



УДК 547.422.22

## Углеродные нанотрубки как сорбенты для разделения этиленгликоля и хлорида калия

Белякова Н.В., Нечаева Л.С., Бутырская Е.В.,  
Шапошник В.А., Семенов В.Ф.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 06.04.2016 г.

Исследовано взаимодействие этиленгликоля и хлорида калия с углеродными нанотрубками. Выявлено, что степень извлечения этиленгликоля из водных растворов нанотрубками составляет более 80%, в то время как хлорид калия практически не сорбируется данными наносорбентами, что является основой для их разделения.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, этиленгликоль, хлорид калия, сорбция, разделение

## Carbon nanotubes as sorbents for the separation of ethylene glycol and potassium chloride

Belyakova N.V., Nechaeva L.S., Butyrskaya E.V.,  
Shaposhnik V.A., Selemenev V.F.

*Voronezh State University, Voronezh*

Currently, carbon nanotubes (CNTs) are promising materials due to high sorption properties. New methods for the separation of the most important task of analytical chemistry. The authors studied the efficiency of carbon nanotubes as adsorbents for the separation of ethylene glycol (EG) and potassium chloride

As sorbents used multiwall carbon nanotubes Dealtom production of "Nanotechnology Center" (Russia). Weigh 0.1 g of CNT mass was placed in a flask and filled with 100 ml of distilled water. The solution was sonicated using an ultrasonic device MEF91. Then 10 ml were collected and the resulting suspension was added with ethylene glycol (or potassium chloride, or potassium chloride + ethylene glycol) to the desired concentration. This system EG – water – CNT once again subjected to ultrasonic treatment. The resulting suspension was placed in a shaker-incubator ES-20 and stirred for 4 hours at 20°C. Then suspension is centrifuged, the concentration of EG supernatant determined by redox titration; the concentration of KCl - by flame photometry. The experiment showed that ethylene glycol effectively adsorbed CNTs Dealtom, the degree of extraction of the aqueous solution nanotubes is 83 - 91%. In contrast, virtually no potassium chloride sorbed carbon nanotubes.

Relatively high values of the separation of EG ratios and KCl and the degree of extraction of ethylene glycol allow us to consider the carbon nanotubes as effective sorbents for separation of aqueous salt solutions of EG and extraction of EG.

**Keywords:** carbon nanotubes, ethylene glycol, potassium chloride, sorption, separation

### Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными материалами с очень широким спектром технологических приложений. Уникальными характери-

стиками УНТ являются относительно низкий удельный вес, высокая пластичность, термическая стабильность, электрические, сорбционные, теплопроводные, прочностные свойства и т.п. [1-7]. Высокие сорбционные свойства углеродных наночастиц обусловлены наличием графитовой поверхности, являющейся хорошим сорбентом с большим значением удельной поверхности. Следствием высокой теплопроводности УНТ (~3000 Вт/мК) является усиление эксплуатационных характеристик теплоносителей при введении в них незначительных количеств углеродных нанотрубок. Поэтому в литературе широко исследуются теплоносители с внедренными в них УНТ [8-12], что обуславливает актуальность исследования взаимодействий теплоносителей (в частности этиленгликоля) с углеродными наночастицами.

Способность этиленгликоля образовывать комплексы с катионами различных металлов, в том числе и щелочных, мешает в ряде случаев использовать для определения ЭГ в водно-солевых средах методики, разработанные для водно-гликолевых растворов и определяет актуальность совершенствования методов извлечения этиленгликоля из водно-солевых растворов для аналитической химии.

С другой стороны, этиленгликоль применяется как осадитель хлорида калия из солевых растворов, содержащих другие хлориды [13]. При этом возникает задача извлечения ЭГ из водного раствора, содержащего в основном ЭГ и хлорид калия. Кроме того, развитие методов извлечения этиленгликоля из водно-солевых систем является значимым для усиления экологической безопасности природных ресурсов при сбросе сточных вод разнообразных технологических процессов. Например, одной из проблем производств, использующих этиленгликоль, является наличие сточных вод, в которых ЭГ содержится в смеси с минеральными солями. Их сброс без предварительной обработки недопустим, так как этиленгликоль является токсичным веществом. Существуют различные методы его обезвреживания, например, озонирование, обработка электрическим током. Однако этиленгликоль представляет собой ценное органическое вещество, поэтому имеет смысл извлечь его из сточных вод с целью повторного применения. В настоящей работе проведено исследование эффективности углеродных нанотрубок в качестве сорбентов для разделения этиленгликоля и хлорида калия.

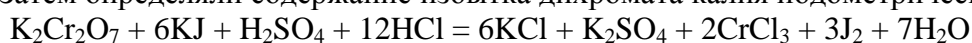
## Эксперимент

В качестве сорбентов использовали многослойные углеродные нанотрубки Dealtom производства ООО «Центр нанотехнологий» (Россия). Средний диаметр нанотрубок 50-60 нм, толщина стенки 15-20 нм, диаметр внутренней полости 10-20 нм, длина 3-7 мкм, удельная поверхность 90-120 м<sup>2</sup>/г. Для приготовления водно-гликолевых растворов использовался этиленгликоль марки х.ч. (ООО, Компонент реактив, Россия). Для приготовления растворов хлорида калия использован х.ч. хлорид калия (Sigma Aldrich, Россия).

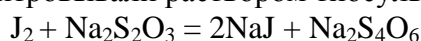
Концентрацию этиленгликоля в водном растворе определяли методом редоксметрического титрования. Определение этиленгликоля основано на его окислении избытком дихромата калия в присутствии концентрированной серной кислоты.

$$3\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 5\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 20\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 29\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2$$

Затем определяли содержание избытка дихромата калия иодометрически:



Выделившийся йод оттитровывали раствором тиосульфата натрия:



По количеству титранта, израсходованного на титрование, определяли количество этиленгликоля в растворе. Определение хлорида калия в водном растворе и водно-гликолевом растворе проводили методом фотометрии пламени.

Для исследования адсорбции ЭГ и хлорида калия углеродными наночастицами готовили суспензии водного раствора хлорида калия, водного и водно-солевого раствора этиленгликоля с углеродными наночастицами. Для этого сначала навеску УНТ массой 0.1 г помещали в колбу и заливали 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор обрабатывали ультразвуком с использованием ультразвуковой установки МЭФ91. Затем отбирали 10 см<sup>3</sup> полученной суспензии и добавляли этиленгликоль (или хлорид калия, или этиленгликоль + хлорид калия) до необходимой концентрации. Данную систему ЭГ – вода – УНТ еще раз подвергали ультразвуковому воздействию. Полученную суспензию помещали в шейкер-инкубатор ES-20 и перемешивали в течение 4 часов при температуре 20°C, поскольку предварительными кинетическими исследованиями было выявлено, что время установления равновесия составляет 4 часа. Полученную суспензию центрифугировали, концентрацию ЭГ в супернатанте определяли редоксметрически титрованием. Количество сорбируемого этиленгликоля определяли по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_{равн}) V}{m}, \quad (1)$$

где  $A$  - величина адсорбции на единицу массы адсорбента, моль/г;  $C_0 = C_{исх}$  - исходная концентрация ЭГ, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{равн}$  - концентрация ЭГ в растворе после сорбции, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  - объем водно-гликолевого раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  - масса навески УНТ, г.

Степень извлечения ЭГ из водных растворов углеродными наночастицами определяли по формуле:

$$R = \frac{V_{УНЧ}}{V_{УНЧ} + V_{P-P}} 100\%, \quad (2)$$

где  $V_{P-P}$  - число молей ЭГ в растворе после сорбции,  $V_{УНЧ}$  - число молей ЭГ в углеродных наночастицах после сорбции.

Коэффициент концентрирования ЭГ (отношение концентрации ЭГ в УНТ к концентрации ЭГ в исходном водном растворе  $C_0$ ) на углеродных нанотрубках определяли по формуле:

$$K = \frac{A}{C_0}. \quad (3)$$

Коэффициент распределения ЭГ между раствором и УНТ определяли по формуле:

$$D = \frac{A}{C_{равн}}. \quad (4)$$

## Обсуждение результатов

Концентрация исходного раствора ЭГ ( $C_0$ ), равновесная концентрация ЭГ после контакта исходного раствора с УНТ Деалтом ( $C$ ), значение адсорбции на единицу массы адсорбента ( $A$ ), степень извлечения ЭГ ( $R$ ), коэффициент концентрирования ( $K$ ) и коэффициент распределения ЭГ между раствором и УНТ Деалтом ( $D$ ) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики адсорбции ЭГ на УНТ Деалтом

$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	$A$ , моль/г	R	K	D
0.015	0.0013	0.0014	91.3	27.40	316.2
0.025	0.0028	0.0022	89.0	26.70	242.7
0.03	0.0048	0.0025	84.0	25.20	157.5
0.04	0.0068	0.0033	83.0	24.90	146.5
0.05	0.0085	0.0042	83.0	24.90	146.5
0.05	0.0085	0.0042	83.0	24.90	146.5
0.10	0.0120	0.0088	88.0	26.40	220.0
0.15	0.0180	0.0132	88.0	26.40	220.0
0.17	0.0240	0.0146	85.9	25.76	182.5
0.19	0.0305	0.0160	83.9	25.18	156.9
0.20	0.0360	0.0164	82.00	24.60	136.67

С использованием данных табл. 1 построили изотерму адсорбции ЭГ на УНТ Деалтом, представленную на рис. 1.

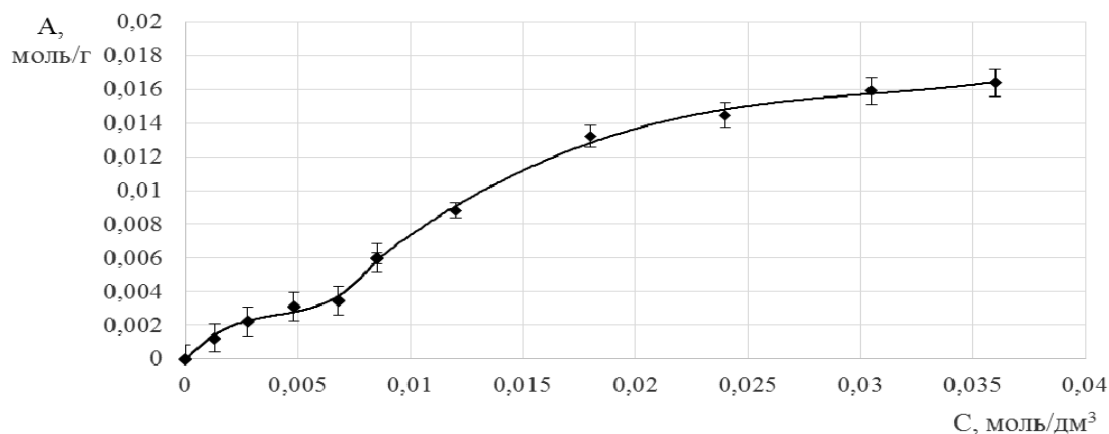


Рис. 1. Изотерма адсорбции этиленгликоля на УНТ Деалтом

Из табл. 1 следует, что этиленгликоль достаточно эффективно адсорбируется УНТ Деалтом, степень его извлечения из водного раствора данными нанотрубками составляет 83-91%. Достаточно большие величины коэффициентов распределения свидетельствуют о высоком средстве ЭГ и УНТ Деалтом.

Адсорбция хлорида калия на УНТ Деалтом. Для выяснения эффективности адсорбции хлорида калия на УНТ Деалтом провели исследование адсорбции данной соли на указанных нанотрубках из водного раствора. Характеристики адсорбции представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики адсорбции хлорида калия на УНТ Деалтом

$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C$ , моль/дм <sup>3</sup>	$A$ , ммоль/г	R, %
0.0001	0.0001	0	0
0.0005	0.0005	0	0
0.0010	0.0001	0	0
0.0030	0.0030	0	0
0.0050	0.0050	0	0
0.1000	0.0998	0.02	0.2
0.1500	0.1498	0.02	0.13

$C_0$  и  $C$  – начальная и равновесная концентрации хлорида калия в растворе;  $A$  – величина адсорбции на единицу массы адсорбента;  $R$  – степень извлечения.

Эксперимент показал, что хлорид калия практически не сорбируется углеродными нанотрубками. Это может быть положено в основу разделения хлорида калия и химических соединений, обладающих высоким сродством к углеродным нанотрубкам, например, этиленгликоля и хлорида калия.

Извлечение этиленгликоля из водно-солевых растворов углеродными нанотрубками Деалтом. Для исследования возможности извлечения этиленгликоля из его водно-солевых растворов нанотрубками Деалтом были исследованы адсорбционные свойства данных нанотрубок к ЭГ и КСl из растворов, представленных в табл. 3.

Таблица 3. Характеристики адсорбции ЭГ и КСl на УНТ Деалтом

До сорбции	После сорбции, моль/дм <sup>3</sup>		Степень из- влечения ЭГ, %	Степень извлечения КСl, %	Коэффициент разделения ЭГ и КСl
	С <sub>ЭГ</sub>	С <sub>КСl</sub>			
0.01 М ЭГ + 0.01 М КСl	0.0007	0.0098	93.2	1.8	14.4
0.01 М ЭГ + 0.05 М КСl	0.0006	0.0487	94.1	2.6	16.5
0.01 М ЭГ + 0.1 М КСl	0.0006	0.0998	93.8	0.16	16.1
0.05 М ЭГ + 0.01 М КСl	0.0069	0.0098	86.3	1.7	7.2
0.05 М ЭГ + 0.05 М КСl	0.0060	0.0488	88.1	2.5	8.2
0.05 М ЭГ + 0.1 М КСl	0.0069	0.0999	86.2	0.14	7.2
0.1 М ЭГ + 0.01 М КСl	0.0098	0.0098	90.2	1.6	10.0
0.1 М ЭГ + 0.05 М КСl	0.0090	0.0487	91.0	2.6	10.8
0.1 М ЭГ + 0.1 М КСl	0.0110	0.0999	89.0	0.14	9.1

Как следует из таблиц 1-3, наличие в растворе хлорида калия незначительно увеличивает адсорбцию этиленгликоля, а наличие этиленгликоля снижает адсорбцию хлорида калия. Достаточно высокие коэффициенты разделения ЭГ и КСl и степени извлечения этиленгликоля позволяют рассматривать УНТ как эффективные сорбенты для разделения водно-солевых растворов ЭГ и его извлечения.

Высокая адсорбция этиленгликоля и низкая адсорбция хлорида калия из водных растворов обусловлена следующими причинами. ЭГ в водном растворе взаимодействует с молекулами воды посредством водородных связей. Энергия Н-связей вода-вода больше энергии водородных связей ЭГ-вода, поскольку молекула этиленгликоля крупнее молекулы воды, и ЭГ не встраивается в сетку водородных связей водного окружения. При наличии в системе углеродных нанотрубок имеет место гидрофобное взаимодействие - молекулам воды энергетически выгоднее образовать водородные связи друг с другом, чем с молекулой этиленгликоля. и они стремятся «вытолкнуть» этиленгликоль к поверхности углеродных нанотрубок, где также имеет место физическое взаимодействие молекулы ЭГ и УНТ, аналогично взаимодействию сорбент-сорбат в высокоупорядоченных мезопористых сорбентах [14].

Хлорид калия гидрофилен. Катион калия гидратируется молекулами воды и образует с ними более прочные связи, чем с УНТ (энергия гидратации К<sup>+</sup> одной молекулой воды ~ 90 кДж/моль). Поэтому в солевом растворе нанотрубок катион калия у поверхности УНТ находится только со своей гидратной оболочкой, т.е. между катионом и УНТ имеются молекулы воды. Однако вследствие свойства гидрофобности УНТ [15] взаимодействие нанотрубок и молекул воды отсутствует или является слабым, что обуславливает значительно меньшее сорбционное взаимодействие гидратированного катиона калия и УНТ по сравнению с взаимодействием ЭГ УНТ.

## Список литературы

1. Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. // *Science*. 2002. Vol. 297. No 5582. pp. 787-792.
2. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М., Бином Лаб. Знаний. 2011. 488 с.
3. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London. Imperial College Press. 1998. 259 p.
4. Харламова М.В. // *Успехи физических наук*. 2013. Т. 183. № 11. С. 1145-1174.
5. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027-1064.
6. Иржак В.И. // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 8. С. 819-840.
7. Potschke P. *Polymer-carbon nanotube composites*. Edited by T. McNally. Oxford. Cambridge. Philadelphia. New Delhi. 2011. 805 p.
8. Xie H., Chen L. // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. Vol. 56. No 4. pp. 1030-1041.
9. Fujii M. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. No 6. pp. 065502.
10. Jha N., Ramaprabhu S. // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106. No 8. pp. 084317.
11. Patel H.E., Anoop K.B., Sundararajan T., Das S.K. // *Bull. Mater. Sci.* 2008. Vol. 31. No 3. pp. 387-390.
12. Liu M.S., Lin M.C., Huang I.T., Wang C.-C. // *Int. Commun. Heat Mass Transfer*. 2005. Vol. 32. No 9. pp. 1202-1210.
13. Gaska R.A. Patent US, № 3359076 A, 1967.
14. Крижановская О.О. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 5. С. 784-794.
15. HaeRi J., JinHwan P., MinYoung S. // *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. Vol. 19. pp. 849-853.

## References

1. Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A., *Science*, 2002, Vol. 297, No 5582, pp. 787-792. DOI: 10.1126/science.1060928.
2. D'jachkov P.N., *Jelektronnye svojstva i primenenie nanotrubok*. M., Binom Lab. Znanij, 2011, 488 p.
3. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London, Imperial College Press, 1998, 259 p.
4. Harlamova M.V., *Physics-USpekhi*, 2013, Vol. 183, No 11, pp. 1145-1174.
5. Badamshina Je.R., Gafurova M.P., Jestrin Ja.I., *Uspekhi Khimii*, 2010, Vol. 79, No 11, pp. 1027-1064.
6. Irzhak V.I., *Uspekhi Khimii*, 2011, Vol. 80, No 8, pp. 819-840.
7. Potschke P. *Polymer-carbon nanotube composites*. Edited by T. McNally. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi, 2011, 805 p.
8. Xie H., Chen L., *J. Chem. Eng. Data*, 2011, Vol. 56, No 4, pp. 1030-1041. DOI: 10.1021/je101026j.
9. Fujii M. et al., *Phys. Rev. Lett*, 2005, Vol. 95, No 6, pp. 065502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.065502.
10. Jha N., Ramaprabhu S., *J. Appl. Phys*, 2009, Vol. 106, No 8, pp. 084317. DOI: 10.1063/1.3240307.
11. Patel H.E., Anoop K.B., Sundararajan T., Das S.K., *Bull. Mater. Sci.*, 2008, Vol. 31, No 3, pp. 387-390.
12. Liu M.S., Lin M.C., Huang I.T., Wang C.-C., *Int. Commun. Heat Mass Transfer.*, 2005, Vol. 32, No 9, pp. 1202-1210. DOI:10.1016/j.icheatmasstransfer.2005.05.005.
13. Gaska R.A. Patent US, no 3359076 A, 1967.
14. Krizhanovskaja O.O. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 784-794.
15. HaeRi J., JinHwan P., MinYoung S., *J. Ind. Eng. Chem*, 2013, Vol. 19, pp. 849-853.

**Белякова Наталья Васильевна** – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Бутырская Елена Васильевна** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного

**Belyakova Natalija V.** - postgraduate student of department of analytical chemistry of chemical faculty Voronezh State University, Voronezh, E-mail: antonymat@yandex.ru

**Butyrskaya Elena V.** - doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry of chemical faculty Voronezh State

ного университета, Воронеж

**Нечаева Людмила Станиславовна** – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Шапошник Владимир Алексеевич** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Селеменев Владимир Федорович** - д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

University, Voronezh, E-mail:  
bev5105@yandex.ru

**Nechaeva Ludmila S.** - cand. chem. sci., scientific researcher of department of analytical chemistry of chemical faculty Voronezh State University, Voronezh, E-mail: lsnechaeva06@yandex.ru

**Shaposhnik Vladimir A.** - doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry of chemical faculty Voronezh State University, Voronezh

**Selemenev Vladimir F.** - doctor of chemical sciences, professor, head of analytical chemistry department of chemical faculty Voronezh State University, Voronezh