

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
АДСОРБЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА Co^{2+} АКТИВИРОВАННЫМИ
УГЛЯМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

А.В. Рухов, И.В. Романцова, Е.Н. Туголуков

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; nanotam@yandex.ru*

Ключевые слова и фразы: адсорбция; математическое моделирование; модифицированные сорбенты; нанотехнологии; углеродные нанотрубки.

Аннотация: Описан механизм модификации активированных углей углеродными нанотрубками в процессе газофазного химического осаждения. На основе этого механизма разработана математическая модель, описывающая процессы адсорбции на модифицированных активированных углях. С использованием разработанной математической модели процессов адсорбции выполнена обработка результатов экспериментального исследования, позволившая определить основные характеристики модифицированных сорбентов. Методом сравнения с экспериментальными данными проведена проверка адекватности разработанной математической модели.

Обозначения

$A(\mu)$, $B(\mu)$ – безразмерные функции;	R_1 , R_2 – радиусы частицы адсорбента и слоя углеродных нанотрубок соответственно, м;
c_i – концентрация в i -м слое шара, кг/кг;	r – координата, м;
c_i^* – равновесная концентрация в среде, окружающей адсорбент, кг/кг;	β – коэффициент массоотдачи от среды к поверхности адсорбента, кг/(м ² ·с);
D_1 , D_2 – коэффициент эффективной диффузии частицы адсорбента и слоя углеродных нанотрубок соответственно, кг/(м·с);	μ – положительные корни трансцендентного уравнения;
$f(r_i)$ – начальное распределение концентрации в слое модифицированного адсорбента, кг/кг;	t – время, с.

В настоящее время деятельность человека привела к значительному снижению доступных запасов чистой питьевой воды. Как указано в IV Докладе ООН о состоянии водных ресурсов, около 1 млрд человек не имеют доступа к питьевой воде, отвечающей требованиям качества, а ее доступность в городах по сравнению с 90-ми годами прошлого века снижается [1]. В основном это связано с нерациональной деятельностью нефтегазовой, горнодобывающей и химической промышленности, безвозвратно использующих или загрязняющих воду, в том числе и потенциально доступную для употребления человеком. Вывод промышленностью воды из статуса питьевой может обеспечиваться множеством факторов, одним из которых является загрязнение ее солями токсичных металлов, в частности ионами кобальта Co^{2+} .

Как показала практика, очистка воды, загрязненной ионами кобальта, возможна методами адсорбции на активированных углях. Соответственно, являются актуальными работы по созданию и исследованию эффективных адсорбентов.

Появление таких уникальных объектов как углеродные волокнистые наноматериалы (углеродные нанотрубки и нановолокна) (**УВНМ**) создает предпосылки для модификации ими существующих активированных углей. Углеродные нанотрубки и нановолокна представляют собой наномасштабные, нитевидные образования преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом и обладают специфическими физическими и химическими свойствами: способность к холодной эмиссии электронов, хорошие электро- и теплопроводность, высокая прочность и, в том числе, адсорбционные свойства.

Авторами разработана уникальная технология модификации адсорбентов, в том числе активированных углей, методом последовательного нанесения исходных компонентов катализатора синтеза УВНМ, их последующего термического разложения в инертной среде и химического осажденияnanoструктурированного углерода из газовой фазы в процессе пиролиза углеводородов [2, 3].

Проведенные экспериментальные исследования адсорбции ионов кобальта Co^{2+} показали, что применение модифицированных активированных углей (кокосового NWC и каменноугольного АГ-5) позволяет повысить извлечение Co^{2+} из водных растворов [4, 5]. Однако для возможности применения модифицированных адсорбентов в масштабных технологиях и разработки технологического оборудования для очистки воды необходимо понимание механизмов модификации сорбентов и значения кинетических характеристик новых сорбентов.

Диагностика полученных модифицированных активированных углей методами растровой электронной микроскопии и методами гравиметрии показали, что средний прирост массы за счет нормирования nanoструктур составляет 13,6 %, а средняя порозность слоя УВНМ порядка 0,7. На основе этих данных предложена физическая модель модификации активированных углей углеродными волокнистыми наноматериалами.

В процессе термической обработки на поверхности и в макропорах активированных углей из исходных компонентов формируются каталитические центры синтеза УВНМ. При химическом осаждении углерода из газовой фазы на каталитических центрах начинают формироваться углеродные нанотрубки, при этом растущие nanoструктуры способны, плотно удерживая каталитические центры, приподнимать их с поверхности активированного угля. На вынесенных каталитических центрах также начинается формирование nanoструктур. Таким образом, вокруг частицы сорбента образуется оболочка из спутанных между собой УВНМ, а за счет выноса каталитических центров с поверхности адсорбента толщина данного слоя может значительно превышать длину одиночного углеродного нановолокна. Ввиду наличия уникальных сорбционных свойств поверхности УВНМ, они могут выступать в качестве избирательного проводника адсорбтива в микро- и мезопоры активированного угля. Иллюстрация предложенного механизма представлена на рис. 1.

Как показал расчет, средняя толщина сформировавшихся углеродных наноматериалов для кокосового активированного угля NWC с приведенным диаметром сферических частиц 3 мм составляет 130 мкм, а для каменноугольного активированного угля АГ-5 с приведенным диаметром частиц 2,4 мм – 100 мкм.

В целях определения кинетических параметров (эффективных коэффициентов диффузии частицы сорбента и слоя УВНМ и статической адсорбционной емкости) модифицированных адсорбентов разработана математическая модель диффузии ионов Co^{2+} модифицированными активированными углями, со следующими допущениями:

- 1) частицы сорбентов имеют каноническую форму шара;
- 2) слой углеродных наноматериалов и частицы сорбента изотропны;
- 3) процесс диффузии изотермический.

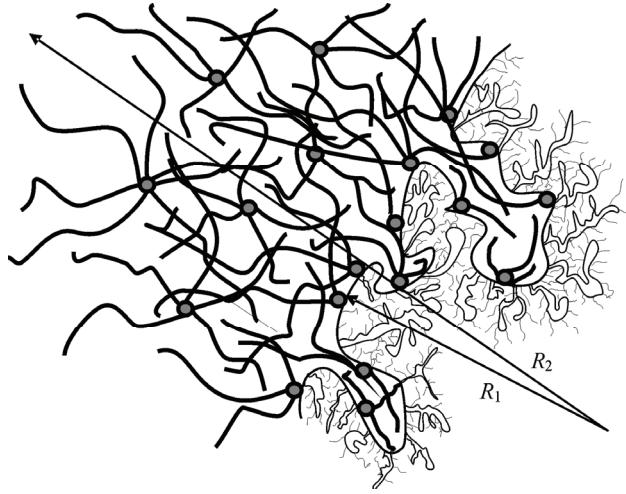


Рис. 1. Иллюстрация механизма модификации активированных углей углеродными волокнистыми наноматериалами

Постановка математической модели диффузии для сплошного двухслойного шара (внешний слой УВНМ, внутренний слой – частица адсорбента) имеет следующий вид:

$$\frac{\partial c_i(r_i, \tau)}{\partial \tau} = a_i^2 \left(\frac{\partial^2 c_i(r_i, \tau)}{\partial r_i^2} + \frac{2\partial c_i(r_i, \tau)}{r \partial r} \right); \quad (1)$$

$$i=1, 2; \quad 0 \leq r_1 \leq R_1; \quad R_1 \leq r_2 \leq R_2; \quad (2)$$

$$\text{н. у.} \quad c_i(r_i, 0) = f_i(r_i); \quad (3)$$

$$\text{г. у.} \quad c_1(0, \tau) < \infty; \quad (4)$$

$$D_2 \frac{\partial c_2(R_2, \tau)}{\partial r_2} + \beta (c_2(R_2, \tau) - c_c^*) = 0; \quad (5)$$

$$D_1 \frac{\partial c_1(R_1, \tau)}{\partial r_1} = D_2 \frac{\partial c_2(R_1, \tau)}{\partial r_2}; \quad (6)$$

$$c_1(R_1, \tau) = c_2(R_1, \tau), \quad (7)$$

где a_i^2 – массопроводность материала адсорбента.

Решение задачи (1)–(7), полученное методом конечных интегральных преобразований [6] по координате r , имеет вид:

$$c_i(r_i, \tau) = c_c^* + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{T_n(\tau)}{N_n} P_{n,i}(r_i); \quad (8)$$

$$T(\tau) = \left(\int_0^{R_1} r_1^2 (f_1(r_1) - c_c^*) P_1(r_1) dr_1 + \int_{R_1}^{R_2} r_2^2 (f_2(r_2) - c_c^*) P_2(r_2) dr_2 \right) \exp(-\mu^2 \tau), \quad (9)$$

где T_n , N_n , P_n – решения вспомогательных задач;

$$P_1(r_1) = \frac{1}{r_1} \sin\left(\frac{\mu}{a_1} r_1\right); \quad (10)$$

$$P_2(r_2) = \frac{1}{r_2} \left(A(\mu) \cos\left(\frac{\mu}{a_2} r_2\right) + B(\mu) \sin\left(\frac{\mu}{a_2} r_2\right) \right); \quad (11)$$

$$N = \int_0^{R_1} P_1^2(r_1) dr_1 + \int_{R_1}^{R_2} P_2^2(r_2) dr_2. \quad (12)$$

Реализация решения уравнений математической модели выполнена на языке программирования C++. Изотермы адсорбции определены экспериментальным путем. Выполнено четыре серии расчетов: определение значений коэффициентов эффективной диффузии для стандартных и модифицированных активированных углей; вычисление статической адсорбционной емкости модифицированных адсорбентов; проверка адекватности математической модели. Расчеты значения коэффициента эффективной диффузии слоя УВНМ на поверхности кокосового и каменного углей совпали с погрешностью в 9 % (таблица).

Проверка адекватности математической модели осуществлялась методом сравнения результатов расчета с экспериментальными данными кинетики убыли концентрации Co^{2+} в водном растворе. Экспериментальные данные получены при начальных концентрациях Co^{2+} 0,0364 кг/кг и 0,01012 кг/кг в водном растворе объемом 50 мл и навеске активированных углей 1,75 г. Как видно из рис. 2, расходжение расчетных и экспериментальных данных модифицированных NWC-H и АГ-5-H не превышает 10 %.

Результаты расчета коэффициента эффективной диффузии

Сорбент	Коэффициент эффективной диффузии D , кг/(м·с)·10 ⁻⁸	Погрешность определения коэффициента эффективной диффузии $\Delta\epsilon$, %
NWC	6,40	7,0
АГ-5	5,30	8,0
Слой УВНМ	1,14	9,0

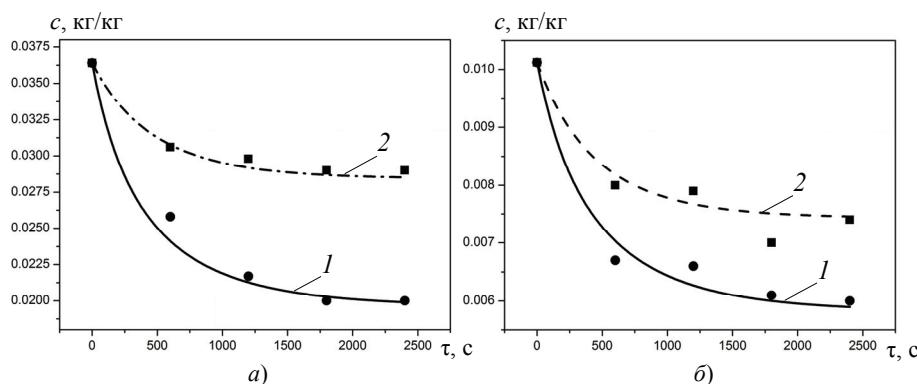


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных кинетики сорбции Co^{2+} при начальных концентрациях в растворе: а) $c_0 = 0,0364$ кг/кг; б) $c_0 = 0,01012$ кг/кг:
 1 – NWC-H (расчет); 2 – АГ-5-H (расчет);
 ● – NWC-H (эксперимент); ■ – АГ-5-H (эксперимент)

Расчетные концентрационные поля в модифицированных адсорбентах NWC и АГ-5, полученные при начальной концентрации ионов Co^{2+} в растворе 0,0364 кг/кг при времени экспозиции 600 и 1800 с, представлены на рис. 3.

Вследствие более низкого значения коэффициента эффективной диффузии слоя УВНМ по сравнению с частицами активированного угля наблюдается больший градиент концентрации на участке от поверхности модифицированного сорбента до границы слоя УВНМ. По мере насыщения частиц адсорбатом величина градиента концентрации уменьшается, а величина концентрации стремится к равновесному значению.

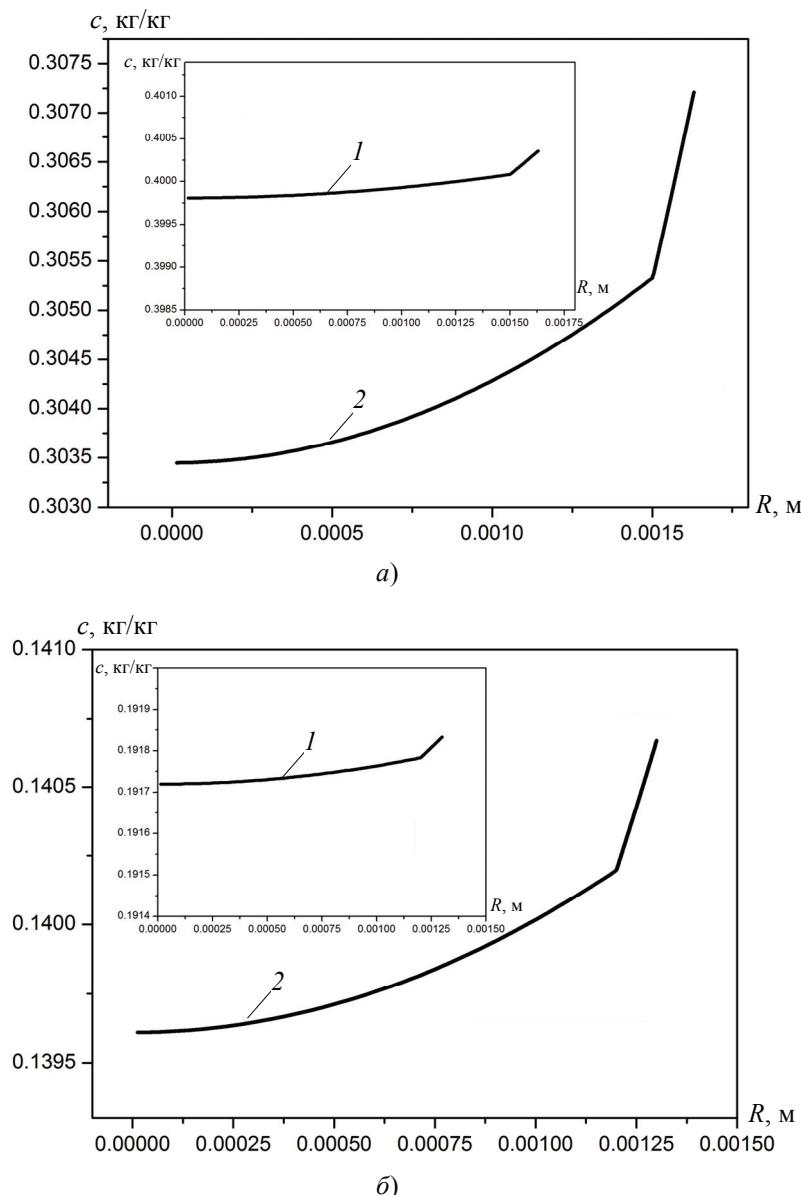


Рис. 3. Поля концентраций в модифицированных сорбентах:
 a – кокосовый активированный уголь NWC; b – каменный активированный уголь АГ-5;
 1 – время 1800 с; 2 – время 600 с

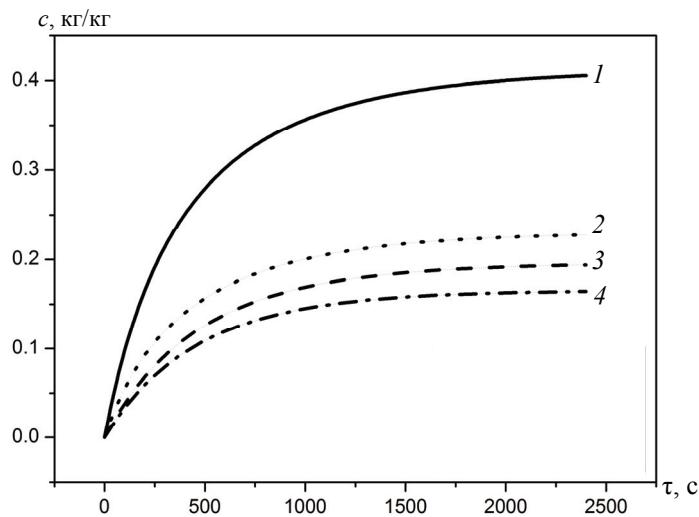


Рис. 4. Кинетика адсорбции ионов кобальта Co^{2+} активированными углями:
1 – NWC мод.; 2 – NWC; 3 – АГ-5 мод.; 4 – АГ-5

Для сравнения эффективности модифицированных активированных углей выполнены компараторные расчеты кинетики адсорбции при начальной концентрации ионов Co^{2+} в растворе 0,0364 кг/кг, позволяющие определить значения статической адсорбционной емкости сорбентов. Результаты расчета представлены на рис. 4.

Выводы. Предложена физическая модель модификации существующих активированных углей углеродными нанотрубками, на основе которой разработана математическая модель процесса адсорбции ионов кобальта Co^{2+} . Проверка адекватности математической модели показала расхождение результатов расчета с экспериментальными данными менее 10 %. С использованием разработанной математической модели определено значение коэффициента эффективной диффузии слоя углеродныхnanoструктур, равное $D_2 = 1,14 \cdot 10^{-8}$ кг/(м·с). Расчетным путем показано повышение статической адсорбционной емкости модифицированных адсорбентов в 1,7 и 1,1 раза для активированных углей NWC и АГ-5 соответственно.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ МК-6578.2013.8.

Список литературы

1. World Water Assessment Programme. The 4th Edition of the UN World Water Development Report (WWDR4) [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.unesco.org/new/en/natural_sciences/environment/water/wwap/wwdr4-2012/. – Загл. с экрана.
2. Многофункциональный углеродный наномодификатор «Таунит» / И.В. Романцова [и др.] // Строительные и дорожные машины. – 2010. – № 2. – С. 14–17.
3. Пат. 2411069 С 1 Российская Федерация, МПК В 01 D 71/02, В 82 B 3/00. Способ модификации пористой структуры неорганической мембранны углеродным наноматериалом / Иванова И.В., Ткачев А.Г., Бураков А.Е., Буракова Е.А. ; заявител и патентообладатель ГОУ ВПО «ТГТУ», Ин-т проблем хим. физики

РАН (ИПХФ РАН). – № 2009123955/12 ; заявл. 23.06.09 ; опубл. 10.02.11, Бюл. № 4. – 6 с.

4. Пат. 106253 U1 Российская Федерация МПК D01F9/10. Реактор для получения волокнистых углеродных структур каталитическим пиролизом / Иванова И.В., Бураков А.Е., Кобцева Ю.А., Буракова Е. А., Ткачев А. Г. ; заявитель и патентообладатель ООО «НаноТехЦентр». – № 2011102152/05 ; заявл. 20.01.11 ; опубл. 10.07.11, Бюл. № 19. – 2 с.

5. Романцова, И.В. Каталитический пиролиз структур углеродных нанотрубок. Поверхностное модифицирование функциональных материалов-носителей : монография / И.В. Романцова, А.Г. Ткачев, А.Е. Бураков. – Saarbrucken : LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2013. – 80 с.

6. Кошляков, Н.С. Уравнения в частных производных математической физики / Н.С. Кошляков, Э.Б. Глиннер, М.М. Смирнов. – М. : Высшая школа, 1970. – 712 с.

Mathematical Modeling of Adsorption Processes of Cobalt Ions Co^{2+} by Activated Carbon Modified with Carbon Nanotubes

A.V. Rukhov, I.V. Romantsova, E.N. Tugolukov

Department “Equipment and Technologies of Nanoproduction”, TSTU;
nanotam@yandex.ru

Key words and phrases: adsorption; carbon nanotubes; mathematical modeling; modified sorbents; nanotechnologies.

Abstract: The mechanism of modification of activated carbon by carbon nanotubes during chemical vapor deposition is offered. On the basis of this mechanism the mathematical model describing adsorption processes on modified activated carbon is developed. With the use of the developed mathematical model of adsorption processes the results of the pilot study were processed; these enabled to define the main characteristics of the modified sorbents. The adequacy of the developed mathematical model was verified with the experimental data by comparison method.

Mathematische Modellierung der Prozesse der Adsorption der Ionen des Kobalts Co^{2+} von den aktivierte Kohlen, die von den Kohlenstoffnanoröhren modifiziert sind

Zusammenfassung: Es ist der Mechanismus der Modifizierung der aktivierten Kohlen von den Kohlenstoffnanoröhren im Prozess des gasphasischen chemischen Fällens angeboten. Aufgrund dieses Mechanismus ist das mathematische Modell entwickelt, das die Prozesse der Adsorption auf den abgeänderten aktivierte Kohlen beschreibt. Mit der Benutzung des entwickelten mathematischen Modells der Prozesse der Adsorption ist die Bearbeitung der Ergebnisse der experimentalen Forschung erfüllt, die die Hauptcharakteristiken der abgeänderten Sorbenzien zu bestimmen zulässt. Von der Methode des Vergleiches mit den experimentalen Daten ist die Prüfung der Angemessenheit des entwickelten mathematischen Modells durchgeführt.

Modélage mathématique des processus de l'absorption des ions de cobalt Co^{2+} par les charbons activés modifiés par les nanotubes carboniques

Résumé: Est proposé le mécanisme de la modification des charbons activés par les nanotubes carboniques lors de la précipitation chimique en phase gazeuse. A la base de ce mécanisme est élaboré le modèle mathématique décrivant les processus de l'absorption sur les charbons activés modifiés. Avec l'emploi du modèle mathématique des processus de l'absorption élaboré est effectué le traitement des résultats des études expérimentales permettant de définir les caractéristiques essentielles des sorbants modifiés. Par la méthode de comparaison avec les données expérimentales est effectué le contrôle de l'adéquation du modèle mathématique élaboré.

Авторы: Рухов Артем Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технология производства нанопродуктов»; Романцова Ирина Владимировна – аспирант кафедры «Техника и технология производства нанопродуктов»; Туголуков Евгений Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: Дворецкий Дмитрий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, и. о. заведующего кафедрой «Технологии продовольственных продуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
