

На правах рукописи

**Милютина Алёна Дмитриевна**

**ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ  
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В  
ПРИСУТСТВИИ ПАВ И ИОНОВ ЦВЕТНЫХ  
МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание учёной степени**

**кандидата технических наук**

**Москва – 2018**

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
**Колесников Владимир Александрович,**  
заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор  
**Харламова Татьяна Андреевна,**  
профессор кафедры общей и неорганической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

доктор химических наук, профессор  
**Базанов Михаил Иванович,**  
профессор, заведующий кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Защита состоится «26» декабря 2018 г. в 10 часов в конференц-зале (ауд. 443) на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева и на интернет-сайте <http://diss.muctr.ru/author/260/>.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.05

Яровая О. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ) являются перспективными материалами, обладающими широким спектром уникальных свойств. Они используются в керамических, композиционных, высокотемпературных материалах, применяются как компоненты мембран, аккумуляторов и суперконденсаторов, а также находят применение в различных областях науки и техники таких как медицина и генная инженерия.

Благодаря своим физико-химическим свойствам и малым размерам они являются опасными и токсичными веществами, способными загрязнять окружающую водную среду, с легкостью проникать в живые организмы и причинять им непоправимый ущерб. В связи с этим, необходим эффективный контроль содержания ВДУМ и применение современных технологий очистки сточных вод, образующихся в процессе получения материалов или их применения.

В настоящее время для получения ВДУМ в частности углеродных наноматериалов (УНМ) широко применяются катализаторы на основе Co, Mo, Ni и др. металлов, примеси которых попадают в сточные воды в процессах травления, активации, промывки и функционализации поверхности материалов. Кроме того, в процессе технологического производства УНМ при применении различных аппаратов с металлическими обшивками сточные воды могут загрязняться такими металлами как Cu, Zn, Fe вследствие изнашивания оборудования или коррозионных образований. При использовании УНМ применяются водные растворы, содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ), часть которых также попадает в сточные воды. В конечном итоге это приводит к образованию жидких техногенных отходов сложного состава (ПАВ, кислоты, ионы цветных металлов, ВДУМ).

Ввиду малых размеров частиц  $<1$  мкм и высокой коллоидной устойчивости системы в присутствии ПАВ, методы извлечения частиц ВДУМ ограничены.

Одним из перспективных методов извлечения является электрофлотация, позволяющая извлекать малорастворимые вещества, в том числе, высокодисперсные углеродные материалы, ПАВ.

Выявление параметров, влияющих на электрофлотационное извлечение ВДУМ, а также поиск технологических решений для интенсификации и повышения эффективности процесса представляют собой актуальные задачи. Исследования электрофлотационного извлечения ВДУМ ранее не проводились.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169 (2017-2018 гг.).*

**Цель работы** – разработка эффективного процесса электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ различной природы и ионов цветных металлов.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи**:

- определение основных характеристик частиц ВДУМ, влияющих на эффективность процесса их электрофлотационного извлечения в присутствии ПАВ различной природы;
- определение сорбции ионов цветных металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ );
- установление основных факторов, приводящих к интенсификации и повышению эффективности процесса электрофлотационного извлечения частиц ВДУМ;
- разработка технологических решений по очистке сточных вод производства углеродных наноматериалов, содержащих ПАВ и ионы цветных металлов.

#### **Научная новизна.**

- Определены поверхностные и сорбционные характеристики новых высокодисперсных углеродных материалов (нанотрубки, наночешуйки) в водных растворах электролитов в присутствии ПАВ (NaDDS, Катинол, Triton X-100), позволяющие расширить область применения УНМ в качестве добавок в электроды, полимерные и композиционные материалы.
- Установлены основные факторы, влияющие на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц ВДУМ, позволяющие достигать степени извлечения частиц УНЧ на 95-99% и частиц активированного угля марки «ОУ-Б» на 90-99%, в первую очередь для систем  $\text{H}_2\text{O}$ -УНЧ-электролит-NaDDS.
- Выявлена взаимосвязь природы УНМ, состава раствора, pH среды, природы и концентрации ПАВ (NaDDS, Катинол и Triton X-100) с поверхностными ( $\zeta$ , R,  $\text{pH}_0$ , ККМ ПАВ) и сорбционными ( $\Gamma(\text{Me}^{n+})$ , где  $\text{Me}^{n+} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) характеристиками частиц УНМ, а также с процессом их электрофлотационного извлечения в присутствии различных ПАВ.

#### **Практическая значимость работы.**

- Впервые определены параметры электрофлотационного извлечения углеродного наноматериала «Чешуйки» (УНЧ) со средним гидродинамическим радиусом  $\leq 1$  мкм в присутствии поверхностно-активных веществ (додецилсульфата натрия NaDDS (анионный ПАВ), Катинол (катионный ПАВ), Triton X-100 (неионогенный ПАВ)) из различных водных растворов электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).
- Предложены технологические решения по процессу электрофлотационного извлечения ВДУМ из сточных вод и технологических растворов, содержащих хлориды, сульфаты, ионы металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) и ПАВ различной природы.
- Разработана технология и проведены испытания на электрофлотационной установке производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч по извлечению частиц ВДУМ из сточных вод, образующихся в процессе производства УНЧ, УНТ на предприятии партнеров РХТУ им. Д.И. Менделеева (Московская обл., г. Химки).

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты изучения основных характеристик частиц ВДУМ ( $\zeta$ , R,  $\text{pH}_0$ , ККМ ПАВ), влияющих на эффективность процесса электрофлотационного извлечения.

2. Результаты исследования сорбционных характеристик ВДУМ ( $\Gamma(\text{Me}^{n+})$ ) по отношению к ионам металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ).

3. Результаты исследования основных факторов, приводящих к интенсификации и повышению эффективности процесса электрофлотационного извлечения ВДУМ до 95-99%.

4. Технологические решения по процессу электрофлотационного извлечения частиц ВДУМ из сточных вод и технологических растворов, содержащих хлориды, сульфаты и ионы металлов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) в присутствии ПАВ различной природы, позволяющие достигать высоких степеней извлечения 95-99% за время процесса до 10 минут при затратах электроэнергии 0,5 кВт\*ч/м<sup>3</sup>.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается проведением исследований на современном оборудовании, а также воспроизводимостью большого количества экспериментальных данных.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы обсуждались на: XI-XIII Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ", Москва, 2015, 2016, 2017; XXXIII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, Московская область, 2015; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; IV Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», Санкт-Петербург, 2016; Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 2017. Всего опубликовано 14 тезисов докладов.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ: 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ; 5 статей в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science. Поданы 2 заявки на патенты (регистр. № 2018118965; № 2018132383).

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 192 страницах, содержит 60 таблицы, 84 рисунка и состоит из введения, обзора литературы, описания методик эксперимента, экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы из 155 источников.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обоснована актуальность темы диссертации. Определены цель и задачи, отмечена научная новизна работы, изложена практическая значимость работы. Определены объекты исследования и базовый метод электрофлотационного извлечения частиц ВДУМ из водных растворов.

**Глава 1. Литературный обзор.** Проведен анализ научно-технической литературы по теме исследования. Приведена краткая информация о разнообразии, физико-химических характеристиках ВДУМ, а также об их применении в различных областях науки и техники. Описан электрофлотационный метод для очистки техногенных, промывных и сточных вод. Показано влияние различных характеристик на эффективность и интенсификацию процесса электрофлотации применительно к малорастворимым соединениям цветных металлов с

малыми размерами частиц. Выявлено, что в открытой литературе данные об извлечении ВДУМ методом электрофлотации практически отсутствуют. На основании этого были определены основные направления исследований.

**Глава 2. Методическая часть.** В качестве объектов исследования были выбраны высокодисперсные углеродные материалы: УНТ и УНЧ (табл. 1), изготовленные у партнеров РХТУ им. Д.И. Менделеева (Московская обл., г. Химки), а также активированный уголь марки «ОУ-Б» (ОАО «Сорбент», г. Пермь), отвечающий стандарту ГОСТ 4453-74.

УНМ были получены газофазным синтезом из метана на катализаторах (см. табл. 1) при температуре 900°C с последующей отмывкой в растворе соляной кислоты при температуре 70-80°C с последующим отжигом в инертной среде или в вакууме при температуре 400°C.

**Таблица 1.** Технические характеристики углеродных наноматериалов

Характеристика	УНТ	УНЧ
Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>	0,27	0,07
Хим. состав, % масс.:		
углерод	> 90	> 95
кислород	1-6	1-5
хлор	< 1	< 0,5
кобальт	< 5*	-
Зольность, %	< 0,5	< 0,5
Катализатор, использованный при получении	5 % Со-Мо	MgO

Для исследований готовились водные суспензии ВДУМ, стабилизированные ПАВ различной природы NaDDS (анионный); Катинол (катионный); Triton X-100 (неионогенный).

Пористую структуру ВДУМ исследовали методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота на установке Nova 1200e (Quantachrome).

Определение дзета-потенциала и среднего гидродинамического радиуса

частиц ВДУМ проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона Zetasizer Nano (Malvern).

Эквивалентные точки частиц ВДУМ определяли методом отдельных навесок в водных растворах электролитов по контролю изменения pH раствора.

Исследования сорбции ионов металлов на частицах ВДУМ проводили в динамическом режиме. Концентрацию ионов металлов определяли атомно-абсорбционной спектрометрией на приборе КВАНТ-АФА. Величину сорбции рассчитывали по формуле:  $\Gamma = \frac{(C_{исх} - C_{кон}) * V_{эл}}{m}$ , где  $C_{исх}$  и  $C_{кон}$  – начальная и конечная концентрация ионов металла, мг/л;  $V_{эл}$  – объем анализируемого раствора, л, и  $m$  – масса навески ВДУМ, г. Для сравнения сорбции ионов металлов на различных ВДУМ величина  $\Gamma$  (мг/г) была пересчитана на величину  $\Gamma_s$  (мг/м<sup>2</sup>) с учетом удельной поверхности материалов ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г):  $\Gamma_s = \frac{\Gamma}{S_{уд}}$ .

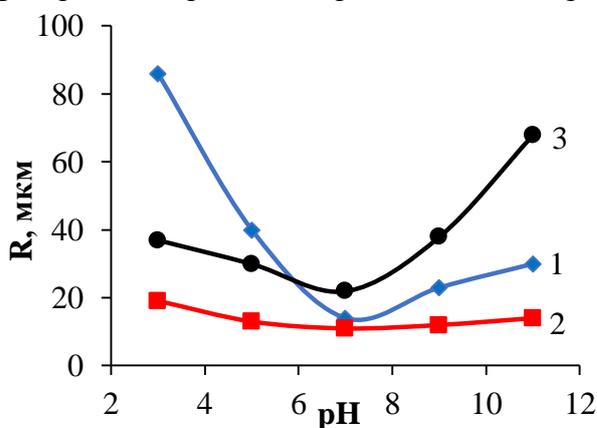
Процесс электрофлотационного извлечения ВДУМ проводился в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодом (ОРГА) и катодом (сетка из нержавеющей стали). Опыты проводили в нейтральных (pH 7,0) и щелочных средах (pH 9,5) при постоянных объемных плотностях тока (0,1-1 А/л) в течении 30 минут. Количественное содержание частиц ВДУМ определяли на спектрофотометре ПромЭкоЛаб ПЭ-5300В, на основании калибровочной зависимости  $D=f(C)$  в интервале концентрации частиц ВДУМ 1-100 мг/л. Эффективность электрофлотационного извлечения частиц ВДУМ оценивали степенью

извлечения  $\alpha$  (%):  $\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%$ , где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{кон}}$  – исходная и конечная концентрации ВДУМ в водной среде, мг/л.

Исследования выполнялись с использованием аналитического оборудования кафедры ТНВ и ЭП, кафедры коллоидной химии и центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева.

### Глава 3. Определение свойств поверхности частиц ВДУМ в водных растворах в присутствии ПАВ.

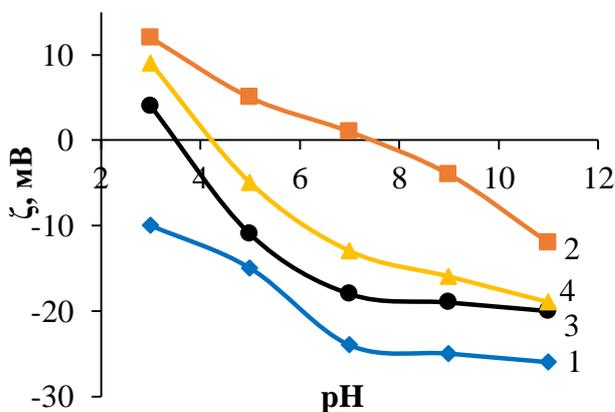
Важным фактором, определяющим эффективность электрофлотационного процесса является размер частиц дисперсной фазы, которая способна образовывать флотокомплекс «частица-пузырек» и обеспечивать высокоэффективный процесс. Размер частиц зависит от их природы, наличия ПАВ, pH среды и других параметров. На рисунке 1 представлено влияние pH среды на средний гидродинамический радиус частиц УНЧ в присутствии ПАВ различной природы.



**Рис. 1.** Зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц УНЧ от pH водного раствора в присутствии ПАВ различной природы: 1 – NaDDS; 2 – Катинол; 3 – TX-100.  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ПАВ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3}$  М

Анализ показывает, что в присутствии NaDDS с ростом pH от 3,0 до 7,0 размер частиц уменьшается с 86 до 14 мкм, а при дальнейшем увеличении значения pH изменяется незначительно. Сорбция NaDDS в кислой области ( $\text{pH} < 7,0$ ) и TX-100 в щелочной области ( $\text{pH} > 7,0$ ) приводит к укрупнению частиц УНЧ. Добавление в водный раствор Катинола не дает особых эффектов – размер частиц равен 11-19 мкм. Минимальный размер частиц наблюдается при pH 7,0, где определена эквиадсорбционная точка рН<sub>0</sub>.

Приведены исследования по влиянию pH раствора и природы ПАВ на электрокинетические характеристики УНЧ. Экспериментальные данные представлены на рисунке 2.

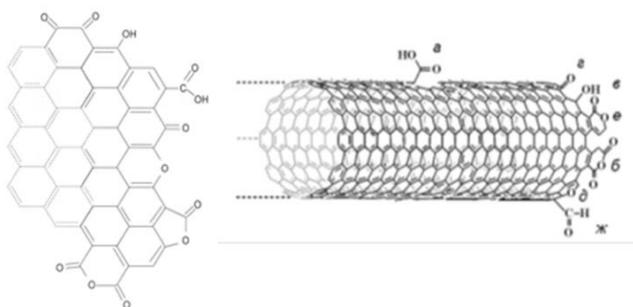


**Рис. 2.** Зависимость z-потенциала частиц УНЧ от pH водного раствора  $\text{NaNO}_3$  в присутствии ПАВ различной природы: 1 – NaDDS; 2 – Катинол; 3 – TX-100; 4 – без ПАВ.  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ПАВ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3}$  М

Анализ показывает, что z-потенциал зависит от pH раствора для всех систем. В водных растворах УНЧ без ПАВ и с TX-100 смена знака z-потенциала происходит при значениях

pH близких к 4,0. В системе с NaDDS эффект смены знака отсутствует, что связано с сорбцией NaDDS на УНЧ при pH < 7,0 и снижением заряда поверхности. Отсутствие смены знака (рис.2, крив. 1) и низкие значения pH ИЭТ ≈ 3,5-4,5 (рис. 2, кр. 3, 4) свидетельствуют о высоком содержании кислородосодержащих групп, которые формируют отрицательный заряд на поверхности УНЧ. В тоже время Катинол сорбируется на УНЧ, что приводит к смене знака ζ-потенциала в области pH < 7,0. Характер зависимости ζ=f(pH) свидетельствует о том, что потенциал определяется ионами H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>.

Как показывает анализ литературы, электрокинетические свойства ВДУМ связаны с различными функциональными группами, присутствующими в структуре УНМ, схематично изображенными на рисунке 3.



**Рис. 3.** Типы функциональных групп, присутствующие в структуре высокодисперсных углеродных наноматериалов: *а* – карбоксильные; *б* – ангидридные; *в* – гидроксильные; *г* – кетонные; *д* – эфирные; *е* – лактонные; *ж* – альдегидные

Функциональные группы способны влиять на кислотно-основные свойства УНМ, а также формировать заряд поверхности, который обуславливает изменение ζ-потенциала от pH. Исследования функциональных групп на поверхности ВДУМ показали, что образец УНЧ содержит 0,29 ммоль фенольных и 0,67 ммоль карбонильных функциональных групп на 1 г ВДУМ, а образец УНТ – 0,39 ммоль лактонных, 0,06 ммоль фенольных и 0,2 ммоль карбонильных групп на 1 г ВДУМ. Карбоксильные и ангидридные группы на поверхности исследованных образцов отсутствуют. Полученные результаты свидетельствуют, что природа и количество функциональных групп на поверхности УНМ зависят от метода их получения и последующей обработки.

Проведенные исследования показали идентичность поведения частиц УНМ в инактивных электролитах с оксидами металлов, для которых известны точки нулевого заряда pH<sub>0</sub>, определенные по шкале pH. Способ получения УНМ, наличие примесей, природа углеродного материала оказывает влияние на величину точки нулевого заряда, а,

**Таблица 2.** Влияние природы электролита на эквиадсорбционную точку (pH<sub>0</sub>) частиц ВДУМ в водном растворе

ВДУМ	pH <sub>0</sub> поверхности частиц ВДУМ							
	Анионы				Катионы			
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
УНТ	7,0	6,9	7,0	7,0	7,0	7,0	4,0	7,3
УНЧ	7,0	7,0	7,0	7,2	7,0	7,1	7,5	7,2

m(ВДУМ) = 100 мг; C(эл-т) = 100 мг/л; τ = 20 мин

точкой, где Γ<sub>H+</sub>=Γ<sub>OH-</sub> для конкретной системы «УНМ-водный раствор электролита». В

следовательно, данная характеристика не может являться фундаментальной для материала. В связи с этим pH<sub>0</sub> следует называть эквиадсорбционной

таблице 2 представлены значения эквиадсорбционных точек в водных растворах различных электролитов.

Согласно представленным данным, природа аниона не влияет на величину  $pH_0$ . Однако в зависимости от природы металла ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ), вводимого в раствор, величина эквиадсорбционной точки изменяется. При  $pH < pH_0$  материал сорбирует ионы  $H_3O^+$  и анионы, при  $pH > pH_0$  наблюдается сорбция ионов  $OH^-$  и катионов. При  $pH=pH_0$  величины сорбции  $\Gamma_{H_3O^+}=\Gamma_{OH^-}$ .

Изменение знака  $\zeta$ -потенциала дисперсной фазы, увеличение размера частиц способствует повышению эффективности процессов электрофлотационного извлечения ВДУМ.

Установлено, что в присутствии катионов металлов для системы УНЧ-NaDDS- $H_2O$  средний гидродинамический радиус увеличивается с 15 мкм (чистая система) до 40-60 мкм ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ). Кроме того, в присутствии УНЧ и гидроксида металла формируется флотокомплекс «УНЧ- $Me(OH)_n$ », который характеризуется более положительными значениями  $\zeta$ -потенциала в растворах с различными ПАВ.

В таблице 3 приведены экспериментальные результаты по влиянию природы малорастворимых гидроксидов металлов на  $\zeta$ -потенциал флотокомплекса «УНЧ- $Me(OH)_n$ » в присутствии ПАВ различной природы.

**Таблица 3.** Влияние природы малорастворимых гидроксидов металлов на электрокинетический потенциал флотокомплекса «УНЧ- $Me(OH)_n$ » в водном растворе в присутствии различных типов ПАВ

Тип ПАВ	$\zeta$ , мВ						
	Без примесей	*Fe(III)	*Al(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
NaDDS	-24	-3	+7	-15	-12	-20	-17
Катинол	+1	+7	+12	-2	+6	-1	+2
ТХ-100	-18	+10	+12	-17	-8	-13	-13

$C(Me^{n+}) = 10$  мг/л;  $C(ПАВ) = 100$  мг/л;  $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(NaNO_3) = 10^{-3}$  М;  $pH 9,5$  (\* -  $pH 7,0$ )

Анализ показывает, что образование флотокомплекса «УНЧ- $Me(OH)_n$ » в водном растворе влияет на значение  $\zeta$ -потенциала в сравнении с той же характеристикой частиц УНЧ, а в некоторых случаях способствует и изменению знака заряда поверхности. Так в водном растворе, содержащем NaDDS, введение в раствор  $Fe^{3+}$  увеличивает значение  $\zeta$ -потенциала с -24 до -3 мВ, а при добавлении  $Al^{3+}$  происходит смена знака (+7 мВ). Присутствие коагулянтов в системах с Катинолом и ТХ-100 также повышают значение  $\zeta$ -потенциала. Введение цветных металлов, образующих флотокомплексы «УНЧ- $Me(OH)_2$ », тоже увеличивают значение  $\zeta$ -потенциала, но не так значительно, как коагулянты ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ).

**Глава 4. Определение сорбции ионов цветных металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) на ВДУМ.**

Одной из основных важных характеристик сорбирующего вещества является его удельная поверхность. В таблице 4 приведены основные характеристики пористой структуры ВДУМ.

**Таблица 4.** Основные характеристики пористой структуры ВДУМ

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{мезо}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{мезо}$ , нм
УНТ	406	1,201	1,174	0,161	3,6; 11
УНЧ	243	0,604	0,564	0,096	3,9
ОУ-Б	825	0,654	0,293	0,408	4,0

Результаты исследования удельной поверхности ВДУМ показывают, что активированный уголь ОУ-Б обладает большей удельной поверхностью, чем УНМ. Большая пористость материала характерна для УНТ. При этом и у УНТ, и у УНЧ количество мезопор преобладает над количеством микропор, в отличие от ОУ-Б, имеющего преимущественно микропористую структуру.

Различные характеристики пористой структуры ВДУМ обеспечивают различные сорбционные и флотационные свойства материалов.

Определена сорбция некоторых цветных металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) на УНТ и УНЧ. Установлено, что постоянные значения величин сорбции при перемешивании раствора достигаются за 30 минут. Экспериментальные данные представлены в таблице 5.

**Таблица 5.** Влияние начальной концентрации ионов металлов на величину сорбции из водных растворов на частицах УНТ и УНЧ

$C(Me^{n+})$ , мг/л	$\Gamma$ , мг/г									
	УНТ					УНЧ				
	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$
1	0,2	0,05	0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3
10	2	1	4	1	3	2	1	4	1	3
100	5	6	13	4	7	8	4	22	8	5
150	13	26	17	7	23	17	14	35	10	7
200	14	39	27	15	60	18	20	40	11	11
250	15*	43*	29*	18*	71*	19*	30*	41*	12*	23*

\* - предельные значения величины сорбции металла

$m(УНТ) = 100$  мг; pH 4,0;  $\tau = 30$  мин

Анализ показывает, что увеличение концентрации ионов металлов в диапазоне 1-200 мг/л способствует повышению величины сорбции. При дальнейшем увеличении концентрации  $Me^{2+}$  значения сорбции значительно не изменяются. Высокую сорбционную способность УНМ проявляют по отношению к  $Zn^{2+}$  (71 мг/г на УНТ) и  $Ni^{2+}$  (41 мг/г на УНЧ).

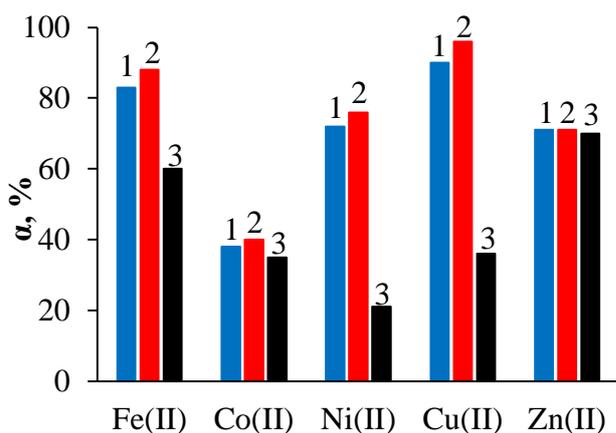
По полученным результатам (табл. 6) для каждого образца УНМ был определен ряд сорбционной активности для исследованных ионов металлов (II):

УНТ:  $Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$       УНЧ:  $Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+}$

Основываясь на ряд радиусов по Полингу (нм) ( $Cu^{2+}$  (0,096) >  $Fe^{2+}$  (0,075) >  $Zn^{2+}$  (0,074) >  $Co^{2+}$  (0,072) >  $Ni^{2+}$  (0,069)) было установлено, что сорбция на УНЧ коррелируется с размерами ионов. Нарушение ряда сорбционной активности на УНТ вероятнее всего связано с примесями Со (катализатор), который присутствует в исследованном материале.

На рисунке 4 приведена сравнительная диаграмма степеней сорбционного извлечения ионов металлов из водных растворов на различных образцах ВДУМ.

Установлено, что лучшим сорбентом по отношению практически ко всем ионам металлов является УНЧ. Активированный уголь марки «ОУ-Б» по сравнению с УНМ обладает более низкой сорбционной способностью к ионам металлов.

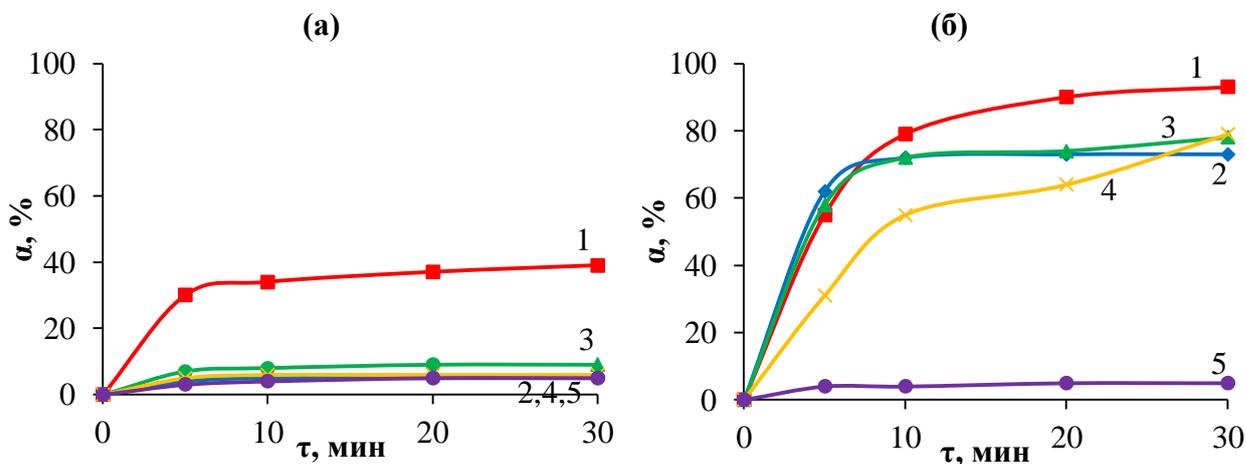


**Рис. 4.** Влияние природы углеродных материалов на степень сорбционного извлечения ионов металлов (II) из водного раствора на частицах ВДУМ: 1 – УНТ; 2 – УНЧ; 3 – ОУ-Б.  $C(\text{Me}^{n+}) = 10$  мг/л;  $m(\text{ВДУМ}) = 100$  мг;  $\text{pH} 4,0$ ;  $\tau = 30$  мин

Таким образом, после контакта ВДУМ с раствором электролита, содержащего ионы металла и ПАВ, углеродный материал с сорбированными на поверхности ионами металла является токсическим загрязнением II класса опасности.

### Глава 5. Исследование процесса электрофлотационного извлечения углеродного наноматериала «Чешуйки» (УНЧ) из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы.

Впервые проведены исследования процесса электрофлотационного извлечения УНЧ из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы. Зависимость степени извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии NaDDS (а) и Катинола (б) от природы фонового электролита представлена на рисунке 5.



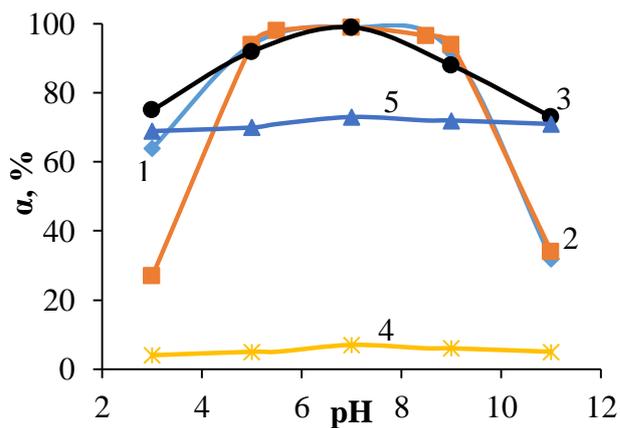
**Рис. 5.** Зависимости степени извлечения частиц УНЧ в присутствии NaDDS (а) и Катинола (б) из водных растворов электролитов от продолжительности процесса электрофлотации : 1. NaCl; 2. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 4. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 5. H<sub>2</sub>O.  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ПАВ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{эл-т}) = 500$  мг/л;  $\text{pH} 7,0$ ;  $i_v = 0,2$  А/л

Было установлено, что частицы УНЧ из водного раствора в присутствии NaDDS практически не извлекаются ( $\alpha = 2-4\%$  в электролитах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). В электролите NaCl электрофлотация протекает более эффективно –  $\alpha = 30-35\%$ , что связано с изменением свойств поверхности частиц УНЧ. В водном растворе в присутствии

Катинола частицы УНЧ извлекаются на 93% (NaCl). Растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  снижают эффективность процесса электрофлотационного извлечения до 73-78%.

Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в растворах электролитов в присутствии УНЧ показали, что величина ККМ (NaDDS) составляет 100 мг/л, а ККМ (Катинол) - 550 мг/л. Низкое значение ККМ для NaDDS приводит к процессу мицеллообразования и увеличению гидрофобности поверхности УНЧ, что отрицательно сказывается на процессах электрофлотации.

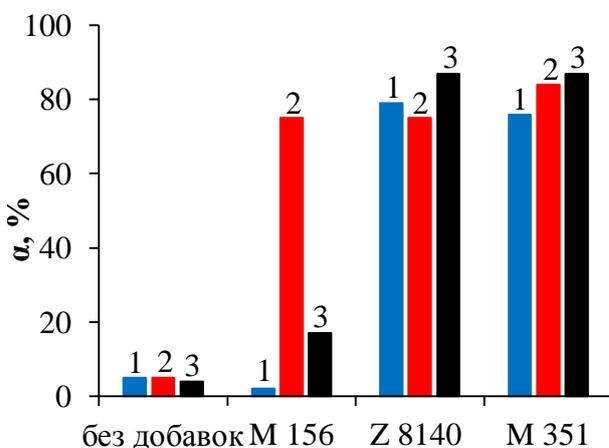
Установлено, что в присутствии ПАВ различной природы pH раствора не оказывает влияния на величину степени извлечения УНЧ (рис. 6; крив. 4,5).



**Рис. 6.** Зависимость степени извлечения частиц УНЧ и «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» от величины pH водного раствора в присутствии ПАВ различной природы: 1 – NaDDS+«УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>»; 2 – Катинол+«УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>»; 3 – TX-100+«УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>»; 4 – NaDDS+УНЧ; 5 – Катинол+УНЧ. С(УНЧ) = 100 мг/л; С(ПАВ) = 100 мг/л; С(Fe<sup>3+</sup>) = 10 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 500 мг/л;  $i_v=0,2$  А/л;  $\tau=30$  мин

Исследования влияния величины pH на степень извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии Fe(OH)<sub>3</sub> и ПАВ (рис. 6, крив. 1-3) позволили установить, что добавление коагулянта способствует увеличению величины степени извлечения частиц УНЧ, за счет образования флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>». Оптимальные значения степеней извлечения флотокомплекса (90-99%) достигались в области pH от 6 до 10.

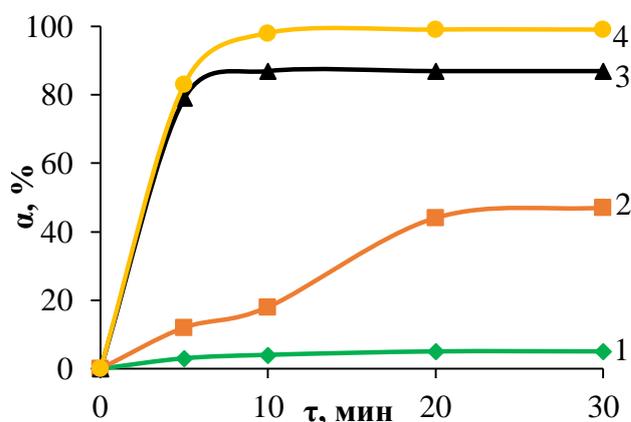
Экспериментально установлено (рис. 7), что катионный флокулянт Zetag 8140 интенсифицирует процесс извлечения в растворе с NaDDS ( $\alpha = 79\%$  за 5 минут процесса) и с Катинолом ( $\alpha = 75\%$  за 10 минут процесса), а также повышает эффективность извлечения частиц УНЧ в растворах с TX-100 ( $\alpha = 87\%$  за 20 минут). Аналогичные результаты показывает добавка неионогенного флокулянта M351.



**Рис. 7.** Влияние природы флокулянтов на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы: 1 – NaDDS; 2 – Катинол; 3 – TX-100. С(УНЧ) = 100 мг/л; С(ПАВ) = 100 мг/л; С(флок) = 5 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 500 мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0;  $\tau = 30$  мин; флокулянты: M156 – анионный; Z8140 – катионный; M351 – неионогенный

Установлено, что в присутствии NaDDS прослеживается закономерность повышения эффективности извлечения частиц при увеличении концентрации Fe<sup>3+</sup> с 0 мг/л до

10 мг/л (рис. 8). Максимальные значения степеней извлечения 85-99% достигаются за 10 минут электрофлотации при  $C(\text{Fe}^{3+}) = 5-10$  мг/л. Аналогичные результаты были получены при извлечении частиц «УНЧ- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ » из систем с Катинолом и ТХ-100.



**Рис. 8.** Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ » от продолжительности процесса электрофлотации в присутствии NaDDS при различных начальных концентрациях  $\text{Fe}^{3+}$  в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ПАВ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0

Изучено влияние начальной концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  на степень извлечения «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_3$ » из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы (табл. 6).

**Таблица 6.** Влияние начальной концентрации ионов металлов (III) на степень извлечения «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_3$ » из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

$C(\text{Me}^{3+})$ , мг/л	УНЧ: $\text{Me}^{3+}$	Степень извлечения «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_3$ » $\alpha$ , %					
		NaDDS		Катинол		ТХ-100	
		$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$
0	-	5	5	5	5	4	4
1	100:1	47	30	39	37	35	40
5	20:1	87	99	97	86	93	91
10	10:1	99	94	99	98	99	98
100	1:1	87	80	93	4	92	18

$C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ПАВ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0;  $\tau = 30$  мин

Установлено, что максимальная степень извлечения  $\alpha = 86-99\%$  достигается при соотношении концентрации частиц УНЧ к  $\text{Me}^{3+}$  10:1 или 20:1 вне зависимости от природы ПАВ. Дальнейшее увеличение концентрации ионов металлов (III) приводит к снижению эффективности процесса электрофлотации за счет

формирования избыточного количества  $\text{Me}(\text{OH})_3$  и усиления коагуляционных процессов.

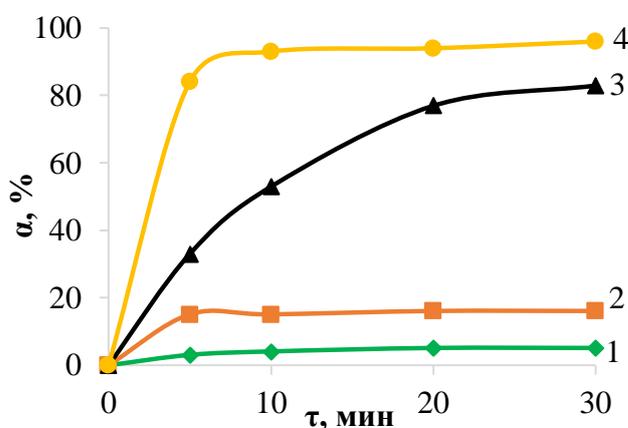
Проведено исследование по изучению эффективности процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ в присутствии ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и ПАВ различной природы. Исследованные ионы цветных металлов в зависимости от pH среды в водных растворах осаждаются в виде малорастворимых гидроксидов, образующих с частицами УНЧ флотокомплекс «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ ».

Экспериментально установлено, что степень извлечения частиц «УНЧ- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ » с начальной концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  10 мг/л достигает значений 95-99%. Также флотокомплекс извлекается на 93-96% в присутствии NaDDS и ТХ-100 при соотношении концентраций УНЧ: $\text{Cu}^{2+} = 20:1$ ; на 97% в присутствии NaDDS и Катинола (УНЧ: $\text{Cu}^{2+} = 1:1$ ).

Установлено, что при соотношении концентраций УНЧ: $\text{Zn}^{2+} = 10:1$  степень извлечения частиц «УНЧ- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ » из водного раствора достигает максимальных значений 97-99% в

присутствии ПАВ любой природы. При увеличении концентрации  $Zn^{2+}$  до 100 мг/л в растворах Катинола и NaDDS  $\alpha=99-100\%$ .

Кинетика электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ- $Co(OH)_2$ » и анионного ПАВ NaDDS показана на рисунке 9.



**Рис. 9.** Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $Co(OH)_2$ » от продолжительности процесса электрофлотации в присутствии NaDDS при различных начальных концентрациях  $Co^{2+}$  в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(ПАВ) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5

Определено, что при  $C(Co^{2+}) = 10$  мг/л (рис. 9, крив. 4) процесс электрофлотации протекает интенсивно - за 10 минут. При уменьшении до 1 мг/л эффективность процесса снижается и процесс замедляется до 20 минут. Присутствие TX-100 влияет на извлечение частиц так же, как и NaDDS. Катинол сильно тормозит процесс извлечения флотокомплекса – только через 30 минут процесса электрофлотации  $\alpha$  достигает 86%.

**Таблица 7.** Влияние концентрации ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » из водного раствора

C(ПАВ), мг/л	УНЧ:ПАВ	Степень извлечения «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » $\alpha$ , %		
		NaDDS	Катинол	TX-100
100	1:1	99	99	99
500	1:5	6	99	96
1000	1:10	2	99	19
5000	1:50	3	80	5

$C(Fe^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0;  $\tau = 30$  мин

повышении концентрации ПАВ до 1000 мг/л и выше установлен резкий спад степени извлечения с 96-99% до 5-20%. Стоит отметить, что концентрация NaDDS наиболее сильно влияет на степень извлечения частиц – при увеличении концентрации NaDDS до 500 мг/л УНЧ практически не извлекаются ( $\alpha = 6\%$ ). Это связано с большим мицеллообразованием в растворе, за счет которого частицы УНЧ становятся более гидрофильными, а  $Fe(OH)_3$  связывается в растворимые комплексы, препятствующие образованию флотокомплекса.

## Глава 6. Обсуждение экспериментальных результатов. Основные закономерности электрофлотационного процесса.

Полученные экспериментальные данные (табл. 8) по степени извлечения  $\alpha$ , по величинам  $\zeta$ -потенциала и размера частиц УНЧ в присутствии ПАВ различной природы, по величинам ККМ в водных растворах для NaDDS и Катинола позволяют утверждать, что

Изучено влияние концентрации ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » из водного раствора (табл. 7).

Замечено, что увеличение концентрации Катинола до 1000 мг/л на степень извлечения частиц не влияет ( $\alpha = 99\%$ ), а при 5000 мг/л  $\alpha$  снижается до 80%. В водном растворе TX-100 при

наиболее важным фактором, определяющим высокую эффективность электрофлотационного процесса является не размер частиц УНЧ или их заряд, а гидрофобность поверхности УНЧ, которая увеличивается в присутствии Катинола и ТХ-100.

**Таблица 8.** Влияние рН среды на степень извлечения  $\alpha$ , электрокинетический потенциал  $\zeta$  и гидродинамический радиус  $R$  частиц УНЧ в водном растворе в присутствии ПАВ различной природы

Тип ПАВ	Характеристики частиц УНЧ								
	рН 3,0			рН 7,0			рН 11,0		
	$\alpha$ , %	$\zeta$ , мВ	$R$ , мкм	$\alpha$ , %	$\zeta$ , мВ	$R$ , мкм	$\alpha$ , %	$\zeta$ , мВ	$R$ , мкм
NaDDS	6	-10	86	5	-24	14	7	-25	30
Катинол	69	+12	19	73	+1	11	71	-12	14
ТХ-100	68	+4	37	70	-18	22	69	-20	68
Без ПАВ	-	+9	0,9	-	-13	1	-	-19	1

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{эл-т}) = 500 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ;  $\tau (\text{ЭФ}) = 30 \text{ мин}$

**Таблица 9.** Влияние природы ВДУМ на степень извлечения  $\alpha$ , электрокинетический потенциал  $\zeta$  и гидродинамический радиус  $R$  частиц ВДУМ в водном растворе в присутствии ПАВ различной природы

Тип ПАВ	Характеристики частиц ВДУМ					
	УНЧ			ОУ-Б		
	$\alpha$ , %	$\zeta$ , мВ	$R$ , мкм	$\alpha$ , %	$\zeta$ , мВ	$R$ , нм
NaDDS	5	-24	14	2	-23	7
Катинол	73	+1	11	52	-6	37
ТХ-100	70	-18	22	4	-13	5

$C(\text{ВДУМ})=100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ})=100 \text{ мг/л}$ ;  
 $C(\text{эл-т})=500 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ; рН 7,0;  $\tau (\text{ЭФ})= 30 \text{ мин}$

**Таблица 10.** Влияние природы ВДУМ на степень извлечения флотокомплекса «ВДУМ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

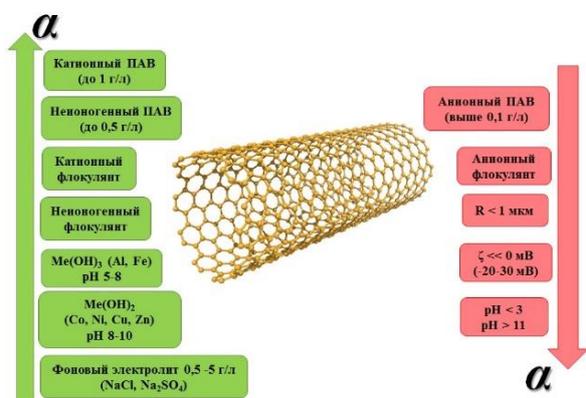
$\text{Me}^{n+}$	Степень извлечения «ВДУМ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » $\alpha$ , %					
	NaDDS		Катинол		ТХ-100	
	УНЧ	ОУ-Б	УНЧ	ОУ-Б	УНЧ	ОУ-Б
*без $\text{Me}^{n+}$	5	2	73	52	71	4
Al(III) (рН 7,0)	94	36	98	81	98	86
Fe(III) (рН 7,0)	99	20	99	98	99	97
Co(II)	96	28	86	2	92	96
Ni(II)	61	3	51	15	26	37
Cu(II)	98	9	95	99	99	98
Zn(II)	97	30	99	97	98	99

$C(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Me}^{n+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ; рН 9,5;  $\tau = 30 \text{ мин}$ ;  
 \* $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 500 \text{ мг/л}$

Сравнение характеристик УНЧ и ОУ-Б (табл. 9) показало их сходство в присутствии NaDDS и Катинола. В тоже время для ТХ-100 поведение на УНЧ больше схоже с Катинолом, вероятно за счет сорбции ТХ-100 и приданию поверхности гидрофобных свойств, тогда как на ОУ-Б увеличиваются гидрофильные свойства поверхности материала, что затрудняет процесс электрофлотации.

При введении в систему ионов цветных металлов в области рН гидратообразования рН 7,0 ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ); рН 9,5 ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) наблюдается образование флотокомплекса «ВДУМ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » и увеличение величины  $\zeta$ -потенциала (в сторону положительных значений), что ведет к повышению степени

извлечения, как и для электрофлотационного извлечения обычных гидроксидов металлов. Для «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » природа ПАВ не оказывает существенного влияния. Более низкие значения  $\alpha$  в присутствии «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » (где  $\text{Me} - \text{Ni}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ ) связаны со значением рН, при котором осуществлялась электрофлотационная обработка. Для указанных металлов



оптимальное значение рН гидратообразования 10,0-10,5 ( $\alpha=95-98\%$ ). Для повышения степени извлечения ОУ-Б (90-95%), в первую очередь в присутствии NaDDS, требуется увеличение концентрации ионов металлов до 20-50 мг/л.

Экспериментально установленные факторы интенсификации и торможения процесса электрофлотации представлены на рисунке 10.

**Рис. 10.** Положительное и отрицательное влияние добавок и характеристик частиц на степень извлечения ВДУМ из водных растворов.

## Глава 7. Технологические решения по очистке сточных вод производства углеродных наноматериалов, содержащих ПАВ и ионы цветных металлов

В процессе получения УНМ формируются жидкие технологические отходы на стадии обработки УНМ в кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.) для удаления примесей металлов, которые остаются после применения катализаторов ( $\text{Co}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mo}$  и др.), а также во время технологических операций отмывки УНМ от примесей (хлориды, ионы металлов и др.).

При приготовлении суспензий УНМ-ПАВ в сточные воды попадает часть растворов (1-5% от общего объема рабочих растворов), связанных с отмывкой реакторов, ванн ультразвуковой обработки. Кроме того, в случае нештатной ситуации (рабочий раствор не соответствует ТЗ, брак) наблюдается сброс концентрата, содержащего УНМ (1-10 г/л) и ПАВ различной природы (1-5 г/л).

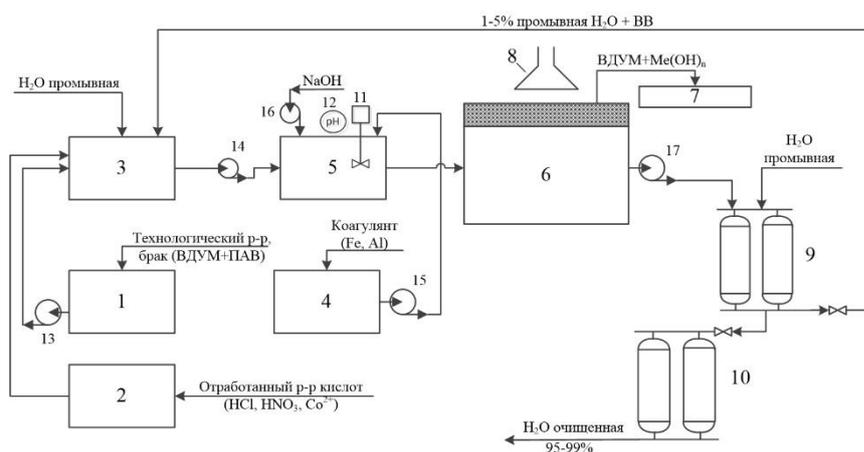
Отмеченные выше факторы приводят к образованию жидких техногенных отходов и разработке методов очистки указанных сточных вод. Ниже представлена схема очистки сточных вод от ВДУМ в присутствии ПАВ и ионов металлов (рис. 11).

Разработанная технология включает следующие операции:

- усреднение промывных вод и технологических растворов, контроль содержания УНМ, ПАВ и ионов металлов;
- подщелачивание до рН 7,0-8,0 и добавление коагулянтов ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ) в случае наличия анионных ПАВ 5-10 г/м<sup>3</sup>;
- электрофлотационное извлечение УНМ с продуктами сорбции ( $\text{Me}^{n+}$ ; ПАВ), время обработки не более 20 минут, объемная плотность тока 0,2-0,4 А/л; степень извлечения 98-99%.

Для удаления взвешенных веществ (ВВ 1-10 мг/л) используются модули микрофльтрации, а при высоком содержании ПАВ (более 100 мг/л), в особенности анионных, предусмотрены фильтры с активированным углем БАУ.

**Рис. 11.** Принципиальная технологическая схема процесса очистки водных растворов от ВДУМ в присутствии ПАВ различной природы и коагулянтов: 1 – емкость для сбора технологического раствора; 2 – емкости для сбора отработанного раствора; 3 – усреднитель; 4 – емкость с коагулянтами; 5 – реактор-нейтрализатор; 6 – электрофлотатор с нерастворимым анодом; 7 – приемник флотошлама; 8 – вентиляция; 9 – фильтры; 10 – фильтры с АУ; 11 – мешающее устройство; 12 – контроллер рН; 13-17 – насосы.



1 – емкость для сбора технологического раствора; 2 – емкости для сбора отработанного раствора; 3 – усреднитель; 4 – емкость с коагулянтами; 5 – реактор-нейтрализатор; 6 – электрофлотатор с нерастворимым анодом; 7 – приемник флотошлама; 8 – вентиляция; 9 – фильтры; 10 – фильтры с АУ; 11 – мешающее устройство; 12 – контроллер рН; 13-17 – насосы.

Разработанная технология обеспечивает очистку сточных вод до следующих показателей: рН 8-8,5; ХПК < 50 мг/л; С(ВВ) < 1 мг/л; С(Ме<sup>n+</sup>) < 0,1 мг/л; С(Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>) < 0,5 мг/л; УНМ < 1 мг/л. Энергозатраты на электрофлотационный процесс 0,5-1,0 кВт\*ч/м<sup>3</sup>.

### Выводы

1. Установлена взаимосвязь природы УНМ, состава раствора, рН среды, природы и концентрации ПАВ (NaDDS, Катинол и Triton X-100) с поверхностными характеристиками ( $\zeta$ , R, рН<sub>0</sub>) по отношению к ионам металлов (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). В области рН 3,0 в присутствии анионного ПАВ NaDDS R=80-86 мкм;  $\zeta$ =-10 мВ; в присутствии катионного ПАВ Катинол R=18-20 мкм;  $\zeta$ =+12 мВ. В нейтральной области рН величина заряда частиц УНЧ равна -24 мВ для NaDDS и +1 мВ для Катинола, а размер частиц достигает 11-14 мкм вне зависимости от природы ПАВ.

2. Установлена взаимосвязь природы УНМ, концентрации и природы соли в растворе с сорбционными характеристиками ( $\Gamma$ (Ме<sup>n+</sup>)) по отношению к ионам металлов (Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>). Наиболее эффективно ионы металлов Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> извлекаются на УНЧ ( $\Gamma$ (Ni<sup>2+</sup>) = 40-45 мг/г) при соотношении концентраций УНМ:Ме<sup>n+</sup> = 10:1. При этом же соотношении на УНТ эффективно извлекаются Co<sup>2+</sup> ( $\Gamma$  = 40-45 мг/г). Величина сорбции по Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> составила 12-19 мг/г на обоих образцах УНМ.

3. Впервые определены параметры электрофлотационного извлечения углеродного наноматериала «Чешуйки» со средним гидродинамическим радиусом < 1 мкм из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы (NaDDS, Катинол, Triton X-100) и электролитов NaCl (в присутствии NaDDS – 37-42%; Катинол – 90-95%), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в присутствии NaDDS – 3-5%; Катинол – 73-75%; Triton X-100 – 68-73%).

4. Установлено, что наиболее эффективно процесс электрофлотационного извлечения УНЧ (100 мг/л) из водных растворов, содержащих ПАВ (100 мг/л) различной природы, протекает в присутствии флокулянтов катионной (Zetag 8140) и неионогенной (Magnafloc 351) природы, ионов металлов Fe<sup>3+</sup> ( $\alpha$  95-99%), Al<sup>3+</sup>( $\alpha$  94-98%) при рН 5,0-8,0; Co<sup>2+</sup>( $\alpha$  86-96%), Cu<sup>2+</sup>( $\alpha$  95-99%), Zn<sup>2+</sup>( $\alpha$  97-99%) при рН 9,0-10,0 при соотношении концентраций УНЧ:Ме<sup>3+</sup> = 1:0,1.

5. Определены оптимальные отношения УНЧ с ПАВ и добавками, содержащихся в водных растворах электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): для систем УНЧ:ПАВ (Катинол; ТХ-100) = 1:(1-10),  $\text{NaDDS}$  = 1:1; для систем УНЧ: $\text{Me}^{n+}$ =1:(0,1-1); для систем УНЧ:флокулянты=1:0,05.

6. Разработаны технологические решения по очистке сточных вод производства углеродных наноматериалов в присутствии ионов цветных металлов, флокулянтов и катионного ПАВ, обеспечивающие наиболее высокую эффективность процесса.  $\text{pH}$  6,0-10,0;  $i_v$  = 0,1-0,3 А/л;  $\tau \leq 20$  мин;  $R \sim 10$ -50 мкм;  $\zeta$  = от -10 до +10 мВ;  $C(\text{ПАВ}) < \text{ККМ}$ ; коагулянт 5-10 мг/л ( $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$ ); флокулянт (катионной, анионной, неионогенной природы).

7. Разработаны технологические решения по очистке сточных вод в производства углеродных наноматериалов в присутствии ионов цветных металлов, флокулянтов и анионного ПАВ, обеспечивающие наиболее высокую эффективность процесса.  $\text{pH}$  6,0-10,0;  $i_v$  = 0,1-0,3 А/л;  $\tau \leq 20$  мин;  $R \sim 10$ -50 мкм;  $\zeta$  = от -10 до +10 мВ;  $C(\text{ПАВ}) \ll \text{ККМ}$ ; коагулянт 5-10 мг/л ( $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Al}^{3+}$ ); флокулянт (катионной, неионогенной природы). Наиболее сложно протекает процесс в присутствии анионного ПАВ при  $C_{\text{ПАВ}} \leq \text{ККМ}$ .

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Колесников А.В., Милютин А.Д., Воробьева О.И., Колесников В.А. Исследование электрофлотационного процесса извлечения поверхностно-активных веществ, ионов железа (II, III) и углеродных наноматериалов из водных растворов // Химическая промышленность сегодня. 2016. Т. 50. № 5. С. 33-44.

2. Милютин А.Д., Гаврилова Н.Н., Колесников В.А., Десятов А.В. Влияние поверхностно-активных веществ и гидроксидов никеля (II) и кобальта (II) на эффективность процесса электрофлотационного извлечения углеродного наноматериала из водного раствора // Вода: Химия и экология. 2017. № 9. С. 78-83.

3. Мешалкин В.П., Колесников А.В., Милютин А.Д., Десятов А.В., Колесников В.А. Экспериментальные исследования межфазных явлений на инновационных углеродных наноматериалах в водных растворах электролитов // Доклады Академии Наук. 2017. Т. 474. №5. С. 585-588.

4. Колесников В.А., Милютин А.Д., Крюков А.Ю., Колесников А.В., Щербаков В.В. Влияние поверхностно-активных веществ и углеродных наноматериалов на электрофлотационный процесс извлечения дисперсной фазы гидроксидов кобальта // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 11. С. 1454-1458.

5. Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятов А.В., Милютин А.Д., Колесников А.В. Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами // Доклады Академии наук. 2017. Т. 476. № 2. С. 166-169.

6. Колесников В.А., Милютин А.Д., Колесников А.В., Крюков А.Ю. Исследование эффективности электрофлотационного метода извлечения высокодисперсных углеродных материалов из сточных вод и жидких техногенных отходов в присутствии поверхностно-активных веществ // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 3. С. 46-51.

7. Колесников В.А., Десятов А.В., Милютин А.Д., Колесников А.В. Повышение эффективности электрофлотационного процесса извлечения высокодисперсного углеродного материала в присутствии поверхностно-активных веществ из жидких техногенных отходов // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 1. С. 72-78.