

FRI-LCR-P-1-CT(R)-05

NANOTECHNOLOGIES IN WASTE WATER TREATMENT

Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD

Assistant Ralitza Koleva, PhD

Chef Assistant Krasi Panayotova, PhD

Chef Assistant Gergana Peeva, PhD

Department of Chemical Technology,
Burgas state university “Prof. Dr. Assen Zlatarov”

E-mail: adriana_georgieva@btu.bg

E-mail: ralitsa_koleva@btu.bg

E-mail: krasi_panayotova@btu.bg

E-mail: iordanova_85@abv.bg

Abstract: The article reviews the potential areas of application of nanotechnology in water treatment and the possibilities for obtaining composite materials that can be applied for adsorbents in wastewater treatment from various pollutants. The focus is on nanostructured materials, due to their porosity and higher surface-to-volume ratio. Scientific teams report on the functionalization of graphene oxide and the preparation of composite materials with a very high surface-to-volume ratio, excellent stability and enhanced active centers. Through a combinatorial approach, combining the advantages of nanotechnology and classical methods from silicate technology, new and composite materials can be synthesized that combine the unique functional properties of nanomaterials with the properties of ceramic materials.

Keywords: Nanotechnology in water treatment, Nanocomposite materials, Graphene/ceramic matrix materials

ВЪВЕДЕНИЕ

Нанотехнологиите обединяват подходи и методи от множество научни дисциплини, като физика, химия, биология, материалознание, инженерство и др., и са една от най-бързо развиващите се научни области през последните десетилетия. Нанотехнологиите обхващат получаването, охарактеризирането и приложението на различни наночастици и наноструктурирани материали (Georgieva, A., 2017). Нанонауката разширява и задълбочава познанията ни за материята на атомно и молекулно ниво и позволява да се получат нови и изненадващи резултати за усъвършенствани и съвсем нови материали, характеризиращи се с уникални съчетания от форма, твърдост, прозрачност, температурна устойчивост, химическа инертност и др. (Viskov, G., & Tsvetkov, Tsv., 2008).

Интензивното промишлено развитие оказва значително въздействие върху околната среда и води до образуването на значително количество отпадъци и отпадъчни води. Нанотехнологиите имат огромен потенциал за въздействие на генерирането и решаването на важни проблеми на околната среда чрез оценката и контрола на различни емисии от множество източници на замърсители. Освен това, те са свързани и със създаването на така наречени „зелени“ технологии, с които силно се редуцират отделяните отпадъци, възстановяват се замърсените водни източници и се постига очистване на неорганизираните депа на отпадъци (Близнаков, А., & Илиева-Обретенова, М., 2012).

На глобално ниво се пречистват 52% от отпадъчните води. Въпреки това, нивата на пречистване са силно неравномерни по различните части на света. Подобряването на пречистването на отпадъчните води е от решаващо значение за намаляване на замърсяването на околната среда от човешката дейност и постигането на подобрения в качеството на водата, поради което пречистването на същата е сред важните и разпространени технологични процеси. Ето защо в последните години нанотехнологиите привлякоха голямо внимание и при третирането на отпадъчни води.

Във връзка с горе изложеното, целта на настоящата статия е да се направи преглед на потенциалните области на приложение на нанотехнологиите в третирането на водите и

възможностите за получаване на нанокompозитни материали, които да могат да се прилагат за адсорбенти при пречистването на отпадъчни води от различни замърсители.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Потенциалните области на приложение на нанотехнологиите в третирането на водите са при пречистването и ремедиацията; мониторинга и превенцията на замърсяването - Фиг. 1.



Фиг. 1 Потенциални области на приложение на нанотехнологиите в третирането на води

Редица иновативни решения са насочени към подобряване качеството на водите и достъпността на водните ресурси. Усъвършенстват се филтриращи материали, които позволяват по-широкото повторно използване, рециклиране и обезсоляване на водите в битовия сектор и индустрията. С развитието на нанотехнологиите, за мониторинг все по-често се прилагат ново поколение сензори, проектирани да регистрират наличието на биологични и химични замърсители с много малка концентрация. Наноматериалите, включително въглеродните нанотръбички, наночастиците и дендримерите, спомагат за разработването на все по-ефикасни и разходно ефективни решения за филтрация.

Ключов елемент на съвременните технологии за пречистване и обезсоляване на води са мембранните процеси. Използваните във водния сектор мембранни нанотехнологии, са главно два вида: наноструктурирани филтри, при които въглеродни нанотръбички или нанокапитални матрици са в основата на нанофилтрацията; и нанореактивни мембрани, при които функционализирани наночастици подпомагат процеса на филтриране. Напредъкът в макромолекулярната химия, например в синтеза на дендритни полимери, създава възможности за усъвършенстване на съществуващите и разработване на нови и все по-ефективни процеси за филтриране и пречистване на води, замърсени с различни органични разтворени вещества и неорганични аниони. Нанотехнологиите са и ефективна алтернатива за разработването на ново поколение биоциди, които не съдържат хлор. Сред най-перспективните антимикробни наноматериали в тази област са металните и металоксидните наночастици, като сребърният и титаниевият диоксид, които намират все по-голямо приложение в системите и решенията за фотокаталитична дезинфекция на води (Ecology & Infrastructure Magazine, 3).

Сред технологичните области във водопречистването, в които са концентрирани най-много разработки и усилия през последните години, е процесът по премахване, намаляване

концентрацията или неутрализиране на замърсителите (ремедиация), които застрашават човешкото здраве или безопасността на екосистемите. Сред наноматериалите и наночастиците, които намират приложение в ремедиацията на води, са: зеолити, въглеродни нанотръбички, самообразуващи се монослоеве върху мезопорьозни носители, биополимери, едноензимни наночастици, нулево-валентни железни наночастици, биметални железни наночастици, полупроводникови фотокатализатори с наномасщаб и др.

Замърсителите в отпадъчните води варират значително по произход. Към едни от най-сериозните и опасни сред тях може да се класифицират тежките метали и багрилата, тъй като и двата вида имат силно вредно въздействие върху водните екосистеми. Тези замърсители могат да променят качеството на водата, като повлияят на нейната прозрачност, рН и нивата на разтворен кислород, те прекъсват хранителните вериги, нарушават растежа на растенията и могат да причинят дългосрочни екологични щети. Производството на багрила в световен мащаб се оценява на ~ 800 000 тона годишно, като е изключително важно да се отбележи, че около 15% от тях всъщност остават нетретираны (Bryan, M., Chai, P., Law, J., & Mahmoudi, E., 2022).

Конвенционалните методи за обработка, като утаяване и коагулация, не са икономически или екологично изгодни, поради високите си оперативни разходи, ниската ефективност спрямо някои замърсители, необходимостта от химически реагенти и генерирането на токсични продукти и големи количества отпадъци в края на процеса. Освен това, поради сложната си ароматна структура, багрилата са изключително устойчиви на фоторазграждане, биоразграждане, окисление, висока температура и други методи за третиране (Bryan, M., Chai, P., Law, J., & Mahmoudi, E., 2022), (Akartasse, N., Azzaoui, K., Mejdoubi, E., Hammouti, B., Elansari, L.L., Abou-salama, M., Aaddouz, M., Sabbahi, R., Rhazi, L., & Siaj, M., 2022).

Сред конвенционалните методи, поради своите предимства, адсорбцията остава най-предпочитаният метод. Това е повърхностно явление, обусловено от взаимодействието между адсорбентите в твърдо състояние и адсорбатите в течно или газообразно състояние. Въпреки предимствата си, този метод има някои недостатъци, сред които са ниската селективност, образуване на отпадъчни продукти, които трябва да бъдат разделени и правилно обезвредени. Ето защо изследователите се опитват да ги преодолеят, като предлагат нови, по-ефективни и икономически осъществими адсорбенти (Bryan, M., Chai, P., Law, J., & Mahmoudi, E., 2022), (Georgieva, A., Koleva, R., Peeva, G., & Panayotova, K., 2024).

Адсорбентите трябва да отговарят на редица изисквания, включително да бъдат активни, стабилни, достъпни, евтини, лесно регенериращи се и, най-важното, обменните йони трябва да са безвредни и да не причиняват вторично замърсяване на водата. Също така, трябва да имат добре развита повърхност (Georgieva, A., Koleva, R., Peeva, G., & Panayotova, K., 2024). Разбира се, има добри адсорбенти, които и в момента широко се използват в промишлената практика, като активен въглен, силикагел, алумогели и зеолити (молекулни сита), които се различават, както по своята структура и адсорбционни свойства, така и по размерите на гранулите и плътността си.

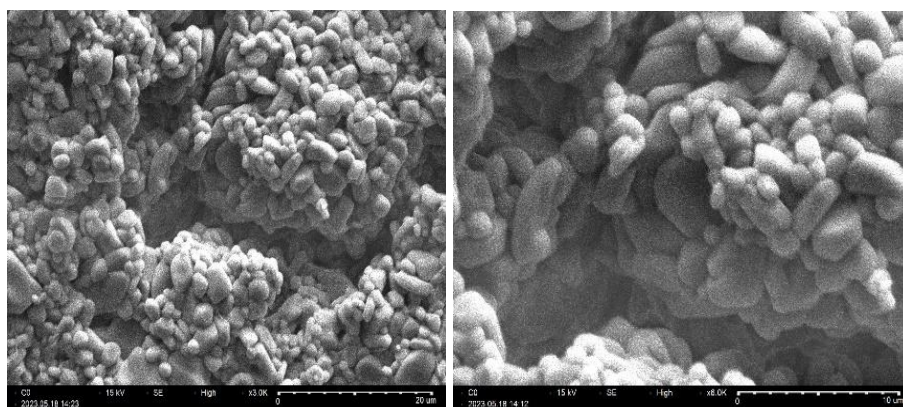
Напоследък обаче, се поставя фокус към наноструктурираните материали, поради тяхната порьозност и по-високо съотношение повърхност към обем. Редица научни колективи докладват за функционализирането на графенов оксид и получаването на композитни материали с много високо съотношение повърхност-обем, отлична стабилност и подсилени активни центрове. Това е от изключителна важност, тъй като ефективността на адсорбцията се контролира от вида и силата на взаимодействието между функционалните групи на адсорбента и адсорбата (Bryan, M., Chai, P., Law, J., & Mahmoudi, E., 2022), (Georgieva, A., Koleva, R., Peeva, G., & Panayotova, K., 2024).

Авторски колектив разработва и валидира двустадийна технология за получаване на композитни керамични материали от типа графен/керамична матрица (Georgieva, M., Georgieva, A., Panayotova, K., Yovkova, F. & Markovska, I., 2023). На Фиг. 2 са представени основните етапи на получаване.



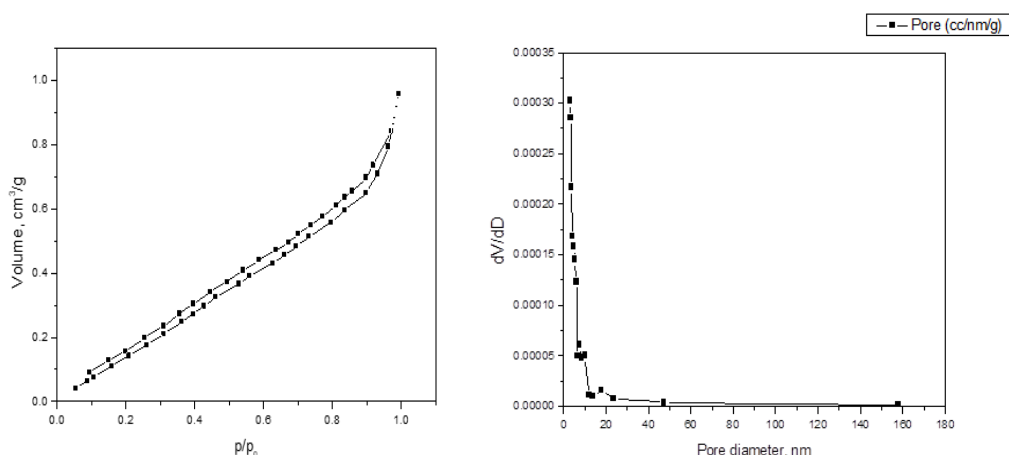
Фиг. 2 Етапи на получаване на композитни керамични материали от типа графен/керамична матрица

Първоначално е синтезирана финозърнеста и пореста корундова керамика (Фиг. 3) чрез дифузионен механизъм по метода на твърдофазно синтерване. Това е осъществено чрез добавяне в изходните шихти на графенови нанопластинки. Полученият керамичен материал е изследван посредством инфрачервена спектроскопия, рентгеноструктурен анализ и сканираща електронна микроскопия.



Фиг. 3 СЕМ изображения на финозърнеста и пореста корундова керамика при различни увеличения (x3.0 K и x6.0 K)

Определени са и параметри като плътност, водопоглъщане и видима порьозност. Резултатите сочат, че с въвеждането на графен в изходните състави в количество от 2 мас. % и последващото високотемпературно изпичане, керамичните образци се характеризират със задоволителна плътност - 3.26 g/cm^3 , определена водопоглъщаемост - 10.43 % и значителна привидна порестост - 33.46 %, т.е. графеновите структури, въведени в малко количество играят ролята на порообразовател (Georgieva, A., Georgieva, M., Yovkova, F., Panayotova, K. & Markovska, I., 2024). Извършено е и адсорбционно-текстурно охарактеризиране на синтезираните при 1500°C порести керамични образци. На Фиг. 4 са представени адсорбционните криви от анализа, които свидетелстват за мезопори с размери от 2 до 20 nm.



Фиг. 4 Адсорбционни криви на порести корундови образци

На следващия етап от експеримента е получен графенов оксид в нано колоидна форма (2 mg/ml, дисперсия в H_2O), който след това е импрегниран в синтезираните твърди, порести корундови матрици и е получен композитен керамичен материал от типа NGO/ Al_2O_3 . Композитният материал е изследван в две посоки: за обезцветяване на багрила и за отстраняване на тежки метали. Метиленово синьо и медни йони са използвани като моделни замърсители, както в статичен, така и в динамичен режим. Адсорбционните изследвания на композитния материал показват 49,36% очистване на разтвор на метиленово синьо с начална концентрация 1,25 g/l. Адсорбцията обикновено се използва като вторично третиране на отпадъчни води, което означава, че е изследваният композитен материалът е подходящ за приложения като адсорбент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Направен е преглед на потенциалните области на приложение на нанотехнологиите в третирането на водите и възможностите за получаване на нанокompозитни материали, които могат да се прилагат за адсорбенти при пречистването на отпадъчни води от различни замърсители.

Нанотехнологиите осигуряват ефективно решение за бързо, ефикасно и икономически рентабилно премахване на токсичните замърсители от водите. Сред новостите в областта са иновативни наноматериали с подобрена селективност при отстраняването на тежки метали и други разпространени замърсители. Редица научни колективи докладват за функционализирането на графенов оксид и получаването на композитни материали с много високо съотношение повърхност-обем, отлична стабилност, порьозност и подсилени активни центрове. Посредством комбинативен подход, съчетавайки преимуществата на нанотехнологиите и класическите методи от силикатната технология могат да се синтезират нови и композитни материали графен/керамична матрица, които комбинират уникалните функционални свойства на наноматериалите със свойствата на керамичните материали.

Използването на нанотехнологии носи множество ползи, сред които: по-добра реактивност, по-голяма покривана площ и подобро секвестриране (улавяне на замърсителите). В различните етапи на ремедиацията на подземни, повърхностни, индустриални и питейни води се използват широка гама наноматериали, всеки от които се отличава със специфична функционалност и ефективност.

Благодарности: Авторите изказват своята благодарност към Научноизследователския институт при Бургаски държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“ (Договор №НИХ-498/2024) за оказаната финансова подкрепа при реализирането на настоящото изследване.

REFERENCES

- Georgieva, A., 2017. Nanotechnology of carbonate nanostructures - preparation, properties and modeling. Burgas: "University Publishing House "Prof. Dr. Asen Zlatarov"" (**Оригинално заглавие:** *Георгиева, А., 2017. Нанотехнология на карбонатни наноструктури – получаване, свойства и моделиране. Бургас: Издателство „Университет „Проф. д-р Асен Златаров““.*)
- Viskov, G., Tsvetkov, Tsv., 2008. Nanotechnologies and nanomaterials. Sofia: ES Print Publishing House (**Оригинално заглавие:** *Високов, Г., Цветков, Цв., 2008. Нанотехнологии и наноматериали. София: Издателство „Ес Принт ООД“.*)
- Bliznakov, A., Ilieva-Obretenova, M., 2012. Nanotechnology in ecology. Environmentalization 2012, NBU (**Оригинално заглавие:** *Близнаков, А., Илиева-Обретенова, М., Нанотехнологиите в екологията, Екологизация 2012, НБУ*)
- Development of nanotechnologies in drinking and wastewater treatment, 2017. *Ecology & Infrastructure Magazine*, 3 (**Оригинално заглавие:** *Развитие на нанотехнологиите в третирането на питейни и отпадъчни води, 2017. Списание Екология & Инфраструктура, бр.3*)
- Bryan, M., Chai, P., Law, J., & Mahmoudi, E. (2022). Graphene oxide-chitosan composite material as adsorbent in removing methylene blue dye from synthetic wastewater, *Materials Today: Proceedings*, 64, 1587-1596.
- Akartasse, N., Azzaoui, K., Mejdoubi, E., Hammouti, B., Elansari, L.L., Abou-salama, M., Aaddouz, M., Sabbahi, R., Rhazi, L., & Siaj, M. (2022). Environmental-Friendly Adsorbent Composite Based on Hydroxyapatite/Hydroxypropyl Methyl-Cellulose for Removal of Cationic Dyes from an Aqueous Solution, *Polymers*, 14, 2147.
- Georgieva, A., Koleva, R., Peeva, G., & Panayotova, K. (2024). Possibilities of obtaining nanocomposite materials as adsorbents for waste water treatment, *Proceedings of University of Ruse*, 63, 10.1, 25-29.
- Georgieva, M., Georgieva, A., Panayotova, K., Yovkova, F. & Markovska, I. (2023). Preparation and characterization of NGO/Al₂O₃ composite ceramic materials, *Bulgarian Chemical Communications*, 55 (3), 344-348.
- Georgieva, A., Georgieva, M., Yovkova, F., Panayotova, K. & Markovska, I. (2024). Using the advantages of nanotechnology for the production of composite materials of the type NGO/ceramic matrix, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 59 (6), 1399-1405.