

**С.А. Сергеев, А.И. Михайлов, Д.А. Горин,
С.В. Герман, Э.Э. Гулманов, Р.С. Сергеев**

ФГБОУ ВПО Саратовский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского

Исследование возможности использования растворов наночастиц магнетита при очистке воды от частиц CdS и Pb(NO₃)₂

Анализируются особенности экспериментального обнаружения загрязнения воды на сверхвысоких частотах. Проведены измерения коэффициентов отражения электромагнитных волн волноводных секций, заполненных растворами Pb(NO₃)₂, CdS и магнетита в диапазоне частот от 7,8 ГГц до 10,2 ГГц. Показано, что использование наночастиц магнетита возможно для очистки воды.

Ключевые слова: наночастицы магнетита, СВЧ излучение, коллоидные растворы

В процессе развития науки и техники диапазон сверхвысоких частот занял особое место как в промышленности, так и в нашей жизни в целом. Приборы СВЧ и соответствующие методики уже около века используются в средствах связи, радиолокации, контроля качества, медицине, термообработке различных продуктов питания и научных исследованиях. СВЧ излучение сыграло важную роль в исследованиях электронных свойств различных тел, в изучении их макроскопических параметров [1].

Вода – ключевой элемент в возникновении и поддержании жизни на Земле, в химическом строении живых организмов, в формировании климата и погоды. Она является важнейшим веществом для всех живых существ на планете Земля. В настоящее время существует проблема загрязнения пресных вод. Возникает потребность в разработке новых эффективных методов обнаружения загрязнений пресных вод и их очистки.

В связи с развитием крупной промышленности одним из источников загрязнений вод являются выбросы отходов производства предприятий: стоки гальванических производств и другие стоки, в которых загрязнение происходит преимущественно ионами тяжелых металлов. Одним из перспективных способов очистки является очистка сточных вод с помощью суспензии наночастиц магнетита [2].

В данной работе проводилось экспериментальное исследование обнаружения загрязнения воды СВЧ методом, а также проверка возможности очистки воды с помощью наночастиц магнетита. В качестве «загрязнителей» были выбраны активно используемые в промышленности вещества – сульфид кадмия (CdS) и нитрат свинца (Pb(NO₃)₂).

Одним из полупроводников, активно применяющихся в промышленности, является сульфид кадмия. Кристаллы имеют цвет от лимонно-желтого до оранжево-красного. CdS применяется в оптоэлектронике, в фоточувствительных и в фотогальванических устройствах. CdS является активной средой в полупроводниковых лазерах, материалом для изготовления фоторезисторов, солнечных батарей, фотодиодов, светодиодов.

Нитрат свинца используется в качестве начального сырья для производства большинства других соединений свинца; применяется как ингибитор полимеров нейлона и других полиэфиров, в ситцепечатании, в производстве хромовосвинцовых красок, в

спичечном производстве, в производстве электродов из диоксида свинца, в качестве зооцида, в покрытиях фототермографической бумаги, в пиротехнике, при цианировании золота. $Pb(NO_3)_2$ – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

Свинец и его соединения токсичны. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в атмосферном воздухе соединений свинца $3 \cdot 10^{-6}$ мг/л, в воде 0,03 мг/л, почве 20,0 мг/кг [3]. Соединения кадмия также токсичны. Кадмий является высокоопасным веществом, его ПДК в воде составляет 0,001 мг/л. Сульфид кадмия является менее токсичным веществом: ранее относился к 3 классу опасности, а с 2003 года – к 4 классу менее опасных веществ. Его ПДК в воде с 2007 года составляет 0,05 мг/л [4,5]. В связи с этим актуальной остается проблема контроля содержания в воде CdS и $Pb(NO_3)_2$ и способы очистки от них.

В данной работе применялись растворы с концентрациями сульфида кадмия от 0,2 мг/мл до 20 мг/мл и соли свинца от 0,2 мг/л до 20 мг/л, что в десятки раз превышает ПДК.

В настоящее время интенсивно изучаются уникальные физические свойства наночастиц [6,7]. Такими объектами, вызывающими интерес исследователей, являются наночастицы оксида железа, которые могут иметь различный состав и тип кристаллической решетки. Наиболее распространенными модификациями наночастиц оксида железа являются: гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетит (Fe_3O_4) [8]. Максимальные значения диэлектрических и магнитных потерь для композитов, содержащих наночастицы магнетита, наблюдаются в СВЧ диапазоне [9]. Уникальные свойства магнетита определяют его возможные области практического применения.

В работах [10,11] демонстрируется сорбционная активность наночастиц магнетита относительно солей тяжелых металлов, нитратов, фенола.

Американские исследователи обнаружили [12], что размер наночастиц магнетита стабилизированных олеиновой кислотой, и площадь их поверхности влияют на эффективность очистки воды от мышьяка. Было показано, что частицы магнетита диаметром 12 нм эффективно удаляют из водной суспензии практически весь мышьяк.

Применение наночастиц магнетита в качестве материала для очистки воды от тяжелых металлов обусловлено его уникальными свойствами. У наночастиц оксидов железа наблюдается проявление суперпарамагнитных свойств. Проявление суперпарамагнетизма зависит от критического размера для однодоменной структуры. Так, значение критического диаметра $d_{кр}$, при котором сферическая частица с аксиальной магнитной анизотропией переходит в однодоменное состояние составляет для частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $d_{кр} = 166$ нм, а для Fe_3O_4 $d_{кр} = 128$ нм. То есть все наночастицы с диаметрами меньше критического являются однодоменными [13].

На данный момент известно несколько методов очистки воды от различных загрязнений с использованием магнетита, выступающего в роли сорбента, либо являющегося элементом, встраиваемым в различные сорбенты. Магнетит применяют в качестве активного слоя проточных фильтров, либо в качестве сорбента с дальнейшим удалением связанных частиц средствами магнитной сепарации [14,15].

Известно использование магнетита Fe_3O_4 в качестве сорбента для удаления нефти и нефтесодержащих органических загрязняющих веществ и масел из сточных вод, а также для эффективной очистки сырой воды от бактерий [16].

В данной работе для получения суперпарамагнитных наночастиц магнетита использовался метод, представляющий собой модификацию метода, ранее предложенного Рене Массартом [17]. При синтезе наночастиц большое внимание уделялось высокому качеству, чистоте и стерильности конечного продукта. Наличие магнетита в полученных наночастицах доказано методом комбинационного рассеяния.

Основная идея очистки заключается во введении в раствор «загрязненной» воды частиц Fe_3O_4 и дальнейшем осаждении «загрязнений», связанных наночастицами магнетита, под действием магнитного поля. Для очистки были выбраны растворы CdS и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с максимальными из использованных в данной работе концентрациями. После проведения очистки воды от связанных частиц магнетита и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ была проведена качественная реакция, которая показала уменьшение концентрации нитрата свинца в исходном растворе. На рис. 1а показаны продукты качественной реакции с йодидом калия: концентрированного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (слева), «загрязненной» воды (в центре) и воды после очистки (справа). На рис. 1б (слева направо) показаны три емкости с раствором CaS концентрацией 20 мг/мл, этим же раствором с добавлением магнетита и с очищенной водой. Видно, что концентрация CdS после проведения очистки уменьшилась.

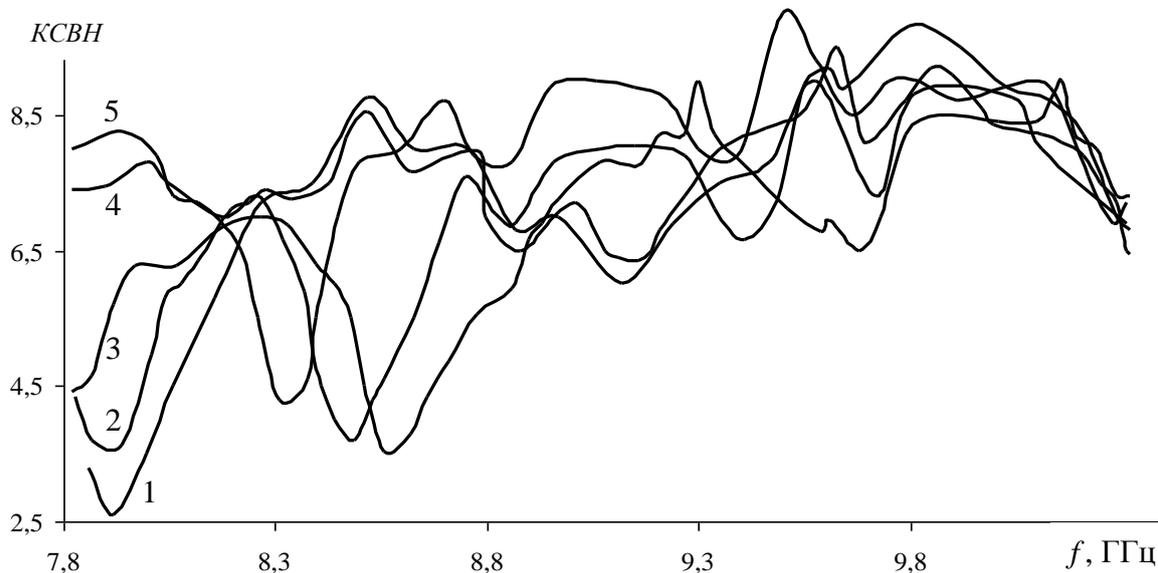
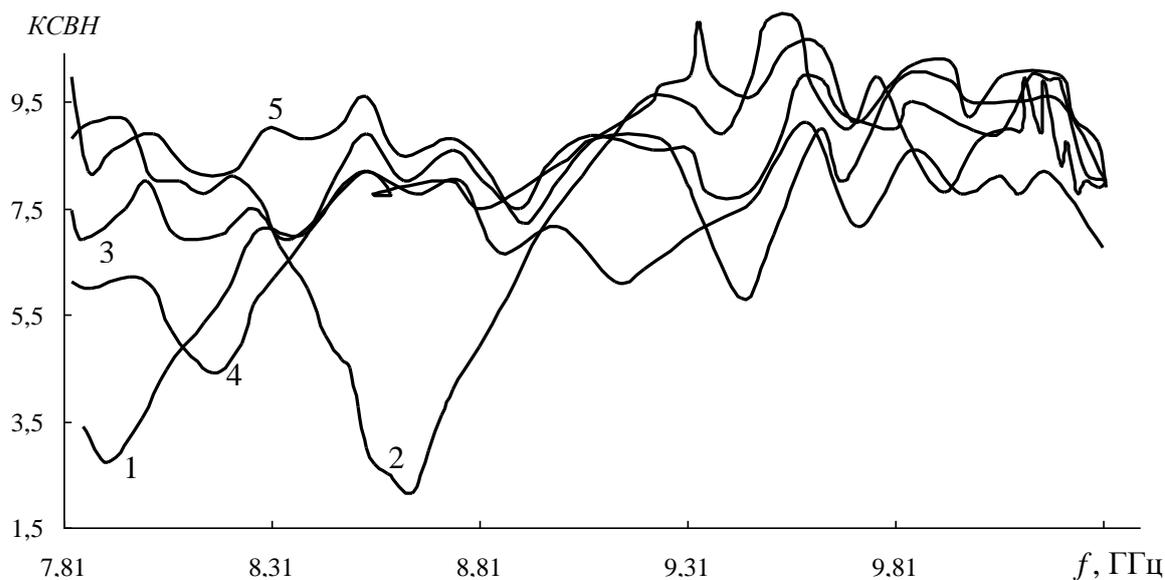


Рис. 1

Для обнаружения загрязнений воды существует множество сложных химических методов. Одним из корректных физических методов измерения диэлектрических параметров коллоидных и эмульсионных систем является волноводный метод измерения на сверхвысоких частотах [18,19]. Этот метод может быть использован для обнаружения загрязнений воды. В данной работе были измерены коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) в диапазоне частот $7,8 \div 10,3$ ГГц. В эксперименте использовалась волноводная секция, представляющая собой отрезок прямоугольного волновода стандартного сечения длиной 24 мм с тонкими слабопоглощающими СВЧ излучение пробками на фланцах, пространство между которыми полностью заполнялось исследуемыми жидкостями [18]. Для всех жидкостей при данной длине волноводной секции коэффициент ослабления лежит в диапазоне от -30 до -27 и, поэтому, исследовались только частотные спектры КСВН. Были получены КСВН секции с дистиллированной и очищенной водой, водной суспензией наночастиц магнетита, водой, «загрязненной» солью свинца и сульфидом кадмия, водной суспензией наночастиц магнетита с добавлением $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и CdS . Исследования проводились в интервале

температур от 26 °С до 50 °С.

На рис. 2а показаны зависимости КСВН от частоты для дистиллированной (кривая 1) и очищенной воды (2), растворов $Pb(NO_3)_2$ с разными концентрациями при температуре 30 °С. Кривые 3, 4, 5 соответствуют растворам с концентрацией $Pb(NO_3)_2$ 0,2 мг/л, 2 мг/л и 20 мг/л соответственно. На зависимостях КСВН от частоты для дистиллированной и очищенной воды наблюдаются два характерных минимума на частотах 7,9 ГГц и 8,7 ГГц. Максимальное значение КСВН наблюдается почти во всем диапазоне частот для раствора воды с $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 20 мг/л. На частоте 9,2 ГГц наблюдается рост КСВН при увеличении концентрации нитрата свинца.



б)
Рис. 2

На рис. 2б представлена зависимость КСВН от частоты для дистиллированной (кривая 1) и очищенной (2) воды, водной суспензии сульфида кадмия концентрацией 0,2 (3), 2 (4) и 20 (5) мг/мл в диапазоне частот от 7,8 до 10,4 ГГц при температуре 26 °С. Минимальное значение КСВН во всем диапазоне частот, равное 2,65, наблюдается на

частоте 7,9 ГГц для дистиллированной воды. На этой же частоте наблюдается существенный последовательный рост КСВН (от 2,65 до 8,4) при увеличении концентрации CdS. Зависимость КСВН от частоты для очищенной воды повторяет форму графика зависимости для дистиллированной воды и отличается во всем частотном диапазоне значением КСВН примерно на 1 единицу. Количество и форма характерных максимумов и минимумов совпадают.

Полученные в работе данные позволяют эффективно отличить дистиллированную воду от воды, «загрязненной» сульфидом кадмия и солью свинца. Был подобран оптимальный размер волноводной секции для исследований, найдены характерные частоты с соответствующими температурами на которых наблюдалось заметное различие КСВН дистиллированной воды и растворов с различными концентрациями загрязнений.

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных показывает, что в выбранном диапазоне температур использованная в данной работе методика имеет высокую чувствительность КСВН к изменению концентрации примесей в водных растворах. Это позволяет обнаруживать «загрязнение» воды. Также показано, что концентрация загрязняющего вещества после проведения очистки с использованием магнетита уменьшилась, что свидетельствует о возможности применения данного метода для очистки воды.

Библиографический список

1. СВЧ-полупроводниковые приборы и их применение / Под ред. Уотсона Г. – М.: Мир, 1972. – 662 с.
2. Химические методы обезвреживания отходов в нефтегазовой промышленности / А.А. Марченко, Е.А. Белоголов, Т.Н. Боковикова и др. // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 4 – С. 109-110.
3. Ямских Г.Ю., Кузнецова О.А., Сорокина Г.А. Экологический мониторинг. – Красноярск: Изд-во СФУ, 2008. – 125 с.
4. Международные карты химической безопасности. Справочник. – М.: Памятники исторической мысли, 2004. – 206 с.
5. ГН 2.1.5.1315-03, ГН 2.1.5.2280-07. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».
6. Губин С.П. Магнитные наночастицы: проблемы и достижения химического синтеза // NanoWeek. 2009. – № 66. http://www.nanometer.ru/2008/11/02/12255844853611_54400/PROP_FILE_files_1/Mag_nano.pdf
7. Tang Z., Sheng P. Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena. – New York: Taylor and Francis, 2003. – 272 с.
8. Jubb A.M., Allen H.C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition // Appl. Mater.&Interf. – 2010. – Vol. 10. – P. 2804-2812.
9. Controlled Rupture of Magnetic Polyelectrolyte Microcapsules for Drug Delivery / S.H. Hu, C.H. Tsai, C.F. Liao etc. // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 11811-11818.
10. Анисимова Н.Ю., Сенатов Ф.С., Миляева С.И. Исследование сорбционных свойств ферритмагнитных наночастиц // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 11. – С. 263-265.
11. Яновский Ю.Г. Сравнительные исследования сорбционной эффективности и структуры поверхности нано- и микроразмерных магнитоуправляемых частиц для их использования в медицине и биологии // Технологии живых систем. – 2007. – Т. 4. – № 5-6. – С. 73.
12. Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe₃O₄ Nanocrystals / C.T. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu etc. // Science. – 2006. – Vol. 314. – Is. 5801. – P. 964-967.
13. Лютоев А.А., Смирнов Ю.Г. Моделирование магнитных свойств наночастиц оксидов железа для систем очистки // Сборник научных трудов: материалы науч.-техн. конф., 17-20 апр. 2012 г., Ухта. – Ухта: УГТУ, 2012. – Ч. 2. – С. 232-237.
14. Патент 2063931 РФ. Способ очистки сточных вод от ионов металла / А.И. Нестерчук, С.Т. Кузнецова, Г.С. Кузьменко. Заяв. RU 93055621/26. Оpubл. 20.07.1996.
15. Кереметин П.П., Париков П.С. Определение режимных и технологических параметров сонохимической очистки нефтезагрязненных вод // Химическая технология. 2010. – Том 11, № 1. – С. 56-62.
16. Патент 2422383 РФ. Комплекс сорбционной очистки загрязненных вод / В.О.Абрамов, Г. Б.

Векслер, М.С. Муллакаев и др.; ООО "СоНовита"- "SoNovita" Ltd. Заяв. RU 2009118278/21. Приоритет от 15 Мая 2009. Оpubл. 27.06.2011.

17. *Massart R.* Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media // IEEE Trans. Magn. – 1981. – Vol. 17. – P. 1247-1248.

18. *Брандт А.А.* Исследование диэлектриков на СВЧ. – М.: Физматгиз, 1963. – 404 с.

19. *Демянов А.А., Семенов М.Г., Тamarin В.А.* Измерение комплексной диэлектрической проницаемости сильнопоглощающих жидкостей // Приборы и техника эксперимента. – 1974. – № 3. – С. 132-133.