей степени по линейному закону, чем по логарифмическому [21].

Экспериментальные результаты по определению изотерм сорбции обрабатывали с помощью уравнения Темкина:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T C_e, \tag{4}$$

$$B_T = \frac{RT}{b}. \tag{5}$$

Уравнение (4) может быть выражено в линейной форме:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e, \tag{6}$$

где T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); C_e — равновесная концентрация ионов в растворе, мг/л; K_T — константа равновесия; b — постоянная, связанная с теплотой сорбции, Дж/моль; B_T — постоянная изотермы Темкина.

Линейная зависимость количества ионов металлов, адсорбированных в равновесии (q_e) от

натуральных логарифмов равновесных концентраций ($\ln C_e$) представлена на рис. 4.

Расчётные параметры модели Темкина приведены в табл. 3. Результаты обработки экспериментальных данных показали, что применение модели Темкина эффективно для корректного описания процесса сорбции ионов свинца (II) на ГНП/ФФС ($R^2 > 0,9$).

Таблица 3

Константы изотермы Темкина, полученные для адсорбции свинца (II) на ГНП/ФФС

Table 3

Constants of the Temkin isotherm obtained for adsorption of lead (II) on GNP/PFR

Температура, К	Константы Темкина			
	K_T	B_T	b	R^2
298	$11,1 \cdot 10^{-3}$	66,22	36,39	0,971
303	$11,8 \cdot 10^{-3}$	69,09	36,46	0,971
313	$15,0 \cdot 10^{-3}$	69,41	37,49	0,970
323	$22,5 \cdot 10^{-3}$	69,32	38,74	0,973

Из результатов, представленных в табл. 3, видно, что с повышением температуры адсорбционный потенциал по Темкину увеличивается, а низкое значение K_T указывает на благоприятную адсорбцию. Следует также отметить, что значения b для всех температур варьировались от 36,9 до 38,74. В [22] сообщалось, что значение $b > 40$ Дж/моль характерно для химической сорбции, а $b < 40$ Дж/моль — для физической.

Модель Дубинина – Радушкевича

Изотермическая модель Дубинина–Радушкевича — это эмпирическая модель, которая изначально была сформулирована для процесса адсорбции после механизма заполнения пор [23, 24]. Обычно эту модель применяют для выражения процесса адсорбции на гомогенных и гетерогенных поверхностях. Нелинейное уравнение изотермы модели Дубинина – Радушкевича можно проиллюстрировать как уравнение:

$$q_e = q_D \exp \left\{ -B_{D-R} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right\}, \tag{7}$$

где T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль·К); C_e — равновесная концентрация ионов в растворе, мг/л; q_e — количество адсорбата в адсорбенте при равновесии, мг/г; q_D — теоретическая адсорб-

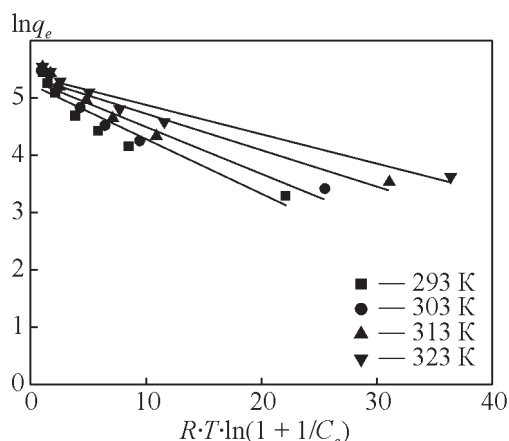


Рис. 5. Зависимость сорбции ионов свинца (II) на адсорбенте ГНП/ФФС от концентрации в координатах Дубинина – Радушкевича при разных температурах.

Fig. 5. Dependence of sorption of lead (II) ions on GNP/PFR adsorbent on concentration in the Dubinin – Radushkevich coordinates at different temperatures.

ционная емкость, мг/г; B_{D-R} — константа модели Дубинина – Радушкевича.

Уравнение (7) может быть выражено в линейной форме:

$$\ln q_e = \ln q_D - 2B_{D-R} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]. \quad (8)$$

График зависимости $\ln q_e$ от $RT \cdot \ln(1 + 1/C_e)$ представлен на рис. 5. Константы q_D и B_{D-R} , определяли из приведённой зависимости, используя уравнение (8).

Эффективные энергии активации (E , кДж/моль) адсорбции по изотермической модели Дубинина – Радушкевича могут быть вычислены с использованием уравнения

$$E = \sqrt{\frac{1}{2B_{D-R}}}. \quad (9)$$

Таблица 4

Константы изотерм Дубинина – Радушкевича, полученные для адсорбции свинца (II) на ГНП/ФФС

Table 4

Constants of the Dubinin – Radushkevich isotherms obtained for adsorption of lead (II) on GNP/PFR

Температура, К	Константы Дубинина – Радушкевича			
	q_D	B_{D-R}	E	R^2
298	186,61	$47,5 \cdot 10^{-3}$	3,24	0,907
303	203,98	$40,5 \cdot 10^{-3}$	3,51	0,900
313	210,19	$35,5 \cdot 10^{-3}$	3,75	0,902
323	210,40	$30,5 \cdot 10^{-3}$	4,04	0,901

Параметры модели Дубинина – Радушкевича приведены в табл. 4. Результаты обработки данных показали, что модель хорошо описывает полученные зависимости сорбции ионов свинца (II) на ГНП/ФФС ($R^2 > 0,9$). Рассчитанные величины предельной сорбции (q_D) ионов свинца (II) на ГНП/ФФС, в целом согласуются с полученными экспериментальными данными.

Значения эффективной энергии активации (E), полученные по уравнению Дубинина-Радушкевича, были низкими (< 8 кДж/моль) для всех исследуемых температур, что свидетельствует о преобладающем вкладе физической сорбции ионов свинца (II) на ГНП/ФФС. Следует напомнить, что теплота адсорбционных значений (b) изотермы Темкина для изученных систем также указывает на то, что процесс сорбции является физическим.

Термодинамика адсорбции

Для определения спонтанности процесса адсорбции и проверки полученных экспериментальных данных использовались три основных термодинамических параметра: изменение энтальпии (ΔH^0), изменение энтропии (ΔS^0) и изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0).

Уравнение Гиббса применяли для изучения влияния температуры на равновесную адсорбцию. Уравнение можно выразить следующим образом [25]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c, \quad (10)$$

где T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); K_c — константа термодинамического равновесия, которая может быть определена из уравнения:

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}}, \quad (11)$$

где C_{Ae} — равновесная концентрация свинца (II), адсорбированного на ГНП/ФФС, мг/л; C_{Se} — равновесная концентрация свинца (II) в растворе, мг/л.

Уравнение Гиббса можно выразить следующим образом [25]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (12)$$

где ΔG^0 — стандартная свободная энергия, кДж/моль; ΔH^0 — стандартная энтальпия, кДж/моль; ΔS^0 — стандартная энтропия, Дж/(моль·К); T — абсолютная температура раствора, К.

Объединяя приведенные уравнения, получаем [25]:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}. \quad (13)$$

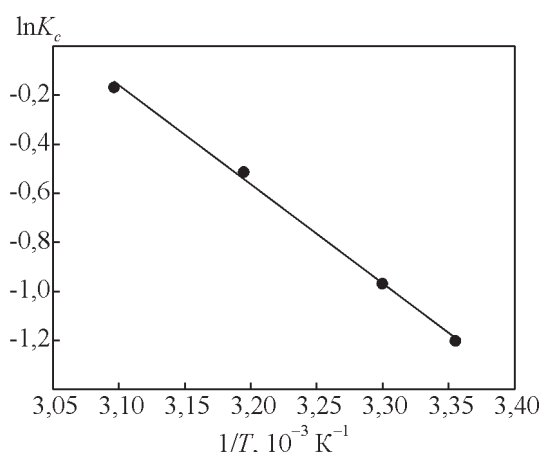


Рис. 6. Зависимость $\ln K_c$ от обратной температуры при сорбции ионов свинца (II) на ГНП/ФФС.

Fig. 6. Dependence of $\ln K_c$ on inverse temperature during sorption of lead (II) ions on GNP/PFR.

Из зависимости $\ln K_c$ от величины обратной температуры ($1/T$) (рис. 6) были рассчитаны значения ΔH^0 и ΔS^0 , которые приведены в табл. 5.

Таблица 5

Термодинамические параметры адсорбции ионов свинца (II) на ГНП/ФФС в интервале температур 298 – 323 К

Table 5

Thermodynamic parameters of adsorption of lead (II) ions on GNP/PFR in temperature range 298 – 323 K

T, K	Термодинамические параметры		
	ΔG^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	ΔH^0 , кДж/моль
298	-30,5645	102,6779	33,56362
303	-31,0778		
313	-32,1046		
323	-33,1314		

Отрицательные значения ΔG^0 при всех исследуемых температурах показывают, что процесс адсорбции носит спонтанный характер, и ионы свинца (II) имеют отличное сродство к поверхности ГНП/ФФС. Значения ΔG^0 увеличиваются с ростом температуры, что указывает на повышение сорбционной ёмкости ГНП/ФФС при извлечении ионов свинца (II) при более высоких температурах. Положительные значения ΔH^0 свидетельствуют о эндотермической природе адсорбции, что также говорит о повышении сорбционной ёмкости материала с ростом температуры процесса. Положительное значение ΔS^0 указывает на

увеличение степени спонтанных взаимодействий на границе раздела твердая фаза – раствор после адсорбции ионов свинца (II) на поверхность ГНП/ФФС.

Выводы

Изучена возможность применения ГНП/ФФС в процессах сорбции ионов свинца (II) из водных растворов. Данные равновесной адсорбции были проанализированы с использованием трех типовых моделей адсорбции: Лэнгмюра, Темкина и Дубинина – Радускевича в интервале температур 298 – 323 К.

Установлено, что процесс адсорбции ионов свинца (II) на ГНП/ФФС наилучшим образом описывается уравнением изотермы Лэнгмюра ($R^2 = 0,99$). Значения термодинамических параметров (ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0) указывает на спонтанную и эндотермическую природу процесса адсорбции.

Литературные данные по адсорбционной способности различных углеродных наноматериалов в водном растворе ионов свинца (II), были сопоставлены со значениями, полученными в настоящем исследовании. Видно, что ГНП/ФФС, используемый в данной работе, превышает по значению адсорбционной способности рассмотренные материалы.

Полученные результаты могут быть полезны при разработке сорбционной технологии очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием окисленного графена.

Литература

- Huang T., Zhou R., Cui J., Zhang J., Tang X., Chen S., Feng J., Liu H. Fast and cost-effective preparation of antimicrobial zinc oxide embedded in activated carbon composite for water purification applications. Mater Chem Phys, 2018, v. 206, pp. 124 – 129.
- Liu P., Borrell P.F., Božič M., Kokol V., Oksman K., Mathew A.P. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag^+ , Cu^{2+} and Fe^{3+} from industrial effluents. J Hazard Mater., 2015, v. 294, pp. 177 – 185.
- Wang H.J., Zhou A.L., Peng F., Yu H., Chen L.F. Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution. Mater. Sci. Eng., A., 2007, v. 466, pp. 201 – 206.
- Li Y.-H., Dinga J., Luan Z., Di Z., Zhua Y., Xua C., Wua D., Weic B. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. Carbon, 2003, v. 41, pp. 2787 – 2792.
- Lingamdinne L.P., Kim I.-S., Ha J.-H., Chang Y.-Y., Koduru J. R., Enhanced J.-K.Y. Adsorption removal of Pb(II) and Cr(III) by using nickel ferrite-reduced

- graphene oxide nanocomposite. *Metals*, 2017, v. 7, (225), pp. 1 – 15.
6. Yang S., Hu J., Chen C., Shao D., Wang X. Mutual effects of Pb(II) and humic acid adsorption on multiwalled carbon nanotubes/polyacrylamide composites from aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, v. 45, pp. 3621 – 3627.
 7. 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, v. 211 – 212, pp. 493 – 500.
 8. Saleh T.A. Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb(II): from surface properties to sorption mechanism. *Desal Water Treat.*, 2015, pp. 1 – 15.
 9. Dila E.A., Ghaedi M., Asfaram A., Hajati S., Mehrabi F., Goudarzi A. Preparation of nanomaterials for the ultrasound-enhanced removal of Pb²⁺ ions and malachite green dye: Chemometric optimization and modeling. *Ultrason Sonochem.*, 2017, v. 5 (34), pp. 677 – 691.
 10. Lee M.-E., Park J. H., Chung J. W., Lee C.-Y., Kang S. Removal of Pb and Cu ions from aqueous solution by Mn₃O₄-coated activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, v. 21, pp. 470 – 475.
 11. Banerjee C., Dudwadkar N., Tripathi S.C., Gandhi P.M., Grover V., Kaushik C.P., Tyagi A.K. Nanocerium vanadate: A novel inorganic ion exchanger for removal of americium and uranium from simulated aqueous nuclear waste. *J. Hazard. Mater.*, 2014, v. 280, pp. 63 – 70.
 12. Falah I.I., Ruliatima, Triyono. Reversible second order kinetics of sorption-desorption of Cr(VI) ion on ctivated carbon from palm empty fruit bunches. *Ind. J. Chem.*, 2015, v. 15(3), pp. 288 – 294.
 13. Omar Y.M., Maragliano C., Lai C.-Y., Iacono F.L., Bologna N., Shah T., Ghaferi A.A., Chiesa M. Holistic characterization of carbon nanotube membrane for capacitive deionization electrodes application. *Mater. Res. Soc. Symp. P.*, 2015, v. 1752(125 – 130), 119991.
 14. Hayati B., Maleki A., Najafi F., Daraei H., Gharibi F., McKay G. Super high removal capacities of heavy metals (Pb²⁺ and Cu²⁺) using CNT dendrimer. *J. Hazard. Mater.*, 2017, v. 336, pp. 146 – 157.
 15. Omar Y.M., Maragliano C., Lai C.-Y., Iacono F. Lo, Bologna N., Shah T., Ghaferi A. Al, Chiesa M. Holistic characterization of carbon nanotube membrane for capacitive deionization electrodes application, MRS Fall Meeting; Boston; United States, 2014, 119991.
 16. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplate from peroxosulfate graphite intercalation compounds. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2014, 5 (2), pp. 294–306.
 17. Буракова Е.А., Герасимова А.В., Мележик А.В. Получение устойчивых дисперсий графеновых нанопластинок, *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки*, 2018, т. 24 (4), с. 196 – 204.
 18. Климова О.В., Дударев В.И., Филатова Е.Г. Изучение процессов сорбции ионов хрома (VI) на углеродном сорбенте, *Водоочистка* 2013, №10, с.6–14.
 19. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. *Физическая химия*. М.: Высшая школа, 2011, 527 с.
 20. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, v. 38, pp. 2221 – 2295.
 21. Temkin M.J., Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physicochimica U.R.S.S.*, 1940, v. 12, pp. 217 – 222.
 22. Zheng H., Liu D.H., Zheng Y., Liang S.P., Liu Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-Bentonite. *J. Hazard Mater.*, 2009, v.167, pp. 141 – 147.
 23. Dubinin M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chem. Rev.*, 1960, v. 60, pp. 235 – 266.
 24. Hutson N.D., Yang R.T. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, 1973, pp. 189 – 195.
 25. Ngah S.W., Wan, Megat Hanafiah A.K.M. Surface modification of rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves for the adsorption of copper ions: kinetic, thermodynamic and binding mechanism. *J. Chem. Biot.*, 2008, v. 84(2), p. 192 – 201.

References

1. Huang T., Zhou R., Cui J., Zhang J., Tang X., Chen S., Feng J., Liu H. Fast and cost-effective preparation of antimicrobial zinc oxide embedded in activated carbon composite for water purification applications. *Mater. Chem. Phys.*, 2018, vol. 206, pp. 124 – 129.
2. Liu P., Borrell P.F., Božič M., Kokol V., Oksman K., Mathew A.P. Nanocelluloses and their phosphorylated derivatives for selective adsorption of Ag⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ from industrial effluents. *J. Hazard Mater.*, 2015, vol. 294, pp. 177 – 185.
3. Wang H.J., Zhou A.L., Peng F., Yu H., Chen L.F. Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution, *Mater Sci Eng. A.*, 2007, vol. 466, pp. 201 – 206.
4. Li Y.-H., Dinga J., Luan Z., Di Z., Zhua Y., Xua C., Wua D., Weic B. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 2003, vol. 41, pp. 2787 – 2792.
5. Lingamdinne L.P., Kim I.-S., Ha J.-H., Chang Y.-Y., Koduru J.R., Enhanced J.-K.Y. Adsorption removal of Pb(II) and Cr(III) by using nickel ferrite-reduced graphene oxide nanocomposite. *Metals*, 2017, v. 7, (225), pp. 1 – 15.
6. Yang S., Hu J., Chen C., Shao D., Wang X. Mutual effects of Pb(II) and humic acid adsorption on multiwalled carbon nanotubes/polyacrylamide composites from aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, vol. 45, pp. 3621 – 3627.

7. 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, vol. 211 – 212, pp. 493 – 500.
8. Saleh T.A. Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb(II): from surface properties to sorption mechanism. *Desal. Water Treat.*, 2016, vol. 57, iss. 23, pp. 10730 – 10744.
9. Dila E.A., Ghaedi M., Asfaram A., Hajati S., Mehrabi F., Goudarzi A. Preparation of nanomaterials for the ultrasound-enhanced removal of Pb²⁺ ions and malachite green dye: Chemometric optimization and modeling. *Ultrason Sonochem.*, 2017, v. 5 (34), pp. 677 – 691
10. Lee M.E., Park J.H., Chung J.W., Lee C.Y., Kang S. Removal of Pb and Cu ions from aqueous solution by Mn₂O₄-coated activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, vol. 21, pp. 470 – 475.
11. Banerjee C., Dudwadkar N., Tripathi S.C., Gandhi P.M., Grover V., Kaushik C.P., Tyagi A.K. Nano-cerium vanadate: A novel inorganic ion exchanger for removal of americium and uranium from simulated aqueous nuclear waste. *J. Hazard Mater.*, 2014, vol. 280, pp. 63 – 70.
12. Falah I.I., Ruliatima, Triyono. Reversible second order kinetics of sorption-desorption of Cr(VI) ion on ctivated carbon from palm empty fruit bunches, *Ind. J. Chem.*, 2015, vol. 15(3), pp. 288 – 294.
13. Omar Y.M., Maragliano C., Lai C.-Y., Iacono F. L., Bologna N., Shah T., Ghaferi A. A., Chiesa M. Holistic characterization of carbon nanotube membrane for capacitive deionization electrodes application. *Mater. Res. Soc. Symp. P.*, 2015, vol. 1752 (125 – 130), 119991.
14. Hayati B., Maleki A., Najafi F., Daraei H., Gharibi F., McKay G. Super high removal capacities of heavy metals (Pb²⁺ and Cu²⁺) using CNT dendrimer. *J. Hazard Mater.*, 2017, vol. 336, pp. 146 – 157.
15. Omar Y.M., Maragliano C., Lai C.-Y., Iacono F. Lo, Bologna N., Shah T., Ghaferi A.Al, Chiesa M. Holistic characterization of carbon nanotube membrane for capacitive deionization electrodes application. *MRS Fall Meeting, Boston, United States*, 2014, 119991.
16. Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplate from peroxosulfate graphite intercalation compounds. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2014, vol. 5 (2), pp. 294 – 306
17. Burakova Ye.A., Gerasimova A.V., Melezhyk A.V. Polucheniye ustoychivyykh dispersiy grafenovykh nanoplastinok [Obtaining stable dispersions of graphene nanoplates]. *Materialovedenie. Energetika — Marerials Science. Power Engineering* (St-Petersburg), 2018, vol. 24, iss. 4, pp. 196 – 204.
18. Klimova O.V., Dudarev V.I., Filatova Ye.G. Izucheniye protsessov sorbtsii ionov khroma (VI) na uglernom sorbente [Studying the sorption of chromium (VI) ions on a carbon sorbent]. *Vodoochistka — Water Treatment* (in Russ), 2013, vol. 10, pp. 6 – 14.
19. Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2011, 527 p.
20. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, vol. 38, pp. 2221 – 2295.
21. Temkin M.J., Pyzhev V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physicochimica U.R.S.S.*, 1940, vol. 12, pp. 217 – 222.
22. Zheng H., Liu D.H., Zheng Y., Liang S.P., Liu Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *J. Hazard Mater.*, 2009, vol. 167, pp. 141 – 147.
23. Dubinin M.M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chem. Rev.*, 1960, vol. 60, pp. 235 – 266.
24. Hutson N.D., Yang R.T. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, 1997, vol. 3, iss. 3, pp. 189 – 195.
25. Ngah W.S.W., Megat Hanafiah A.K.M. Surface modification of rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves for the adsorption of copper ions: kinetic, thermodynamic and binding mechanism. *J. Chem. Technol. & Biotech.*, 2009, vol. 84, iss. 2, pp. 192 – 201.

*Статья поступила в редакцию — 17.02.2020 г.
после доработки — 12.03.2020 г.
принята к публикации — 13.03.2020 г.*

Меметов Нариман Рустемович — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой “Инжиниринг нанотехнологий” (ФГБОУ ВО “ТГТУ”), специалист в области нанотехнологий. E-mail: memetov.nr92@mail.tstu.ru.

Герасимова Алёна Владимировна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), инженер, специалист в области углеродных наноматериалов, исследователь, преподаватель-исследователь. E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru.

Кучерова Анастасия Евгеньевна — Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Тамбовский государственный технический университет” (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), кандидат технических наук, доцент кафедры “Техника и технологии производства нанопродуктов” (ФГБОУ ВО “ТГТУ”), специалист в области процессов сорбции. E-mail: anastasia.90k@mail.ru.

Purification of water contaminated with heavy metals by example of lead as promising material based on graphene nanostructures

N. R. Memetov, A. V. Gerasimova, A. E. Kucherova

The paper evaluates the effectiveness of the use of graphene nanostructures in the purification of lead (II) ions to improve the ecological situation of water bodies. The mechanisms and characteristic parameters of the adsorption process were analyzed using empirical models of isotherms at temperatures of 298, 303, 313 and 323 K, which correspond to the following order (based on the correlation coefficient): Langmuir (0.99) > Temkin (0.97) > Dubinin – Radushkevich (0.90). The maximum adsorption capacity of the material corresponds to the range from 230 to 260 mg/g. We research the equilibrium at the level of thermodynamic parameter estimates, which indicates the spontaneity of the process, the endothermic nature and structure change of graphene modified with phenol-formaldehyde resin during the adsorption of lead (II) ions, leading to an increase in the disorder of the system.

Keywords: adsorption; graphene nanostructures; isotherms; heavy metals; water treatment, lead ions.

Memetov Nariman — Tambov State Technical University (392000, Tambov, st. Sovetskaya, 106, RF), Dr Sci (Eng), head of Nanotechnology Engineering department, specialist in nanotechnology. E-mail: memetov.nr92@mail.tstu.ru.

Alyona Gerasimova — Tambov State Technical University (392000, Tambov, st. Sovetskaya, 106, RF), engineer, carbon nanomaterial specialist, researcher, research teacher, E-mail: alyona_gerasimova_92@mail.ru.

Kucherova Anastasia — Tambov State Technical University (392000, Tambov, st. Sovetskaya, 106, RF), Dr Sci (Eng), associate professor department of Technology and methods of Nanoproducs manufacturing, specialist in the field of sorption processes. E-mail: anastasia.90k@mail.ru.