

На правах рукописи

Лыу Шон Тунг

**Сорбция и электросорбция
редкоземельных элементов углеродными
наноматериалами**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Раков Эдуард Григорьевич
профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Официальные оппоненты: доктор химических наук, старший научный сотрудник
Милютин Виталий Витальевич
заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

кандидат химических наук
Гиганов Владимир Георгиевич
советник заместителя генерального директора по науке Акционерного общества «Научно-исследовательский, проектный и конструкторский институт горного дела и металлургии цветных металлов» (АО «Гипроцветмет»)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Гамбовский государственный технический университет»

Защита состоится «13» июня 2019 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте <https://diss.muotr.ru/author/293/>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.09, кандидат технических наук

Растунова И.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы для развития наукоемких инновационных технологий особое внимание уделяется редкоземельным элементам (РЗЭ), востребованным в машиностроении, радиоэлектронике, атомной и стекольной промышленности, металлургии.

При переработке сырьевых источников и отходов редкоземельных элементов с получением их высокочистых соединений часто образуются разбавленные растворы, извлечение РЗЭ из которых может осуществляться сорбционным методом. Традиционные сорбенты, хотя и отличаются селективностью, как правило, обладают невысокими емкостными и кинетическими характеристиками.

С расширением производства углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок (УНТ), графенов), а также снижением их себестоимости появилась возможность использования их для получения сорбентов, предназначенных для очистки жидких отходов, образующихся на предприятиях, и природных вод. Наличие большого количества поверхностных функциональных групп углеродной матрицы приводит к значительному увеличению сорбционной емкости углеродных сорбентов по сравнению с традиционными сорбентами на полимерной основе. Кроме этого, углеродные наноматериалы могут быть введены в состав материалов электродов для проведения электросорбции. При этом если для ионообменной сорбции используют функционализированные УНТ (ф-УНТ) или функционализированные графены, которые содержат карбоксильные, гидроксильные, эпоксидные и другие функциональные группы, то для электросорбции применяют нефункциализированные (неокисленные) УНТ и графены.

Получение новых наноматериалов на основе углерода, изучение их свойств, направленных на улучшение сорбционных и электросорбционных показателей, наряду с совершенствованием аппаратного оформления процессов применительно к извлечению и концентрированию редкоземельных элементов, представляется актуальным.

Цель диссертационной работы – изучение возможности применения функционализированных углеродных нанотрубок и композитных магнитных сорбентов на основе углеродных наноматериалов в качестве материалов для сорбционного и электросорбционного извлечения редкоземельных элементов из разбавленных растворов.

В работе решались следующие задачи:

- изучить сорбцию РЗЭ функционализированными углеродными нанотрубками с получением равновесных и кинетических характеристик;
- синтезировать композитный материал на основе углеродных наноматериалов и

магнетита и исследовать сорбцию на нем ионов РЗЭ;

- изучить электросорбцию редкоземельных элементов с использованием плоских электродов на основе углеродных наноматериалов;
- изучить электросорбцию редкоземельных элементов в колоночном варианте с использованием рулонных электродов и установить физико-химические закономерности и режимы процесса.

Научная новизна диссертационной работы

- Определены условия сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ, при которых ёмкость по La достигает ~840 мг/г (~18 мг-экв./г) и по Ce ~950 мг/г (~24 мг-экв./г): соотношение фаз ф-УНТ: раствор – 0,006; pH – 4,0–4,5.
- Показано, что кинетические данные по сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ описываются моделью псевдо-второго порядка с константами скорости 0,002 и 0,0016 ($R^2 = 0,999$ и $0,999$), соответственно.
- Установлено, что максимальная сорбционная ёмкость композитного материала на основе оксида графена и магнетита по Ce(III) и La(III) составила соответственно 1040 мг/г (при pH 7,5) и 920 мг/г (при pH 8,5).
- Впервые изучена электросорбция Ce(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов. При оптимальном напряжении между электродами 1,0 В максимальная ёмкость по Ce(III) составила 7,3 мг/г.

Практическая значимость работы.

- Показана возможность достижения высоких значений ёмкости при ионообменной сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ и композитных углеродных наноматериалах, содержащих магнетит, что позволяет снизить расход сорбента и увеличить концентрацию РЗЭ в элюате. Использование магнитного сорбента увеличивает скорость разделения фаз.
- Найдены режимы проведения непрерывного процесса электросорбции Ce(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов и электросорбции с применением плоских электродов.
- Определены условия электросорбционной очистки растворов редкоземельных элементов от макрокомпонентов.
- Выданы рекомендации по электросорбции РЗЭ в колоночном варианте с использованием рулонных углеродных электродов из сбросных маточных растворов, образующихся при получении высокочистых соединений РЗЭ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Сорбционные характеристики ф-УНТ и магнитного сорбента, содержащего углеродный наноматериал (ф-УНТ или оксид графена (ОГ) с кислородсодержащими функциональными группами) и наночастицы Fe_3O_4 .
2. Закономерности сорбции РЗЭ на ф-УНТ, а также магнитном композитном сорбенте на основе углеродных наноматериалов при варьировании кислотности раствора, соотношения фаз, содержания солей, температуры.
3. Условия и конструкция модуля для проведения непрерывного процесса электросорбции и десорбции РЗЭ и ионов других металлов.
4. Режимы проведения непрерывного процесса электросорбции Се(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов и электросорбции с применением плоских электродов для извлечения РЗЭ из сбросных растворов.

Апробация работы. Результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на Международных конференциях “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, 2010 (Владимир) и 2012 (Троицк), XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016-UCChT», International conference on advanced carbon nanostructures, 2011 (St. Petersburg), Научной сессии МИФИ-2012 и МИФИ-2015 (Москва), а также Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ – 2015» (Москва).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК.

Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в участии и постановке задач работы, проведении экспериментов и анализов, в обсуждении, обработке результатов, формулировании основных выводов.

Достоверность и обоснованность выводов и рекомендаций базируется на применении современных методов химического и структурного анализа (электронная микроскопия, спектроскопические методы, порометрия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), взаимно подтверждающих полученные данные, и использовании приборов, прошедших государственную поверку.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и литературы, включающего 193 ссылки. Диссертационная работа изложена на 131 страницах и содержит 57 рисунков, 27 таблиц.

Автор выражает благодарность А.Н. Морозову за измерения электропроводности, Н.М. Туну за синтез отдельных образцов УНВ, профессору В.Л. Збарскому (кафедра химии и технологии органических соединений азота), к.х.н. С.В. Савилову (МГУ им. М.В. Ломоносова) за проведение ряда физико-химических измерений образцов, сотрудникам ООО Глобал СО за предоставление углеродных материалов и измерения удельной поверхности, а также сотрудникам ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за микроснимки и измерение свойств.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы основная цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В **литературном обзоре (глава 1)** обобщены и проанализированы основные литературные данные по методам получения ионообменных сорбентов и электросорбентов из углеродных наноматериалов.

В **методической части (глава 2)** приведены характеристики исходных веществ, углеродных наноматериалов, методики получения функционализированных УНТ и ОГ, описание методов анализа и исследований, а также характеристики использованных приборов и оборудование. Для измерения удельной поверхности и пористости использовали приборы *AUTOSORB-1C/MS/TPR (Quantachrom)* и *SORBI-MS*; электронно-микроскопические исследования материалов проводили с помощью сканирующего (*Chem JEOL, JSM-6510LV, Oxford instruments X-Max 20 mm²*, ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева) и просвечивающего (FEI Tecnaï G² 30 ST, Институт кристаллографии РАН) микроскопов, измерение кислотности – с использованием рН-метра марки MARTINI рН-56, РФЭС – с помощью прибора Kratos Axis Ultra DLD, для изменения напряжения в диапазоне меньше 2.0 В применяли конвертор и вольтметр марки *SinometrVC9802A+*, для определения концентрации элемента в исходном растворе и после электросорбции – масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой *iCAP-Qc* фирмы *Thermo Fisher Scientific*, электропроводности раствора – анализатор *AquaProAP-1* и *TDS-3* марки *HM digital*. Для определения концентрации солей в водных растворах построены калибровочные графики (рис. 1 и 2).

В работе использовали углеродные наноматериалы, изготовленные компанией ООО Глобал Со. Характеристики графенов и углеродных нанотрубок приведены в табл. 1.

Фотография УНТ, выполненная с использованием электронного микроскопа FEI Tecnaï G² 30 ST, представлена на рис. 3.

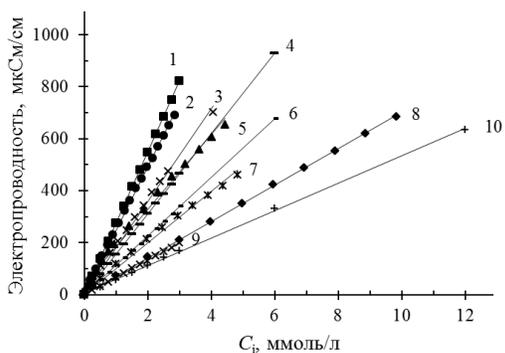


Рис. 1. Калибровочные зависимости для определения концентрации солей $ZrOCl_2$ (кривая 1), Na_2SO_4 (2), $Ce(NO_3)_3$ (3), $Nd(NO_3)_3$ (4), $Ce_2(SO_4)_3$ (5), $CdCl_2$ (6), $NiSO_4$ (7), $NaCl$ (8), KI (9) и $NaNO_3$ (10)

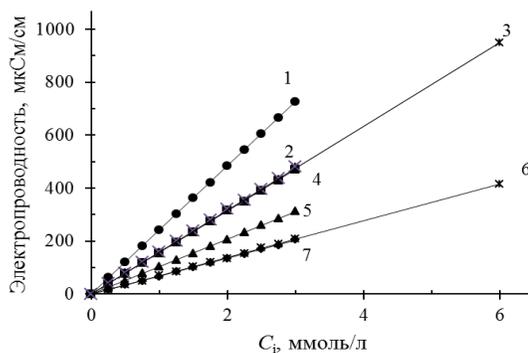


Рис. 2. Калибровочные зависимости для определения концентрации солей $FeCl_3$ (кривая 1), $Yb(NO_3)_3$ (2), $Ho(NO_3)_3$ (3), $Er(NO_3)_3$ (4), $Cd(NO_3)_2$ (5), KCl (6) и KBr (7).

Таблица 1

Характеристики графенов и углеродных нанотрубок

Образцы	Удельная поверхность, м ² /г	Плотность, г/см ³
УНТ	960	0,190
Г-1	1010	0,120
Г-2	1120	0,050
Г-3	1380	0,018

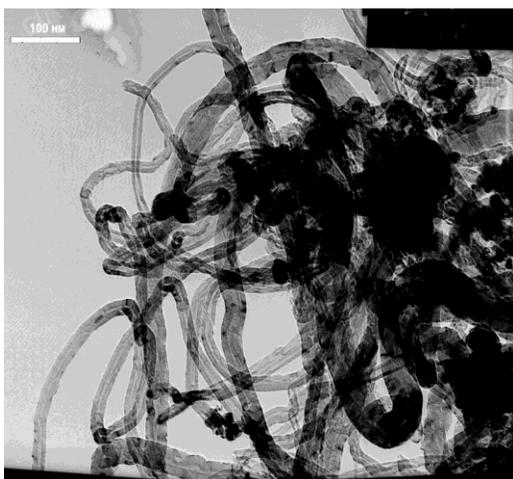


Рис. 3. СЭМ-изображение УНТ

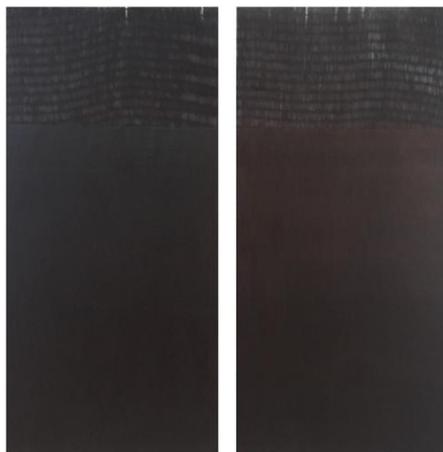


Рис. 4. Рулонные углеродные электроды

В работе использовали углеродные электроды производства ООО Глобал СО. На коллектор из ткани ЭЛУР-П с обеих сторон был нанесен состав из производимого компанией *FuzhouYihuan CO* активированного угля (АУ УЕС-8В) (40 %), УНЧ (40 %) и связки Ф-4 (10 %) [Ф – фторопласт]. Исходный АУ УЕС-8В имеет удельную поверхность 1759 м²/г, удельный объём пор 0,76 см³/г, удельное электрическое сопротивление 0,08 Ом·см, насыпной вес 0,46 г/см³ и зольность 0,15 % мас. Электроды имели размер 200×100 мм, толщину 136 мкм, плотность 0,68 г/см³ и массу 3,7 г (рис. 4).

В главе 3 описаны результаты изучения сорбции La(III) и Ce(III) окисленными углеродными нанотрубками при варьировании отношения Т:Ж и значения рН.

Влияние соотношения фаз изучали при его малом значении – до 0,055 (рис. 5).

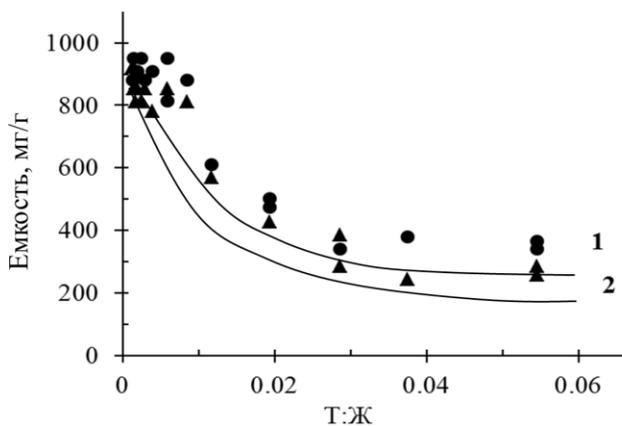


Рис. 5. Влияние отношения Т:Ж на ёмкость ф-УНТ по церию (1) и лантану (2) из азотнокислых растворов. Концентрация по РЗЭ – 35 мг/л, рН 4,5. Температура –20,0 – 21,5 °С

Отметим, что использование малого содержания сорбента несколько уменьшало точность измерения сорбционной ёмкости ф-УНТ, но позволяло проследить основные закономерности сорбции. Полученные результаты оказались неожиданными: в области отношений Т:Ж ниже 0,03 ёмкость возрастала, а при Т:Ж ниже 0,006 принимала высокие значения для обоих элементов.

Эти результаты нельзя объяснить гидролизом за счет ОН-групп, имеющих на ф-УНТ, поскольку с уменьшением отношения Т:Ж относительная концентрация этих групп снижалась.

Логично также предположить, что при уменьшении отношения Т:Ж в случае глубже окисленных (имеющих более высокую «растворимость») ф-УНТ, и тем более в случае ОГ могут быть достигнуты еще более высокие ёмкости.

Влияние кислотности раствора изучали в присутствии солей K₂SO₄, KClO₃, KNO₃ NaCl при значительно меньшем значении соотношения фаз Т:Ж, чем в других работах, (рис. 6 и 7).

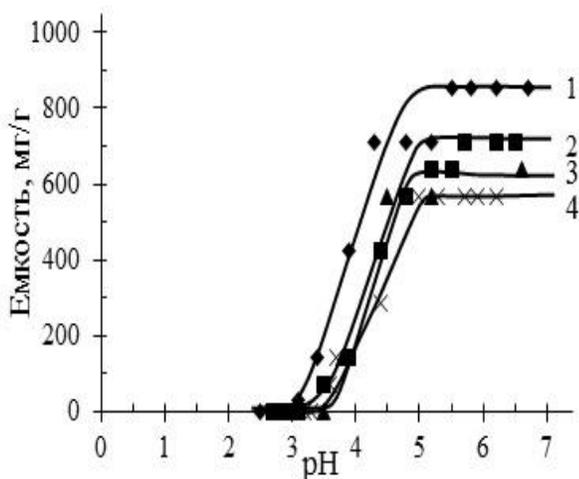


Рис. 6. Влияние значения рН на сорбционную ёмкость ф-УНТ по лантану в присутствии солей NaCl 0,01 М (2), KNO₃ 0,01 М (3), NaCl 0,05 М (4) и без добавок солей (1); длительность контактирования 2 ч; Т:Ж – 0,006 мг/мл; исходная концентрация по лантану – 35 мг/л

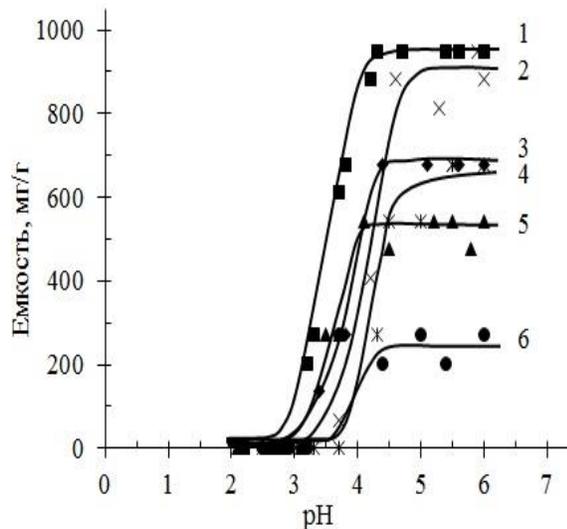


Рис. 7. Влияние значения рН на сорбционную ёмкость ф-УНТ по церию в присутствии солей K₂SO₄ 0,01 М (2), KClO₃ 0,01 М (3), KNO₃ 0,01 М (4), NaCl 0,01 М (5), NaCl 0,10 М (6) и без добавок солей (1); длительность контактирования 2 ч; Т:Ж – 0,006 мг/мл; исходная концентрация по церию – 35 мг/л

Из рис. 6 и 7 видно, что сорбционная ёмкость ионов Ce(III) и La(III) на ф-УНТ уменьшается с увеличением ионной силы раствора в следующем ряду солей: NaCl (0,10 М) > NaCl (0,05 М) > KNO₃ (0,01 М) > NaCl (0,01 М) > KClO₃ (0,01 М) > K₂SO₄ (0,01 М).

Изотерма сорбции, одна из основных равновесных изотермических характеристик сорбции, позволяет определить максимальное содержание элемента в сорбенте при его различных концентрациях в растворе. Изотерму сорбции ионов Ce(III) и La(III) на ф-УНТ получали методом переменных концентраций при соотношении объемов Т:Ж = 0,006 мг/мл из раствора со значением рН 4,5.

Полученные изотермы имеют выпуклую форму (рис. 8 и 9).

Обработку равновесных данных проводили, используя уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича (табл. 2).

Из табл. 2 и рис. 8 и 9 следует, что максимальная ёмкость по Ce(III) на ф-УНТ больше, чем по La(III).

Величина средней свободной энергии E , определенная по формуле Дубинина-Радушкевича, составила от 8 до 16 кДж/моль, поэтому можно заключить, что

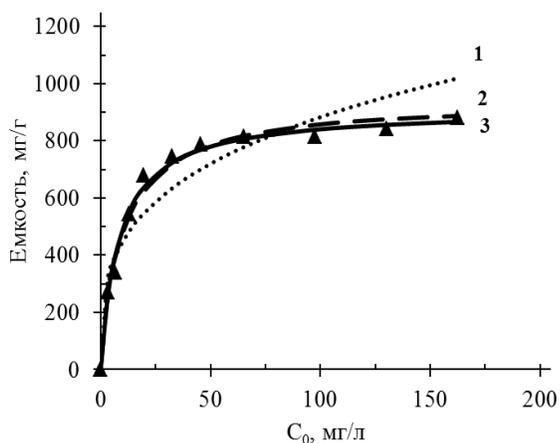


Рис. 8. Изотерма сорбции La(III) на ф-УНТ, рН $4,5 \pm 0,2$, Т:Ж = 0,006 мг/мл.
 1 – по уравнению Фрейндлиха;
 2 – по уравнению Дубинина-Радушкевича;
 3 – по уравнению Ленгмюра;
 Δ – экспериментальные результаты

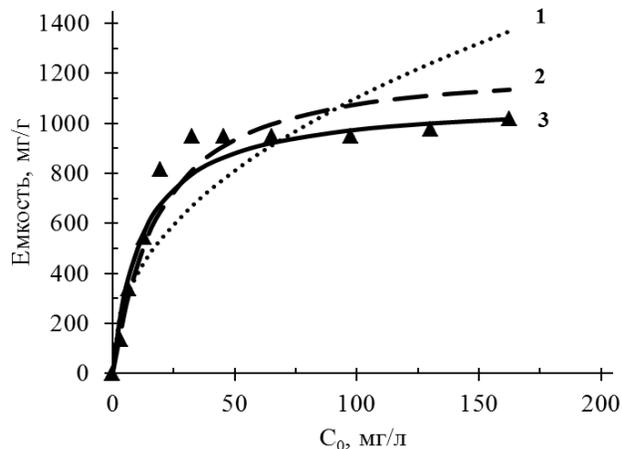


Рис. 9. Изотерма сорбции Ce(III) на ф-УНТ, рН $4,5 \pm 0,2$, Т:Ж = 0,006 мг/мл.
 1 – по уравнению Фрейндлиха;
 2 – по уравнению Дубинина-Радушкевича;
 3 – по уравнению Ленгмюра;
 Δ – экспериментальные результаты

Таблица 2

Результаты обработки равновесных данных по сорбции Ce(III) и La(III)

Изотермические модели	Параметры	Ce(III)	La(III)
Ленгмюра	q_m , мг/г	1092,33	911,72
	K_L , л/мг	0,083	0,118
	R^2	0,991	0,999
Фрейндлиха	K_f , моль ¹⁻ⁿ л ⁿ /г	142,446	227,04
	n	2,25	3,39
	R^2	0,776	0,871
Дубинина-Радушкевича	q_m , мг/г	1197,53	917,99
	K_{D-R} , моль ² /кДж ²	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	E , кДж/моль	14,58	13,36
	R^2	0,957	0,977

процесс сорбции ионов Ce(III) и La(III) на ф-УНТ протекает по механизму химического обмена. Значения линейных коэффициентов корреляции R^2 (табл. 2) показывают, что изотермическая модель Ленгмюра лучше описывает процессы сорбции РЗЭ, чем модели Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича.

Результаты обработки кинетических данных по линейному методу используемых кинетических моделей приведены на рис. 10 и 11; кинетические параметры, рассчитанные по данным линейаризации кинетических моделей псевдопервого порядка, псевдвторого порядка, и Еловича, сведены в табл. 3.

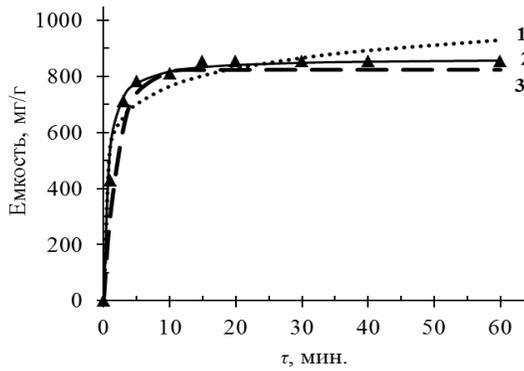


Рис. 10. Экспериментальные данные и линейная форма по кинетической модели псевдопервого порядка (3), псевдвторого порядка (2) и Еловича (1) для кинетики сорбции La(III) на ф-УНТ при концентрации по металлам 35 мг/л, рН 4,5, Т:Ж = 0,006 мг/мл. Экспериментальные результаты – Δ.

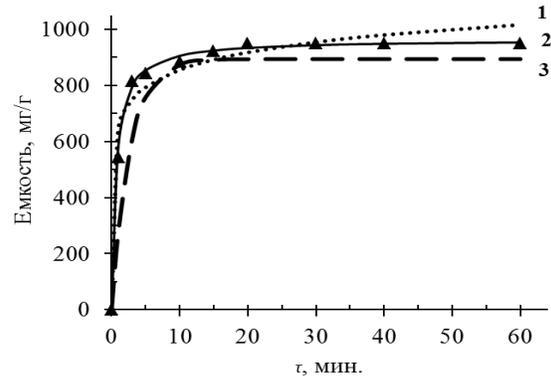


Рис. 11. Экспериментальные данные и линейная форма по кинетической модели псевдопервого порядка (3), псевдвторого порядка (2) и Еловича (1) для кинетики сорбции Ce(III) на ф-УНТ при концентрации по металлам 35 мг/л, рН 4,5, Т:Ж = 0,006 мг/мл. Экспериментальные результаты – Δ.

Таблица 3

Кинетические характеристики сорбции Ce(III) и La(III) на ф-УНТ

Кинетические модели	Параметры	Ce(III)	La(III)
Псевдопервого порядка	q_e (мг/г)	894	823
	k_1 (мин. ⁻¹)	0,377	0,461
	R^2	0,816	0,903
Псевдвторого порядка	q_e (мг/г)	963	865
	k_2 (г/мг·мин.)	0,002	0,002
	R^2	0,999	0,999
	h (мг/г·мин.)	1499	1505
Еловича	$\alpha \times 10^{-3}$ (мг/г·мин.)	123	38,1
	β (г/мг)	0,011	0,011
	R^2	0,813	0,754

Результаты, приведенные в табл. 3 показывают, что коэффициенты корреляции (R^2) при использовании модели псевдвторого порядка выше, чем псевдопервого порядка и Еловича.

В главе 4 описана сорбция неорганических солей из растворов на углеродных наноматериалах и магнетите. Влияние отношения $m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ на «растворимость» Fe_3O_4 -УНМ отражают данные рис. 12.

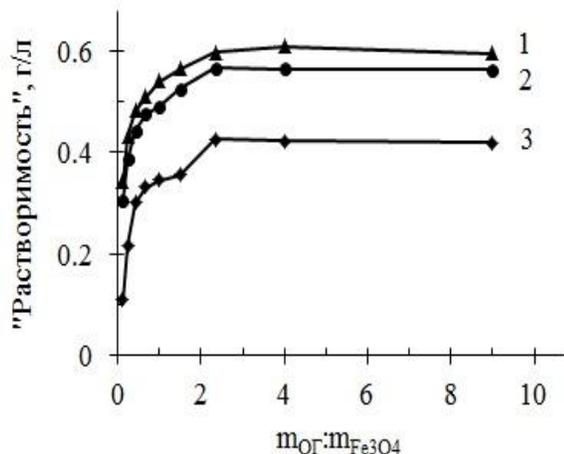


Рис. 12. Зависимость «растворимости» Fe_3O_4 -ОГ-1 от отношения $m_{\text{ОГ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ при pH 5,2 и времени озвучивания 10 (кривая 1), 5 (2) и 2 мин (3).

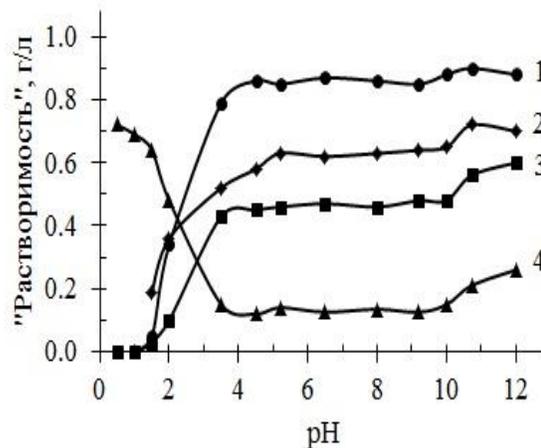


Рис. 13. Зависимость «растворимости» Fe_3O_4 -ОГ-1 с массовым отношением $m_{\text{ОГ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 9:1$ (кривая 1), 1:1 (2), 3:7 (3), 0:1 (4) от величины pH.

Рис. 12 показывает, что при повышении времени озвучивания от 2 до 5 мин. растворимость значительно увеличилась, хотя в дальнейшем (от 5 до 10 мин.) она практически не изменялась.

Зависимость «растворимости» магнитных композитов, содержащих УНМ, от кислотности среды и состава композитов показана на рис. 13. Из рис. 13 видно, что композиты Fe_3O_4 -ОГ имеют более высокую «растворимость», чем Fe_3O_4 ; при повышении отношения $m_{\text{ОГ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ «растворимость» Fe_3O_4 -ОГ заметно увеличивается; лишь в интервале pH от 3,5–5,0 до 10 «растворимость» Fe_3O_4 и композитов Fe_3O_4 -УНМ постоянна.

Равновесная ёмкость магнитных углеродных сорбентов оказалась сильно зависящей от кислотности раствора (рис. 14 и 15). Максимальная ёмкость по Ce^{3+} и La^{3+} при pH 7.5 и 8.5 составила соответственно 1040 и 920 мг/г.

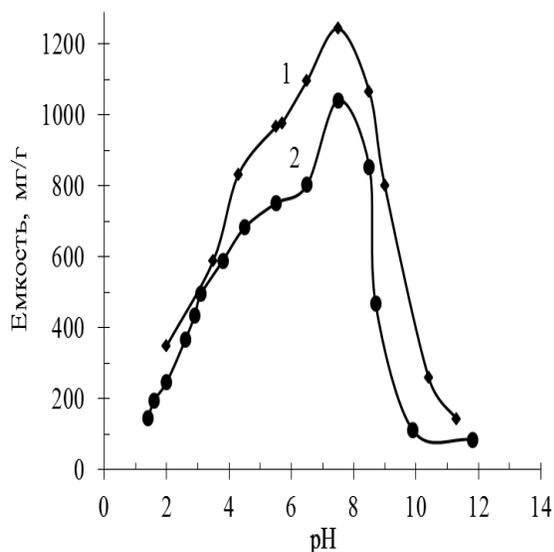


Рис. 14. Зависимость равновесной ёмкости $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ОГ-1}$ (кривая 1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ф-УНТ}$ (2) от величины pH и $T : Ж = 1:1$ в растворе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с исходной концентрацией Ce^{3+} 200 мг/л.

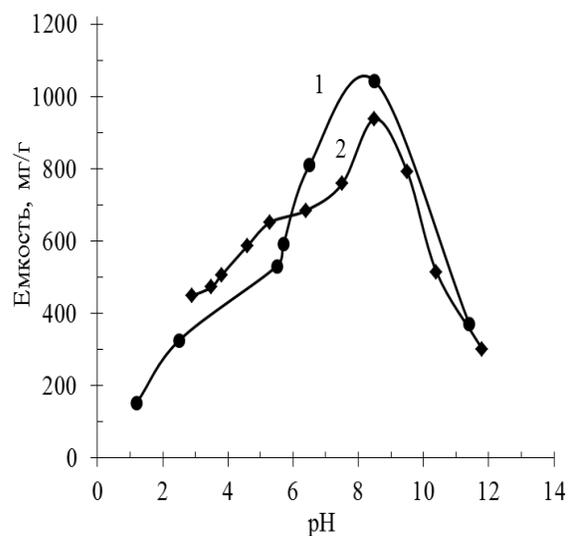


Рис. 15. Зависимость равновесной ёмкости $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ОГ-1}$ (кривая 1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ф-УНТ}$ (2) от величины pH и $T : Ж = 1:1$ в растворе $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с исходной концентрацией La^{3+} 200 мг/л.

В главе 5 использовали рулонные углеродные электроды на основе УНЧ.

Для сборки вертикального цилиндрического модуля с направлением потока исходного раствора сверху вниз вдоль проницаемых электродов и через них использовали также листы стеклохолста размером 20×10 см; полимерную пористую плёнку толщиной 25 мкм и размером 25×15 см. Контакт с источником постоянного тока обеспечивали слоями углеродного холста производства компании *Zoltek*. Оба электрода плотно накручивали на кварцевую трубку диаметром 2 см (верхняя часть трубки была плотно закрыта, чтобы раствор не протекал вдоль трубки, а только через электроды) и герметично закрывали полимерной плёнкой толщиной 0,5 мм.

Общий диаметр сборки составлял 2,5 см, её общая длина – 30 см. Было испытано два варианта: модуль 2 отличался от модуля 1 отсутствием сепаратора из полимерной пленки (рис. 16).

Собранные модули вертикально крепили на штативе, снабжая их приемником для сбора выходящего раствора и перистальтическим насосом Elrap 372.C для оборота этого раствора. Схема устройства колоночной электросорбции показана на рис. 17.

Для изучения электросорбции иона Ce^{3+} через колонку пропускали раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (исходная концентрация по Ce – 360 мг/л) со скоростью 5 мл/мин.

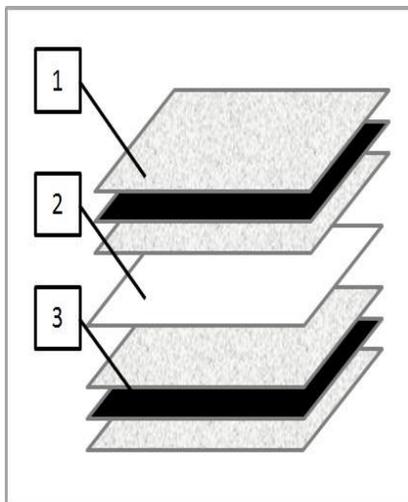


Рис. 16. Сборка модуля – 1: 1 – листы стеклохолста размером примерно 20x10 см, 2– полимерная пористая инертная пленка *Separator Model* толщиной 25 мкм и размером 25×15 см, 3 – электроды с коллектором из ткани ЭЛУР-П.

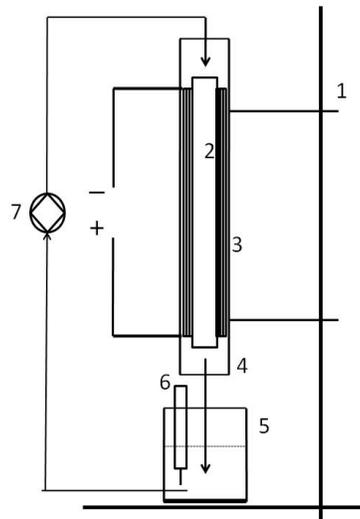


Рис. 17. Схема колоночной электросорбции: 1 – штатив, 2 – кварцевая трубка, 3 – электроды, 4 – полимерная плёнка толщиной 0.5 мм, 5 – приёмник выходного раствора, 6 – анализатор TDS-3,7 – перистальтический насос Elran 372. С.

Результаты зависимости концентрации иона Ce^{3+} от объема пропущенного раствора через электроды при электросорбции на модуле 1 показаны на рис. 18. Из рис. 18 видно, что в отсутствие напряжения ионообменная и физическая сорбция не протекают. При напряжении 1,0 В концентрация иона Ce^{3+} уменьшается от 360 мг/л до 303 мг/л (показано на кривой 2) за 45 мин, что соответствует объему пропущенного раствора 225 мл; далее концентрация увеличивается до исходного значения за 190 мин протекания раствора объемом 952 мл. При напряжении 1,2 В концентрация раствора уменьшилась до 282 мг/л (показано на кривой 3) за 20 мин при объеме пропущенного раствора 100 мл, а при напряжении 1,5 В концентрация уменьшилась от исходной до 280 мг/л (показано на кривой 4).

Результаты зависимости концентрации иона Ce^{3+} от объема пропущенного раствора через электроды при электросорбции на модуле 2 показаны на рис. 19. Из рис. 19 видно, что при напряжениях 0,65, 1,00, 1,30 и 1,75 В концентрация Ce^{3+} уменьшается соответственно до 265, 237, 283, 250 мг/л за 5 мин. При переключении тока она увеличивается и достигает исходной.

Ёмкость электросорбции иона Ce^{3+} на модулях 1 и 2 представлена в табл. 4. Ёмкость электросорбции иона Ce^{3+} на модуле 1 и 2 зависит от напряжения, и достигает максимальной при напряжении 1,0 В, соответственно 7,30 и 5,27 мг/г.

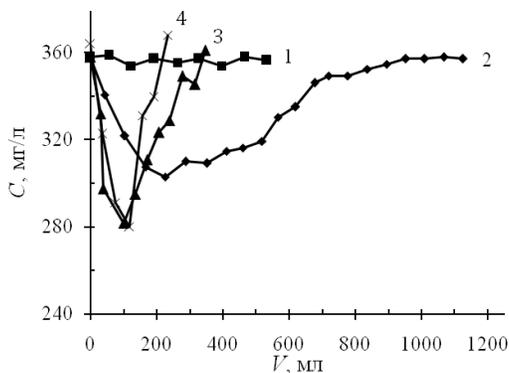


Рис. 18. Зависимости концентрации иона Ce^{3+} от объема пропущенного раствора через электроды при электросорбции на модуле 1. Напряжение: 0 (кривая 1), 1,0 (2), 1,2 (3) и 1,5 В (4)

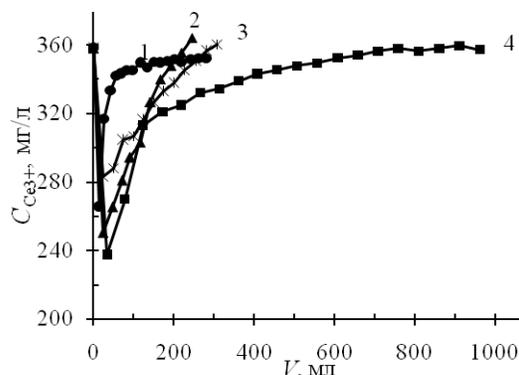


Рис. 19. Зависимости концентрации иона Ce^{3+} от объема пропущенного раствора через электроды при электросорбции на модуле 2. Напряжение: 0,65 (кривая 1), 1,75 (2), 1,30 (3) и 1,00 В (4)

Таблица 4

Зависимость ёмкости электросорбции иона Ce^{3+} при разных напряжениях

U, В	E, мг /г	
	Модуль 1	Модуль 2
0,00	0,00	0,00
0,62	2,56	0,79
1,00	7,30	5,27
1,20	3,34	-
1,30	-	1,74
1,50	2,39	-
1,75	-	1,94

На рис. 20 показаны результаты при проведении нескольких циклов электросорбции–десорбции. Видно, что при потенциале 1,4 В и скорости протекания 3 мл/мин за 150 мин максимальная ёмкость по иону Ce^{3+} составила 5,73 мг/г, а концентрация раствора уменьшилась до 114,8 мг/л.

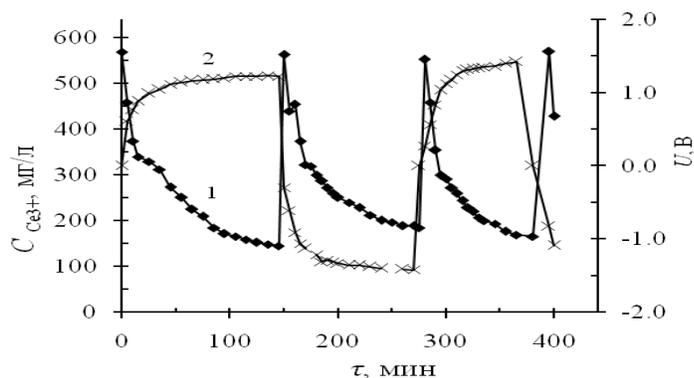


Рис. 20. Электросорбция и десорбция раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ при переключении напряжения от -1,4 до +1,4 В, температуре 23°C и скорости пропускания раствора 3 мл/мин. Кривая 1 – зависимость концентрации раствора от времени; кривая 2 – зависимость напряжения от времени

Эффективность удаления соли составила 74,5 %. При перемене полярности ($U = \pm 1,4\text{В}$) десорбция протекала очень быстро (за 5 мин), что позволяет достигнуть степени концентрирования 24,8 и величины конечной концентрации в элюате 1,41 г/л при общих затратах энергии в цикле очистки $3,3 \times 10^{-3}$ кВт · ч/г иона Се.

В главе 6 приведена простейшая конструкция проточного рулонного электрода из углеродных наноматериалов для электросорбции и десорбции растворов солей. В работе использовали рулонные электроды на основе углеродных наноматериалов. Сборка и схема устройства колоночной электросорбции аналогичны приведённым в главе 5.

На электросорбцию и десорбцию влияет большое число факторов, помимо свойств электрода (пористость, электропроводность, толщина и др.), – величина напряжения, концентрация и состав соли. Характеристики электросорбции катионов из растворов нитрата РЗЭ представлены в табл. 5.

Таблица 5

Характеристики электросорбции и десорбции растворов нитрата РЗЭ

Соль	U_i , В	pH_0	Начальная электропроводность, мкСм/см	$E \times 10^3$, ммоль/г	Степень десорбции за 30 мин, %	$\eta_{\text{макс}}$, %	$w \times 10^4$, кВт.ч/г
NaNO_3	1,63	5,98	169	28,6	100,0	95,3	12,18
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1,95	5,68	313	28,3	96,5	94,3	2,52
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1,92	5,40	510	24,4	-	81,3	2,34
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	1,85	5,38	466	22,1	-	73,8	2,50
	1,90	5,43	465	24,2	-	80,7	2,29
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$	1,86	5,42	480	24,4	-	81,2	1,99
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	1,89	5,33	470	24,8	-	82,6	1,93
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$	1,85	5,42	480	20,7	100,0	67,0	2,23
	1,90	5,43			-	80,7	2,29
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$	1,93	5,37	484	24,7	-	82,3	1,87

Если сравнить размеры гидратированных ионов Na^+ , Cd^{2+} и Yb^{3+} , которые равны соответственно 0,360, 0,426 и 0,101 нм (ион Na^+ гидратирован слабо), можно заметить, что ёмкости по первым двум ионам примерно одинаковы и выше ёмкости по Yb^{3+} . В то же время расход энергии при сорбции NaNO_3 гораздо больше, чем у двух других солей.

Ионы РЗЭ, как известно, имеют близкие значения радиусов, которые плавно уменьшаются по мере роста атомного номера элемента. Для сравнения были выбраны

нитраты Ce (ат. н. 58; ат. масса 140,116), Nd (60), Ho (67), Er (68) и Yb (70; 173,04). Радиусы гидратированных ионов лантаноидов плавно уменьшаются в порядке (нм): Ce 0,1220, Nd 0,1175, Ho 0,1055, Er 0,1040, Yb 0,1010. Из табл. 5 видно, что при одинаковых начальных напряжениях значения $\eta_{\text{макс}}$ падают в случае электросорбции ионов Ce^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} , при этом имеют значительно меньшие величины для Nd^{3+} и особенно Yb^{3+} . Повторные результаты показали, что значение $\eta_{\text{макс}}$ убывает в ряду нитратов: Ce > Er > Ho > Yb, причем оно несколько меньше для нитрата Nd. Выбранные режимы проведения процесса электросорбции РЗЭ в колоночном варианте с использованием рулонных углеродных электродов можно рекомендовать для извлечения РЗЭ из сбросных маточных растворов, образующихся при получении их высокочистых соединений.

ВЫВОДЫ

1. Впервые определены условия сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ, при которых ёмкость по La достигает ~840 мг/г (~18 мг-экв./г) и по Ce ~950 мг/г (~24 мг-экв./г): соотношение фаз ф-УНТ: раствор < 0,006, pH раствора – 4,0–4,5.
2. Изотермы сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ описываются уравнением Ленгмюра.
3. Показано, что кинетические данные по сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ описываются по модели псевдвторого порядка.
4. Установлено, что сорбция РЗЭ на ф-УНТ преимущественно протекает по механизму ионного обмена с протонами поверхностных карбоксильных групп и фенола.
5. Установлено, что максимальная сорбционная ёмкость композитного материала на основе оксида графена и магнетита по Ce^{3+} и La^{3+} составила соответственно 1040 мг/г (при значении pH раствора 7,5) и 920 мг/г (при значении pH раствора 8,5).
6. Впервые исследована электросорбция Ce^{3+} и ионов макропримесей с использованием плоских и рулонных электродов. При проведении электросорбции в колоночном варианте с использованием рулонных электродов максимальная ёмкость по Ce^{3+} составила 7,30 мг/г при оптимальном напряжении 1,0 В.
7. Установлено, что эффективность удаления соли при электросорбции сильно зависит от отношения радиусов ее катиона и аниона и максимальна при его значении ~1,0.
8. Установлено, что ёмкость электрода по иону Ce^{3+} при электросорбции из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ зависит от напряжения и при пропускании раствора с исходной концентрацией по Ce 360 мг/л со скоростью 5 мл/мин на модуле с пористым сепаратором достигает 7,3 мг/г при напряжении 1,0 В.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Nguyen Huu Van, **Luu Son Tung**, Rakov E.G. Solubility of functionalized carbon nanofibers in different aqueous media // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2012. V. 20. P. 429-433.
2. **Лыу Шон Тунг**, Нгуен Хыу Ван, Раков Э.Г. Ионнообменная сорбция железа углеродными нанотрубками и нановолокнами // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1074-1079.
3. **Раков Э.Г.**, Наинг Мин Тун, **Шон Тунг Лыу**. Электросорбенты из углеродных наноматериалов и перспективные области их применения // Ядерная физика и инжиниринг. 2014. Т. 5, № 7-8. С. 692.
4. **Лыу Ш.Т.**, Раков Э.Г. Сорбция La (III) и Ce (III) окисленными углеродными нанотрубками // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 10. С. 1523-1527.
5. **Лыу Ш.Т.**, Трошкина И.Д., Раков Э.Г. Сорбция неорганических солей из растворов на углеродных наноматериалах и магнетите // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 11. С. 1724-1728.
6. **Лыу Шон Тунг**, Нгуен Хыу Ван, Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки – новый сорбент ионов металлов // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24, № 8. С. 77-79.
7. **Лыу Шон Тунг**, Нгуен Хыу Ван, Раков Э.Г. Сорбция солей металлов углеродными нанотрубками и получение композитов // Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк. 2012. С. 284.
8. **Лыу Шон Тунг**, Раков Э.Г. Синтез магнитных композитов на основе магнетита и углеродных наноматериалов // Научная сессия МИФИ. 2015. Т. 1. С. 223.
9. **Лыу Шон Тунг**, Сиротин С.И., Раков Э.Г. Изучение колоночной электросорбции церия (III) электродами из углеродных материалов // XII Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016 - UCChT». С. 49.
10. Nguyen Huu Van, **Luu Son Tung**, Rakov E.G. Solubility of functionalized carbon nanofibers in different aqueous media // International Conference on Advanced Carbon Nanostructures. St. Petersburg 2011. Book of abstracts. P. 141.
11. **Лыу Ш.Т.**, **Раков Э.Г.** Ионнообменная сорбция церия и лантана углеродными нанотрубками // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ -2015». С. 131.

Заказ № _____ Объем 1,0 п.л. _____ Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева