

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор  
Колесников Владимир Александрович

**Москва – 2018**

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
1.1. Высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ), их свойства и применение.....	9
1.2. Электрофлотационный метод очистки сточных вод от органических и неорганических загрязнений .....	37
1.3. Выводы из литературного обзора. Выбор направления исследований.....	45
Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	47
2.1. Описание объектов исследования .....	47
2.2. Методика приготовления рабочих растворов.....	48
2.3. Определение текстурных характеристик частиц ВДУМ .....	50
2.4. Определение свойств поверхности частиц ВДУМ в водных растворах в присутствии ПАВ.....	50
2.5. Определение электрокинетического потенциала .....	51
2.6. Определение эквивалентной точки частиц ВДУМ в водных растворах ..	53
2.7. Методика проведения лабораторного эксперимента сорбционного извлечения ионов металлов из водных растворов .....	54
2.8. Методика проведения лабораторного эксперимента электрофлотационной очистки водных растворов от частиц ВДУМ .....	55
2.9. Методика количественного анализа содержания частиц ВДУМ в водных растворах в присутствии ПАВ .....	56
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	58
Глава 3. Определение свойств поверхности частиц ВДУМ в водных растворах в присутствии ПАВ.....	58
3.1. Исследование текстурных характеристик и свойств поверхности .....	58
3.2. Определение величин ( $pH_0$ ) нулевого заряда поверхности частиц ВДУМ в водных растворах.....	63
3.3. Определение дисперсных характеристик и электрокинетического потенциала частиц ВДУМ в водных растворах в присутствии ПАВ различной природы.....	72
3.4. Определение дисперсных характеристик и электрокинетического потенциала флотокомплекса «ВДУМ- $Me(OH)_n$ » в водных растворах в присутствии ПАВ различной природы.....	81

Глава 4. Определение сорбции ионов цветных металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ ) на ВДУМ.....	88
4.1. Влияние природы и концентрации ионов металлов на их сорбционный процесс извлечения.....	88
4.2. Влияние природы ВДУМ на сорбционный процесс извлечения ионов металлов .....	92
Глава 5. Исследование процесса электрофлотационного извлечения углеродного наноматериала «Чешуйки» (УНЧ) из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы .....	96
5.1. Исследование эффективности процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов электролитов в присутствии ПАВ различной природы .....	96
5.2. Влияние коагулянтов на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы .....	111
5.3. Влияние ионов цветных металлов на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы.....	124
5.4. Исследование эффективности процесса электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » из водного раствора с предшествующей сорбцией цветных металлов ( $\text{Co}(\text{II})$ , $\text{Cu}(\text{II})$ , $\text{Zn}(\text{II})$ ) на УНЧ.....	149
Глава 6. Обсуждение экспериментальных результатов. Основные закономерности электрофлотационного процесса .....	152
Глава 7. Технологические решения по очистке сточных вод производства углеродных наноматериалов, содержащих ПАВ и ионы цветных металлов .....	165
ВЫВОДЫ .....	172
Публикации по теме работы.....	174
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	177
Приложения.....	189

## ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия ознаменовались новыми открытиями и в материалах, и в технологиях. Конец XX – начало XXI века характеризуется как эпоха миниатюризации. Люди все чаще стали проявлять свой интерес к многофункциональным материалам, созданным по принципу «сверху-вниз». Одним из таких популярных материалов стал высокодисперсный углеродный материал.

Под термином «высокодисперсный углеродный материал» понимают углеродные материалы, размер частиц которых варьируется от  $10^{-9}$  до  $10^{-6}$  м, а удельная поверхность равна сотням  $\text{м}^2/\text{г}$ . Активированные угли, углеродные наноматериалы и сажи являются основными представителями данных материалов.

Благодаря своим уникальным механическим, электрическим, сорбционным свойствам [1] высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ) находят свое применение в различных областях науки, в технике и медицине [2].

На сегодняшний день одной из самых глобальных проблем человечества является очистка воды, будь то питьевая вода, сточные воды или водные растворы. Углеродные материалы за счет своих превосходных сорбционных свойств широко применяются в качестве сорбентов для очистки водных объектов. Но помимо положительных аспектов высокодисперсные углеродные материалы обладают и вредным для живых организмов и человека свойством - токсичностью. В связи с этим, необходим тщательный контроль количественного содержания углеродных материалов в сточных водах и жидких техногенных отходах, образующихся в процессе лабораторного и промышленного применения этих материалов, а также их получения.

В настоящее время известно множество способов очистки сточных вод от загрязняющих веществ. Одним из перспективных и эффективных методов извлечения загрязнений является электрофлотация, которая осуществляется тонкодисперсными пузырьками водорода и кислорода, образующимися в результате электролиза воды [3]. Электрофлотация характеризуется рядом преимуществ, а именно эффективностью процесса, небольшим расходом электроэнергии, компактностью

оборудования, а также возможностью полного регулирования процесса образования мелкодисперсных пузырьков.

Для осуществления эффективного процесса электрофлотации необходимо наличие сформировавшейся дисперсной фазы частиц в водной среде. Для этой цели применяются специальные добавки в виде коагулянтов, флокулянтов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы.

**Целью настоящей работы** является 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.

**В качестве объектов исследования выбраны:** углеродный наноматериал «Чешуйки» (углеродные наночешуйки) и активированный уголь марки «ОУ-Б». Электрофлотационное извлечение данных материалов проводилось из водных суспензий ВДУМ, стабилизированных ПАВ различной природы. Для исследований сорбции ионов цветных металлов, помимо выше представленных материалов, также исследовался углеродный наноматериал – углеродные нанотрубки (УНТ).

### **Основные направления исследований:**

1. Определение влияния основных характеристик и свойств поверхности частиц ВДУМ на эффективность процесса их электрофлотационного извлечения.

2. Установление влияния начальной концентрации ионов металлов (железо(II), кобальт (II), никель (II), медь (II), цинк (II), железо(III)) и природы ВДУМ на эффективность сорбции ионов данных металлов из водных слабокислых растворов (рН 3,0-4,0).

3. Установление влияния параметров рН среды, объемной плотности тока, концентрации и природы ПАВ, флокулянтов и электролитов, начальной концентрации коагулянтов (алюминий (III), железо (III)) и ионов цветных металлов (кобальт(II), никель (II), медь (II), цинк (II)) на эффективность процесса электрофлотационного извлечения ВДУМ из водных растворов с нейтральной и щелочной средой (рН 7,0 – 9,5).

### **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 активированного угля марки «ОУ-Б» на 90-99% и частиц УНЧ на 95-99%, в первую очередь для систем H<sub>2</sub>O-УНЧ-электролит-NaDDS.

- Выявлена взаимосвязь природы УНМ, состава раствора, рН среды, природы и концентрации ПАВ (NaDDS, Катинол и Triton X-100) с поверхностными ( $\zeta$ , R, рН<sub>0</sub>, 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 (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

• Предложены технологические решения по процессу электрофлотационного извлечения ВДУМ из сточных вод и технологических растворов, содержащих хлориды, сульфаты, ионы 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>) 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).

**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 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 зарубежных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science.

Поданы 2 заявки на патенты «Способ электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ» (регистр. № 2018118965) и «Способ электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из сточных вод» (регистр. № 2018132383).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) и Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.*



## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Высокодисперсные углеродные материалы (ВДУМ), их свойства и применение

Углерод занимает одно из самых важнейших мест в природе и жизни человека. С древних времен углерод был ценен и необходим. Его использовали в качестве драгоценного металла (алмаз), для добычи металлов из руд и поддержания тепла в доме (древесный уголь). Каждый день, взяв графитный карандаш в руки, мы сталкиваемся с углеродом. Кроме перечисленных выше форм углерода, существуют углеродные материалы, которые характеризуются размерами частиц от  $10^{-9}$  до  $10^{-6}$  м. Данные материалы называются высокодисперсными углеродными материалами (ВДУМ), к которым относятся активированные угли, сажи, а также углеродные наноматериалы.

#### *Углеродные наноматериалы*

Начало XXI века ознаменовалось революционным началом развития нанотехнологий и наноматериалов. Они уже внедрились во все развитые страны мира в наиболее значимые области человеческой деятельности (промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине). Анализ роста инвестиций, количества публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие годы использование нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств. Некоторые эксперты даже предсказывают, что XXI век будет веком нанотехнологий (по аналогии с тем как XIX век называли веком пара, а XX век – веком атома и компьютера) [4].

Наноматериалы являются важной составной частью нанотехнологии. Принято считать, что наноматериалы («nanos» (греч.) – карлик) – это материалы, созданные с использованием наноразмерных частиц и/или посредством нанотехнологий. Они имеют упорядоченную структуру размерами от 1 до 100 нм, которая определяет их необычные функциональные свойства [5].

Наноматериалы разделяют на 4 основные категории [5]:

1. Наноизделия - твердые тела размером не более 100 нм (нанопорошки, нанотрубки, нановолокна, нанопроволоки, тонкие пленки).

2. Микроизделия – малоразмерные изделия, размер которых лежит в диапазоне от 1 мкм до 1 мм (проволоки, ленты, фольги).

3. Массивные (объемные) материалы имеют размер более 1 мм и подразделяются на два типа. К первому типу материалов относятся однофазные материалы, находящиеся в неравновесном состоянии. Их структура и/или химический состав изменяется только на атомном уровне (стекла, гели, перенасыщенные твердые растворы). Ко второму типу относят многофазные материалы из сложных сплавов металлов или керамики.

4. Композиционные материалы с компонентами наноматериалов из наноизделий или микроизделий.

Наноматериалы, состоящие исключительно из атомов углерода, называют углеродными наноматериалами (УНМ). К таким материалам относят [1]:

- графены;
- фуллерены;
- наноконусы (нановоронки, нанорожки);
- углеродные нанотрубки (УНТ);
- углеродные нановолокна (УНВ);
- углеродные наночешуйки (УНЧ);
- углеродные нанопроволоки.

Достаточно большое распространение получили углеродные нанопорошки. В зависимости от метода получения нанопорошка, частицы могут иметь различную

форму, например, сферическую или цилиндрическую. Они могут принимать вид нанопроволоки, нановолокна или наночешуек (пластинки). Главным условием всегда остается размер – толщина чешуек, диаметр сферы не должен превышать 100 нм. [6]

УНТ без дефектов представляют собой цилиндрические частицы из свернутых листов – листов из атомов углерода, расположенных по углам сочлененных шестиугольников. В зависимости от способа свертывания графенов выделяют три формы цилиндрических УНТ [1]:

1. ахиральный тип «кресло» (Рисунок 1.1) – две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ;

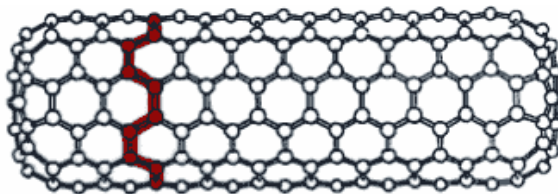


Рисунок 1.1 - Углеродная нанотрубка типа «кресло»

2. ахиральный тип «зигзаг» (Рисунок 1.2) - две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ;

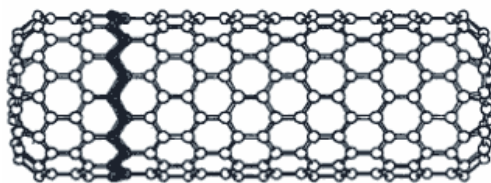


Рисунок 1.2 - Углеродная нанотрубка типа «зигзаг»

3. хиральный тип (Рисунок 1.3) – любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°).

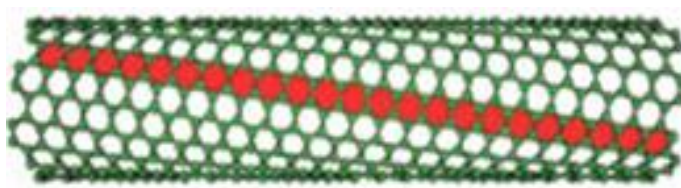


Рисунок 1.3 - Хиральная углеродная нанотрубка

Важную структурную характеристику УНТ, определяющую взаимную ориентацию продольной оси нанотрубки и гексагональной сетки графита, называют хиральностью. Она характеризуется двумя целыми числами ( $m, n$ ), которые являются координатами того шестиугольника сетки, который после свертывания нанотрубки совпадет с шестиугольником в начале координат (Рисунок 1.4).

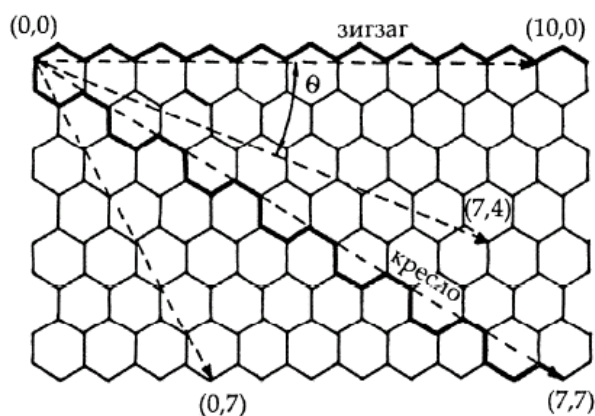


Рисунок 1.4 - Модельная сетка свертывания листа графена при образовании различных типов углеродных нанотрубок

Для описания структуры нанотрубок пользуются вектором  $C$  (1), который соединяет две точки на графеновом листе [7]:

$$C = na_1 + ma_2, \quad (1)$$

где  $a_1, a_2$  – базисные векторы элементарной ячейки листа графена;  $m, n$  – индексы ( $n \geq m$ ).

Ахиральные структуры УНТ получаются, если  $n=m=1$  («кресло») или  $m=0$  («зигзаг»). При всех остальных значениях  $n$  и  $m$  нанотрубки имеют хиральную структуру.

Также УНТ различаются на открытые и закрытые нанотрубки с одного или двух концов. Закрытые нанотрубки заканчиваются полусферическими крышечками, напоминающие структуру фуллерена [8].

## Химия углеродных наноматериалов

*Получение.* Существует множество методов получения УНМ. Наиболее распространенный способ получения УНМ – это *электродуговой метод* [9]. Сначала электродуговые установки создавались и применялись для синтеза фуллеренов, однако вскоре их стали применять и для получения УНТ [1].

Установки для электродугового синтеза содержат два графитовых стержня, установленных на расстоянии 1 мм друг от друга в герметичной камере, куда подают инертный газ He (Рисунок 1.5). Давление газа поддерживают чуть ниже или выше атмосферного от 6 до 90 кПа [1]. При разности потенциалов в 10-35 В и силе тока 60-100 А происходит термическое распыление материала анода. Продукты распыления осаждаются на охлаждаемых стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного по сравнению с анодом [9; 10].



Рисунок 1.5 - Камера для электродугового метода получения УНТ в атмосфере He.

Скорость роста катодного осадка в установках обычных размеров с электродами диаметром 8-12 мм составляет около 1 мм/мин [1]. УНТ имеют длину около 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собираются в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки УНТ постоянно покрывают поверхность катода, образуя структуру в виде пчелиных сот.

Пространство между пучками заполнено смесью неупорядоченных наночастиц и одиночных преимущественно многослойных УНТ. Содержание УНТ в полученном

осадке может достигать 60%. Для разделения компонентов полученного осадка используют ультразвуковое диспергирование [9].

Второй метод возгонки графита для синтеза УНТ был разработан в американском университете им. Райса в 1995 году и назван *лазерно-термическим методом*. Графитовую мишень нагревают в печи сопротивления до 1200°C в токе инертного газа и одновременно облучают импульсным лазером. Образуется горящий светящийся факел, который окружен более холодным газовым потоком, что создает условия для быстрого охлаждения паров и образования УНТ. Данный метод отличается от электродуговой возгонки тем, что меньшее количество параметров влияет на выход и форму УНТ, главное условие эффективности метода – это правильно подобранный катализатор [1].

Такие методы как резистивное, микроволновое нагревания, нагревание электронным или ионным пучком, а также применение солнечных концентраторов были использованы для производства УНТ, но, к сожалению, либо не получили развития, либо имеют ограниченное применение.

*Пиролитические методы* применяются для гибридных трубчатых материалов, состоящих из различающихся по составу внутренних и внешней слоев. Пиролиз осуществляется при температурах  $\leq 1000^\circ\text{C}$ . Оптимальная температура должна быть достаточно высокой для обеспечения большой скорости роста УНТ, но ниже температуры некаталитического пиролиза [1].

Чаще всего выделяют три углеводорода, пиролиз которых больше всего удовлетворяет условиям синтеза УНТ: метан, ацетилен и бензол.

Ацетилен является ненасыщенным углеводородом, способным разлагаться при температуре около 200°C, но его пиролиз сопровождается очень сильной эндотермической реакцией.

Ароматические молекулы более устойчивы к высоким температурам, причем устойчивость падает по мере увеличения числа метильных групп в бензольном кольце.

Метан не склонен к разложению при низких температурах – его некаталитическое разложение начинается при  $\sim 900^\circ\text{C}$ . Это позволяет синтезировать

УНТ без примесей аморфного углерода. Также пиролиз метана сопровождается выделением  $H_2$ , который может применяться в действующих производствах водорода.

Помимо перечисленных углеводородов для создания УНТ применяют термическое разложение (диспропорционирование) оксида углерода (II). Реакция диспропорционирования CO на углерод и углекислый газ отличается от реакций пиролиза углеводородов - выход углерода падает при повышении температуры или при понижении давления. В этом отношении оксид углерода (II) менее удобный реагент для пиролитического получения УНТ. Однако преимущественным свойством CO является возможность его нагревания до температур каталитического пиролиза без образования аморфного углерода или графита [1].

Каталитический пиролиз углеводородов делят на две разновидности: *пиролиз газов и паров* – химическое осаждение из газовой фазы и *пиролиз в водных растворах* – гидротермальный синтез. Гидротермальные процессы, разработанные для получения монокристаллов неорганических соединений, основаны на использовании повышенной растворимости веществ в нагретой до высоких температур (до  $500^\circ C$ ) воде при высоких (до 300 МПа) давлениях. При пиролизе газообразных углеводородов помимо гетерогенных реакций на поверхности твердой фазы протекают и гомогенные реакции в газовой фазе [1].

Каталитический пиролиз газовой фазы делят на два типа по способу введения катализаторов: с катализаторами на носителе и с летучими катализаторами. Последние вводят в зону пиролиза либо в виде паров, либо путем распыления растворов соединений металлов в органических жидкостях. Данный процесс называют газофазным синтезом.

Катализаторами в процессе образования УНТ могут являться железо, никель или кобальт. В качестве промоторов используют такие металлы, как молибден, вольфрам или хром, реже ванадий, марганец. Под носителями катализаторов выступают оксиды или гидроксиды металлов (Mg, Ca, Al, La и др.), силикагель, алюмогель, пористый кремний, аморфный углерод и другие материалы.

Наиболее исследованы катализаторы с промотором в виде молибдена, который превышает селективность образования УНТ, как из оксида углерода (II), так и из углеводородов. Катализаторы Fe-Mo, Co-Mo чаще всего активнее катализаторов из Fe, Co или Mo. Предполагается, что в катализаторе Co-Mo промотор способствует изоляции наночастиц оксидов Co (II). Действие молибдена, который известен как катализатор ароматизации метана, может также заключаться в выделении небольшого количества бензола, молекулы которого дают начало в цепочке образования полиароматических соединений и превращения их в УНТ [1; 11].

В работе [12] была разработана новая пиролитическая и механохимическая технология для формирования УНТ из мха сфагнума. Мох просушивался, просеивался и подвергался дезинтеграторной обработке. Далее модификацию углерода прокаливали при 950°C, а после размалывали на вариопланетарной мельнице фирмы «Fritsch». Полученный материал представлял собой многослойные УНТ с диаметром 10-70 нм.

Помимо перечисленных оксидов металлов, для получения УНМ применяют оксид магния (II) [13]. Углеродный материал, полученный пиролитическим методом из метана, состоит из блоков (10-15 нм) и имеет структуру, обусловленную ориентацией пластин MgO. Пористость материала превысила значения активированных углей и УНМ. При этом наблюдалась бимодальность пор, а доля микропор углеродного материала составляла большую часть, как и у УНТ.

Авторы предыдущей работы синтезировали УНМ пиролизом метана на катализаторе (Co+Mo)/MgO с различным содержанием металлов [14]. Результаты проделанных экспериментов показали, что полученный УНМ состоял из УНТ, УНЧ [13] и аморфного углерода. Повышение процентного содержания кобальта и молибдена в катализаторе, увеличивало внешний диаметр и количество слоев УНТ. Однако по достижению 5% содержания металлов рост слоев УНТ прекращался (> 8 слоев, средний диаметр 10 нм).

*Очистка.* К сожалению, ни один метод не позволяет получить чистые УНТ, поэтому после их получения проводят очистку нанотрубок от примесей аморфного углерода, фуллеренов, частиц катализатора.



Под разрушающими методами очистки понимают использование окислительных или восстановительных химических реакций, основанных на различиях реакционной способности углеродных форм. Для этих методов чаще всего используют растворы окислителей, газообразные реагенты или водород. УНТ выделяют особо чистые, но процент потерь нанотрубок достаточно велик.

Неразрушающие методы включают в себя экстрагирование, флокуляцию и селективное осаждение, микрофильтрацию, вытеснительную хроматографию, электрофорез и др. Такие методы малоэффективны и имеют небольшую производительность.

Большая часть катализатора или его носителя удаляется отмывкой серной или азотной кислотами, а также их смесью. Иногда первичную кислотную обработку УНТ проводят в две стадии с промежуточными фильтрациями и промывками: сначала используют разбавленную кислоту для удаления основной массы катализатора, после чего УНТ обрабатывают концентрированной кислотой для очистки поверхности. Выбор метода очистки УНТ зависит от состава очищаемой смеси, структуры и морфологии нанотрубок, количества примесей и от требований к конечному продукту [1].

*Модифицирование.* Существует множество способов модифицировать УНМ для изменения их свойств.

УНМ свойственно спутываться и образовывать прочные сrostки, содержащие от нескольких штук до нескольких сотен УНМ. Отдельные УНТ в сrostках крепко удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами, образуя двумерную кристаллическую решетку. Вероятно, также электростатическое взаимодействие [1; 15]. *Функционализация* позволяет разделять УНМ, а также позволяет эффективно переводить их в органические и водные растворы. В настоящее время различают два типа присоединения функциональных групп к УНМ – группы присоединяются либо к открытым концам, либо к ее боковой поверхности углеродного материала.

Стоит заметить, что к «открытым» концам нанотрубок функциональные группы присоединяются намного легче. Для «открытия» концов УНТ используют различные химические (обработка концентрированными кислотами, окисление

кислородом, воздухом, озоном, пероксидом водорода и др.), электрохимические (травление) и механические методы (УЗ-обработка). Выбор метода зависит от чистоты, структуры полученных УНТ, а также от состава примесей в них [1].

Функциональные группы могут присоединяться к УНМ посредством прочных ковалентных связей, под действием гидрофобных взаимодействий или за счет образования водородных связей [1; 16].

Ковалентное связывание может образовываться при электрохимических и химических реакциях. Самые распространенные виды химической функционализации являются реакции окисления, фторирования и амидирования.

Различают несколько типов поверхностных функциональных групп: карбоксильные, кетонные, эфирные, ангидридные, хинонные, фенольные, гидрохинонные, лактоновые и альдегидные. Некоторые из них представлены на Рисунке 1.6. За счет частичной ионизации, группы создают небольшой поверхностный отрицательный заряд, вызывающий отталкивание трубок друг от друга и стабилизирующий их дисперсию [16].

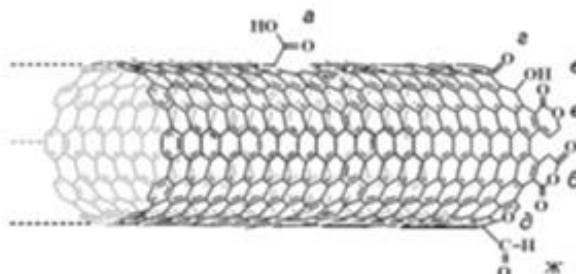


Рисунок 1.6 - Типы функциональных групп, присутствующие в структуре углеродных наноматериалов: а – карбоксильные; б – ангидридные; в – гидроксильные; г – кетонные; д – эфирные; е – лактоновые; ж – альдегидные.

Однако в обзоре [17] показано, что природа функциональных групп не зависит от характера базового УНМ или окислителя. Относительно природы образовавшихся материалов, у ученых нет единого мнения, как и на счет их строения и свойств.

В работе [18] рассмотрена кислотная функционализация УНВ в смеси концентрированных кислот  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  (3:1). Исследованы влияния температуры,

времени, а также соотношения объемов смеси кислот к массе УНВ. Было установлено, что функционализация сопровождается большим выделением газов, а интенсивность реакции зависит от температуры, но не от отношения смеси кислоты к массе волокна. Оптимальные условия функционализации УНВ посчитали температуру 80-90°C, время процесса 2-3 часа.

В работе [19] описано использование метода жидкофазного окисления неорганическими кислотами для функционализации УНТ. Были проведены два типа окисления: мягкое и жесткое, различающиеся концентрацией кислот  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$ , температурой и продолжительностью процесса. По результатам исследования были сделаны выводы, что полученные функционализированные УНТ можно применять для создания композиционных покрытий и сорбентов на основе оксида циркония и УНТ.

Помимо окисления концентрированными кислотами и их смесями, также популярна функционализация поверхности УНТ перманганатом калия [20]. В работе [21] авторы определили условия окисления УНТ марки «Таунит-М» перманганатом калия в кислой среде в соотношении 1:1. Данный метод отличается своей быстротой выполнения – для окисления УНТ требуется всего 20-30 минут. Однако данный метод подходит лишь для получения материалов с небольшой функционализацией (всего лишь 20-30%  $KMnO_4$  идет на окисление УНТ).

Помимо функционализации существуют механические способы разделения (диспергирования) сrostков УНМ. Авторы работы [22] для разделения нанодисперсных частиц использовали метод ударно-механической активации раствора. Они пропускали раствор УНТ через тонкую трубку диаметром 300-600 мкм и длиной 1,5-4 см под избыточным давлением 2 атм. Неоднородность движения жидкости через трубку, вызывающая столкновения УНТ друг с другом и со стенками трубки, приводила к разделению частиц углеродного материала. Данный метод разделения отличался отсутствием побочных продуктов взаимодействия.

Еще одним механическим способом диспергирования УНТ является ультразвуковая обработка (УЗ), которая проводится в УЗ-ваннах или УЗ-зондах. Метод заключается в стимуляции молекул раствора посредством затухающих волн

ультразвука. Ударные волны приводят к расслоению сростков УНТ. Однако, не следует забывать, что чересчур долгая и интенсивная УЗ-обработка приводит к дефектности, а иногда и разрушению УНТ [16].

Для образования стабильных водных дисперсий УНМ часто используют ПАВ, которые связываются с поверхностью нанотрубок и способствуют разрушению их сростков. Механизм растворения УНТ в простейшем представлении определяется гидрофобными силами между «хвостиком» адсорбирующейся молекулы ПАВ и поверхностью УНТ [1].

Способность к образованию дисперсий с УНТ зависит в первую очередь от строения ПАВ. Например, ПАВ, имеющие в химическом составе бензолные кольца (Triton X-100, NaDBS), диспергируют УНТ лучше, чем ПАВ с линейным строением (NaDDS). Очень важно, учитывать отношение ПАВ к массе УНТ, от этого зависит стабильность системы. Но иногда большое влияние имеет не соотношение ПАВ:УНТ, а точная концентрация ПАВ [1].

Для еще большей стабилизации дисперсии состава УНТ-ПАВ, раствор подвергают УЗ-обработке.

### ***Применение углеродных наноматериалов***

Описание строения, структуры, характеристик УНМ позволяет определять их как новые материалы, обладающие уникальными свойствами, благодаря которым они находят свое применение во многих областях науки и техники. В настоящее время УНТ производятся в наиболее развитых странах (США, Япония, страны Европы) по несколько килограммов в год. Это определяет их высокую стоимость. Однако с каждым годом совершенствование методов, увеличение масштабов производства УНМ, приводит к снижению роста цен на новые уникальные материалы, что позволяет расширять области их применения.

В силу своих особенностей УНТ пока не могут быть использованы напрямую в современных технологических процессах. Они могут быть использованы только

посредством смешения, спрессования с основой или каким-либо иным путем должны быть введены в матрицу [23].

В основе многих технологических применений УНТ лежит их высокая удельная поверхность. Образование нанотрубками многократно скрученных между собой спиралевидных структур приводит к возникновению внутри материала нанотрубок множество наноразмерных полостей, которые доступны для заполнения жидкостями или газами. В результате чего удельная поверхность материала, составленного из нанотрубок, становится близкой к величине индивидуальной нанотрубки. Такие высокие значения удельной поверхности позволяет использовать их в качестве различных фильтров и мембран [10; 24; 25].

Для тонкой очистки газов от взвешенных наночастиц были разработаны фильтровальные высокотемпературные волокна (кремнезем, кремний), модифицированные УНТ марки «Таунит» с помощью газофазового химического осаждения [26]. Полученные фильтры из неорганических волокон с пористыми оболочками из УНТ являются новым материалом для создания экономичных и производительных фильтровальных систем.

Исследования по изучению сорбции молекул тяжелых спиртов на поверхности УНТ [27], позволили получить модель фильтра, который позволяет эффективно очищать водно-этанольные смеси от сивушных масел и других вредных веществ, сохраняя неизменным содержание этилового спирта. Результаты апробации макетного фильтра показали, что для очистки 50 мл водки марки «Выпьем за» требуется 0,001 г УНТ.

В последнее время широко возрос интерес к УНМ как к носителям катализаторов. Высокая напряженность связи атомов, дефекты на поверхности наноматериалов способствует лучшему сцеплению материала-носителя с металлической фазой. Кроме того, мезопористая структура и развитая поверхность также являются преимуществом УНМ [28]. Закрепление катализаторов на основе платины [29] на УНМ позволяет улучшать их удельную активность в реакциях гидрирования децена-1 и нитробензола и даже превосходить катализаторы, закрепленные на активированном угле марки «АГ-3». Кроме того, УНМ применяют

в топливных элементах в качестве носителей для катализаторов Pt-Ru [30] и Pt-Sn [28] электроокисления метанола и этанола, соответственно.

УНТ значительно увеличивают влияние катализаторов салицилатов различных металлов. При содержании УНТ 1,5% в комбинированной добавке, скорость горения низкокалорийных порохов увеличивается в 11-14 раз при давлении 0,5 МПа, а при 10 МПа – в 2,7-3 раза. Помимо этого, УНТ сами являются эффективными катализаторами горения низкокалорийного пороха. Они увеличивают скорость горения в 2,5 раза при давлении 0,5 МПа и в 1,8 раз при 2 МПа [31].

Интересные возможности применения УНМ в технологии разработки электродных материалов для суперконденсаторов продемонстрированы в работах [32-34]. Преимущественными характеристиками УНМ при использовании их в суперконденсаторах являются удельная поверхность и электропроводность, которая позволяет достигать высоких значений мощности суперконденсаторов.

Ряд авторов направили свои усилия на создание новых углеродных материалов с мезопористой структурой для суперконденсаторов [35; 36]. В работе [37] использовали метод пиролиза полимерных прекурсоров (резол-формальдегидные смолы) для получения мезопористых УНМ с размером мезопор 2-3 нм и удельной поверхностью 1100-2000 м<sup>2</sup>/г. Данные материалы были исследованы в модельных электрохимических ячейках методом циклической вольтамперометрии с симметричными электродами.

Электрохимические сенсоры имеют большие перспективы для исследования окружающей среды на наличие токсичных соединений. В работе [38] были показаны преимущества пастовых электродов из УНТ для определения содержания ртути (II) и хрома (VI) в водной среде. Данные электроды позволяют определять количество ртути (II) в воде при ее минимальном содержании 20 нг/л и хрома (VI) от 50 до 150 мкг/л.

УНМ также используют для упрочнения полимеров и композиционных материалов на основе полимерных матриц с приданием им необходимой теплостойкости [39]. Композиционные наноматериалы на основе полимеров принято

классифицировать по области их применения на строительные, конструкционные и функциональные [15].

Для первой и второй групп наибольшее значение имеют механические свойства. Для функциональных нанокмозитов важны электропроводность, теплопроводность, теплостойкость, способность эммитировать электроны, поглощать энергию удара и электромагнитное излучение.

Повышение прочностных свойств асфальтобетона посредством модифицирования его УНМ предложено в работах [40; 41]. Для получения цемента высокой прочности, авторы [42] получали суспензию на основе УНТ посредством проведения УЗ-обработки. Результаты исследований модифицированного битума показали повышение предела прочности в 1,5-2 раза. Повысилась упругость, водостойкость, теплостойкость и морозостойкость строительного материала. Было предположено, что введение УНТ в битум позволит предотвратить трещинообразование и повысить долговечность дорожного покрытия, а, следовательно, уменьшить растраты на строительство дорог.

Если УНМ вводить в цемент, его пористость значительно снижается за счет образования гелевидных продуктов гидратации, которые заполняют пространство между порами. Кроме того, введение 0,001% УНМ от массы цемента приводит к увеличению его прочности на 10%, а введение 0,01% – на 35% [43]. Однако, прочность цементов, модифицированных УНТ, которые были получены разными методами, немного отличается [44]. Это связано с механизмом их получения. При получении УНТ в электроразрядной установке, на частицы угольного кека происходит электрофизическое, электроосмотическое и термическое воздействие. В плазменной же установке частицы подвергаются высокотемпературному воздействию в потоке электродуговой плазмы.

В результате исследования высококремнеземистого строительного материала, армированного УНТ марки «Таунит» было выявлено, что введение малых доз УНТ приводит к небольшому снижению пористости и водопоглощению, а при увеличении содержания УНТ значения показателей повышаются [45]. Полученные результаты

введения УНТ в различных концентрациях показали возможность варьировать сопротивление композитов, что открывает еще более широкий спектр их применения.

Применение УНМ приводит к увеличению стойкости резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков к воздействию жидкой углеводородной среды. Повышение термостабильности резин связано с участием добавок УНМ в процессах, протекающих во время вулканизации. Высокая активность добавок также обуславливает их способность являться акцепторами свободных радикалов и окисляющих агентов, образующихся в процессе старения резин, т.е. они замедляют процесс разрушения молекулярных связей [46; 47] Однако структура УНМ в эластомерных композициях снижает прочность при растяжении [48].

Введение суспензий УНТ, стабилизированных неионогенным ПАВ «Неонол АФ», в бутадиен-стирольный каучук на стадии латекса приводит к повышению упруго-прочностных свойств за счет увеличения плотности химически связанных цепей сетки резин на его основе. Важную роль в проявлении усиливающего эффекта играет эффективная дезагрегация УНТ при получении дисперсии с неионогенным ПАВ, которая приводит к равномерному распределению углеродного материала по всему объему полимера [49].

Достаточно часто УНТ используют в качестве добавки для композиционных покрытий, которые применяют в качестве прозрачных пленок для нагревательных приборов [50], для тонировки стекол и как антиобледенители в производстве транспортных средств [51], а также как покрытия электродов для электросорбции [52].

В работе [53] проводили систематическое изучение свойств композиционных покрытий на основе УНТ и полиметилметакрилата. Исследования показали, что максимальная температура разложения на воздухе увеличилась, механические и электрические свойства также улучшились. Покрытия показали отличную химическую стойкость и очень низкий коэффициент теплового расширения. Данные улучшения авторы работы связывают с рационализацией площади поверхности УНТ.

Множество работ посвящены изучению термических свойств веществ и композитов, в составе которых присутствуют УНТ. Авторы работы [54] изучали



термостойкость силикона с добавками УНТ. Результаты исследований показали, что термическая устойчивость силикона в композите с УНТ, синтезированными на кобальтовом катализаторе, снижается. Это происходит за счет частиц кобальта, которые генерируют свободные радикалы, ускоряющие процесс разложения силикона. Впрочем, УНТ, полученные на основе других катализаторов, не изменяют механизм термической деструкции силикона.

Введение УНТ даже в малых количествах в полимерную матрицу позволяет улучшать устойчивость поверхности композитов к истиранию и к таким климатическим условиям, как резкое понижение температур или ультрафиолетовое (УФ) облучение [55]. Например, добавление частиц УНТ и УНВ препятствует образованию трещин при низких температурах в композиционном материале на основе полипропилена.

Самое распространённое применение УНМ находят в производстве керамики. Керамические композиты с УНМ создают обычными методами – синтезом из исходных порошков, приготовлением смесей [56; 57], формованием и спеканием [58]. Как и в случае полимерных композитов, главное затруднение связано с достижением однородного распределения УНТ в матрице и обеспечением оптимальной прочности их связи с матрицей [15]. Так, если в керамику состава  $Al_2O_3$  (MgO) добавлять УНТ, полученные пиролитическим методом из метан-водородной смеси, композит получается более однородным, с малым размером зерна, с равномерным распределением УНТ по граням кристаллов и отсутствующей пористостью. А при использовании УНТ из пропан-бутановой смеси, композит приобретает неоднородную структуру с размером зерна 5-12 мкм, имеет остаточную пористость и, следовательно, низкую прочность [59].

Добавление этанольных дисперсий УНТ в композит состава « $Al_2O_3$  – эвтектическая добавка – УНТ», уменьшает открытую пористость композита в 40 раз, увеличивает величину средней плотности ( $3,72 \text{ г/см}^3$ ) и линейной усадки (25%) [60]. А содержание 3% УНТ в композиционном материале на основе  $Al_2O_3$ :MgO уменьшает пористость композита до нуля и увеличивает трещиностойкость в 2,5 раза [61].

Содержание УНТ даже менее 1% от всего состава керамического композита на основе SiC позволяет получать стенки камеры сгорания с максимальным коэффициентом запаса прочности (до 2,8) при малой пористости композита [62].

Распространенным способом формирования равномерно распределенного слоя на поверхности керамической мембраны является золь-гель метод. В работе [63] продемонстрировали возможность синтеза золь-гель композиционных покрытий, состоящих из SiO<sub>2</sub> и УНТ на стекло, а также влияние ПАВ на устойчивость УНТ в воде. Исследования показали, что включение УНТ позволяют увеличить величину микротвердости до 1,7 при давлении 8,2 ГПа. Однако многократное повторение цикла «нанесение-сушка-термообработка» делает этот метод достаточно длительным.

Кроме алюминиевой основы для керамических композиций, используют композиты на основе оксида циркония. Их получение отличается в использовании промежуточной ионообменной сорбции, и называется смешиванием на молекулярном уровне. Этот метод позволяет добиться однородного распределения УНТ в керамической матрице [64].

Металлические композиты на основе меди все больше приобретают популярность в качестве потенциальных термоэлектрических материалов [65] и электрохимических покрытий [66]. Исследования показывают, что электрическая проводимость и термоэдс таких композитов зависит от технологических режимов приготовления спиртовой суспензии. Наиболее эффективный вариант приготовления суспензий, заключался в смешивании порошков оксида меди и УНТ в высокоэнергетической мельнице в этиловом спирте. Это приводило к разрушению агломератов, измельчению и усреднению частиц оксида меди (II) и УНТ, а также к активированию поверхности углеродного материала [65].

Еще одно особенное направление по применению УНТ связано с их сорбционными характеристиками. Поскольку УНТ является поверхностной структурой, вся ее масса заключена в поверхности слоев. Это определяет аномально высокую удельную поверхность нанотрубок [67]. Однако сорбционные свойства зависят не только от развитой поверхности УНТ, но в большей степени от наличия и количественного содержания кислородсодержащих функциональных групп.

Согласно литературным данным [68], способность модификации зависит от параметров синтеза, в частности, от температуры. Максимальной кислотностью обладают УНТ, полученные при 400°C и затем обработанные в азотной кислоте при 120°C. Обработка УНТ при более, чем 500°C менее эффективна. УНТ были изучены на сорбционную активность по отношению к ионам металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Ag}^+$ ;  $\text{Pd}^{2+}$ ), которая показала, что УНТ, полученные при 400°C, сорбируют все элементы в несколько раз лучше, чем УНТ, полученные при 550°C. Что касается сравнения с активированными углями, УНТ продемонстрировали большую эффективность сорбции по сравнению с древесным (БАУ) и синтетическим (СКТ) углями.

Те же авторы в другой работе [69] исследовали закономерности сорбции ионов металлов на УНТ от способа отмывки катализатора. Результаты показали, что оптимальная сорбция большинства элементов происходит при pH 6,0-7,0, а максимальная емкость достигает 6-7 мг/г.

Анализ отечественной и зарубежной литературы показал, что УНМ как сорбенты различных ионов металлов были испытаны многократно. УНТ, функционализированные глутаровым дигидразидом, были использованы в качестве сорбента таких катионов металлов, как кобальт (II), кадмий (II), палладий (II) и платина (II) [70]. Влияние различных характеристик (pH, температура обработки УНТ, влияние начальной концентрации сорбента и ионов металлов) на сорбцию ионов меди (II), свинца (II), кобальта (II), кадмия (II) и цинка (II) показаны во множестве литературных данных [71-76]. В работе [77] при исследовании сорбции катионов металлов из водного раствора на УНТ при pH 9,0, получили ряд сорбционной активности  $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Co(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Mn(II)}$ .

Помимо сорбционного извлечения ионов металлов  $\text{Ni}^{2+}$  [78],  $\text{Pb}^{2+}$  [79; 80],  $\text{Cr}^{6+}$  [81; 82],  $\text{Cu}^{2+}$  [83],  $\text{Cd}^{2+}$  [84] и других, УНТ способны извлекать ионы редкоземельных [85], драгоценных [86], тугоплавких [87] и радиоактивных [88; 89] металлов.

Кроме того, для удаления из водных растворов ионов меди (II), а также никеля (II) часто используют композиционные покрытия и мембраны на основе различных полимерных органических веществ. Поглощение ионов никеля и меди

наноккомпозитом с УНТ на основе понианилина исследовали в работе [90] в различных условиях предварительной обработки образцов (депротонирование аммиаком, восстановление гидразином). Исследования показали, что восстановление наноккомпозита увеличивает сорбционную способность материала по отношению к ионам меди (II). Модификация полистирола УНТ увеличивает сорбционную емкость композитов по отношению не только ионов меди (II), но и к ионам цинка (II) и кобальта (II) [91]. Композит состава хитозан-поливиниловый спирт, используемый в качестве мембран для извлечения ионов меди из водных растворов, был модифицирован УНТ, имеющими на своей поверхности аминосодержащие функциональные группы [92]. Полученные результаты свидетельствовали о том, что данный композит эффективно извлекает ионы меди (II) при оптимальном содержании УНТ 1 масс. %.

В работе [92] УНТ использовались в качестве подложки для закрепления бактерий *Pseudomonas aeruginosa*. Полученный композит использовали для эффективного извлечения ионов меди (II) из водного раствора. Равновесие адсорбции достигалось достаточно быстро – в течение 30 минут.

Отличные сорбционные свойства УНТ проявляют не только по отношению к ионам металлов, но и к органическим соединениям. Атразин [94], фенол [95], олеиновая кислота [95], полиэтилен и полипропилен [97], красители [98-101], ПАВ различной природы [102] и множество других органических веществ способны адсорбироваться на поверхности УНТ.

В обзорах [103, 104] рассматриваются УНТ в качестве материалов, применяемых в медицине. Их способность проникать в различные ткани организма, переносить большие дозы агентов (адсорбция), оказывая терапевтический и диагностический эффекты, являются перспективными свойствами в этой области применения. Функционализированные УНТ способны проникать через клеточные мембраны и доставлять ассоциированные с ними вещества в клетку. Связывание УНТ с контрастирующими веществами позволяет наиболее точно выявлять различные патологии в организме.

Однако, несмотря на все преимущества, практическое применение УНТ ограничено, не только из-за их дороговизны, но и вследствие неясности вопроса об их токсичности. Множество исследований показало, что УНТ отрицательно воздействуют на живые организмы. В работе [105] для оценки биотоксичности УНТ использовались люминесцирующие организмы (*Escherichia coli* и *Photobacterium phosphoreum*), которые показали токсичность различных видов УНМ – УНТ, УНВ, окисленных УНТ и функционализированных УНВ.

Исследования, направленные на изучение влияния УНТ на фертильность пыльцы многолетних косточковых растений [106], показали, что после однократной обработки коллоидным водным раствором УНТ марки «Таунит» фертильность уменьшается. Обработка УНТ с концентрацией 0,1% снижает фертильность у вишни степной в 2 раза, у черешни – в 3 раза, у вишни войлочной – почти в 5 раз, а у миндаля низкого – в 16 раз.

В обзоре [107] упоминается воздействие УНМ на кровь человека. Было обнаружено, что они воздействуют на сворачивание кровяных пластинок и способствуют их склеиванию.

В обзорах [108; 109] рассматривается вредное действие УНМ не только для растений и микроорганизмов, но и для животных и человека. Самыми вероятными и легкими способами проникновения УНМ в организм человека являются желудочно-кишечный тракт (ЖКТ) и дыхательные пути. Введение крысам УНТ ингаляционным путем вызывало у подопытных сосудистый тромбоз в артериях, увеличивало атеросклерозные бляшки в сосудах; в легочной ткани развивались воспаления и фиброз. При введении в организм через ЖКТ, у лабораторных мышей увеличивалась масса желудка, матки, почек, легких, сердца и других органов, а смертность животных повысилась за счет непроходимости кишечника.

УНТ способны затормаживать рост клеток организма. За счет взаимодействия белка с нанотрубками, он изолируется от других клеток, что приводит к прекращению их роста. Было установлено, что жизнь клеток снижается тем сильнее, чем выше концентрация УНТ [110].

Размеры УНТ определяют их потенциальную способность к проникновению в дыхательную систему. При увеличении соотношения длина/размер нанотрубок, а также при наличии на поверхности УНТ карбоксильных и карбонильных функциональных групп, их токсичность повышается. Особую опасность несут частицы металлов, захваченные УНТ в процессе их применения и производства [110].

Механизм действия УНТ на организм человека до сих пор не изучен, а их применение в производстве и использование в жизни человека растет с каждым днем. В связи с этим, в настоящее время поиск методов измерения количества углеродных наноматериалов и способы очистки воды от них является главной задачей в области применения данных материалов.

### *Активированные угли*

Активные, или активированные, угли (АУ) – это высокопористые твердые вещества по массе на 90-97% состоящие из углерода и обладающие развитой внутренней поверхностью [111; 112] Их относят к группе графитовых тел, которые представляют собой разновидность микрокристаллического углерода. В АУ, в отличие от графита, слои решетки (шестиугольные кольца, образуют плоскости протяженностью 2-3 нм) беспорядочно сдвинуты относительно друг друга и не совпадают в направлении перпендикулярном плоскости слоёв. Расстояние между слоями больше, чем у графита (0,335 нм), и равно 0,344-0,365 нм. Высота пачки слоёв составляет от 1 до 1,3 нм. Из этого следует, что графитовые кристаллиты в АУ содержат 3-4 параллельных углеродных слоя. Также АУ содержат от одной до двух третей аморфного углерода. Наряду с этим в углях присутствуют гетероатомы, в том числе и кислород. [111; 113].

К основным физико-химическим свойствам АУ относят содержание общей (2-15%) и водорастворимой (0,2-3%) золы, общего железа в пересчете на ионы железа (III) 0,3-0,64%. Оценивают рН водной вытяжки и фракционный состав на ситах с диаметром ячеек от 0,5 до 3,6 мм.

Прочность при истирании и прочность на раздавливание определяют прочностные свойства активных углей. Оценку прочности тканых углеродных адсорбентов осуществляют по показателю разрывной нагрузки (20-200 Н).

Основные преимущественные свойства активированных углей – это сорбционные свойства, выражающиеся в единицах массы извлекаемого вещества, который сорбировался на грамме или в кубическом сантиметре АУ [111].

АУ получают из разнообразного сырья, содержащего углерод в некарбонизированном виде или форме углей и коксов. Основным принципом активирования заключается том, что сырье подвергается селективной термической обработке в соответствующих условиях, в результате которой образуются многочисленные поры, трещины и щели, а площадь поверхности пор увеличивается на единицу массы. Основные методы получения АУ можно разделить на три группы: парогазовый, химический и смешанный [113].

В настоящее время самым распространенным методом получения АУ является метод парогазовой активации, основанный на взаимодействии водяного пара с углем. В качестве активирующих реагентов используют углекислый газ, кислород, воздух и водяной пар. Метод достаточно прост, экологичен и позволяет использовать многие виды углеродсодержащего сырья (древесные опилки, антрациты, торфяной кокс, алмазы и др.) [111].

В работах [112; 114] подробно рассмотрено получение АУ из антрацитов Омсукчанского бассейна Магаданской области парогазовым методом. Также показаны различия поверхностных и физико-химических свойств АУ, полученных из различного сырья. АУ из березового угля имеет самую низкую прочность 42%, но больший суммарный объем пор, по сравнению с углями из антрацина и каменного угля. Однако адсорбционная активность АУ из антрацинов по извлечению органических веществ и паров йода выше почти в 2 раза, чем у углей иного происхождения. Это говорит о том, что для получения высококачественного сорбента методом парогазовой активацией необходим тщательный подбор углеродсодержащего сырья.

Второй метод получения АУ называют химической активацией. Он более сложен и связан с образованием большого количества газообразных и жидких отходов. Чаще всего его применяют для получения порошкообразных АУ. Существует сернисто-калиевая и хлорцинковая активизация [111].

В первом случае активизации торф смешивают с сернистым калием, что приводит к разогреву образуемой пасты до 50°C. Пасту подают на грануляцию, после чего гранулы нагревают до 500-650°C с помощью сжигания природного газа. Смесь торфа и сульфида подвергается термическому разложению, или карбонизации (первая стадия термообработки). Вторая стадия реализуется при температурах 750-800°C и на ней завершается формирование тонкопористой структуры производимого АУ. С целью удаления из гранул минеральных примесей (калий, сера и др.), полученный продукт направляют на выщелачивание, водные промывки и последующую сушку.

Хлорцинковая активация базируется на пропитке не карбонизированного сырья (древесных опилок, лигнина, целлюлозы и др.) растворами хлорида цинка (II) при нагревании до температуры 90-100°C. После карбонизации сырья при температуре 550-710°C, уголь выщелачивают, промывают водой и высушивают.

Смешанная активация заключается во введении в углеродсодержащее сырье неорганических реагентов, карбонизации результирующего импрегната при 450-750°C и парогазовой активации карбонизированного продукта. Этот метод применяют для развития пористой структуры АУ химической активации, а также для повышения реакционной способности карбонизированных гранул с целью повышения производительности процесса на стадии активации [111].

Выше описанные методы отличаются от парогазовой активации наличием большого количества веществ, загрязняющих поверхностные водоемы и атмосферу. К другим недостаткам производства АУ можно отнести много стадийность и энергоемкость, кроме того выход угля-сырца из древесины составляет всего 30%, а АУ 15%.

АУ имеют множество разнообразных классификаций [111]:

- по форме гранул (гранулированные, дробленные, сферические, порошковые);



- по типу используемого углеродсодержащего сырья (каменноугольные, торфяные, древесные, косточковые, полимерные и угли, полученные из отходов);
- по способу формования (экструзионные, брикетированные, таблетированные, жидкостного формования);
- по способу получения (угли парогазовой активации, угли химической активации, угли смешанной активации, угли медленной карбонизации, угли интенсивной карбонизации);
- по показателю гравиметрической плотности (угли низкой  $< 300$  г/дм<sup>3</sup>, нормальной 300-500 г/дм<sup>3</sup> или высокой  $> 500$  г/дм<sup>3</sup> насыпной плотности);
- по характеру пористой структуры (микропористые, мезопористые, макропористые, угли смешанного типа, молекулярные сита, субмикропористые);
- по назначению (газовые, рекуперационные, осветляющие);
- по прочностным свойствам (низкопрочные, прочные, высокопрочные; сверхпрочные).

Однако данные характеристики практически не учитывают связь АУ со сферами их применения как адсорбентов. Такая классификация подразделяет угли для [111]:

- адсорбции газов и паров;
- адсорбции из жидкой фазы;
- очистки почв;
- медицины;
- катализаторов, осушителей и химических поглотителей.

### ***Применение активированных углей***

В настоящее время АУ находят широкое применение в различных областях науки и техники. Они применяются в химической промышленности для рекуперации органических растворителей при производстве синтетических каучуков, различных

красителей, химических реактивов и особо чистых веществ, при производстве йода из буровых вод [111].

В нефтегазовой промышленности не обходятся без АУ [115; 116]. АУ поглощают сильный нервнопаралитический газ - сульфид водорода, и катализируют его до элементарной серы. Абсорбционный метод с использованием АУ применяют для очистки природного газа от отработанных аминов. Жирный природный газ (с высоким содержанием бензиновых углеводородов) после очистки от пыли и капельной влаги, направляют в адсорберы с рекуперационным АУ (марка «АРТ») для извлечения бензиновых углеводородов.

Общий объем потребления АУ в нефтепереработке и нефтехимии составляет около 1000 т/год. Порошковый уголь ОУ-А применяют в производстве пластификаторов, которые используются для получения синтетических материалов. АУ добавляют в сырье как в процессе синтеза продукта, так и для осветления готового продукта. На базе таких материалов производят высококачественные игрушки, спортивную обувь и множество разных вещей.

В цветной металлургии широко используют АУ в порошковой форме при обогащении путем флотации руд тяжёлых цветных металлов, а также при гидрометаллургии серебра и золота.

Порошковые АУ марок «ОУ-А», «ОУ-Б» и «УАФ» используют в производстве химико-фармацевтических препаратов, антибиотиков и витаминов для осветления растворов и очистки от красящих веществ и других различных органических примесей.

В пищевой промышленности применяются различные виды АУ. Для очистки сахара используют угли «ОУ-А» и «УАФ», крахмал и патоку очищают углем ОУ-Б, для пищевых кислот применяют ОУ-А и ОУ-В. Для улучшения качества, вкуса и запаха вина, коньяка и иных спиртных напитков применяются порошковые АУ марок ОУ и БАУ.

С целью удаления основной массы загрязняющих веществ из природных вод используют широкий набор технологических приемов, в том числе сорбцию на

гранулированных АУ. Порошковые АУ применяют в процессе дезодорации воды, в бытовых фильтрах для доочистки питьевой воды [111].

Главное и важное применение АУ касается очистки сточных вод различных промышленных предприятий адсорбционным методом.

Очистка сточных вод многостадийна и включает в себя процессы отстаивания, фильтрования, коагуляции, флотации, химической обработки и сорбционной очистки с применением разнообразных поглотителей, в том числе и АУ.

Адсорбционные процессы разделяют на регенеративные (улавливание ценных компонентов и возврат в оборот) и деструктивные (токсические вещества поглощаются и термически уничтожаются). Адсорбцию на АУ используют для удаления из сточных вод особо токсичных органических и трудно окисляемых веществ [111].

Ниже рассмотренные работы показывают возможность использования АУ в качестве адсорбентов для удаления ПАВ различной природы.

Авторы статьи [117] провели исследования по возможности применения различных АУ для очистки сточных вод в присутствии додецилсульфата натрия (NaDDS), ПАВ анионной природы. Опыты показали, что порошок «ОУ-А», волокнистые «АУТ-МИ», а также угольный дисперсионный сорбент, изготовленный в НИИ ФХП БГУ наиболее эффективны для удаления NaDDS, в отличие от гранулированного угля «Solcarb».

В работе [118] помимо адсорбционного извлечения NaDDS из водных растворов на АУ марок «ОУ-А» и «АУТ-МИ», рассматривается адсорбция йода и катионного красителя на терморасширенном графите и модифицированном угле «ОУ-А» (водным раствором сульфоацетата целлюлозы с последующим высушиванием). К сожалению, по исследованиям стало ясно, что терморасширенный графит является худшим адсорбентом для органических веществ, а модификация угля ОУ-А практически ничего не дала – адсорбция веществ численно осталась такой же, однако способствовала образованию более высокодисперсной суспензии угля в воде.

Исследование адсорбции смачивателя Неолас на угле марки К (ш. Березовская) и межфазных взаимодействий на границе раздела уголь-раствор ПАВ было проведено в работе [119].

Высокая селективность и извлечение ванадия были достигнуты на древесном угле марки «БАУ», модифицированном различными катионными ПАВ, в работе [120].

В Российском химико-технологическом университете РХТУ им. Д.И. Менделеева и Башкирском государственном университете активно ведутся работы по очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов и различных органических веществ на углях марки ОУ, БАУ и АУВ. Сравнение результатов адсорбционной очистки доказало, что лучшими адсорбентами являются АУ, полученные на основе растительного сырья и обладающие развитой микропористой структурой, такие как ОУ-Б [121]. Также было показано, что сорбционная активность угля при извлечении ионов тяжелых металлов существенно зависит от содержания функциональных групп на поверхности угля – удельная поверхность уменьшается, но кислотность сорбента увеличивается. Это приводит к полноценному ионному обмену сорбента и сорбата [122-124].

АУ также применяются в качестве носителей для катализаторов. Методом пропитки на них наносят в основном металлы платиновой группы, в меньших количествах производятся родиевые и рутениевые катализаторы. Нанесенные на АУ металлические катализаторы применяют в реакциях гидрирования и мелкотонажном тонком органическом синтезе пестицидов и гербицидов, в дегидрировании алициклических соединений для производства ароматических продуктов. В качестве носителей катализаторов чаще всего применяют марки таких углей, как АР-Д, АГМ, АГ-2, АГ-3 [125].

## **1.2. Электрофлотационный метод очистки сточных вод от органических и неорганических загрязнений**

В настоящее время все больше разрабатывают и внедряют различные технологические методы для обработки сточных вод с целью охраны водных ресурсов и утилизации ценных компонентов, содержащихся в отходах. При выборе технологий очистки сточных вод руководствуются соответствующим комплексным требованиям к водоочистке [126]:

- очистка от загрязняющих веществ до ПДК;
- рациональное потребление и организация водооборота;
- сокращение количества твердых отходов и их централизованная утилизация;
- регенерация, утилизация жидких отходов и их повторное использование;
- низкая стоимость очистки.

Одними из наиболее перспективных и эффективных способов, получивших широкое распространение в технологиях по очистке воды, являются электрохимические методы. Установки, применяемые на производстве, сравнительно компактны и обладают высокой производительностью. Процессы управления и эксплуатация достаточно просто автоматизируются. Помимо этого, электрохимические методы при правильном сочетании ее с другими технологиями очистки позволяют очищать сточные воды от многообразных загрязняющих примесей, отличающихся составом, дисперсностью, а также извлекать ценные химические продукты и металлы. При этом в процессе очистки солевой состав очищенной воды не увеличивается, а образование осадка уменьшается в количестве, в некоторых случаях практически отсутствует. Все это обеспечивает ряд существенных преимуществ перед традиционными методами очистки (отстаивание, фильтрация, биологическая очистка) [126].

Одним из таких эффективных и прогрессивных методов очистки сточных вод является электрофлотация, которая относится к одному из направлений

флотационной очистки [127]. Суть метода заключается в том, что при пропускании постоянного электрического тока через сточную воду образуются мелкодисперсные пузырьки газов  $H_2$  и  $O_2$ , которые равномерно распределяются в объеме жидкости [126]. Обладая большой подъемной силой, пузырьки, поднимаясь к поверхности раствора, сталкиваются с частицами загрязняющих веществ, прилипают к ним и флотируются, образуя флотошлам (пенный слой). Кроме того, в флотошлам выносятся и отдельные растворимые загрязнения, способные физически адсорбироваться на частицах (ПАВ) [128].

Особенность электрофлотации – это возможность протекания процесса в отсутствие реагентов-собирателей (только коагулянты или флокулянты), а также высокая дисперсность пузырьков, что позволяет флотировать более мелкие частицы. Возможность ускорения процесса отстаивания и отделения осадка от жидкости (в обычных условиях химического производства занимает 2-6 часов) определяет перспективу применения электрофлотации [129].

Электрофлотация различается в зависимости от анодного материала. Электрокоагуляцией называется процесс электрофлотации с растворимыми анодами. К сожалению, стальные растворимые аноды не обеспечивают требуемую степень очистки сточной воды - их применение дополнительно загрязняет обрабатываемую жидкость соединениями железа. При использовании нерастворимых анодов управление процессом упрощается, сокращается расход электроэнергии, повышается срок службы электронного блока. Кроме того, содержание солей в очищаемых водах не увеличивается, а количество образующегося осадка уменьшается.

Электрофлотация обеспечивает высокий эффект извлечения из сточных вод загрязнений в виде взвешенных частиц, суспензий, эмульсий. Для интенсификации процесса и повышения степени очистки воды с учетом физико-химических свойств обрабатываемой воды и фазово-дисперсного состояния извлекаемых веществ осуществляют нейтрализацию кислых или щелочных компонентов и образование дисперсной фазы, т.е. перевод ионов металлов в нерастворимые соединения, коагуляция и/или флокуляция [130; 131].

Сущность метода электрофлотации заключается в проведении электролиза воды и флотационном эффекте [131].

В тоже время, на ряду с процессами электрохимического разложения воды могут протекать реакции окисления металлов, находящихся в низших степенях окисления, кислородом, выделяющимся на аноде [128].

В результате электролиза воды газовые пузырьки, поднимаясь к поверхности раствора, сталкиваются с дисперсными частицами загрязнений и образуют флотокомплексы «частица – пузырек газа», плотность которых меньше плотности воды, что позволяет им подниматься на поверхность раствора и образовывать флотошлам [131].

Для эффективной электрофлотации необходимо обязательное протекание следующих стадий процесса [131]:

1. формирование частиц дисперсной фазы;
2. образование газовых пузырьков при электролизе воды;
3. формирование флотокомплексов «частица-пузырьки газа»;
4. всплывание флотокомплексов на поверхность раздела вода-воздух;
5. образование трехфазной пены «частица-пузырьки газа-вода».

Рассмотрим кратко стадии электрофлотационного процесса и факторы, оказывающие на него наибольшее влияние.

Электролиз водных растворов часто сопровождается выделением газообразных продуктов (водород, кислород, хлор и др.). В щелочной среде за счет избытка гидроксид-ионов в прикатодном слое пузырьки водорода приобретают отрицательный заряд, что обуславливает их отталкивание от поверхности катода, а пузырьки кислорода не имеют заряда вследствие их нейтрализации щелочью. В кислых средах пузырьки кислорода быстро растут и приобретают положительный заряд; пузырьки водорода нейтрализуются кислотой и не имеют заряда [128]. Так как очистка от тяжелых металлов протекает в основном при  $pH > 8$ , наиболее вероятно первой стадией формирования флотокомплекса будет гетерогенный процесс с участием дисперсной фазы (положительно заряженной) и газовой фазы пузырьков водорода (отрицательно заряженной). Образовавшийся флотокомплекс будет не

заряжен, и вследствие агрегации частиц размер возрастет в 5-10 раз. Если дисперсная фаза заряжена отрицательно, формирование флотокомплекса затруднено и эффективность электрофлотации снижается [129].

Отечественные и зарубежные исследования [131; 133; 134] показали, что размеры пузырьков и интенсивность их выделения зависят от многих факторов, таких как природа электродов, потенциала, состава и вязкости среды и других параметров.

Величина размера пузырьков газа также зависит от электропроводности раствора. Чем она меньше, тем выше напряженность электрического поля и тем мельче пузырьки. Основную роль в процессе флотации частиц выполняют, как правило, пузырьки водорода. Диаметр пузырьков водорода значительно меньше (10-40 мкм) диаметра пузырьков кислорода (20-100 мкм). Кроме этого, на размер пузырьков влияет плотность тока, свойства поверхности электродов, их форма, pH среды, температура и перенапряжение водорода на данном металле [131].

Правильный выбор материала электродов является существенным фактором для эффективности процесса.

В качестве катодных материалов при электрофлотационном извлечении соединений тяжелых и цветных металлов из водных растворов нашли применение сталь различных марок, медь, бориды кобальта и никеля, неметаллические углеродные материалы. Наибольшее распространение получили катоды из нержавеющей стали, обладающие высокой интенсивностью газовыделения, и характеризующиеся коррозионной стойкостью и невысокой стоимостью их изготовления.

Для анодного материала наиболее доступным, менее затратным, достаточно надёжным и эффективным оказалось использование двухкомпонентной композиции активного покрытия на титане, состоящей из смешанных оксидов титана и рутения  $TiO_2$ - $RuO_2$  (марка DSA за рубежом и ОРТА – оксидный рутениево-титановый анод в России), разработанной голландским изобретателем Г.Б. Беером.

Несмотря на то, что ОРТА имеет низкое перенапряжение выделения кислорода и более длительный срок использования от 8 до 12 лет (по сравнению с графитовыми анодами), ресурс его эксплуатации уменьшается в системах с низкой концентрацией



хлорид-ионов и величиной рН, близкой к нейтральной или слабощелочной [128].

Наличие в воде ПАВ, растворимых и нерастворимых примесей может влиять на дисперсный состав пузырьков газов. Во-первых, примеси обычно снижают исходный размер пузырьков, а во-вторых, они стабилизируют газодляную эмульсию, вследствие чего эффективность слияния (коалесценции) пузырьков уменьшается [132].

Для осуществления электрофлотационного процесса необходимо наличие в водной среде частиц дисперсной фазы. На формирование частиц дисперсной фазы оказывают влияние многие факторы, такие как рН среды, состав среды, природа частицы, ее размер, заряд и свойства поверхности, возможность соосаждения с коагулянтами.

Величина рН среды оказывает влияние на электрофлотационный процесс через:

1. перевод ионов в дисперсную фазу и ее растворение;
2. формирование заряда частиц дисперсной фазы и их флотационную активность, т.е. на эффективность взаимодействия с пузырьками газа.

Анализ диаграмм Пурбе [135] показывает, что для различных цветных металлов в зависимости от рН среды в некотором диапазоне концентраций, ионы металла существуют в виде растворимых комплексов или свободных ионов, а также в виде нерастворимых гидроксидов или гидратированных оксидов. Кроме того, справочнике [135] приведены значения рН, при которых происходит полное осаждение металлов в виде гидроксидов.

Для максимального эффекта очистки требуется обеспечение таких условий протекания процесса, при которых растворимость продуктов гидролиза будет минимальной. Это достигается проведением процесса при оптимальном значении рН, которому соответствует минимальная растворимость осадка [130].

Установлено [136; 137], что электрокинетический потенциал частиц влияет на их электрофлотационное извлечение.

Для осуществления процесса электрофлотации важное значение имеет адсорбционное взаимодействие компонентов раствора (катионов, анионов, высокомолекулярных соединений) со взвешенными частицами. Адсорбция

компонентов сточной воды на поверхности частиц может приводить к изменению величины и знака  $\zeta$ -потенциала (дзета-потенциал).

С увеличением концентрации и, следовательно, количества адсорбированного на частицах компонента, наблюдается сначала монотонное уменьшение электрокинетического потенциала частиц до нуля; при дальнейшем увеличении содержания компонента в сточной воде за счет сверхэквивалентной адсорбции  $\zeta$ -потенциал частицы меняет знак заряда на противоположный. Таким образом, изменяя рН и состав сточной воды, можно влиять на степень электрофлотационного извлечения флотируемых соединений [126]. Чаще всего максимальная эффективность очистки сточных вод достигается у частиц, значение электрокинетического потенциала которых лежит в диапазоне от -5 до +5 мВ [138].

Важной стадией электрофлотационного процесса является адгезия выделяемых газовых пузырьков и частиц примесей, которая происходит на молекулярном уровне. Сближение частиц и пузырьков осуществляется под действием внешних гидродинамических сил, а когда расстояние между ними уменьшается до 10 нм, начинают действовать молекулярные силы. При этом прилипание частиц к пузырьку сопровождается резким уменьшением поверхностной энергии пограничных слоев и возникновением сил, стремящихся уменьшить поверхность смачивания.

В случае, когда электрические заряды пузырька и частицы совпадают по знаку, возникающий барьер электростатических сил отталкивания может воспрепятствовать сближению частиц на расстояние, при котором наступает закрепление. В том случае, когда заряды частицы и пузырьков противоположны или у одного из них заряд равен нулю, формирование флотокомплексов протекает более эффективно [132]. Если частица имеет высокий электрокинетический потенциал, формирование флотокомплекса затруднено и эффективность процесса электрофлотации снижается [130; 131; 138].

Существенное влияние на скорость электрофлотационного процесса оказывает размер частиц дисперсной фазы. Для осуществления эффективного захвата частицы пузырьком газа необходимо определенное соотношение их геометрических размеров, которое определяет эффективность столкновения их и последующего притяжения.

Для каждого размера пузырька существует критический размер частицы. Столкновение частиц меньшего размера не происходит. Очень мелкие частицы движутся точно по линиям потока жидкости, обтекающий всплывающий пузырек. Поэтому столкновение частицы с пузырьком может произойти только тогда, когда частица проходит вблизи пузырька на расстоянии не более одного радиуса частицы [131].

Наилучшие условия для электрофлотации создает гидрофобная поверхность частиц, когда расклинивающее давление пленки при любом значении ее толщины отрицательно, что приводит к разрыву пленки и обнажению поверхностей. При этом может формироваться трехфазный периметр смачивания и краевой угол. Сила слипания частицы к пузырьку увеличивается с возрастанием длины периметра и величины краевого угла.

Для повышения эффективности закрепления и удержания частиц применяют флокулянты различной природы [131; 139; 140]. Эффект влияния флокулянтов определяется физико-химической характеристикой флокулянта, природой дисперсной фазы, рН обрабатываемой воды, концентрацией солей, временем процесса и температурой воды. Предсказать эффективность действия флокулянтов на процесс электрофлотационного извлечения достаточно сложно. Анализ действия флокулянтов на электрофлотационный процесс проводится по двум направлениям: интенсификация процесса (сокращение времени); повышение эффективности процесса [132].

Наличие в воде поверхностно-активных веществ (ПАВ) может влиять на эффективность электрофлотационного извлечения различных загрязняющих веществ из сточных вод [141-144]. ПАВ снижают размер пузырьков, а также стабилизируют газодляную эмульсию, т.е. снижают эффективность коалесценции пузырьков [131]. Это происходит за счет дифильного строения молекул ПАВ, т.е. наличия у них полярной и неполярной частей. Благодаря этому они способны самопроизвольно сорбироваться как на пузырьках газов, так и на частицах дисперсной фазы. Характер ориентации молекул ПАВ зависит от природы растворов.

В зависимости от ионности ПАВ их можно разделить на несколько групп [145]:

1. Неионогенные ПАВ в качестве полярных групп содержат олигомерные цепи оксида этилена, простые сахараиды (глюкоза, сахароза). Не диссоциируют в воде.

2. Анионные ПАВ включают в себя соли карбоновых кислот или мыла. Ионизированная карбоксильная группа обеспечивает отрицательный заряд.

3. Катионные ПАВ содержат в своем составе положительно заряженный четвертичный атом азота. Основными представителями этого класса являются алкиламмониевые галоиды и тетраалкиламмониевые галоиды.

Введение в раствор ПАВ препятствует слиянию пузырьков, позволяя получать достаточно мелкодисперсные газовые пузырьки, которые медленно всплывают, что позволяет увеличить время контакта частицы и пузырька, а, следовательно, повысить эффективность электрофлотации. Механизм действия ПАВ может быть представлен следующим образом. На поверхности всплывающего пузырька формируется динамический адсорбционный слой ПАВ, который из-за значительных конвективных потоков сосредоточен в хвостовой зоне пузырька, что приводит к расширению турбулентной зоны позади пузырька, и, следовательно, к увеличению силы сопротивления, что затрудняет слипание пузырьков [131].

В открытой научной литературе работы по извлечению высокодисперсных углеродных материалов практически отсутствуют. В работе [146] изучали электрофлотационный процесс извлечения порошкообразного АУ марки «Norit SAE SUPER» в сочетании с электрокоагуляцией. Результаты исследований показали, что эффективность электрофлотации зависит от вводимого количества угля – при загрузке шихты  $2,5 \text{ Ф/м}^3$ , плотности тока  $100 \text{ А/м}^2$  и времени процесса 10 минут ( $\zeta$ -потенциал=0) размер частиц увеличился до 100 мкм в диаметре. В результате чего эффективность извлечения угля достигла 95%.

В январе 2018 г. была опубликована работа японских ученых [147], посвященная флотационному извлечению углеродных нановолокон из водных растворов с помощью пузырьков водорода, которые образуются посредством электролиза воды. В статье рассматривались влияние структуры и размеров углеродных нановолокон на их флотацию, показана математическая модель адсорбции пузырьков водорода на поверхности углеродных нановолокон. Результаты

их исследований показали, что для лучшего извлечения волокон, необходимо их измельчать, а также увеличивать количество пузырьков водорода.

### **1.3. Выводы из литературного обзора. Выбор направления исследований**

Проведенный анализ литературных данных показал, что ВДУМ являются интересными и малоизученными объектами исследований. Их уникальные поверхностные и сорбционные свойства находят применение во многих сферах жизнедеятельности человека. Однако токсикологические исследования влияния ВДУМ на живые организмы показывают необходимость контролирования количества углеродного материала в воде, а также нахождения методов очистки сточных вод и технологических растворов, содержащих данные материалы.

Показано, что одним из перспективных методов извлечения мелкодисперсных частиц и примесей является электрофлотация. Эффективность процесса электрофлотации зависит от многих факторов: смачиваемость, гидрофобность поверхности; состав раствора; характеристики извлекаемой композиции - дзета-потенциал, размер частиц; наличие в системе и природа ПАВ, флокулянтов; размер пузырьков.

Отмечено, что в открытой литературе данные по очистке сточных вод и технологических растворов, содержащих ВДУМ, практически отсутствуют.

Таким образом, основной задачей является разработка эффективного процесса электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии анионных, катионных и неионогенных ПАВ, а также нахождение оптимальных условий их эффективного извлечения с учетом вышеизложенных факторов.

Для этого требуется нахождение характеристик частиц (дзета-потенциал, размер частиц дисперсной фазы) в сложной системе «Н<sub>2</sub>О – ВДУМ – ПАВ» и установление влияния на эффективность и интенсивность процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы таких факторов, как рН,

количество и природа ПАВ, концентрация и природа флокулянта, концентрация и природа ионов металлов и др.

Научные исследования электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов в присутствии поверхностно-активных веществ позволят создать новую технологию извлечения углеродных материалов из технологических растворов и сточных вод промышленных предприятий, содержащих соединения органической природы

## Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Описание объектов исследования

В качестве объектов исследования были выбраны следующие высокодисперсные углеродные материалы:

1. Углеродные нанотрубки (УНТ), изготовленные партнерами РХТУ им. Д.И. Менделеева (Московская область)

2. Углеродные наночешуйки (УНЧ), изготовленные партнерами РХТУ им. Д.И. Менделеева (Московская область).

3. Активированный уголь марки «ОУ-Б» (ОАО «Сорбент», г. Пермь).

Углеродные наноматериалы были получены газофазным синтезом из метана на катализаторах (см. Таблицу 2.1) 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. Основные технические характеристики углеродных наноматериалов приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Технические характеристики углеродных наноматериалов

Характеристика	УНТ	УНЧ
Удельное сопротивление, Ом•см	0,04-0,06	0,04-0,06
Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>	0,27	0,07
Химический состав, % масс.:		
углерод	> 90	> 95
кислород	1-6	1-5
хлор	< 1	< 0,5
кобальт	< 5	-
молибден	< 1	-
Зольность, %	< 0,5	< 0,5
Катализатор, использованный при получении	5 % Со-Мо	MgO

Активированный уголь марки «ОУ-Б» представляет собой тонкодисперсный порошок черного цвета. Технические характеристики активированного угля марки «ОУ-Б» приведены в Таблице 2.2 (ГОСТ 4453-74).

Таблица 2.2 - Технические характеристики активированного угля марки «ОУ-Б»

Адсорб. активность по метилен. голубому, мг/г, не менее	Адсорб. активность по мелассе, %, не менее	Масс. доля золы, %, не более	Масс. доля влаги, %, не более	Масс. доля водорастворимой золы, %, не более	рН водной вытяжки	Масс. доля соединений железа в пересчете на Fe, %, не более
210	100	6	58	1	4-6	0,2

## 2.2. Методика приготовления рабочих растворов

Для проведения экспериментов электрофлотационного извлечения и определения коллоидно-химических характеристик и свойств поверхности образцов готовились коллоидно-дисперсные системы ВДУМ в водных растворах, в присутствии поверхностно-активных веществ, солей металлов, флокулянтов и электролитов различной природы.

Для исследований были приготовлены суспензии ВДУМ, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ) различной природы. В водный раствор ПАВ (2 г/л) вносили навеску порошка ВДУМ в количестве 2 г/л для получения суспензии с соотношением концентраций ВДУМ:ПАВ = (1:1). Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке со скоростью вращения 700 об/мин в течении 10 мин. После окончания перемешивания суспензия подвергалась ультразвуковой обработке в термостатированной ультразвуковой ванне УЗВ-4.0 («Сапфир», Россия) при температуре 25°C в течении 6 часов.

Перед началом каждого эксперимента готовили рабочий раствор. В зависимости от цели исследования в колбу объемом 1 л вводили рассчитанные количества следующих веществ (с последующим разбавлением дистиллированной водой до метки):

1. суспензия (100 мг/л ВДУМ, 100 мг/л ПАВ);
2. ПАВ (100-1000 мг/л) с учетом природы и концентрации ПАВ в суспензии;
3. раствор флокулянта (5-15 мг/л);
4. фоновый электролит  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (50-5000 мг/л);



5. стандартный раствор соли  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $CoSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $NiSO_4$  (1 г/л) с концентрацией по ионам металла от 1 до 100 мг/л (индивидуально).

Из полученного раствора отбирали пробу 500 мл и при постоянном перемешивании на механической мешалке MSH-300 (Biosan) со скоростью вращения 700 об/мин доводили pH раствора до заданного значения с помощью разбавленных растворов NaOH и  $H_2SO_4$ . Для фиксации значения pH использовали лабораторный иономер И-160 МИ со стандартными стеклянными (ЭСЛ 43-07) и хлорсеребряным электродами. Погрешность измерения составляла  $\pm 0,02$  единицы pH.

В экспериментах использовали 3 типа ПАВ различной природы:

1. Анионный ПАВ – NaDDS (додецилсульфат натрия,  $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3Na$ ) – натриевая соль лаурилсерной кислоты. Порошок белого цвета, в водном растворе – вязкая желтая или желто-коричневая жидкость.

2. Катионный ПАВ – Катинол (алкилдиметил (2-гидроксиэтил) аммоний хлорид) – водный раствор с массовой долей препарата 25 – 50 % представляет собой вязкую бесцветную или желтоватую жидкость. Плотность при 20°C 0,95-0,99 г/см<sup>3</sup>.

3. Неионогенный ПАВ – Triton X-100 (TX-100,  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_9$ ) - имеет в составе молекулы гидрофобный (4-третоктилфенол) и гидрофильный фрагмент из остатков оксида этилена в количестве 9-10 -(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)- групп. При комнатной температуре это очень вязкое прозрачное вещество.

Для изучения влияния природы флокулянтов на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц ВДУМ вводили растворы флокулянтов марки Magnafloc анионного (M156), неионогенного (M351) типов, а также катионный флокулянт (Z8140) марки Zetag. В стакан объемом 100 мл вносили рассчитанную навеску сухого вещества и 50 мл дистиллированной воды. После набухания гранул флокулянта (1 сутки) раствор перемешивали на механической мешалке (200 об/мин), затем дистиллированной водой доводили объем до 100 мл и перемешивали полученный раствор в течении 30 минут.

Для приготовления стандартных концентрированных растворов солей металлов и фоновых электролитов использовались реактивы марок «ч», «хч» и «чда».

### 2.3. Определение текстурных характеристик частиц ВДУМ

Текстурные характеристики образцов высокодисперсных углеродных материалов рассчитывали на основании изотерм адсорбции–десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемнометрической установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) образцов рассчитывали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), объем микропор ( $V_{микро}$ ) – по уравнению Дубинина-Радушкевича (ДБ). Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор  $V_{\Sigma}$  определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,95, средний диаметр мезопор ( $D_{мезо}$ ) – методом Баррета-Джойнера-Халеды (БДХ) по десорбционной ветви изотермы. Перед измерением изотерм проводили активацию образцов при 200°C и остаточном давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. в течение 4 ч. [148].

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

Микрофотографии поверхности высокодисперсных углеродных материалов были получены на сканирующем электронном микроскопе (EPMA JEOL 1610LV; SSD, X-Max, JEOL, Japan). Водные растворы, содержащие ПАВ, электролиты, частицы ВДУМ и малорастворимые соединения металлов были изучены с помощью микроскопа «Биомед-5» с цифровой камерой Livenhuk (программное обеспечение TopView).

Количественное определение функциональных групп на поверхности ВДУМ было проведено по методу Боэма [149; 150]. Функциональные группы, образующиеся на поверхности ВДУМ, имеют разную кислотность, поэтому для их определения проводилась нейтрализация растворов реагентами с различной щелочностью.

Навески ВДУМ последовательно титровалась 0,05 н растворами  $\text{NaHCO}_3$  (карбоксильные группы),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (лактонные, карбоксильные),  $\text{NaOH}$  (фенольные,

лактонные, карбоксильные) и 0,1 н раствором EtONa (фенольные, лактонные, карбоксильные, карбонильные).

Рассчитанные навески неорганических веществ растворяли в дистиллированной воде в точном объеме мерных колб. Раствор этилата натрия готовился растворением точного количества натрия в этиловом спирте. Концентрации растворов уточнялись титрованием 0,1 н раствором HCl, который был приготовлен из фиксаля.

Для проведения исследований в стакан с навеской ВДУМ (0,1 г) вводились 20 мл дистиллированной воды (этиловый спирт для этилата натрия), 1 мл титранта. После 15 минутной ультразвуковой обработки в присутствии индикатора метилового оранжевого титрант титровался раствором HCl. Концентрация поверхностных групп рассчитывалась по стехиометрическому соотношению прореагировавших групп и количества титранта, который был израсходован на последнее титрование [149; 150].

Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) катионного и анионного ПАВ проводилось по стандартной кондуктометрической методике [151] на кондуктометре «АНИОН-4100». Готовился ряд образцов для каждого ПАВ (NaDDS и Катинол) концентрациями 0-5000 мг/л с электролитами NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0-1000 мг/л) и различными значениями pH 3,0-11,0. Для изучения влияния УНМ на ККМ ПАВ были приготовлены образцы состава: ПАВ 100 мг/л, УНЧ 100 мг/л, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 500 мг/л.

## **2.5. Определение электрокинетического потенциала и среднего гидродинамического радиуса частиц ВДУМ в водных растворах в присутствии ПАВ**

Определение заряда частиц проводилось с помощью современного лазерного анализатора характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона Zetasizer Nano фирмы Malvern (Великобритания), который так же позволяет проводить измерение размера частиц нано-диапазона.

Измерение дзета-потенциала ( $\zeta$ -потенциал) основано на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля в соответствии с уравнением Генри. Измерение электрофоретической подвижности частиц основано на определении скорости движения частиц методом Доплера (метод LDV - Laser Doppler Velocimetry). Для ускорения проведения измерений  $\zeta$ -потенциала в любой точке измерительного объема в анализаторе применен запатентованный метод M3-PALS (Phase Analysis Light Scattering) заключающийся в том, что помимо регистрации изменения частоты падающего света от частиц, движущихся в быстро- и медленно-переменном электрическом поле (метод M3), применен фазовый анализ рассеянного света. При этом регистрируется сдвиг фаз между рассеянным светом и светом опорного луча, что повышает точность измерения частиц с малой подвижностью. Применение M3-PALS позволяет измерять образцы с высокой проводимостью и применять пониженное напряжение, избегая теплового перегрева образца.

Измерение размера частиц основано на использовании метода динамического светорассеяния DLS (Dynamic Light Scattering) или, иначе, фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС), при котором, измеряется интенсивность рассеянного частицами образца света и строится корреляционная кривая изменения интенсивности света за определенные возрастающие временные интервалы.

В процессе измерения размера частиц луч света, испускаемый лазером, проходит через аттенюатор и попадает в кювету с образцом. Рассеянный частицами образца свет регистрируется детектором. Затем электрический сигнал детектора, пропорциональный интенсивности света, обрабатывается коррелятором по математическим алгоритмам, заложенным в программном обеспечении, и вычисленный результат в виде соответствующих параметров размеров частиц отображается на экране компьютера [128; 130].

## 2.6. Определение эквивалентной точки частиц ВДУМ в водных растворах

Для исследования влияния природы и количества электролита на эквивалентную точку ( $pH_0$ ) [152] частиц ВДУМ в стакан объемом 100 мл вводили водный раствор электролита (40 мл) с рассчитанной концентрацией по катиону 1 - 100 мг/л (индивидуально). Затем при постоянном перемешивании доводили pH раствора до заданного значения и добавляли навеску ВДУМ (100 мг), фиксируя изменение pH раствора в течении 10-20 минут до установления постоянного значения  $pH_1$ . По полученным результатам строили график  $pH = f(\tau)$ .

Эксперимент проводили еще раз при начальном значении pH близком к значению  $pH_1$  предыдущего опыта. По достижению равновесия в растворе получали значение  $pH_2$ . Эксперимент повторяли до тех пор, пока значения  $pH_1$  и  $pH_2$  не станут равны, т.е.  $pH_1 = pH_2 = pH_0$ .

Схема лабораторной установки для определения эквивалентной точки приведена на Рисунке 2.1.

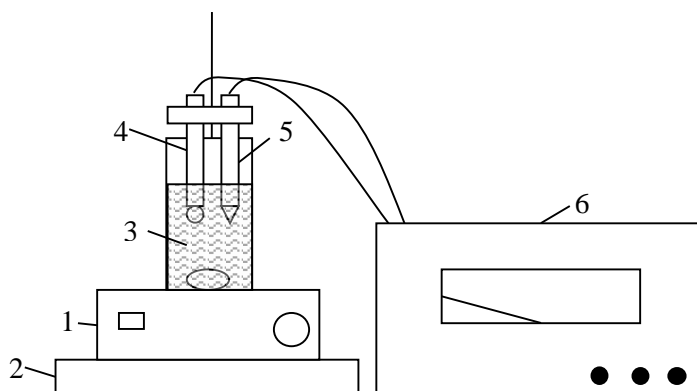


Рисунок 2.1 - Лабораторная установка для определения эквивалентной точки частиц ВДУМ:

1 – магнитная мешалка, 2 – штатив, 3 – стакан с электролитом, 4 – стеклянный индикаторный электрод, 5 – хлорсеребряный электрод сравнения, 6 – pH-метр

Для приготовления стандартных концентрированных растворов электролитов  $NaNO_3$ ,  $NaCl$ ,  $Na(CH_3COO)$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $ZnSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $CuSO_4$ ,

CoSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> использовались реактивы марок «ч», «хч» и «чда». В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

## **2.7. Методика проведения лабораторного эксперимента сорбционного извлечения ионов металлов из водных растворов**

Лабораторные исследования сорбции ионов металлов из растворов их солей на ВДУМ проводили в динамическом режиме. Водные растворы, содержащие ZnSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> с концентрацией по ионам металла (1-250 мг/л, индивидуально), объемом 40 мл вводили в стакан (100 мл) и на магнитной мешалке с якорем с помощью иономера И-160 МИ доводили pH до заданного значения. При постоянном перемешивании (200 об/мин) добавляли навеску ВДУМ (100 мг) и осуществляли контакт фаз в течении 30 минут. По истечению указанного времени давали раствору отстояться и брали пробу. Отфильтрованную пробу (фильтр марки «Синяя лента») подготавливали для атомно-абсорбционного спектрального анализа посредством разбавления (предел концентрации ионов металлов 0,1-1 мг/л) 2%-водным раствором азотной кислоты.

Определение концентрации ионов металлов в растворах проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА по стандартизированной методике [128; 130].

Величину сорбции ионов металлов  $\Gamma$  (мг/г) рассчитывали по формуле(2):

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} - C_{кон}) * V_{эл}}{m}, \quad (2)$$

где  $C_{исх}$  и  $C_{кон}$  – начальная и конечная концентрация ионов металла, мг/л;

$V_{эл}$  – объем анализируемого раствора, л,

$m$  – масса навески ВДУМ, г.

Для сравнения сорбции ионов металлов на различных типах ВДУМ величина сорбции  $\Gamma$  (мг/г) была пересчитана на величину  $\Gamma_s$  (мг/м<sup>2</sup>):

$$\Gamma_s = \frac{\Gamma}{S_{уд}} = \frac{(C_{исх} - C_{кон}) * V_{эл}}{m * S_{уд}}, \quad (3)$$

где  $C_{исх}$  и  $C_{кон}$  – начальная и конечная концентрация ионов металла, мг/л;

$V_{эл}$  – объем анализируемого раствора, л,

$m$  – масса навески ВДУМ, г;

$S_{уд}$  – удельная поверхность материала, м<sup>2</sup>/г.

## 2.8. Методика проведения лабораторного эксперимента электрофлотационной очистки водных растворов от частиц ВДУМ

Лабораторные исследования процесса электрофлотационного извлечения высокодисперсных углеродных материалов из водных растворов проводили в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми электродами (Рисунок 2.2).

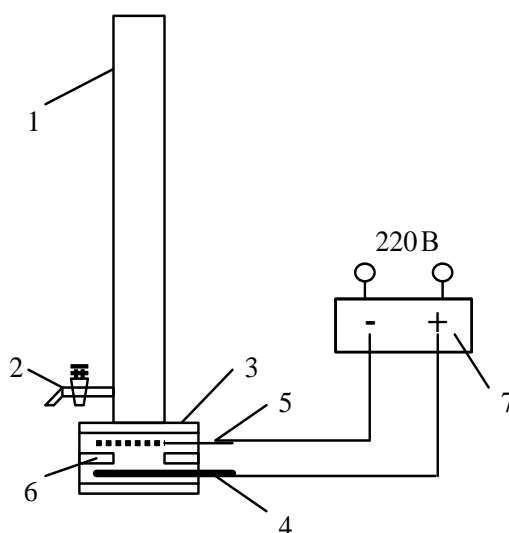


Рисунок 2.2 - Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия:  
 1 – колонна электрофлотатора, 2 – вентиль для отбора проб; 3 – электродный блок; 4 – анод; 5 – катод; 6 – резиновая прокладка; 7 – источник постоянного тока

Стеклянная колонна электрофлотатора (1) с площадью поперечного сечения  $10 \text{ см}^2$  и высотой  $0,8 \text{ м}$  способна обрабатывать  $500 \text{ мл}$  раствора. На высоте  $40 \text{ мм}$  от электродного блока (3) располагается вентиль отбора проб (2). Электродный блок включает нерастворимый анод (4) и катод (5), разделенные резиновой прокладкой (6). Анод выполнен из ОРТА (титановая пластинка марки ВТ 1 с пленочным покрытием из диоксида титана и рутения, нанесенным термическим разложением смеси солей). В качестве катода применяется сетка нержавеющей стали с толщиной проволоки  $0,3 \text{ мм}$  и с размером ячеек  $0,5 \times 0,4 \text{ мм}$ . Катод расположен над анодом для свободного прохождения пузырьков анодного кислорода в колонну электрофлотатора. Питание аппарата осуществляется с помощью источника постоянного тока Б5 – 48. В течении и по окончании процесса электрофлотации через вентиль (2) осуществлялся отбор проб для определения остаточной концентрации ВДУМ в исследуемом растворе.

Эффективность электрофлотационного процесса извлечения ВДУМ оценивали степенью извлечения  $\alpha$  (%), которая рассчитывается по формуле (4):

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%, \quad (4)$$

где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{кон}}$  – соответственно исходная и конечная концентрации ВДУМ в водном растворе, мг/л.

## **2.9. Методика количественного анализа содержания частиц ВДУМ в водных растворах в присутствии ПАВ**

Определение количественного содержания частиц ВДУМ проводилось по адаптированной методике спектрофотометрического анализа на спектрофотометре ПромЭкоЛаб ПЭ-5300В, Шанхай, Китай. В исследовании использовали кюветы с толщиной поглощающего слоя  $10 \text{ мм}$ .

Для определения максимальной длины волны поглощения света готовили по точной навеске  $0,5 \text{ л}$  раствора, содержащего ВДУМ с концентрацией их частиц  $100 \text{ мг/л}$ . Полученный раствор и раствор сравнения (дистиллированная вода) вводили



в разные кюветы, сканировали длину волны от 330 до 1000 нм с шагом 10 нм и получали значения оптической плотности раствора частиц ВДУМ. По результатам сканирования строили график  $D = f(\lambda)$  и находили точку максимума  $\lambda_{\max}$ .

Для точного определения количественного содержания частиц ВДУМ были построены калибровочные графики. Для их построения ранее приготовленный раствор разбавляли водными растворами ПАВ различной природы (1 г/л) в колбах объемом 25 мл с концентрациями частиц ВДУМ от 0 (дистиллированная вода) до 100 мг/л. Затем для каждого раствора трижды измеряли оптическую плотность на спектрофотометре при  $\lambda_{\max}$ . По усредненным значениям проб строили калибровочные графики  $D = f(C)$  для каждого типа ПАВ. Далее измеряли оптическую плотность исследуемого раствора ВДУМ и по калибровочному графику ПАВ, присутствующего в растворе, определяли концентрацию частиц углеродного материала.

*Исследования выполнялись с использованием аналитического оборудования кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, кафедры коллоидной химии и центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева.*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

#### 3.1. Исследование текстурных характеристик и свойств поверхности частиц ВДУМ

Метод сканирующей электронной микроскопии позволил оценить морфологические свойства (размер, форма) частиц различных углеродных наноматериалов. На Рисунках 3.1 и 3.2 приведены микрофотографии образцов УНТ и УНЧ, соответственно.

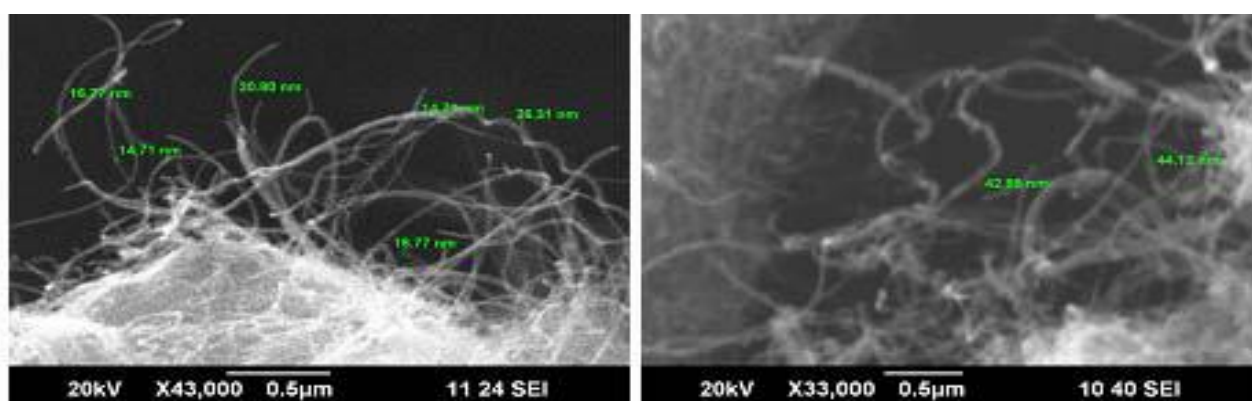


Рисунок 3.1 - Изображения УНТ, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

УНТ, полученные на 5% катализаторе Со-Мо, имеют вид нитевидных структур длиной в 0,1-1 мкм и диаметром ~ 10-15 нм. За счет агрегации они образуют сrostки, включающие в себя десятки нанотрубок.

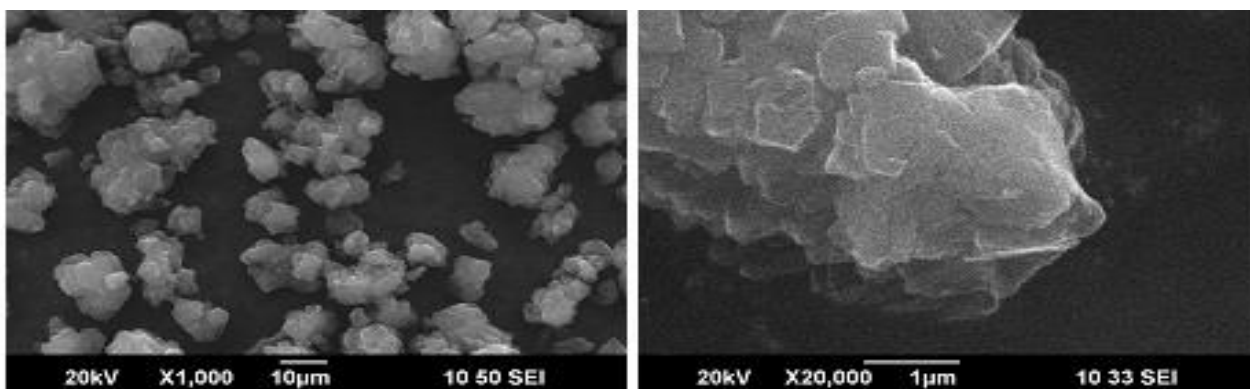


Рисунок 3.2 - Изображения УНЧ, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Газофазный метод синтеза на MgO-катализаторе позволил получить наноструктуры, отличные от УНТ. УНЧ представляют собой плоские углеродные шестигранники, повторяющие форму гексагональной кристаллической решетки Mg(OH)<sub>2</sub> [13]. При более близком рассмотрении можно заметить, что наночешуйки также образуют скопления в виде сложенных друг на друга шестигранников.

На многие свойства УНМ, особенно на гигроскопичность и сорбционные свойства, оказывает влияние хемосорбированный кислород. Кислород в поверхностных оксидах может быть связан в форме различных функциональных групп, которые аналогичны по свойствам и строению групп, известным в органической химии [33].

Метод Бозма [149; 150] позволил определить качественное и количественное содержание функциональных групп на поверхности образцов УНМ. Полученные результаты представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Содержание функциональных групп на поверхности высокодисперсных углеродных материалов

Функциональные группы, ммоль/1 г ВДУМ	УНТ	УНЧ
карбоксильные (ангидриды)	0	0
лактонные	0,389	0
фенольные	0,055	0,289
карбонильные	0,202	0,673

Как видно из представленных экспериментальных данных титрования (Таблица 3.1), за кислотно-основные свойства углеродных материалов отвечают в первую очередь фенольные и карбонильные группы. Кроме этих групп, для образца УНТ свойственно наличие лактонных функциональных групп в количестве 0,39 ммоль на грамм углеродного материала. Карбоксильные и ангидридные группы в исследованных образцах отсутствуют.

Полученные результаты позволяют утверждать, что природа и количество функциональных групп на поверхности углеродных материалов зависят от метода их получения и последующей обработки.

Экспериментальные результаты исследования текстурных характеристик ВДУМ приведены ниже.

Изотермы адсорбции-десорбции азота на образцах УНТ, УНЧ и ОУ-Б при температуре 77 К изображены на Рисунке 3.3. Изотермы относятся к IV типу по классификации Брунауэра, которому свойственно наличие сорбционного гистерезиса [153].

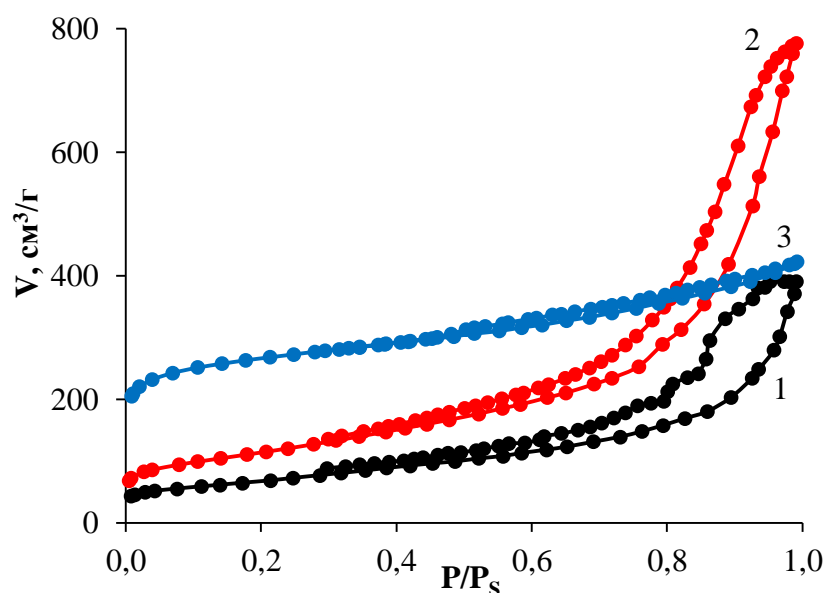


Рисунок 3.3 - Изотермы адсорбции-десорбции азота при 77 К на образцах ВДУМ:  
1 – УНЧ; 2 – УНТ; 3 – ОУ-Б

Как видно из Рисунка 3.3, гистерезисные петли изотерм относятся к типу H2 по классификации де Бура. Изотермы имеют наклон, что говорит о возрастании величины адсорбции при увеличении давления; эта область связана с протеканием капиллярной конденсации в мезопорах сорбента [153]. Активированный уголь марки «ОУ-Б» обладает развитой микропористой структурой; петля гистерезиса относится к типу H2.

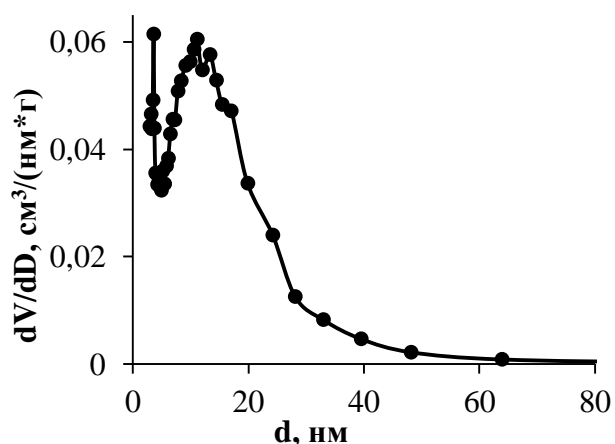


Рисунок 3.4 - Распределение объема пор по размерам для частиц УНТ

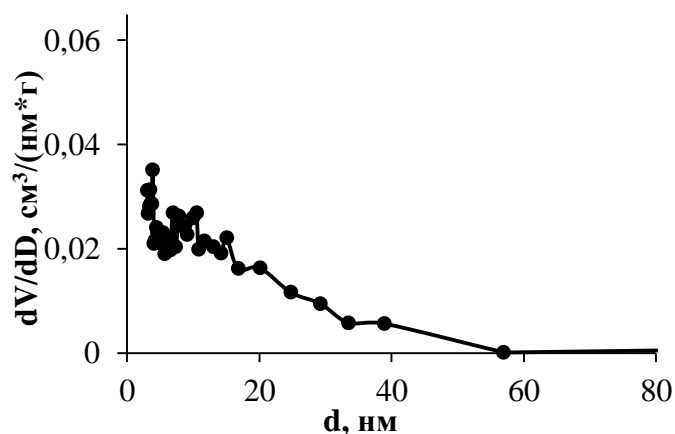


Рисунок 3.5 - Распределение объема пор по размерам для частиц УНЧ

Наличие гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота на УНМ (Рисунок 3.3) свидетельствует о том, что УНТ и УНЧ обладают развитой мезопористой структурой с широким распределением пор по размеру. Диаметр пор (Рисунки 3.4; 3.5) находится в интервале от 3 до 50 нм для обоих материалов, наивероятнейший диаметр мезопор составляет порядка 4 нм. При этом пористая структура УНТ характеризуется бимодальным распределением пор с наличием пор размером 11 нм.

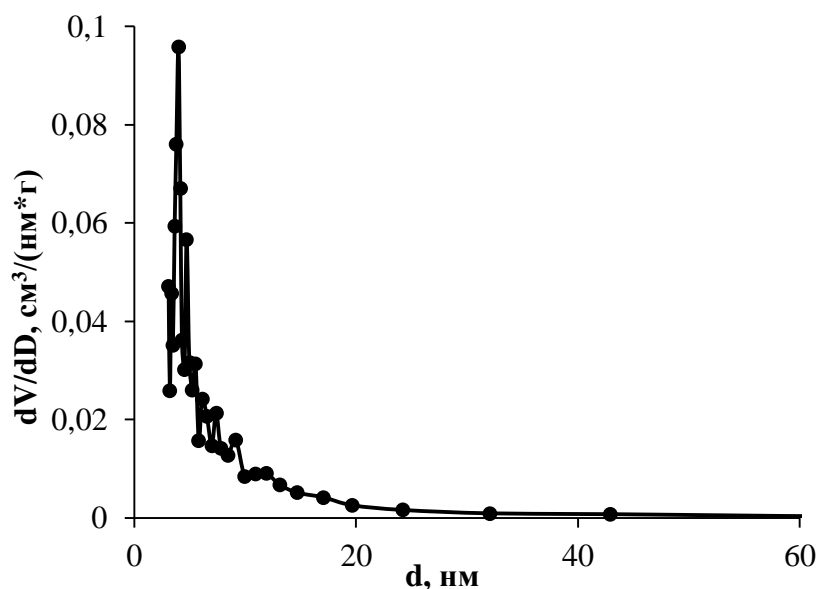


Рисунок 3.6 - Распределение объема пор по размерам для частиц активированного угля ОУ-Б

Дифференциальная кривая распределения пор активированного угля по диаметру представлена на Рисунке 3.6, по которой можно увидеть, что наиболее вероятный диаметр мезопор составляет порядка 4 нм.

На основе выше приведенных изотерм были рассчитаны текстурные характеристики ВДУМ (Таблица 3.2).

Таблица 3.2 - Основные характеристики пористой структуры высокодисперсных углеродных материалов

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; 11,1
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 (Таблица 3.2) показывают, что активированный уголь марки «ОУ-Б» обладает большей удельной поверхностью, чем УНМ. Однако наибольшая 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.

### 3.2. Определение величин ( $pH_0$ ) нулевого заряда поверхности частиц ВДУМ в водных растворах

Исследования поверхности УНМ, структура которой изображена на Рисунке 3.7, показали их идентичность поведения с оксидами/гидроксидами металлов, рассмотренные в работе [152]. Кроме того, механизм заряжения поверхности УНМ, связанный с ионизацией поверхностных групп при увеличении концентрации ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  в растворе электролита также схож с механизмом для оксидов/гидроксидов металлов.

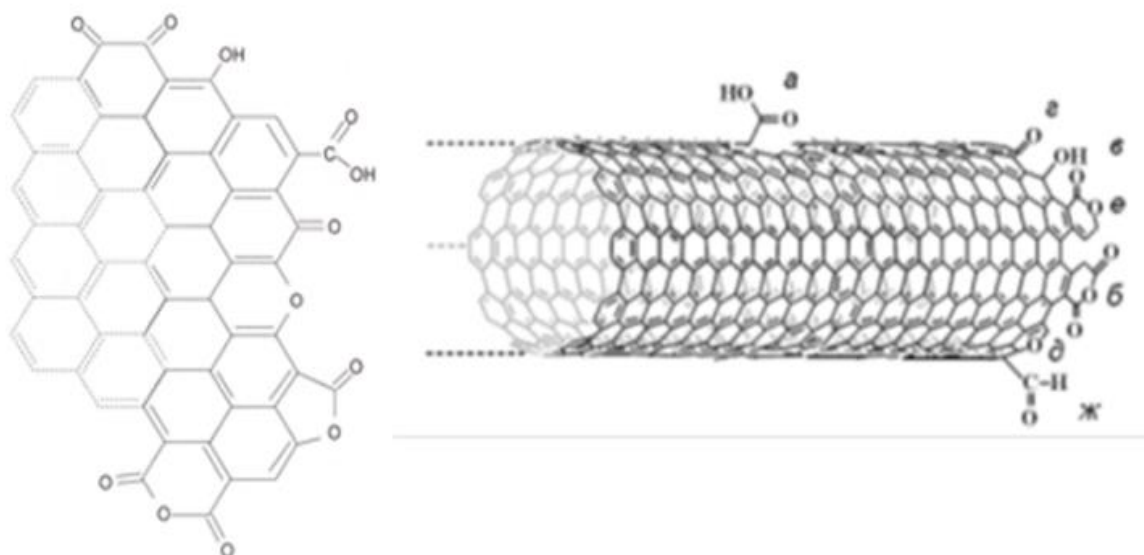


Рисунок 3.7 – Структура поверхности углеродных наноматериалов.

В результате ионизации поверхностных групп при некотором значении  $pH = pH_0$  наблюдается точка нулевого заряда ( $pH_0$ ). При  $pH > pH_0$  поверхность заряжена отрицательно, а при  $pH < pH_0$  – положительно.

Рассмотрим результаты исследования  $pH_0$  при введении в водных раствор  $NaCl$  различных образцов УНМ (Рисунок 3.8).

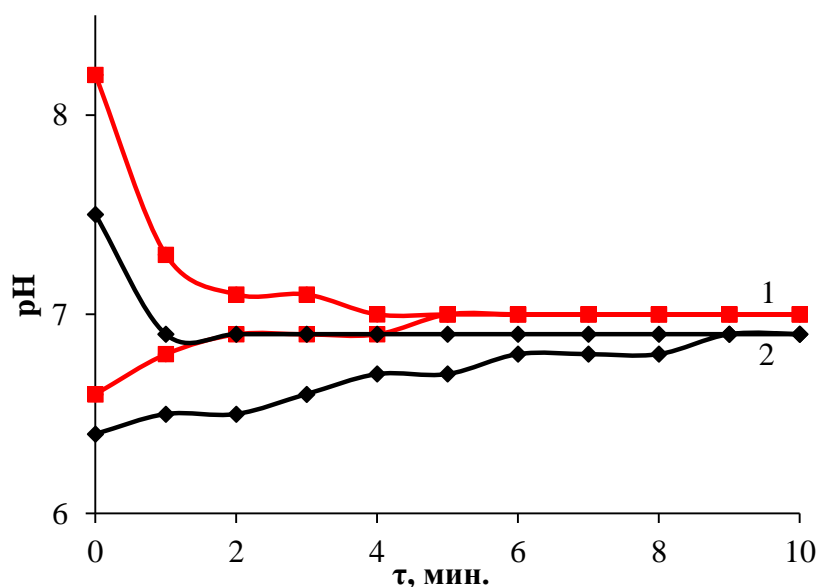


Рисунок 3.8 - Зависимость изменения pH раствора электролита NaCl от времени после добавления частиц ВДУМ: 1 – УНЧ; 2 – УНТ.  $m(\text{УНТ}) = 100 \text{ мг}$ ;  $C(\text{NaCl}) = 10^{-3} \text{ М}$

Точки нулевого заряда для образцов УНТ и УНЧ достигают значений 6,9 (Рисунок 3.9; кривая 2) и 7,0 (Рисунок 3.9; кривая 1). Установление постоянного значения  $\text{pH}_0$  зависит от состава поверхности и текстурных характеристик УНМ. Так для УНТ равновесие достигается за 8 минут, а для УНЧ – за 5 минут.

При добавлении образцов углеродного наноматериала в водный раствор электролита NaCl наблюдались изменения кислотно-основных свойств раствора, а именно уменьшение или увеличение значения pH. При исходном значении pH раствора ( $\text{pH} > \text{pH}_0$ ) ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  с поверхности УНМ переходят в раствор, а ионы  $\text{OH}^-$  одновременно сорбируются на поверхности материала из раствора.

Если  $\text{pH} < \text{pH}_0$ , то имеет место обратный процесс: на поверхности УНМ происходит переход ионов  $\text{OH}^-$  в раствор, а ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  из раствора перемещаются на поверхность углеродного материала.

При значении  $\text{pH} = \text{pH}_0$  переход ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  не происходит, следовательно, в растворе устанавливается равновесие.

В Таблице 3.3 представлены результаты исследований точек нулевого заряда для образцов УНТ и УНЧ в водных растворах, содержащих анионы различной природы.



Таблица 3.3 - Эквивалентные точки ( $pH_0$ ) поверхности частиц ВДУМ водных растворов, содержащих анионы различной природы

Материал	$pH_0$ поверхности частиц ВДУМ			
	$NO_3^-$	$Cl^-$	$CH_3COO^-$	$SO_4^{2-}$
УНТ	7,0	6,9	7,0	7,0
УНЧ	7,0	7,0	7,0	7,2

$m(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг}$ ;  $C(\text{эл-т}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $\tau = 20 \text{ мин}$

В Таблице 3.4 представлены результаты исследований точек нулевого заряда для образцов УНТ и УНЧ в водных растворах, содержащих добавки металлов различной природы.

Таблица 3.4 - Эквивалентные точки ( $pH_0$ ) поверхности частиц ВДУМ водных растворов, содержащих металлы различной природы

Материал	$pH_0$ поверхности частиц ВДУМ								
	Na	K	Mg(II)	Ca(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
УНТ	7,0	7,0	7,2	6,9	4,5	4,0	7,3	7,9	7,1
УНЧ	7,0	7,1	7,4	7,1	4,3	7,5	7,2	4,2	6,4

$m(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг}$ ;  $C(\text{Me}^{n+}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $\tau = 20 \text{ мин}$

Согласно представленным данным Таблицы 3.3, природа аниона практически не влияет на значение точки нулевого заряда. Однако величина  $pH_0$  зависит от природы металла (Таблица 3.4), вводимого в раствор. Наименьшей активностью отличаются щелочные и щелочноземельные металлы – максимальный сдвиг  $pH_0$  для данных металлов был отмечен на УНЧ в водном растворе, содержащем Mg(II). Для остальных цветных металлов значения точек нулевого заряда достаточно сильно отличались друг от друга и от исходного значения  $pH_0$  в водном растворе NaCl.

Сильный эффект сдвига  $pH_0$  в сторону кислой среды для обоих образцов УНМ был отмечен в водном растворе, содержащем железо (II): для УНТ значение точки нулевого заряда было равно 4,5; для УНЧ – 4,3. При внесении в раствор УНЧ также был отмечен сдвиг в водных растворах, содержащих Cu(II) ( $pH_0 = 4,2$ ) и Zn(II) ( $pH_0 = 6,4$ ). При добавлении навески УНТ в водных растворов, содержащий кобальт (II),

был зафиксирован резкий спад значения точки нулевого заряда в кислую область. Такая аномалия может быть связана с получением данного углеродного материала на кобальтовом катализаторе, часть которого даже после кислотной обработки осталась в структуре УНТ в качестве примесей.

По полученным величинам сдвигов точек нулевого заряда можно выделить определенную последовательность цветных металлов для каждого образца углеродного материала:

УНТ         $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu}$ ;

УНЧ         $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ .

Как видно из проведенных исследований, способ получения УНМ, наличие примесей, природа углеродного материала оказывает влияние на величину точки нулевого заряда, а, следовательно, данная характеристика не может являться фундаментальной для материала. В связи с этим  $\text{pH}_0$  следует называть эквивалентной точкой, где  $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$  ( $\Gamma$  – адсорбция ионов) для конкретной системы «УНМ-водный раствор электролита».

Значение  $\text{pH}_0$  – это та область  $\text{pH}$ , где процессы коагуляции, седиментации протекают наиболее эффективно за счет того, что частицы имеют максимальный размер и минимальный заряд. Данное свойство очень важно для практического использования углеродного материала.

Механизм заряжения поверхности можно представить в виде схемы образования комплексов в процессе гидратации, представленной на Рисунке 3.9:

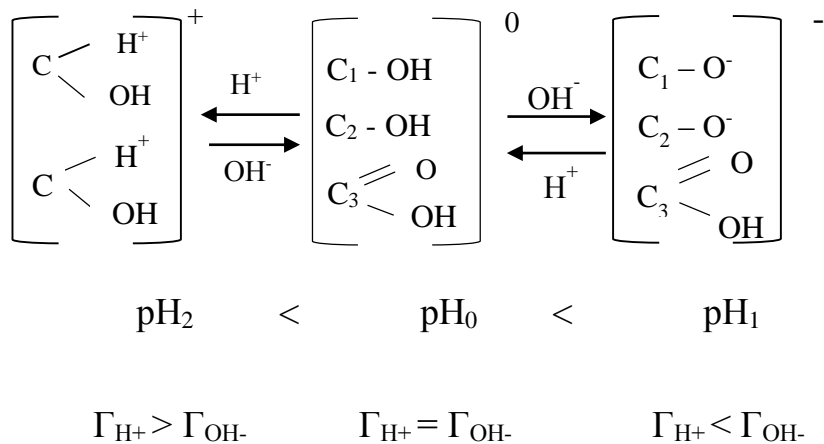


Рисунок 3.9 - Схематический механизм заряжения поверхности углеродных наноматериалов

Протекание указанных процессов (Рисунок 3.9) связано в первую очередь с наличием карбоксильных и гидроксильных функциональных групп.

Помимо влияния природы углеродного материала, природы электролита, на сдвиг эквипотенциальной точки влияет концентрация электролита в водном растворе.

В работе [100] поверхностную активность металлов характеризуют величиной сдвига  $pH_0$  ( $\Delta pH$ ) по сравнению с разбавленными растворами электролитов как это принято для оксидов металлов:

$$\Delta pH = (pH_0)_{10^{-1}M} - (pH_0)_{10^{-3}M}. \quad (4)$$

Следуя уравнению (4), при сдвиге  $\Delta pH > 0$  наибольшей способностью адсорбироваться на поверхности УНМ обладают анионы, а при  $\Delta pH < 0$  – катионы.

На Рисунках 3.10, 3.11 представлены зависимости изменения величины  $pH$  водных растворов с различными концентрациями металлов от продолжительности их контакта с УНТ.

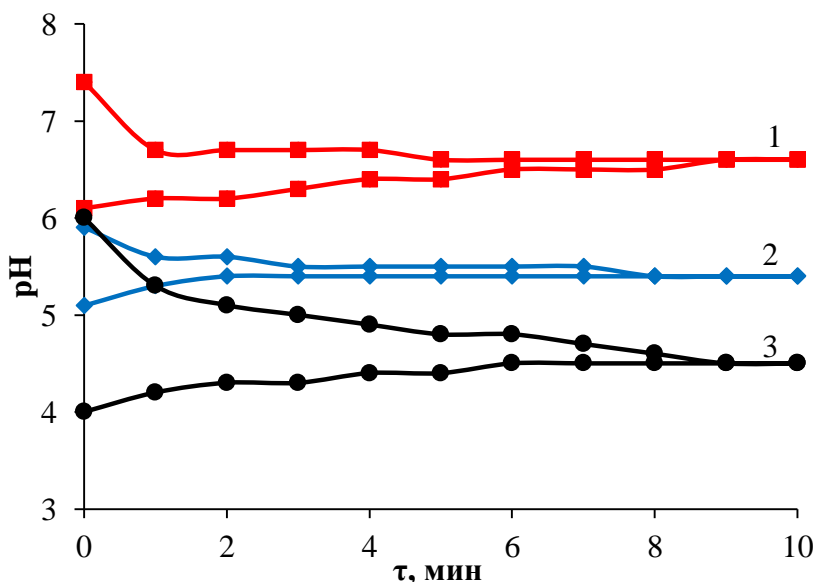


Рисунок 3.10 - Зависимость изменения pH раствора после добавления частиц УНТ от времени в присутствии FeSO<sub>4</sub>: 1 – 1 мг/л; 2 – 10 мг/л; 3 – 100 мг/л. m(УНТ) = 100 мг

По графику (Рисунок 3.11) было установлено, что равновесие в системе достигалось за 8-9 минут. Также было определено, что при увеличении концентрации  $\text{FeSO}_4$  относительно ионов железа (II) от 1 до 100 мг/л, эквиадсорбционная точка смещалась в область более низких значений pH. Следовательно, в водном растворе сульфата железа (II) при контакте с УНТ преимущественно могут адсорбироваться именно ионы железа (II).

Иная ситуация представлена на Рисунке 3.11, на которых изображены зависимости изменения величины pH водных растворов  $\text{CuSO}_4$  с различными концентрациями меди от продолжительности их контакта с УНТ.

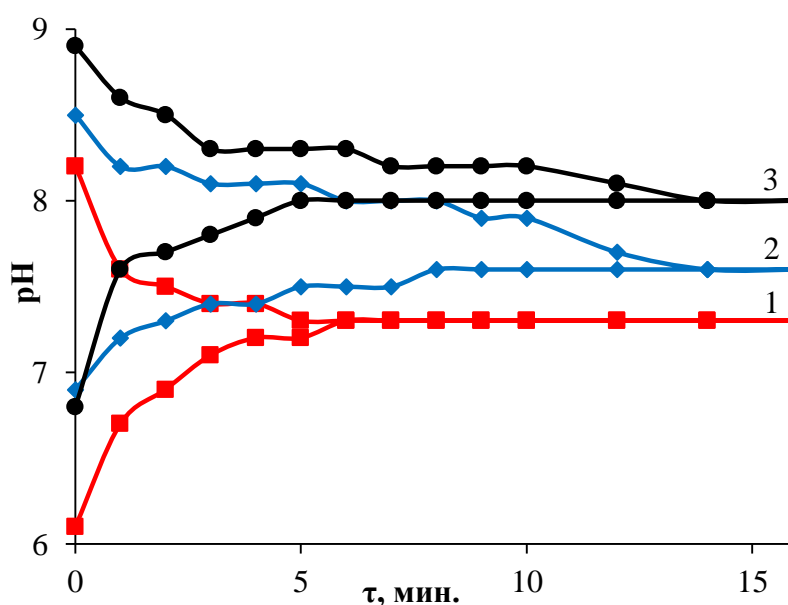


Рисунок 3.11 - Зависимость изменения pH раствора после добавления частиц УНТ от времени в присутствии  $\text{CuSO}_4$ : 1 – 1 мг/л; 2 – 10 мг/л; 3 – 100 мг/л.  $m(\text{УНТ}) = 100$  мг

Установлено, что при взаимодействии УНТ с водным раствором  $\text{CuSO}_4$  характерна сорбция анионов, т.к. при увеличении концентрации меди (II) величина сдвига  $\Delta\text{pH} > 0$ . Отметим, что при небольшой концентрации соли относительно ионов  $\text{Cu}^{2+}$  постоянное значение эквиадсорбционной точки достигается уже после 6 минут контакта УНТ с водным раствором сульфата меди (II), тогда как при концентрациях 10 и 100 мг/л равновесие устанавливается только на 14 минуте.

Аналогичные экспериментальные данные, представленные в Таблице 3.5, были получены в водных растворах  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ .

Таблица 3.5 - Влияние концентрации ионов металлов на значение  $\text{pH}_0$  поверхности частиц УНТ

$\text{C}(\text{Me}^{n+})$ , мг/л	$\text{pH}_0$ поверхности частиц УНТ			
	Fe(II)	Co(II)	Cu(II)	Zn(II)
0*	7,0	7,0	7,0	7,0
1	6,6	6,1	7,3	7,0
10	5,4	5,2	7,6	7,1
100	4,5	4,0	7,9	7,2

$m(\text{УНТ}) = 100$  мг;  $\tau = 20$  мин;  $*\text{C}(\text{NaNO}_3) = 10^{-3}$  М

Анализ результатов позволил установить, что на поверхности УНТ в водных растворах сульфатов кобальта (II) и железа (II) сорбируются по большей мере катионы, а в водных растворах сульфатов меди (II) и цинка (II) – анионы. При этом максимальный сдвиг был зафиксирован для растворов, содержащего  $\text{Co(II)}$  (3,0 ед. pH) и  $\text{Fe(II)}$  (2,5 ед. pH), что говорит об их лучшей поверхностной активности по отношению к УНТ.

Также были проведены исследования по изучению сдвига  $\Delta\text{pH}$  в водных растворах солей металлов (железа (II), кобальта (II), меди (II) и цинка (II)) на образце УНЧ. Зависимости изменения величины pH в водных растворах сульфатов кобальта (II) и меди (II) при взаимодействии с УНЧ представлены на Рисунках 3.12, 3.13.

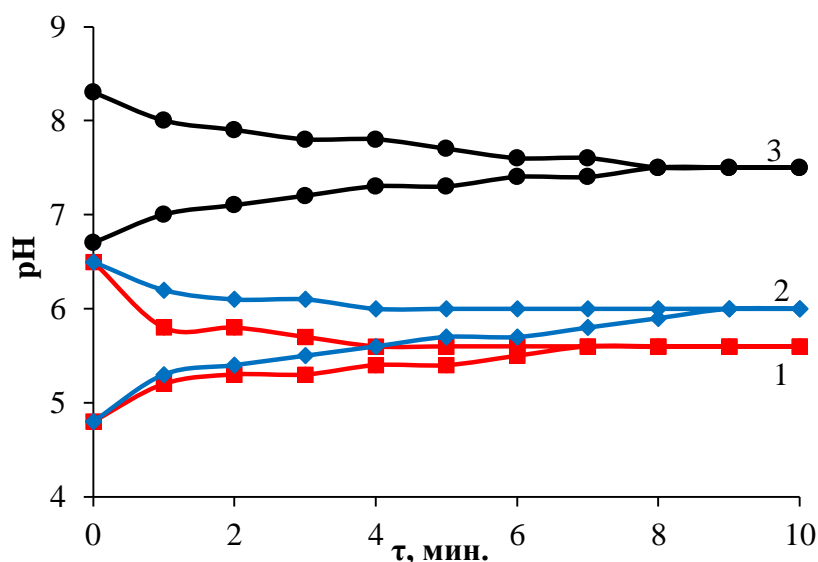


Рисунок 3.12 - Зависимость изменения рН раствора после добавления частиц УНЧ от времени в присутствии  $\text{CoSO}_4$ : 1 – 1 мг/л; 2 – 10 мг/л; 3 – 100 мг/л.  $m(\text{УНЧ}) = 100$  мг

Как и при контакте с УНТ (Таблица 3.5), в водном растворе  $\text{CoSO}_4$  протекает сорбция анионов, т.к. при увеличении концентрации  $\text{Co}^{2+}$  сдвиг смещается в более щелочную область (Рисунок 3.12). Равновесие также достигается за 8-9 минут.

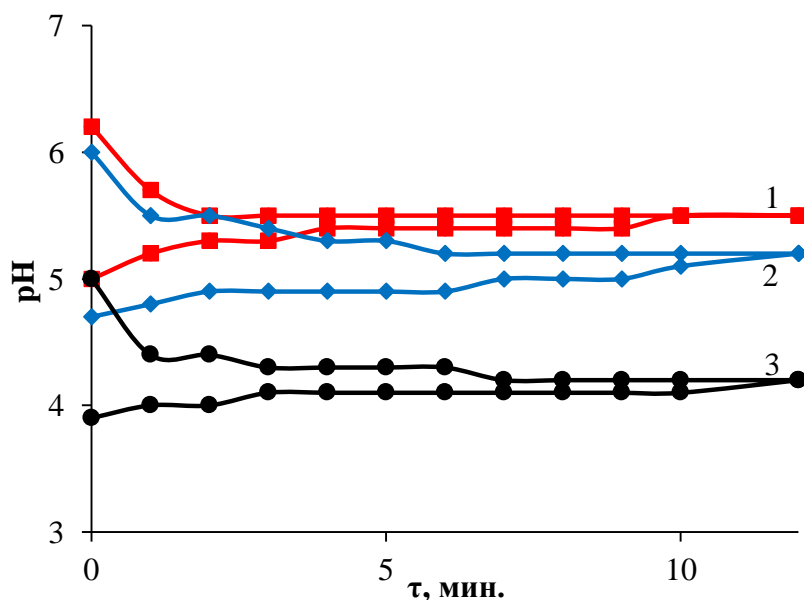


Рисунок 3.13 - Зависимость изменения рН раствора после добавления частиц УНЧ от времени в присутствии ионов  $\text{CuSO}_4$ : 1 – 1 мг/л; 2 – 10 мг/л; 3 – 100 мг/л.  $m(\text{УНЧ}) = 100$  мг

Однако, при внесении УНЧ в раствор  $\text{CuSO}_4$  ситуация меняется (Рисунок 3.13). В отличие от поверхности УНТ, наночешуйки преимущественно адсорбируют

катионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Время установления равновесия сократилось до 10-12 минут. Это связано с отличающейся структурой наночешуек, а также с большим количеством карбонильных функциональных групп (Таблица 3.1) на их поверхности.

Влияние концентрации различных солей в водных растворах на значение эквивалентной точки при внесении УНЧ представлено в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Влияние концентрации электролитов на значение  $\text{pH}_0$  поверхности частиц УНЧ

$\text{C}(\text{Me}^{n+})$ , мг/л	$\text{pH}_0$ поверхности частиц УНЧ			
	Fe(II)	Co(II)	Cu(II)	Zn(II)
0*	7,0	7,0	7,0	7,0
1	6,9	6,6	5,5	7,0
10	5,0	6,0	5,2	6,8
100	4,3	5,6	4,2	6,7

$m(\text{УНЧ}) = 100$  мг;  $\tau = 20$  мин;  $*\text{C}(\text{NaNO}_3) = 10^{-3}$  М

На основе экспериментальных данных (Таблица 3.6) можно заключить, что для углеродного материала «Чешуйки» характерно сорбирование катионов цветных металлов. Лучшей поверхностной активностью УНЧ обладают по отношению к ионам  $\text{Fe}^{2+}$  за счет наибольшего сдвига эквивалентной точки.

Таблица 3.7 - Сравнение эквивалентных точек ( $\text{pH}_0$ ) поверхности частиц ВДУМ для различных электролитов с концентрацией 0-100 мг/л

$\text{C}(\text{Me}^{n+})$ , мг/л	$\text{pH}_0$ поверхности частиц ВДУМ							
	Fe(II)		Co(II)		Cu(II)		Zn(II)	
	УНТ	УНЧ	УНТ	УНЧ	УНТ	УНЧ	УНТ	УНЧ
0*	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
1	6,6	6,9	6,1	6,6	7,3	5,5	7,0	7,0
10	5,4	5,0	5,2	6,0	7,6	5,2	7,1	6,8
100	4,5	4,3	4,0	5,6	8,0	4,2	7,2	6,7

$m(\text{ВДУМ}) = 100$  мг;  $\tau = 20$  мин;  $*\text{C}(\text{NaNO}_3) = 10^{-3}$  М

Таким образом, на основании полученных и объединенных экспериментальных данных (Таблица 3.7), можно заключить, что УНТ и УНЧ одинаково сорбируют на своей поверхности катионы  $Fe^{2+}$  и  $Co^{2+}$  из водных растворов их солей. Однако на поверхности УНТ из водных растворов  $CuSO_4$  и  $ZnSO_4$  сорбируются анионы  $SO_4^{2-}$ , в отличие от частиц УНЧ, которые в данных растворах сорбируют катионы  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . Кроме того, УНТ и УНЧ обладают схожей (4,3-4,5 ед. рН) поверхностной активностью по отношению к  $Fe(II)$ , тогда как к  $Zn(II)$  поверхность УНМ практически не активна.

### **3.3. Определение дисперсных характеристик и электрокинетического потенциала частиц ВДУМ в водных растворах в присутствии ПАВ различной природы**

Из литературного обзора отмечено, что одной из важнейших характеристик, отвечающих за эффективное извлечение частиц электрофлотационным методом, является их размер. В связи с тем, что отдельные частицы УНМ имеют размеры не более 100 нм в сухом виде, и не более 1 мкм в водном растворе (укрупнение происходит за счет образования агломератов), были проведены исследования по измерению гидродинамического радиуса частиц УНЧ в водных растворах, содержащих ПАВ различной природы, с целью их укрупнения.

Зависимости преобладающего гидродинамического радиуса частиц УНЧ в водном растворе  $NaNO_3$  в присутствии ПАВ анионной (NaDDS), катионной (Катинол) и неионогенной (ТХ-100) природы представлены на Рисунке 3.14.



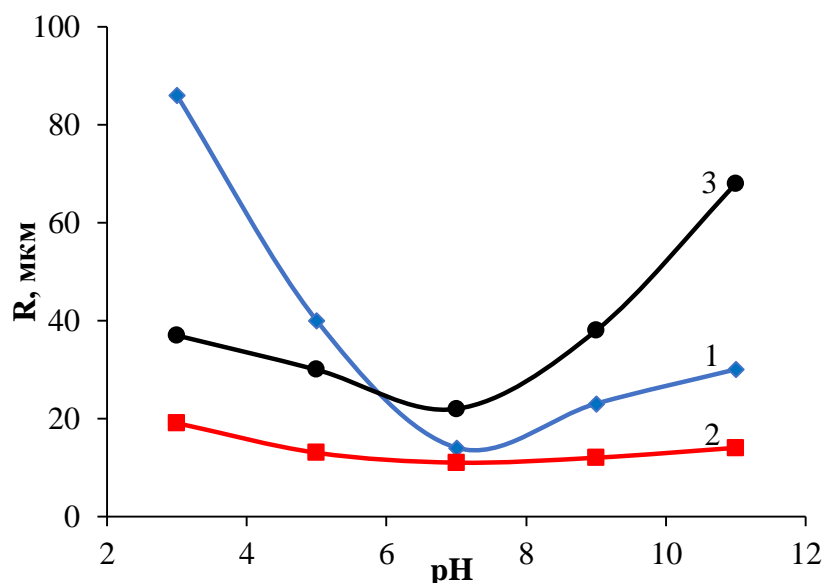


Рисунок 3.14 - Зависимость гидродинамического радиуса частиц УНЧ от pH водного раствора  $\text{NaNO}_3$  в присутствии ПАВ различной природы: 1 – NaDDS; 2 – Катинол; 3 – TX-100.

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$

Анализ гидродинамического радиуса частиц УНЧ в присутствии анионного ПАВ NaDDS позволил установить, что с ростом pH от 3 до 7 размер частиц уменьшается с 86 до 14 мкм, а при дальнейшем увеличении значения pH практически не изменяется. Обратная ситуация возникает в системе с неионогенным ПАВ TX-100, где максимальный размер частиц УНЧ 68 мкм достигается при значении pH равном 11. Добавление в водный раствор катионного ПАВ Катинол не дает особых эффектов – размер частиц равен 11-19 мкм.

Из литературного обзора известно, что процесс электрофлотационного извлечения частиц наиболее эффективно протекает, когда их размер достигает значений 10-100 мкм. Поэтому из полученных результатов (Рисунок 3.14), можно предположить, что наиболее эффективно УНЧ будут извлекаться в присутствии NaDDS при pH 3,0.

Однако на процесс электрофлотационного извлечения также влияет электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал), тесно связанный с размером частиц. Зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц наночешуек от pH водного раствора  $\text{NaNO}_3$  в присутствии ПАВ различной природы представлены ниже (Рисунок 3.15).

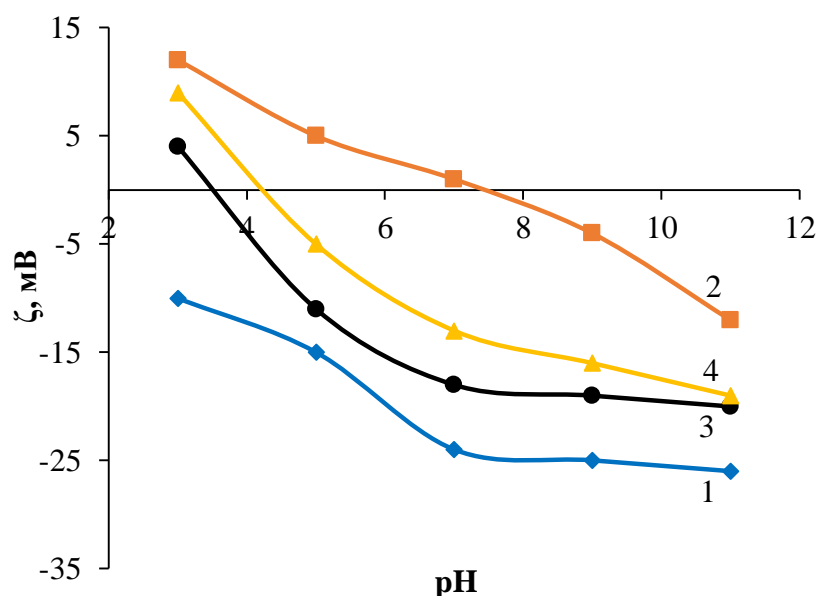


Рисунок 3.15 - Зависимость электрокинетического потенциала частиц УНЧ от pH водного раствора  $\text{NaNO}_3$  в присутствии ПАВ различной природы: 1 – NaDDS; 2 – Катинол; 3 – TX-100; 4 – без ПАВ.  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$

Исследованные зависимости показали, что в водных растворах УНЧ без ПАВ и с TX-100 смена знака  $\zeta$ -потенциала происходит при значениях pH близких к 4,0 (Рисунок 3.15, кривые 3,4), а значит именно в этой области должно достигаться максимальное извлечение частиц. Для нейтральных систем наиболее выгодным будет использование ПАВ катионной природы: при добавлении Катинола  $\zeta$ -потенциал частиц меняет знак в области pH 7,0-8,0 (Рисунок 3.15, кривая 2).

В системе с NaDDS (Рисунок 3.15, кривая 1) эффект смены знака заряда отсутствует, вся исследованная область pH показала отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала. Следовательно, извлечение частиц из раствора такого состава будет затруднено, а эффективность электрофлотации будет низкая.

Таблица 3.8 - Влияние природы ПАВ на величину электрокинетического потенциала и среднего гидродинамического радиуса частиц УНЧ при различных значениях pH

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

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$

Анализ экспериментальных данных (Таблица 3.8) позволил установить, что максимальный размер частиц УНЧ достигается в системе с NaDDS (86 мкм). Но высокий отрицательный электрокинетический потенциал может затруднить формирование флотокомплекса, что повлияет на эффективность электрофлотации.

В системе с ТХ-100 наиболее вероятная область извлечения частиц лежит вблизи значения pH 4,0 ( $R = 37 \text{ мкм}$ ). Без добавления ПАВ также существует вероятность извлечения частиц в области pH 4,0. Однако извлечение частиц размером 1 мкм методом электрофлотации чаще всего затруднено. Но в присутствии Катинола оптимальный размер частиц (11-19 мкм) и наличие смены знака  $\zeta$ -потенциала в нейтральной области pH показывают возможность эффективного извлечения частиц УНЧ данным методом.

Кроме того, результаты исследования гидродинамического радиуса частиц УНЧ показали, что в растворе могут находиться частицы размером  $<1 \text{ мкм}$  (Таблица 3.9).

Таблица 3.9 - Влияние природы ПАВ на величину гидродинамического радиуса частиц УНЧ при различных значениях pH

ПАВ	pH					
	3,0		7,0		11,0	
	R, мкм	Доля частиц в растворе, %	R, мкм	Доля частиц в растворе, %	R, мкм	Доля частиц в растворе, %
NaDDS	0,7	5	0,4	9	0,2	5
	86	95	14	45	30	95
			38 мм	46		
Катинол	0,1	1	0,1	1	0,1	1
	19	99	11	99	14	99
ТХ-100	0,3	5	0,2	1	0,5	2
	37	95	22	99	68	98

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$

Как видно из Таблицы 3.9 в водном растворе  $\text{NaNO}_3$  в присутствии ПАВ совсем небольшая доля частиц имеет размер  $< 1 \text{ мкм}$ . Однако в системе NaDDS при pH 7,0 почти половина частиц имеет размер 38 мм за счет адсорбции анионного ПАВ на поверхности УНЧ. Такие крупные частицы не способны извлекаться электрофлотационным методом, а только затрудняют процесс очистки водных растворов, оседая на дно установки.

Сравнительные исследования электрокинетического потенциала и гидродинамического радиуса были проведены для частиц активированного угля марки «ОУ-Б» при pH 7,0 (Таблица 3.10).

Таблица 3.10 - Влияние природы ПАВ на величину электрокинетического потенциала и гидродинамического радиуса частиц УНЧ и ОУ-Б

Тип ПАВ	УНЧ		ОУ-Б	
	$\zeta$ , мВ	R, мкм	$\zeta$ , мВ	R, мкм
NaDDS	-24	14	-23	7
Катинол	+1	11	-6	37
ТХ-100	-18	22	-13	5

$C(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$ ;  $\text{pH } 7,0$

Было отмечено, что в системах с NaDDS и ТХ-100 УНЧ и ОУ-Б имеют схожие отрицательные значения  $\zeta$ -потенциала. Размеры частиц активированного угля намного меньше, что говорит о вероятности еще более худшего электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б.

В отличие от УНЧ в присутствии ПАВ катионной природы, частицы ОУ-Б имеют отрицательный  $\zeta$ -потенциал небольшой величины, а размер частиц угля в 3 раза больше частиц УНЧ (37 мкм). Поэтому лучшей вероятной добавкой для извлечения ВДУМ можно считать катионный ПАВ Катинол.

Микрофотографии (Рисунок 3.16) частиц ОУ-Б и УНЧ в присутствии различных ПАВ подтверждают способность укрупнения. В водном растворе  $\text{NaNO}_3$  с NaDDS (Рисунок 3.16, а) частицы ОУ-Б мелкие и диспергированы по всему раствору, а в растворе с ТХ-100 (Рисунок 3.16, б) и Катинолом (Рисунок 3.16, в) частицы образуют скопления (агломераты), которые легче извлекать из раствора.

При сравнении частиц ОУ-Б (Рисунок 3.16, а) и УНЧ (Рисунок 3.16, г) в присутствии анионного ПАВ можно отметить, что УНЧ обладают лучшей способностью к агломерации частиц. Кроме того, частицы отличаются по внешнему виду: частицы УНЧ имеют более округлую форму, а частицы ОУ-Б принимают вид заостренных, игольчатых кристаллов.

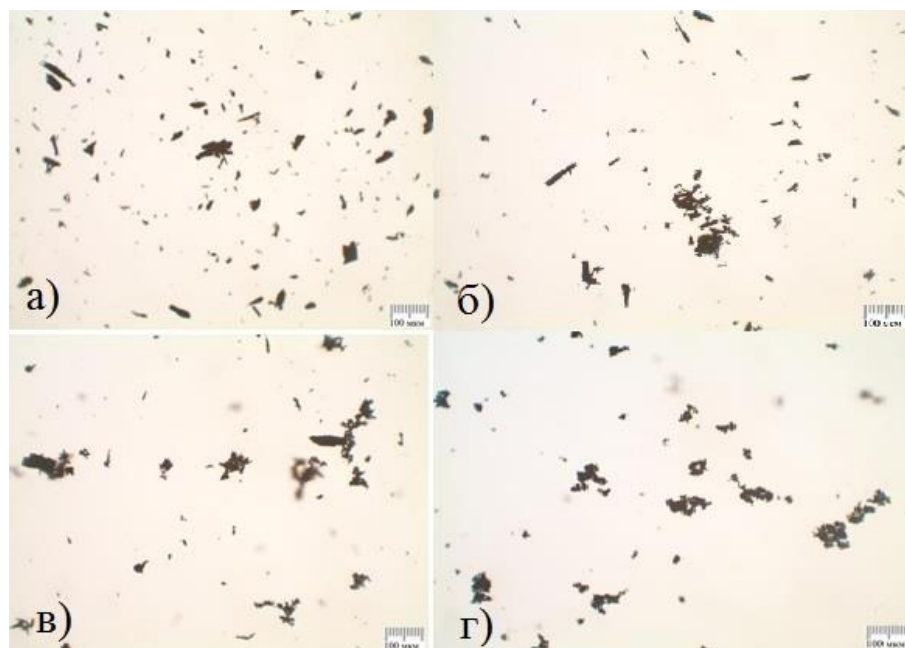


Рисунок 3.16 - Микроскопические фотографии частиц ВДУМ в водном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии ПАВ различной природы. Частицы ОУ-Б: а) NaDDS; б) TX-100; в) Катинол. Частицы УНЧ: г) NaDDS.  $C(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$

Для лучшего понимания протекания процесса, происходящего в растворе между частицами УНЧ и ПАВ были проведены исследования по изучению критической концентрации мицеллообразования (ККМ) NaDDS и Катинола в водных растворах  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Рисунок 3.17), а также влияние pH на величину ККМ (Рисунки 3.18, 3.19).

Результаты исследований ККМ анионного ПАВ NaDDS и катионного ПАВ Катинол показали, что при с ростом значения pH ККМ линейно уменьшается (Рисунок 3.18). Кроме того, при увеличении концентрации электролита ККМ также уменьшается, но уже с другой зависимостью (Рисунки 3.18, 3.19). Это связано с тем, что увеличение концентрации ПАВ подавляет собственную диссоциацию молекул ПАВ, что в свою очередь уменьшает показание ККМ.

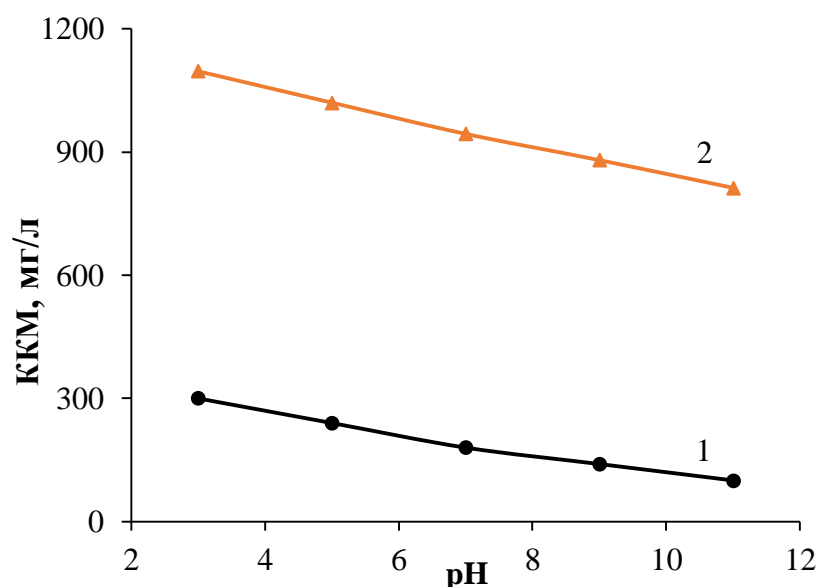


Рисунок 3.17 - Влияние pH на критическую концентрацию мицелообразования NaDDS и Катинола в водном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 1 – NaDDS; 2 – Катинол.  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  г/л

Кроме того, большое влияние на ККМ оказывает природа электролита. Так в системе с Катинолом значение ККМ в присутствии  $\text{NaCl}$  меньше значения ККМ в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  почти на 250 мг/л.

Однако добавление такого материала как УНЧ снижает значение ККМ в 1,5-2 раза: в присутствии 0,5 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 100 мг/л УНЧ величина ККМ NaDDS была равна 100 мг/л вместо первоначальных 150 мг/л (Рисунок 3.18, кривая 3), а величина ККМ Катинола – 550 мг/л вместо 950 мг/л (Рисунок 3.19, кривая 3). Это говорит о возможности того, что гидрофильная поверхность УНЧ за счет наличия функциональных групп адсорбирует ПАВ.

При контакте УНЧ с водным раствором электролита образуется ДЭС за счет диссоциации поверхностных функциональных групп. Если концентрация ПАВ  $<$  ККМ, на поверхности адсорбента происходит формирование первого адсорбционного слоя ПАВ, неполярная часть которого ориентирована по отношению к раствору. Это ведет к гидрофобизации поверхности и уменьшению электрокинетического потенциала.

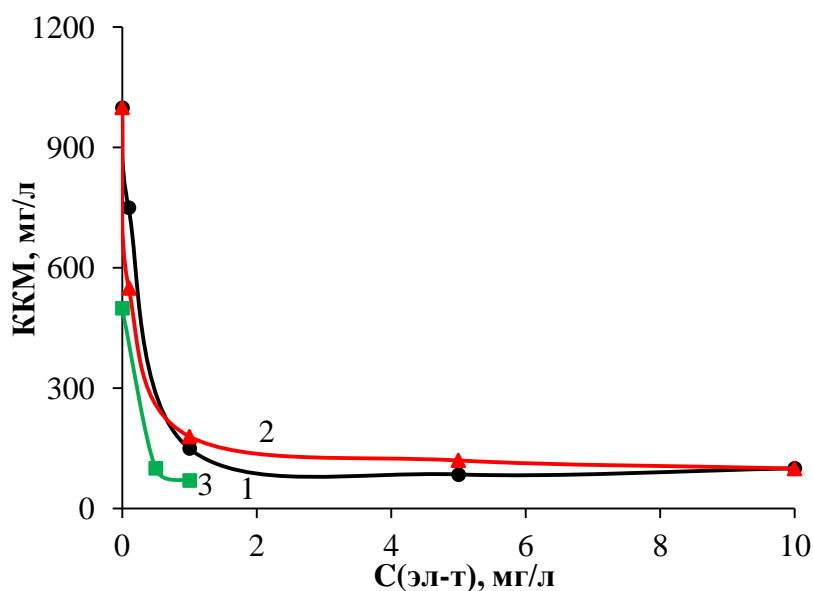


Рисунок 3.18 - Изменение критической концентрации мицеллообразования анионного ПАВ NaDDS в различных системах: 1 – NaCl; 2 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + УНЧ; pH 7,0

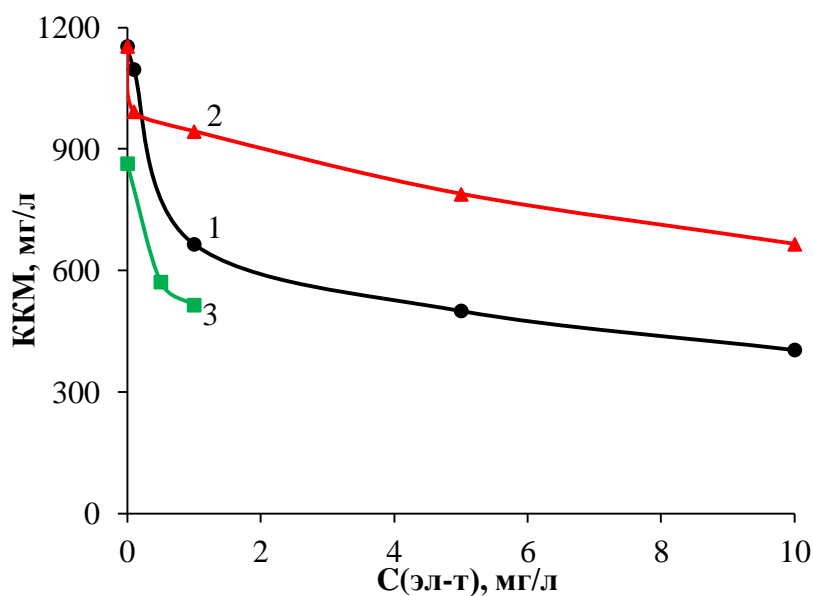


Рисунок 3.19 - Изменение критической концентрации мицеллообразования катионного ПАВ Катинол в различных системах: 1 – NaCl; 2 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + УНЧ; pH 7,0

Когда концентрация ПАВ  $\approx$  ККМ, электрокинетический потенциал равен нулю, поверхность становится гидрофобной за счет образования насыщенного молекулярного слоя ПАВ. Но если концентрация ПАВ превышает значение ККМ, образуется бимолекулярный адсорбционный слой, в котором углеводородные



радикалы ПАВ первого и второго слоев связаны между собой дисперсионными силами [151]. Это возвращает поверхности гидрофильность, а знак  $\zeta$ -потенциала меняется на противоположный, т.е. происходит перезарядка.

Если же заряды ионогенного ПАВ и функциональных групп совпадают, возникает электростатическое отталкивание, которое провоцирует вытеснение молекул ПАВ с поверхности углеродного материала в объем раствора.

### **3.4. Определение дисперсных характеристик и электрокинетического потенциала флотокомплекса «ВДУМ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » в водных растворах в присутствии ПАВ различной природы**

Из литературных данных было отмечено, что для улучшения эффективности и оптимизации процесса электрофлотационного извлечения частиц, помимо добавления ПАВ используют различные коагулянты и соли цветных металлов, способные формировать дисперсную фазу в водных растворах в виде малорастворимых гидроксидов. Для изменения знака и величины  $\zeta$ -потенциала и увеличения размеров частиц УНЧ были использованы коагулянты в виде солей железа (III) и алюминия (III), а также соли двухвалентных цветных металлов (кобальт (II), медь (II), никель (II), цинк(II)).

Согласно диаграммам Пурбе [135] для перечисленных выше металлов, область образования малорастворимых гидроксидов лежит в области pH от 6 до 12. Следовательно, при таких значения pH существует возможность захвата частиц УНЧ дисперсной фазой гидроксидов металлов и образования флотокомплексов «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ ». Следуя этим данным, исследования систем с коагулянтами проводились при pH 7,0, а исследования систем в присутствии цветных металлов при pH 9,5.

На Рисунках 3.20, 3.21 изображены микроскопические фотографии частиц УНЧ в водном растворе  $\text{NaNO}_3$  в присутствии коагулянтов ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , соответственно) и ПАВ различной природы.

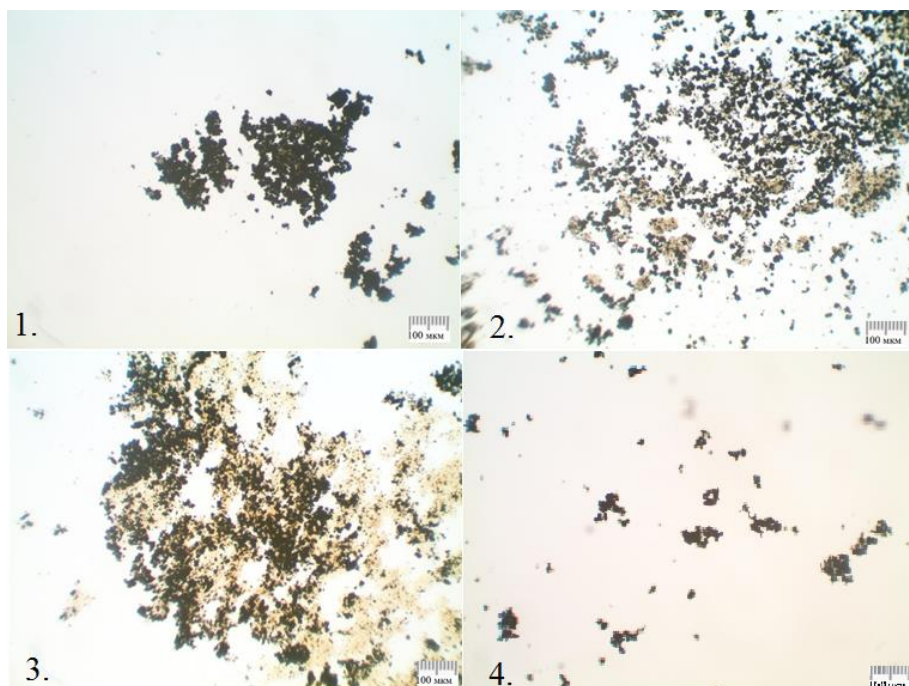


Рисунок 3.20 - Микроскопические фотографии флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» в водном растворе NaNO<sub>3</sub> в присутствии ПАВ различной природы:

1. NaDDS; 2. Катинол; 3. TX-100; 4. УНЧ+NaDDS.

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Fe}^{3+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$

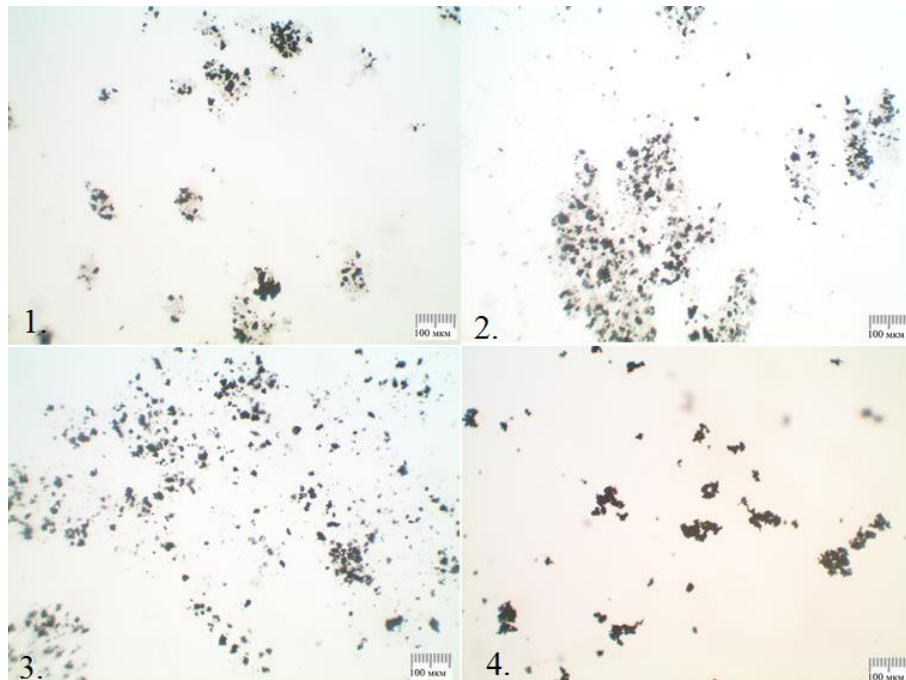


Рисунок 3.21 - Микроскопические фотографии флотокомплекса «УНЧ-Al(OH)<sub>3</sub>» в водном растворе NaNO<sub>3</sub> в присутствии ПАВ различной природы:

1. NaDDS; 2. Катинол; 3. TX-100; 4. УНЧ+NaDDS.

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Al}^{3+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$

По микроскопическим изображениям (Рисунки 3.20, 3.21) было отмечено, что частицы УНЧ захватываются малорастворимыми гидроксидами коагулянтов и образуют дисперсную фазу «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_3$ ». При этом ниже приведенные результаты по размерам частиц (Таблица 3.12) находят свое подтверждение в этих микрофотографиях: наибольшая дисперсная фаза образуется в присутствии Катинола и ТХ-100.

На микрофотографии приведенной ниже (Рисунок 3.22) изображены флотокомплексы состава «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ », где  $\text{Me}$  –  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ . По изображениям также видно, что частицы УНЧ оседают на поверхности малорастворимых гидроксидов цветных металлов. Но так как сами гидроксиды цветных металлов образуют осадок с недостаточно крупными частицами, то размеры частиц флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » будут меньше, чем размеры частиц флотокомплексов, образованных с коагулянтами.

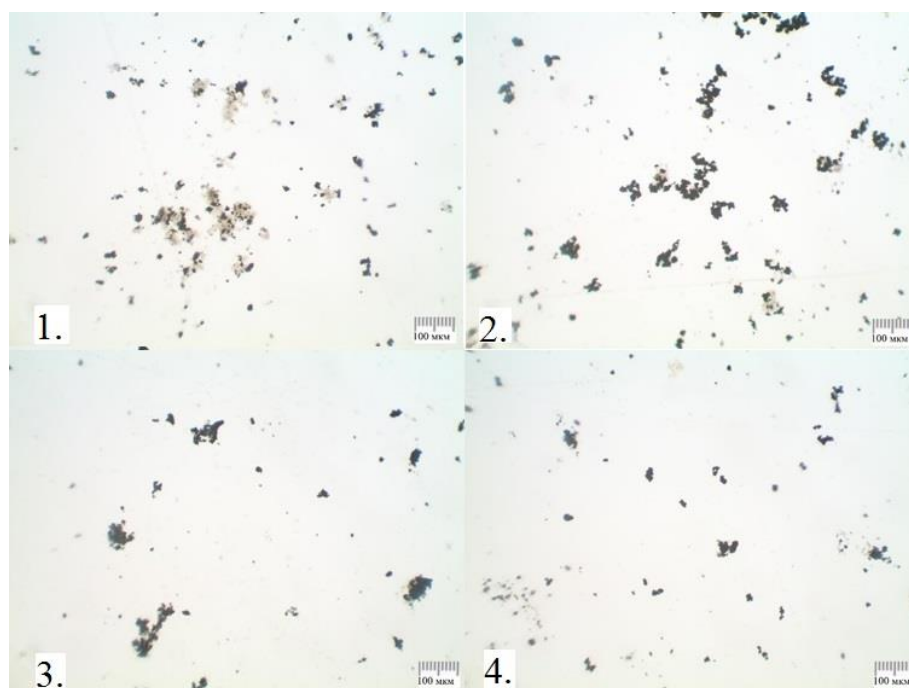


Рисунок 3.22 - Микроскопические фотографии флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » в водном растворе  $\text{NaNO}_3$  в присутствии ПАВ катионной природы Катинол:

1.  $\text{Co}(\text{II})$ ; 2.  $\text{Cu}(\text{II})$ ; 3.  $\text{Ni}(\text{II})$ ; 4.  $\text{Zn}(\text{II})$ .

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Катинол}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$

В Таблице 3.11 приведены экспериментальные результаты по влиянию малорастворимых гидроксидов металлов на  $\zeta$ -потенциал флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » в водном растворе  $\text{NaNO}_3$  в присутствии ПАВ различной природы.

Таблица 3.11 - Влияние природы малорастворимых гидроксидов металлов на электрокинетический потенциал флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » 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

$C(\text{Me}^{n+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{ПАВ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3}$  М; pH 9,5 (\*- pH 7,0)

Анализируя Таблицу 3.10 было отмечено, что образование флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » 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  $\text{Fe}^{3+}$  увеличивает значение  $\zeta$ -потенциала с -24 мВ до -3 мВ, а при добавлении  $\text{Al}^{3+}$  происходит перезарядка поверхности (+7 мВ). Введение цветных металлов, образующих флотокомплексы «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ », тоже увеличивают значение  $\zeta$ -потенциала, но не так значительно, как коагулянты.

Установлено, что в присутствии неионогенного ПАВ ТХ-100, как и в случае с NaDDS, наличие флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » незначительно увеличивает электрокинетический потенциал, а образование флотокомплексов с гидроксидами железа (III) и алюминия (III) способствует изменению знака  $\zeta$ -потенциала с отрицательного на положительный (+10-12 мВ). Однако из литературного обзора известно, что оптимальная область для электрофлотации частиц лежит в пределах от - 5 мВ до +5 мВ. Поэтому, при добавлении коагулянтов существует возможность снижения эффективности процесса электрофлотационного извлечения.

Исследование водных растворов, содержащих частицы «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ », в присутствии Катинола показало незначительное изменение  $\zeta$ -потенциала в пределах допустимой области. Однако, как и для системы с ТХ-100, в присутствии коагулянтов существует вероятность торможения процесса электрофлотации.

При образовании флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_3$ » в водном растворе также изменяются значения среднего гидродинамического радиуса (Таблица 3.12, Таблица 3.13).

Таблица 3.12 - Влияние природы коагулянтов на гидродинамический радиус флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_3$ » в водном растворе в присутствии различных типов ПАВ

ПАВ	Без примесей		Fe (III)		Al (III)	
	R, мкм	Доля частиц в растворе, %	R, мкм	Доля частиц в растворе, %	R, мкм	Доля частиц в растворе, %
NaDDS	0,4	9	0,1	3	0,1	1
	14	45	0,9	11	2	9
	38 мм	46	28	86	57	90
Катинол	0,1	1	0,1	3	0,1	1
			0,5	3	0,1	2
	11	99	3	9	10	80
			67	85	15 мм	17
ТХ-100	0,2	1	0,1	1	0,3	4
	22	99	1	8	2	7
			39	91	69	89

$C(\text{Me}^{3+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$ ; pH 7,0

Вне зависимости от природы ПАВ, добавление коагулянтов приводит к увеличению среднего радиуса частиц в 2-6 раз. Стоит отметить, что в водном растворе в присутствии  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и Катинола средний гидродинамический радиус 17% частиц достигает 15 мм. Такой размер частиц может ухудшать процесс электрофлотационного извлечения осадением на дно установки или затруднением прохождения пузырьков газа.

Таблица 3.13 - Влияние природы гидроксидов металлов (II) на гидродинамический радиус флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » в водном растворе в присутствии различных типов ПАВ

ПАВ	Без примесей		Co(II)		Ni(II)		Cu(II)		Zn(II)	
	R, мкм	Доля частиц, %	R, мкм	Доля частиц, %	R, мкм	Доля частиц, %	R, мкм	Доля частиц, %	R, мкм	Доля частиц, %
NaDDS	0,4	9	0,1	1	0,1	6	0,1	1	0,2	4
	14	45	0,4	3	1	14	2	14		
	38 мм	46	17	70	49	80	47	85	53	96
22 мм			26							
Катинол	0,1	1	0,1	1	13	100	0,6	3	13	100
	11	99	14	99			16	97		
ТХ-100	0,2	1	1	13	15	100	3	8	0,6	6
	22	99	60	87			90	92		

$C(\text{Me}^{2+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaNO}_3) = 10^{-3} \text{ М}$ ; pH 9,5

В присутствии  $\text{Co}(\text{OH})_2$  размер частиц незначительно увеличивается в водном растворе, содержащем Катинол или NaDDS, а в присутствии ТХ-100 частицы укрупняются почти в 3 раза (60 мкм). Кроме того, размер крупных частиц уменьшается от 38 мм до 22 мм, а их доля в растворе снижается в 2 раза (26%)

Следует отметить, что образование флотокомплексов на основе гидроксидов никеля (II), меди (II) и цинка (II) в присутствии анионного ПАВ NaDDS укрупняют частицы до 47-53 мкм, в присутствии неионогенного ПАВ ТХ-100 до 65 мкм («УНЧ- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ») и 90 мкм («УНЧ- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ »). В системе с катионным ПАВ Катинол размер частиц флотокомплексов практически не изменяется (13-16 мкм) по сравнению с частицами УНЧ.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных результатов, можно сделать заключение, что способ получения, природа углеродного материала влияет на его текстуру и свойства поверхности, которые играют немаловажную роль в практическом применении материала.

Стоит отметить, что чаще всего углеродные материалы применяют не в качестве сухого материала, а в виде частиц, входящих в состав суспензий. Исследования показали, как влияет природа электролита, рН среды, наличие и природа ПАВ, добавки коагулянтов, образование малорастворимых гидроксидов цветных металлов в растворе на характеристики ( $pH_0$ ,  $\zeta$ -потенциал, размер частиц) частиц ВДУМ, которые являются определяющими факторами в интенсификации и улучшении эффективности процесса электрофлотационного извлечения.

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

Высокодисперсные углеродные материалы используются во многих сферах науки и технологий как высокоэффективные сорбенты, в том числе для извлечения ионов цветных металлов. На стадию очистки производственных сточных вод углеродные материалы зачастую поступают как отработанный сорбент, поры которого заполнены сорбатом. Кроме этого, во время сорбции ионов металлов не исключается возможность протекания ионообменных процессов с функциональными группами ВДУМ, которые могут влиять на эффективность процесса электрофлотации. Поэтому была поставлена задача изучить сорбционные свойства исследуемых ВДУМ в зависимости от природы материала, а также от концентрации и природы ионов различных металлов.

### **4.1. Влияние природы и концентрации ионов металлов на их сорбционный процесс извлечения**

Анализ работы [154] показал, что оптимальное количество сорбента УНМ, требуемое для эффективного извлечения ионов металлов, равно 0,1-0,2 г на 40 мл водного раствора.

По ранее проведенным экспериментам [154] было установлено, что сорбционные исследования необходимо проводить в среде близкой к нейтральной. Кислая среда водного раствора определяется низкой сорбцией. В растворе содержится большое количество положительно заряженных частиц ( $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{Me}^{n+}$ ), которые повышают электростатическое отталкивание ионов металлов от сорбента. Кроме того, ионы гидроксония обладают лучшей подвижностью, чем ионы металлов, что обуславливает их лучшую доступность к активным центрам сорбента.

В щелочной среде происходит депротонирование гидроксидных групп, которое увеличивает количество отрицательно заряженных центров УНМ. Отрицательный заряд сорбента увеличивает электростатическое притяжение положительно



заряженных ионов металлов и ионов гидроксония, что способствует увеличению сорбционной способности сорбента.

Однако необходимо учитывать природу металла, который содержится в водном растворе. Из литературных данных [135] известно, что исследуемые металлы в щелочной и нейтральной среде способны образовывать малорастворимые гидроксиды, существование которых в водном растворе в процессе сорбционного извлечения недопустимо. Поэтому сорбционные исследования проводились в слабокислой среде (pH 3,0-4,0).

Были проведены исследования по изучению сорбции ионов различных металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) на УНТ. Экспериментальные данные по влиянию начальной концентрации ионов металлов на их сорбционное извлечение из водных растворов на УНТ представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Влияние начальной концентрации ионов металлов на их сорбционное извлечение из водных растворов на частицах УНТ

C(Ме <sup>n+</sup> ), мг/л	Г, мг/г					
	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> (pH 3,0)
1	0,2	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
10	2	1	4	1	3	6
100	5	6	13	4	7	15
150	13	26	17	7	23	24
200	14	39	27	15	60	26
250	15	43	29	18	71	30

m(УНТ) = 100 мг; pH 4,0; τ = 30 мин

Было установлено, что лучшую сорбционную способность УНТ проявляет по отношению к таким ионам металлов, как  $\text{Co}^{2+}$  (43 мг/г) и  $\text{Zn}^{2+}$  (71 мг/г). Величина сорбции ионов металлов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с ростом их концентрации с 1 мг/л до 200 мг/л увеличивается. При увеличении начальной концентрации ионов данных металлов 200 мг/л величина сорбции в пересчете на мг/г практически не изменяется.

Это объясняется тем, что достигнута максимальная концентрация сорбата, требуемая для заполнения всех активных центров данного количества сорбента. Необходимо отметить, что максимальная начальная концентрация ионов железа (II, III), необходимая для заполнения всех активных центров УНТ, равна 150 мг/л. Это говорит о худшей подвижности ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  по сравнению с  $H_3O^+$  и ионами других металлов.

Результаты исследования сорбционного извлечения ионов металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) из водных растворов на УНЧ представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Влияние начальной концентрации ионов металлов на их сорбционное извлечение из водных растворов на частицах УНЧ

C( $Me^{n+}$ ), мг/л	Г, мг/г					
	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Fe^{3+}$ (pH 3,0)
1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,7
10	2	1	4	1	3	8
100	8	4	22	8	5	14
150	17	14	35	10	7	27
200	18	20	40	11	11	33
250	19	30	41	12	23	43

$m(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг}$ ; pH 4,0;  $\tau = 30 \text{ мин}$

Изучение влияния начальной концентрации ионов металлов на их сорбционное извлечение из водных растворов на УНЧ показало, что максимальное сорбционное извлечение  $Fe^{2+}$  достигается, как и на УНТ, уже при 150 мг/л и равно 17 мг/г. Предел сорбционного извлечения ионов железа (III) в отличие от ионов двухвалентного железа находится при начальной концентрации 250 мг/л. Отметим, что величина сорбции  $Fe^{3+}$  (43 мг/г) почти в 2 раза больше величины сорбции  $Fe^{2+}$  (19 мг/г).

Как и в случае с УНТ,  $Ni^{2+}$  максимально извлекаются на УНЧ при начальной концентрации 200 мг/л (40 мг/г). При начальной концентрации 250 мг/л величина сорбции  $Zn^{2+}$  достигает 23 мг/г, а  $Co^{2+}$  - 30 мг/г. Хуже всего сорбционную активность

УНЧ проявляет по отношению к ионам меди (II) –  $\text{Cu}^{2+}$  извлекаются всего на 8-12 мг/г при начальной концентрации 100-250 мг/л.

Были проведены исследования по сорбционному извлечению ионов металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) из водных растворов на активированном угле марки «ОУ-Б» (Таблица 4.3).

Таблица 4.3 - Влияние начальной концентрации ионов металлов на их сорбционное извлечение из водных растворов на частицах ОУ-Б

$C(\text{Me}^{n+})$ , мг/л	$\Gamma$ , мг/г					
	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$ (pH 3,0)
10	2	1	4	1	3	4
100	10	4	22	8	10	14

$m(\text{ОУ-Б}) = 100$  мг; pH 4,0;  $\tau = 30$  мин

На основе экспериментальных данных (Таблица 4.3), установлено, что активированный уголь ОУ-Б эффективно извлекает ионы таких металлов как  $\text{Ni}^{2+}$  (22 мг/г),  $\text{Fe}^{3+}$  (14 мг/г),  $\text{Fe}^{2+}$  (10 мг/г) и  $\text{Zn}^{2+}$  (10 мг/г) при их начальной концентрации 100 мг/л.

По полученным результатам (Таблицы 4.1-4.3) для каждого углеродного материала был определен ряд сорбционной активности для исследованных ионов металлов (II) по их максимальной начальной концентрации (УНЧ, УНТ –  $C(\text{Me}^{2+}) = 250$  мг/л; ОУ-Б –  $C(\text{Me}^{2+}) = 100$  мг/л).

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

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

ОУ-Б:  $\text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$

В следующем ряду указаны ионные радиусы ионов металлов по Полингу (в нм) [155]:

$\text{Cu}^{2+} (0,096) > \text{Fe}^{2+} (0,075) > \text{Zn}^{2+} (0,074) > \text{Co}^{2+} (0,072) > \text{Ni}^{2+} (0,069)$

Основываясь на ряд радиусов по Полингу было установлено, что сорбция УНТ не зависит от радиусов ионов металлов. В случае УНЧ и ОУ-Б существует обратная

корреляция радиусов ионов и их величин сорбции. Однако в ряду ОУ-Б ионы железа (II) и кобальта (II) не подчиняются данной закономерности.

#### 4.2. Влияние природы ВДУМ на сорбционный процесс извлечения ионов металлов

Для сравнения сорбционной способности различных высокодисперсных углеродных материалов по отношению к ионам металлов необходимо учитывать удельную поверхность материалов. Для этого величина сорбции  $\Gamma$ , мг/г была пересчитана в величину  $\Gamma_s$ , мг/м<sup>2</sup> с учетом удельной поверхности углеродных материалов.

На Рисунках 4.1-4.6 приведены сравнительные зависимости сорбционного извлечения ионов различных металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) из водного раствора от природы УНМ.

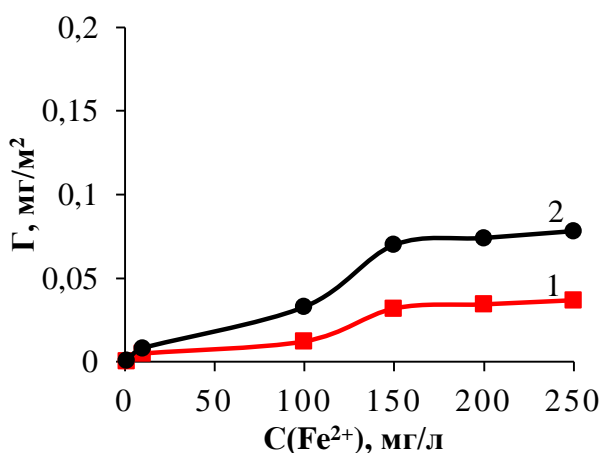


Рисунок 4.1 - Изотермы сорбции  $\text{Fe}^{2+}$  на частицах ВДУМ: 1 – УНТ; 2 – УНЧ.  
 $m(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг}$ ;  $\text{pH } 4,0$ ;  $\tau = 30 \text{ мин}$

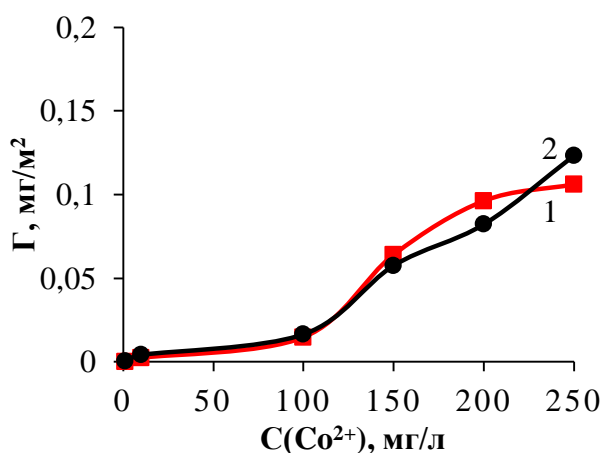


Рисунок 4.2 - Изотермы сорбции  $\text{Co}^{2+}$  на частицах ВДУМ: 1 – УНТ; 2 – УНЧ.  
 $m(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг}$ ;  $\text{pH } 4,0$ ;  $\tau = 30 \text{ мин}$

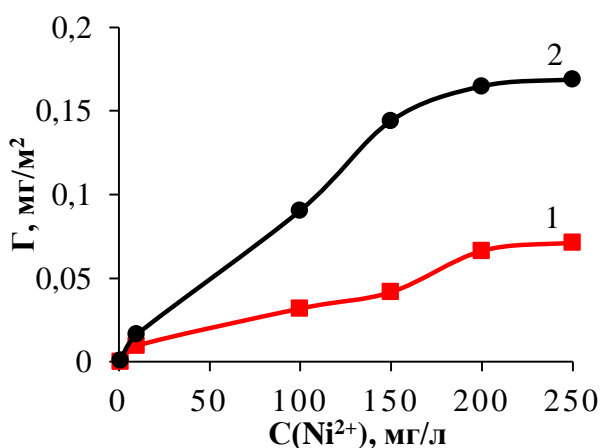


Рисунок 4.3 - Изотермы сорбции Ni<sup>2+</sup> на частицах ВДУМ: 1 – УНТ; 2 – УНЧ.  
m(ВДУМ) = 100 мг; pH 4,0; τ = 30 мин

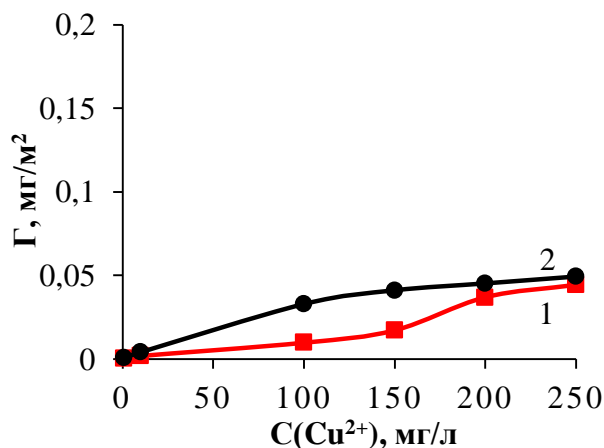


Рисунок 4.4 - Изотермы сорбции Cu<sup>2+</sup> на частицах ВДУМ: 1 – УНТ; 2 – УНЧ.  
m(ВДУМ) = 100 мг; pH 4,0; τ = 30 мин

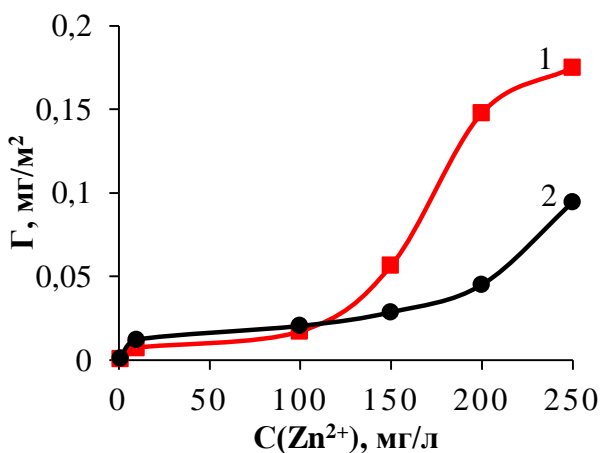


Рисунок 4.5 - Изотермы сорбции Zn<sup>2+</sup> на частицах ВДУМ: 1 – УНТ; 2 – УНЧ.  
m(ВДУМ) = 100 мг; pH 4,0; τ = 30 мин

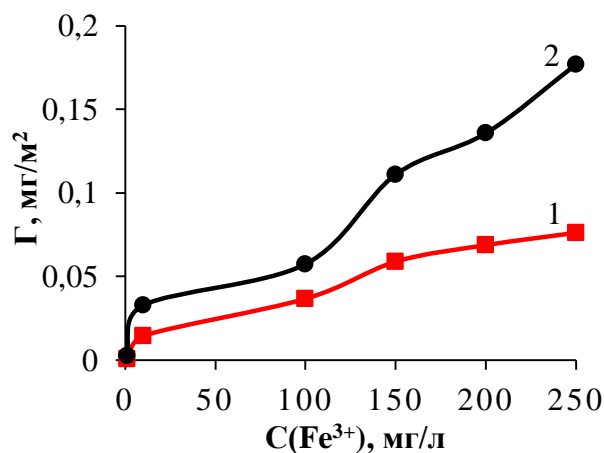


Рисунок 4.6 - Изотермы сорбции Fe<sup>3+</sup> на частицах ВДУМ: 1 – УНТ; 2 – УНЧ.  
m(ВДУМ) = 100 мг; pH 3,0; τ = 30 мин

Анализируя графики зависимости величин сорбции ионов металлов на различных сорбентах, можно отметить, что определенных закономерностей извлечения ионов металлов на УНМ нет. Установлено, что УНЧ более эффективно извлекает ионы металлов по сравнению с УНТ. Однако лучшую сорбционную способность по отношению к ионам Zn<sup>2+</sup> проявили УНТ. Это говорит о том, что наличие различных функциональных групп и их количество в образце влияет на сорбцию тех или иных ионов металлов.

Внешний вид изотерм типа L (классификация по Джэйлсу) показывает, что на поверхности УНМ возникает полимолекулярная адсорбция или переориентация

молекул на поверхности сорбента. Ионы металла, которые сорбируются на УНМ, образуют первый сорбционный слой. Каждый сорбированный ион становится центром для сорбции другого иона, образующего второй адсорбционный слой. Таким образом, формируются и последующие сорбционные слои.

На Рисунке 4.7 приведена сравнительная диаграмма степеней сорбционного извлечения ионов металлов из водных растворов на различных образцах ВДУМ.

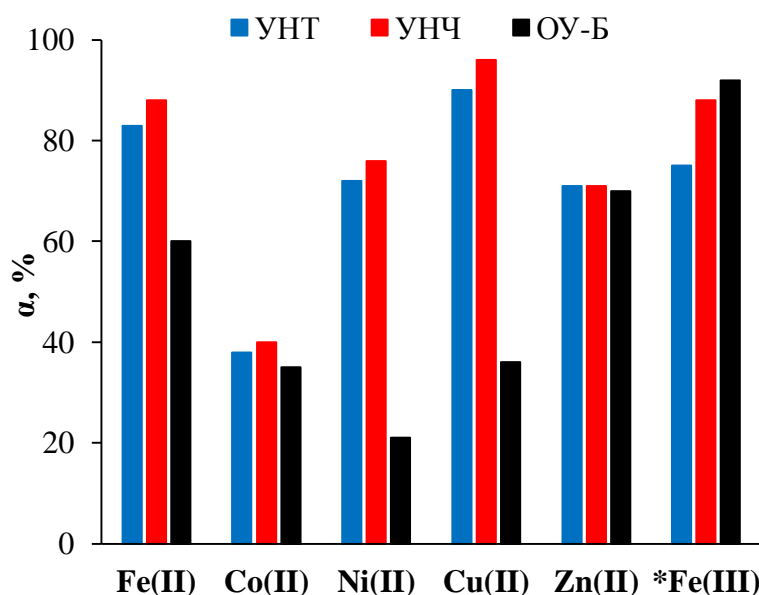


Рисунок 4.7 - Влияние природы углеродных материалов на степень сорбционного извлечения ионов металлов из водного раствора на частицах ВДУМ.

$C(\text{Me}^{n+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $m(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг}$ ;  $\text{pH } 4,0$  (\* -  $\text{pH } 3,0$ );  $\tau = 30 \text{ мин}$ ;

$S_{\text{уд}}(\text{УНТ}) = 406 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $S_{\text{уд}}(\text{УНЧ}) = 243 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $S_{\text{уд}}(\text{ОУ-Б}) = 825 \text{ м}^2/\text{г}$ ;

По приведенной диаграмме установлено, что эффективное сорбционное извлечение практически всех ионов металлов при их концентрации 10 мг/л достигается на УНЧ. Наиболее эффективно УНЧ извлекают  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\alpha = 96\%$ ) и  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\alpha = 88-90\%$ ). УНТ также возможен для применения в качестве сорбента – нанотрубки извлекают  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\alpha = 90\%$ ) и  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\alpha = 83\%$ ). Кроме того, и УНТ, и УНЧ позволяют достигать степени сорбционного извлечения 71% для ионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Активированный уголь марки «ОУ-Б» по сравнению с УНМ намного хуже извлекает ионы двухвалентных металлов. Однако по сорбционному извлечению  $\text{Fe}^{3+}$  ОУ-Б превзошел даже УНЧ: степень извлечения  $\text{Fe}^{3+}$  составила 92 %.

На Рисунке 4.8 также приведена сравнительная диаграмма степеней сорбционного извлечения ионов металлов из водных растворов на различных образцах ВДУМ, однако при концентрации ионов металлов 100 мг/л.

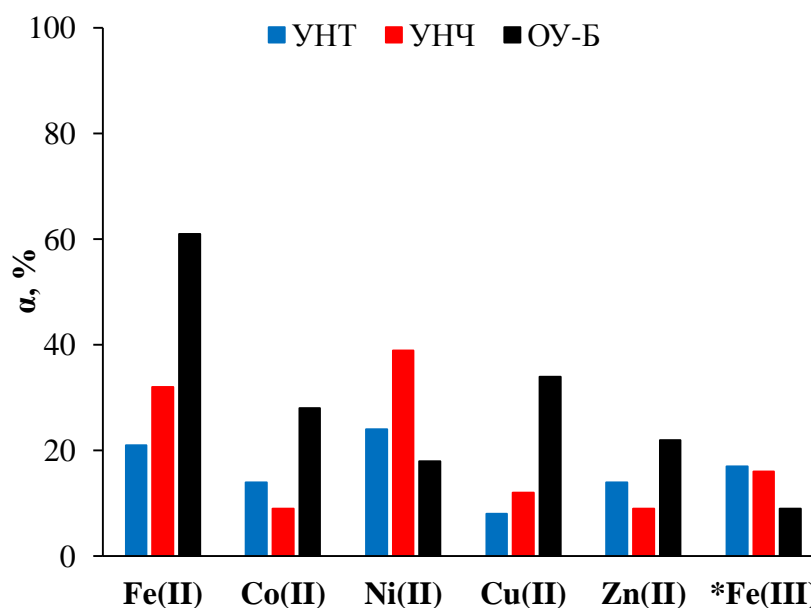


Рисунок 4.8 - Влияние природы углеродных материалов на степень сорбционного извлечения ионов металлов из водного раствора на частицах ВДУМ.

$C(\text{Me}^{n+}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $m(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг}$ ;  $\text{pH } 4,0$  (\* -  $\text{pH } 3,0$ );  $\tau = 30 \text{ мин}$ ;

$S_{\text{уд}}(\text{УНТ}) = 406 \text{ м}^2/\text{Г}$ ;  $S_{\text{уд}}(\text{УНЧ}) = 243 \text{ м}^2/\text{Г}$ ;  $S_{\text{уд}}(\text{ОУ-Б}) = 825 \text{ м}^2/\text{Г}$ ;

Установлено, что увеличение начальной концентрации ионов металлов значительно снижает степень их извлечения из раствора. В данном случае лучше всего в сравнении с другими ВДУМ, УНЧ извлекают  $\text{Ni}^{2+}$  -  $\alpha = 39\%$ . Было зафиксировано, что максимальное извлечение для всех металлов проявил активированный уголь по отношению к  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\alpha = 61\%$ . Однако и данная величина степени извлечения, не соответствует нормативам качества воды водных объектов.

Таким образом, проведенные сорбционные исследования ионов металлов показали, что данные ВДУМ могут использоваться в качестве перспективных сорбентов для извлечения ионов таких металлов, как Fe (II, III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), при максимальном их соотношении концентраций ВДУМ: $\text{Me}^{2+} = 10:1$ .

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

Массовое производство углеродных наноматериалов, популяризация их применения в производстве приводит к тому, что в скором времени сточные воды будут содержать большие количества УНМ. Из открытых литературных данных известно, что извлечение УНМ практически не исследуется. Извлечение частиц таких небольших размеров 100-1000 нм чаще всего проводится с помощью ультра- или нанофильтрации. Однако такие методы отличаются своей длительностью и дороговизной. По сравнению с ними электрофлотация обладает рядом преимуществ, благодаря которым данный метод можно использовать для извлечения таких частиц, как УНМ. В связи с этим, разработка технологических решений для извлечения УНМ электрофлотационным методом является актуальной задачей.

На производстве УНМ и при их применении для устранения эффекта агрегации (образования пучков), углеродные материалы стабилизируют УЗ-обработкой в водных растворах, содержащих поверхностно-активные вещества. Поэтому, экспериментальные исследования процесса электрофлотационного извлечения углеродного наноматериала (углеродные наночешуйки, УНЧ) проводили из растворов, стабилизированных ПАВ анионной, катионной и неионогенной природы.

### **5.1. Исследование эффективности процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов электролитов в присутствии ПАВ различной природы**

Проведены исследования процесса электрофлотационного извлечения УНЧ из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы. Также были изучены основные параметры (природа и концентрация фонового электролита, pH, объемная



плотность тока ( $i_v$ ), природа и концентрация флокулянтов), при которых электрофлотация частиц протекает наиболее эффективно для каждого типа ПАВ.

***Влияние природы и концентрации фонового электролита на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы***

Зависимость степени извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии анионного ПАВ NaDDS от природы фонового электролита представлена в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Влияние природы фонового электролита на степень извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии NaDDS

$\tau$ , мин	Степень извлечения УНЧ $\alpha$ , %			
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
5	30	4	7	5
10	34	5	8	6
20	37	5	9	6
30	39	5	9	6

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaDDS}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{фон}) = 500 \text{ мг/л}$ ;  $\text{pH } 7,0$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$

Было установлено, что частицы УНЧ практически не извлекаются из водного раствора в присутствии NaDDS. Степень извлечения частиц в растворах, содержащих электролиты Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, не достигает и 10%. Наиболее эффективно процесс протекает в растворе NaCl – степень извлечения достигает значения 39%. Можно предположить, что при добавлении NaCl в процессе электролиза воды ионы хлора окисляются. Продукт электролиза Cl<sub>2</sub> в нейтральной и щелочной среде образует гипохлорит-ионы, которые способствуют разрушению ПАВ на поверхности УНЧ за счет чего, частицы становятся менее отрицательными и эффективность их извлечения увеличивается.

В Таблице 5.2 приведены экспериментальные данные по влиянию природы фоновых электролитов на степень извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии катионного ПАВ Катинол.

Таблица 5.2 - Влияние природы фонового электролита на степень извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии Катинол

$\tau$ , мин	Степень извлечения УНЧ $\alpha$ , %			
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
5	55	62	58	31
10	79	72	72	55
20	90	73	74	64
30	93	73	78	79

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Катинол}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{фон}) = 500 \text{ мг/л}$ ;  $\text{pH } 7,0$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$

Как показали результаты экспериментов, в присутствии Катинола частицы УНЧ извлекаются более эффективно. В водном растворе NaCl частицы УНЧ извлекаются на 93% за 30 минут процесса. Растворы Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> снижают степень извлечения частиц УНЧ до 73-78%. Однако в данных растворах процесс интенсифицируется – максимальная степень извлечения достигается уже после 10 минут электрофлотации. Добавление ионов HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> снижают интенсивность процесса: степень извлечения достигает 79% только за 30 минут электрофлотации.

Важным критерием эффективности электрофлотации также является концентрация электролита. Основываясь на выше приведенные результаты (Таблица 5.1, 5.2), были исследованы суспензии УНЧ, стабилизированные ПАВ различной природы в присутствии электролитов NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в области концентраций 50-5000 мг/л.

Экспериментальные результаты по влиянию концентрации фонового электролита NaCl (50-5000 мг/л) на степень извлечения частиц УНЧ в присутствии NaDDS и Катинола приведены в Таблице 5.3 и на Рисунке 5.1.

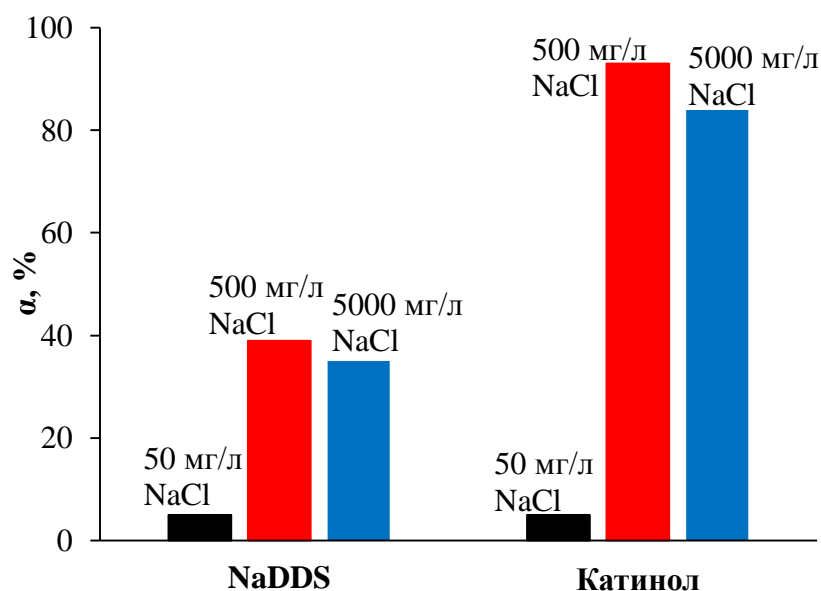


Рисунок 5.1 - Влияние концентрации фонового электролита NaCl на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии NaDDS и Катинола.

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

Экспериментально установлено, что оптимальная концентрация фонового электролита NaCl для эффективного извлечения частиц УНЧ в присутствии ПАВ составляет 500 мг/л. Увеличение концентрации NaCl до 5000 мг/л в присутствии Катинола снижает степень извлечения частиц с 93% до 84%, а в присутствии NaDDS – с 39% до 35%. Уменьшение концентрации фонового электролита полностью подавляет процесс электрофлотации.

Таблица 5.3 - Влияние концентрации фонового электролита NaCl на степень извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии NaDDS и Катинола

$\tau$ , мин	Степень извлечения УНЧ $\alpha$ , %					
	NaDDS			Катинол		
	NaCl					
	50 мг/л	500мг/л	5000мг/л	50 мг/л	500мг/л	5000мг/л
5	3	30	24	4	55	58
10	4	34	30	4	79	73
20	5	37	33	5	90	83
30	5	39	35	5	93	84

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $\text{pH } 7,0$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$

Результаты экспериментов показали, что в присутствии NaDDS и NaCl концентрацией 500-5000 мг/л зависимость степени извлечения частиц УНЧ от времени практически никак не изменяется после 5 минут электрофлотации ( $\alpha = 24-35\%$ ). В системе катионного ПАВ Катинола при добавлении 500 мг/л NaCl степень извлечения частиц достигает максимального значения за 20 минут процесса электрофлотации.

Зависимость степени извлечения частиц УНЧ от концентрации фонового электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в присутствии ПАВ различной природы приведены в Таблице 5.4 и на Рисунке 5.2.

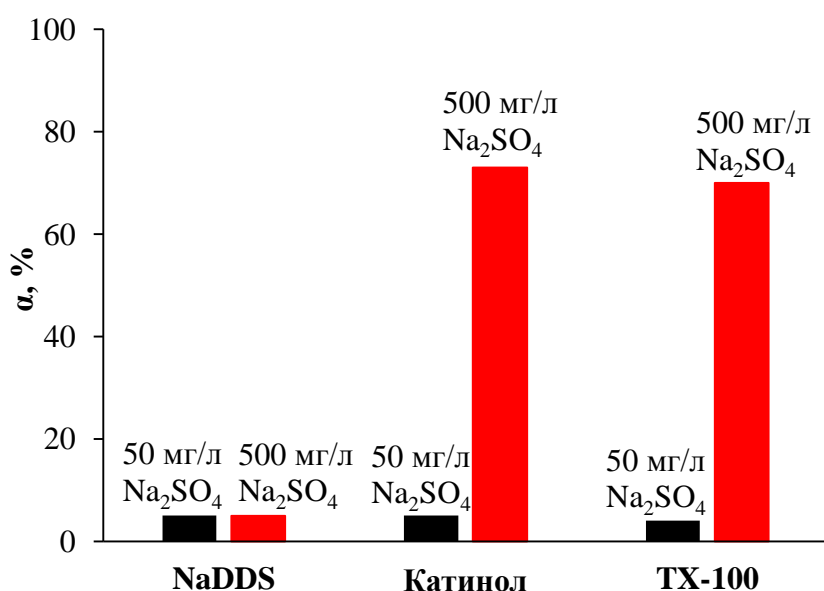


Рисунок 5.2 - Влияние концентрации фонового электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы.

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

Анализ результатов показал, что в присутствии анионного ПАВ NaDDS частицы УНЧ практически не извлекаются не зависимо от концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Повышение концентрации до 500 мг/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  способствует извлечению частиц на 70-73% в присутствии TX-100 и Катинола. Снижение концентрации электролита до 50 мг/л подавляет процесс электрофлотации ( $\alpha = 4-5\%$ ).

Таблица 5.4 - Влияние концентрации фонового электролита Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на степень извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы

τ, мин	Степень извлечения УНЧ α, %					
	NaDDS		Катинол		ТХ-100	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
	50 мг/л	500 мг/л	50 мг/л	500 мг/л	50 мг/л	500 мг/л
5	3	4	4	62	3	69
10	4	5	4	72	3	70
20	5	5	5	73	4	70
30	5	5	5	73	4	70

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(ПАВ) = 100 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 7,0

Максимальная степень извлечения в присутствии 500 мг/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> достигалась по истечению 5 минут электрофлотации в системе неионогенного ПАВ и 10 минут в системе катионного ПАВ.

Основываясь на выше приведенных результатах, для увеличения электропроводности раствора и предотвращения нежелательных побочных реакций в исследованиях использовался фоновый электролит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрацией 500 мг/л.

***Влияние рН раствора на эффективность процесса  
электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов  
в присутствии ПАВ различной природы***

На основе литературного обзора известно, что на процесс электрофлотационного извлечения большое влияние оказывает величина рН. От рН раствора зависит формирование заряда частиц, а также их эффективное взаимодействие с пузырьками газа Н<sub>2</sub> или О<sub>2</sub>.

Влияние рН раствора на степень извлечения частиц УНЧ в присутствии ПАВ различной природы представлено в Таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Влияние pH раствора на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора электролита в присутствии ПАВ различной природы

τ, мин	Степень извлечения УНЧ α, %								
	NaDDS			Катинол			ТХ-100		
	pH 3,0	pH 7,0	pH 11,0	pH 3,0	pH 7,0	pH 11,0	pH 3,0	pH 7,0	pH 11,0
5	5	4	6	58	62	62	68	69	68
10	6	5	7	69	72	70	68	70	69
20	6	5	7	69	73	71	68	70	69
30	6	5	7	69	73	71	68	70	69

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 500 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$

Полученные результаты показали, что независимо от pH частицы УНЧ в присутствии NaDDS не извлекаются. В водных растворах Катинола и ТХ-100 максимальное значение степени извлечения 70-73% достигается при pH 7,0. В кислой и щелочной среде происходит незначительное снижение степени извлечения на 2-4% для растворов с катионным и неионогенным ПАВ. Интенсификация процесса электрофлотации была отмечена в присутствии ТХ-100 – частицы наиболее полно флотировались уже после 5 минут процесса. В растворе с Катинолом степень извлечения частиц достигла своего максимума после 10 минут от начала процесса электрофлотации.

Было изучено влияние величины pH на степень извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии NaDDS и коагулянта  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Эксперименты проводились в течении 30 минут при объемной плотности тока 0,2 А/л, с начальной концентрацией  $\text{Fe}^{3+}$  10 мг/л в диапазоне pH 3,0-11,0 (Таблица 5.6).

Таблица 5.6 - Влияние величины pH среды на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» из водных растворов в присутствии анионного ПАВ NaDDS

τ, мин	Степень извлечения «УНЧ-Fe(OH) <sub>3</sub> » α, %				
	pH 3,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
5	46	77	83	73	8
10	63	93	98	92	20
20	63	94	99	92	27
30	64	94	99	92	32

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(NaDDS) = 100 мг/л; C(Fe<sup>3+</sup>) = 10 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 500 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л

Добавление коагулянта в водный раствор NaDDS способствовало увеличению величины степени извлечения частиц УНЧ, за счет образования флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>». Было установлено, что максимальная степень извлечения частиц достигается при pH 7,0 и составляет 99% через 10 минут процесса. Небольшое подщелачивание раствора до pH 9,0 или подкисление до 5,0 приводит к незначительному снижению степени извлечения до 92-94%. Сильное подкисление/подщелачивание раствора приводит к подавлению процесса электрофлотационного извлечения флотокомплекса. В кислом растворе это объясняется образованием малого количества малорастворимого гидроксида железа (III) в соответствии с диаграммой Пурбе [135], образующего флотокомплекс «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>». При pH 11,0 происходит растворение осадка Fe(OH)<sub>3</sub>, что также препятствует образованию флотокомплекса.

Аналогичные результаты показали эксперименты по извлечению флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» из водных растворов Катинола (Таблица 5.7) и ТХ-100 (Таблица 5.8) при различных значениях pH.

Таблица 5.7 - Влияние величины pH среды на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» из водных растворов в присутствии катионного ПАВ Катинол

τ, мин	Степень извлечения «УНЧ-Fe(OH) <sub>3</sub> » α, %				
	pH 3,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
5	25	76	92	81	32
10	25	92	97	91	32
20	26	94	98	93	32
30	27	94	99	94	34

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(Катинол) = 100 мг/л; C(Fe<sup>3+</sup>) = 10 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 500 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л

Выявлено, что процесс электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» в присутствии катионного ПАВ Катинола протекал наиболее интенсивно и эффективно при pH 7,0 – за 5 минут из водного раствора степень извлечения частиц достигла 92%.

Таблица 5.8 - Влияние величины pH среды на степень извлечения «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» из водных растворов в присутствии неионогенного ТХ-100

τ, мин	Степень извлечения «УНЧ-Fe(OH) <sub>3</sub> » α, %				
	pH 3,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
5	43	72	94	67	55
10	60	85	98	82	69
20	69	90	98	86	72
30	75	92	99	88	73

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(ТХ-100) = 100 мг/л; C(Fe<sup>3+</sup>) = 10 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 500 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л.

В присутствии неионогенного ПАВ ТХ-100 при pH 7,0 после 5 минут электрофлотации степень извлечения частиц составила 94 %, а после завершения процесса (30 минут) - 99%. При подкислении или подщелачивании раствора доля извлеченных частиц уменьшалась.

Из экспериментальных данных было отмечено, что в водном растворе в присутствии Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и ПАВ различной природы степень извлечения частиц «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» зависит от величины pH параболически с вершиной максимума при



pH 7,0 (Рисунок 5.3). В отсутствие коагулянта зависимость степени извлечения частиц УНЧ от pH по большей части представляет собой прямую с небольшим отклонением при pH 7,0.

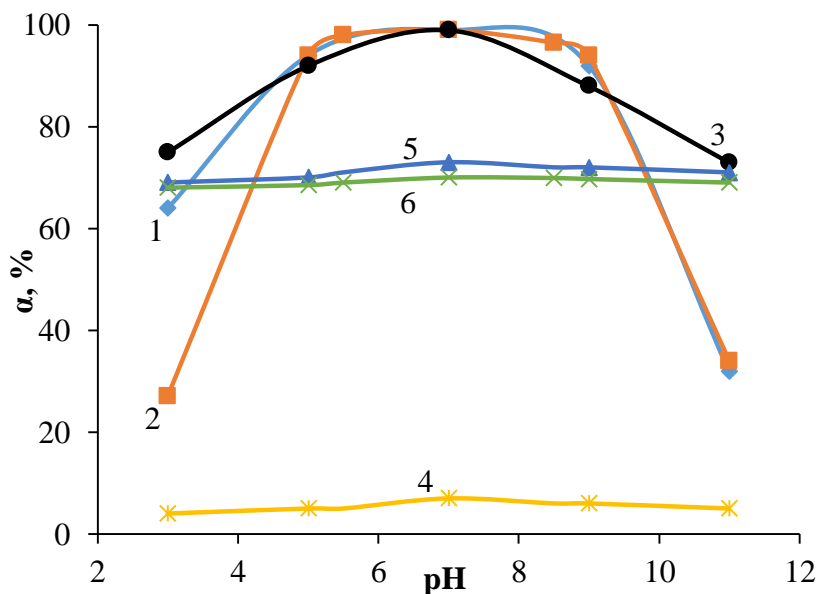


Рисунок 5.3 - Зависимость степени извлечения частиц УНЧ и «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» от величины pH водного раствора в присутствии ПАВ различной природы:

- 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; 6 – TX-100+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<sub>v</sub> = 0,2 А/л; τ = 30 мин

Отдельное исследование было проведено по влиянию коагулянта Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> с начальной концентрацией Al<sup>3+</sup> 10 мг/л на степень извлечения частиц УНЧ из слабокислых водных растворов в присутствии ПАВ различной природы (Таблица 5.9).

Таблица 5.9 - Влияние природы ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ » из слабокислых водных растворов

$\tau$ , мин	Степень извлечения «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ » $\alpha$ , %		
	NaDDS	Катинол	ТХ-100
5	65	31	26
10	82	58	64
20	86	75	70
30	90	86	78

$C(\text{Al}^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ПАВ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 500$  мг/л; рН 4,0;  $i_v = 0,2$  А/л

Было установлено, что при добавлении  $\text{Al}^{3+}$  степень извлечения достигает 90% в присутствии NaDDS, 86% в присутствии Катинола и 78% в присутствии ТХ-100. Это объясняется тем, что уже при данном значении рН начинается осаждение малорастворимого  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который способствует образованию флотокомплекса «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ ». Процесс извлечения частиц протекает медленно – постоянные значения  $\alpha$  устанавливаются после 30 минут процесса.

***Влияние объемной плотности тока на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы***

Объемная плотность тока влияет на скорость электрофлотационного процесса. Была изучена зависимость степени извлечения частиц УНЧ в присутствии различных ПАВ от объемной плотности тока. Для более верного определения оптимальной объемной плотности тока использовалась добавка в виде ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , образующая при рН 7,0 флотокомплекс «УНЧ- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ » (Таблица 5.10-5.12).

Таблица 5.10 - Влияние объемной плотности тока ( $i_v$ ) на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» из водных растворов в присутствии NaDDS

$\tau$ , мин	Степень извлечения «УНЧ-Fe(OH) <sub>3</sub> » $\alpha$ , %				
	0,1 А/л	0,2 А/л	0,4 А/л	0,6 А/л	0,8 А/л
5	52	83	99	99	99
10	65	98	99	99	99
20	81	99	99	99	99
30	90	99	99	99	99

$C(Fe^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(NaDDS) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 500$  мг/л; pH 7,0

Таблица 5.11 - Влияние объемной плотности тока ( $i_v$ ) на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» из водных растворов в присутствии Катинола

$\tau$ , мин	Степень извлечения «УНЧ-Fe(OH) <sub>3</sub> » $\alpha$ , %				
	0,1 А/л	0,2 А/л	0,4 А/л	0,6 А/л	0,8 А/л
5	61	92	93	97	94
10	70	97	99	99	99
20	86	98	99	99	99
30	92	99	99	99	99

$C(Fe^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(Катинол) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 500$  мг/л; pH 7,0

Таблица 5.12 - Влияние объемной плотности тока ( $i_v$ ) на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» из водных растворов в присутствии ТХ-100

$\tau$ , мин	Степень извлечения «УНЧ-Fe(OH) <sub>3</sub> » $\alpha$ , %				
	0,1 А/л	0,2 А/л	0,4 А/л	0,6 А/л	0,8 А/л
5	70	94	86	87	92
10	75	98	97	98	98
20	82	99	98	98	98
30	88	99	98	98	98

$C(Fe^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(ТХ-100) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 500$  мг/л; pH 7,0

Анализ Таблиц 5.10-5.12 показал, что оптимальная объемная плотность тока для извлечения частиц «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» лежит в диапазоне 0,2-0,4 А/л. В присутствии

NaDDS при значении 0,4 А/л и выше уже после 5 минут флотации степень извлечения флотокомплекса достигла 99%. В присутствии Катинола степень извлечения достигла 99% после 10 минут обработки раствора. В водном растворе в присутствии ТХ-100 при объемной плотности 0,4 А/л флотокомплекс «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» извлекался со степенью извлечения 98% за 20 минут электрофлотации. Визуально наблюдалась устойчивость пены, но из-за большой объемной плотности тока пузырьки разбивали низ пенного флотошлама, вследствие чего степень извлечения частиц уменьшалась, а интенсивность процесса ухудшалась. Для интенсификации процесса и лучшего улавливания эффектов от различных добавок, влияющих на степень извлечения частиц, была выбрана оптимальная объемная плотность тока равная 0,2 А/л.

***Влияние природы флокулянта на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы***

В Таблице 5.13 и на Рисунке 5.4 показано влияние природы флокулянтов на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора электролита в присутствии различных типов ПАВ.

Таблица 5.13 - Влияние природы флокулянта на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора электролита в присутствии различных типов ПАВ

τ, мин	Степень извлечения УНЧ α, %											
	NaDDS				Катинол				ТХ-100			
	без флок.	М 156	Z 8140	М 351	без флок.	М 156	Z 8140	М 351	без флок.	М156	Z8140	М351
5	3	1	79	29	4	66	63	63	3	5	75	29
10	4	1	79	51	4	71	75	75	3	12	84	75
20	5	2	79	72	5	75	75	81	4	16	87	87
30	5	2	79	76	5	75	75	84	4	17	87	87

С(УНЧ) = 100 мг/л; С(ПАВ) = 100 мг/л; С(флок) = 5 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i = 0,2 А/л; pH 7,0; флокулянты: М156 – анионный; Z8140 – катионный; М351 – неионогенный

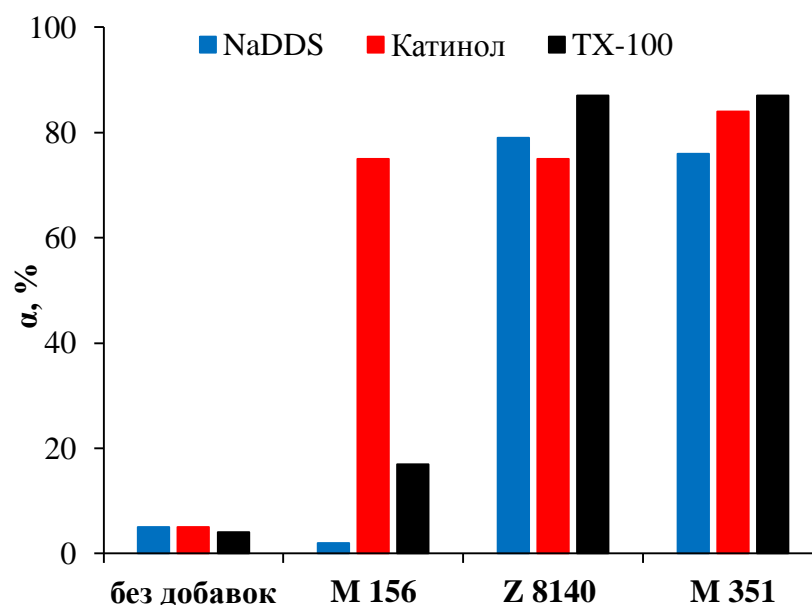


Рисунок 5.4 - Влияние природы флокулянта на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы.  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{флок}) = 5 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ;  $\text{pH } 7,0$ ;  $\tau = 30 \text{ мин}$ ; флокулянты: M156 – анионный; Z8140 – катионный; M351 – неионогенный

Анализ экспериментальных данных позволил установить, что анионный флокулянт M156 повышает степень извлечения частиц УНЧ до 66% только в присутствии катионного ПАВ и после 5 минут электрофлотации. Катионный флокулянт Zetag 8140 интенсифицирует процесс извлечения в растворе с NaDDS ( $\alpha_{\text{max}} = 79\%$  за 5 минут процесса) и с Катинолом ( $\alpha_{\text{max}} = 75\%$  за 10 минут процесса), а также повышает эффективность извлечения частиц УНЧ в растворах с TX-100 ( $\alpha_{\text{max}} = 87\%$  за 20 минут электрофлотации). Неионогенный флокулянт Magnofloc 351 укрупняя частицы УНЧ, позволяет извлекать их со степенью извлечения 76% (NaDDS), 84% (Катинол) и 87% (TX-100), но процесс протекает достаточно медленно – данные  $\alpha_{\text{max}}$  достигаются только после 30 минут электрофлотационной обработки раствора.

Зависимость, представленная на Рисунке 5.5, показывает влияние концентрации катионного флокулянта Z8140 на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии NaDDS. При увеличении концентрации флокулянта с 5 до 10 мг/л снижается интенсивность процесса, но эффективность извлечения частиц УНЧ остается такой же после 30 минут электрофлотации ( $\alpha = 79\%$ ). При

дальнейшем повышении концентрации флокулянта процесс тормозится и степень извлечения достигает значения 60%.

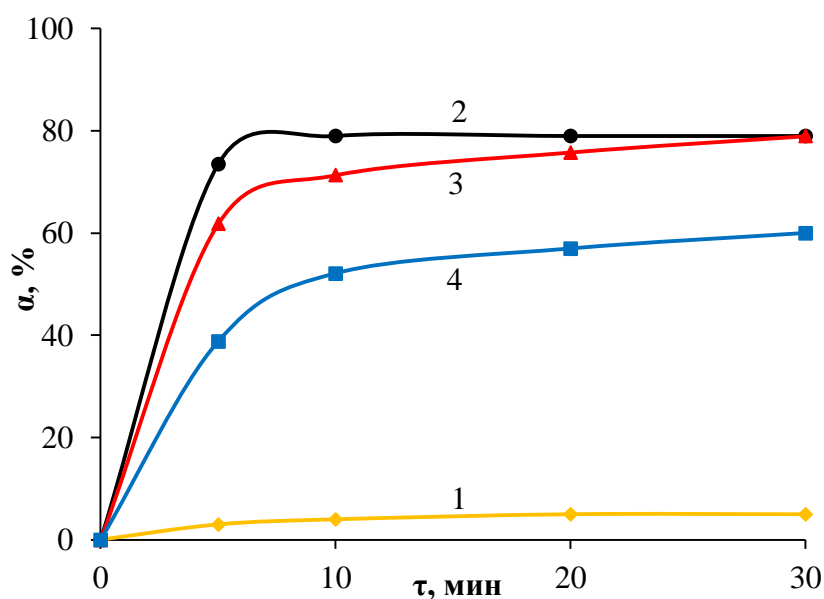


Рисунок 5.5 - Зависимость степени извлечения частиц УНЧ из водного раствора от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии NaDDS при различных концентрациях катионного флокулянта Z8140: 1 – 0 мг/л; 2 – 5 мг/л; 3 – 10 мг/л; 4 – 15 мг/л.  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaDDS}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ;  $\text{pH} 7,0$ ;  $\tau = 30 \text{ мин}$

Аналогичные результаты показали экспериментальные данные по влиянию pH на степень извлечения частиц УНЧ в присутствии катионного флокулянта (5 мг/л) и NaDDS (Рисунок 5.6). В слабокислом водном растворе интенсивность процесса незначительно ухудшается, но степень извлечения остается прежней (79-81%). При подщелачивании раствора за 30 минут электрофлотационного процесса степень извлечения частиц достигла 67 %. Данные результаты можно связать с влиянием pH на ККМ NaDDS. Можно предположить, что с увеличением значения pH, ККМ NaDDS уменьшается, и при образовании мицелл анионного ПАВ способность катионного флокулянта укрупнять частицы ухудшается.

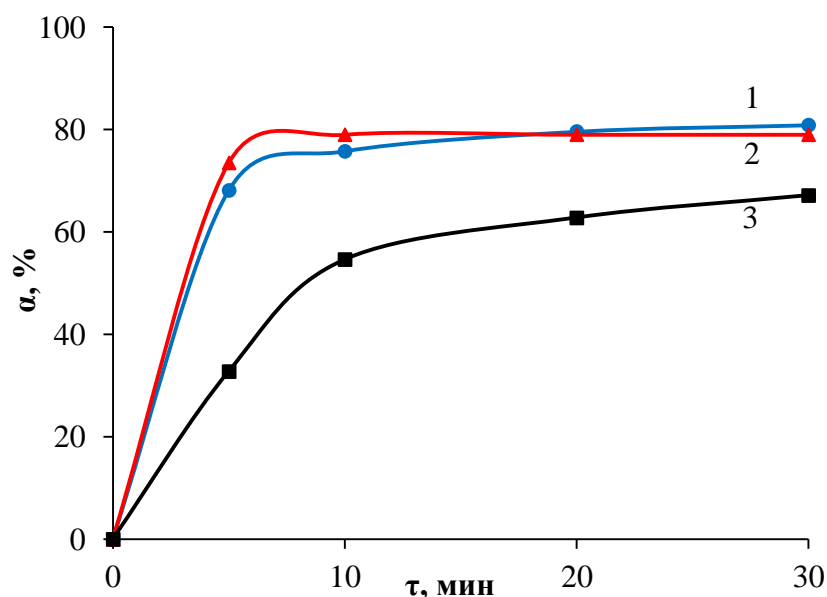


Рисунок 5.6 - Зависимость степени извлечения частиц УНЧ из водного раствора от продолжительности электрофлотационного процесса в NaDDS и катионного флокулянта Z8140 при различных значениях pH: 1 – 3,0; 2 – 7,0; 3 – 11,0.  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{NaDDS}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Z8140}) = 5 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ;  $\tau = 30 \text{ мин}$

Таким образом, были определены оптимальные условия для электрофлотационного извлечения частиц УНЧ (100 мг/л) в присутствии ПАВ различной природы: объемная плотность тока 0,2 А/л, pH 7,0 и наличие фонового электролита 500 мг/л, а также возможно применение катионных или неионогенных флокулянтов.

## 5.2. Влияние коагулянтов на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

Как показывают экспериментальные исследования (Глава 3), присутствие малорастворимых гидроксидов металлов влияют на поверхностные характеристики ( $\zeta$ -потенциал, размер) частиц углеродных наноматериалов за счет образования флотокомплексов «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ », повышающих эффективность процесса электрофлотации. К таким металлам, образующим малорастворимые гидроксиды,

относят часто применяемые на практике коагулянты в виде солей железа (III) и алюминия (III).

Ранее изученные электрофлотационные исследования показали, что на эффективность извлечения частиц влияет концентрация коагулянта. На основании этого, было изучено влияние начальной концентрации солей железа (III) и алюминия (III) (в пересчете на  $Me^{3+}$ ) на степень извлечения флотокомплексов «УНЧ- $Me(OH)_3$ » из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы. Диапазон концентраций по ионам металлов (III) – 1-100 мг/л. Малорастворимые гидроксиды данных металлов образуются в области pH 7-8, поэтому pH растворов доводили до требуемого значения с помощью разбавленного раствора  $Na(OH)$ .

***Электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ- $Fe(OH)_3$ »  
из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы***

Результаты исследований по влиянию начальной концентрации  $Fe^{3+}$  приведены в Таблице 5.14.

Таблица 5.14 - Влияние начальной концентрации  $Fe^{3+}$  на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

C( $Fe^{3+}$ ), мг/л	УНЧ: $Fe^{3+}$	Степень извлечения «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » $\alpha$ , %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
0	-	5	5	4
1	100:1	47	39	35
5	20:1	87	97	93
10	10:1	99	99	99
100	1:1	87	93	92

$C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(ПАВ) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0;  $\tau = 30$  мин

Установлено, что максимальная степень извлечения достигается при соотношении концентраций частиц УНЧ к  $Fe^{3+}$  10:1 вне зависимости от природы ПАВ. Дальнейшее увеличение концентрации  $Fe^{3+}$  приводит к снижению



эффективности электрофлотационного процесса до 87-93%. Необходимо отметить, что степень извлечения в водном растворе Катинола достигает 97% при добавлении 5 мг/л  $\text{Fe}^{3+}$  (УНЧ:  $\text{Fe}^{3+} = 20:1$ ).

На Рисунках 5.7-5.9 представлена зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ » из водного раствора различных типов ПАВ от длительности процесса электрофлотации.

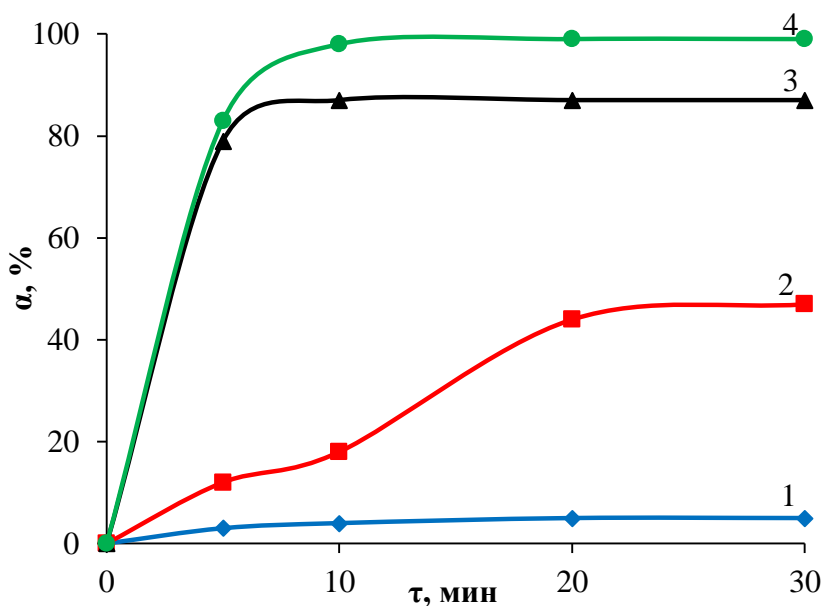


Рисунок 5.7 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ » от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии NaDDS при различных начальных концентрациях  $\text{Fe}^{3+}$  в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  
 $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaDDS}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0

Установлено, что в присутствии анионного ПАВ NaDDS прослеживается закономерность улучшения эффективности извлечения частиц «УНЧ- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ » при увеличении концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  с 0 мг/л до 10 мг/л (Рисунок 5.7). Максимальные значения степеней извлечения достигаются после 10 минут электрофлотации (20 минут для  $C(\text{Fe}^{3+}) = 1$  мг/л).

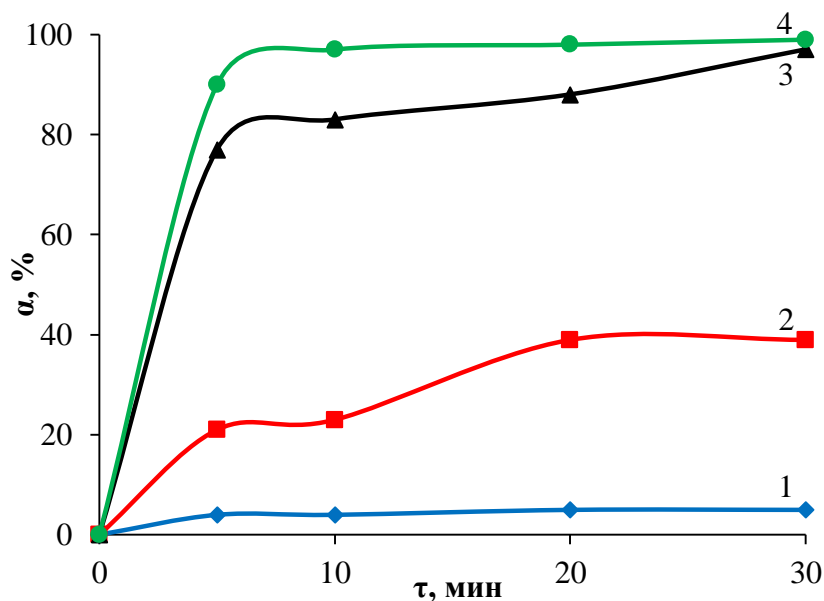


Рисунок 5.8 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии Катинола при различных начальных концентрациях Fe<sup>3+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  
 С(УНЧ) = 100 мг/л; С(Катинол) = 100 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 7,0

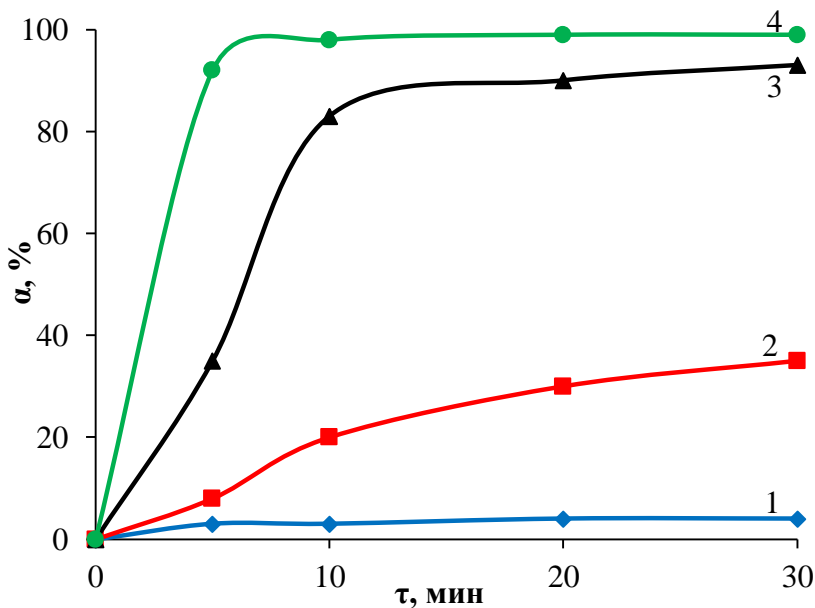


Рисунок 5.9 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии TX-100 при различных начальных концентрациях Fe<sup>3+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  
 С(УНЧ) = 100 мг/л; С(TX-100) = 100 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 7,0

Аналогичные результаты были получены при извлечении флотокомплекса из систем, содержащих катионный ПАВ Катинол (Рисунок 5.8) или неионогенный ПАВ

ТХ-100 (Рисунок 5.9). Стоит отметить, что при добавлении 5 мг/л  $Fe^{3+}$  процесс извлечения частиц «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » тормозится, но эффективность электрофлотации после 30 минут остается прежней (Рисунок 5.8, кривая 3).

Изучено влияние концентрации ПАВ различной природы на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » из водного раствора (Таблица 5.15).

Таблица 5.15 - Влияние концентрации ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » из водного раствора

С(ПАВ), мг/л	УНЧ:ПАВ	Степень извлечения «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » $\alpha$ , %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-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

Замечено, что увеличение концентрации Катинола до 1000 мг/л на степень извлечения не влияет ( $\alpha = 99\%$ ), а при добавлении 5000 мг/л Катинола  $\alpha$  снижается до 80%. В водном растворе ТХ-100 при повышении концентрации ПАВ до 1000 мг/л и выше установлен резкий спад степени извлечения с 96% до 19%. Подавляющее действие на процесс электрофлотации частиц оказывает увеличение концентрации анионного ПАВ NaDDS до 500 мг/л – флотокомплекс практически не извлекается ( $\alpha = 6\%$ ). Можно предположить, что в растворе с избыточным количеством ПАВ ионы железа (III) связываются в растворимые комплексы, препятствующие образованию флотокомплекса «УНЧ- $Fe(OH)_3$ ».

Графики, представленные на Рисунках 5.10-5.12, отображают зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $Fe(OH)_3$ » в присутствии различных типов ПАВ в диапазоне концентраций 100-1000 мг/л от продолжительности электрофлотации.

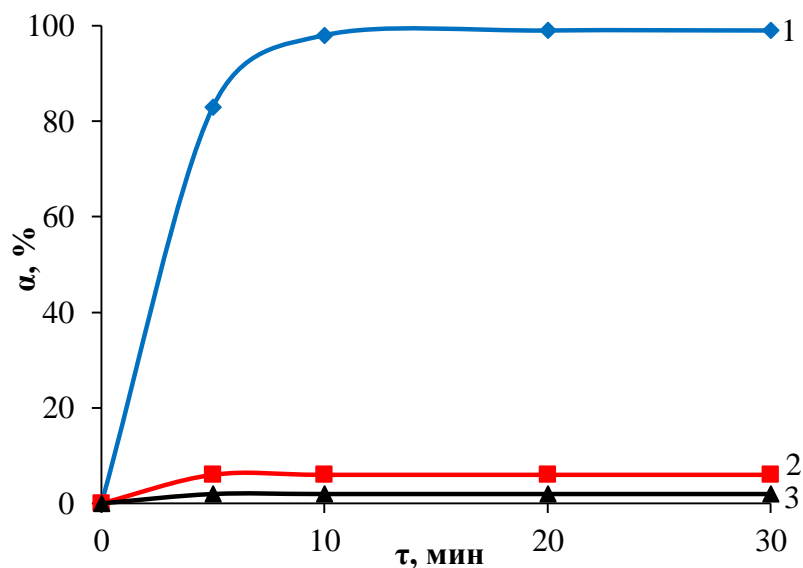


Рисунок 5.10 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии NaDDS различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л. C(Fe<sup>3+</sup>) = 10 мг/л; C(УНЧ) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 7,0

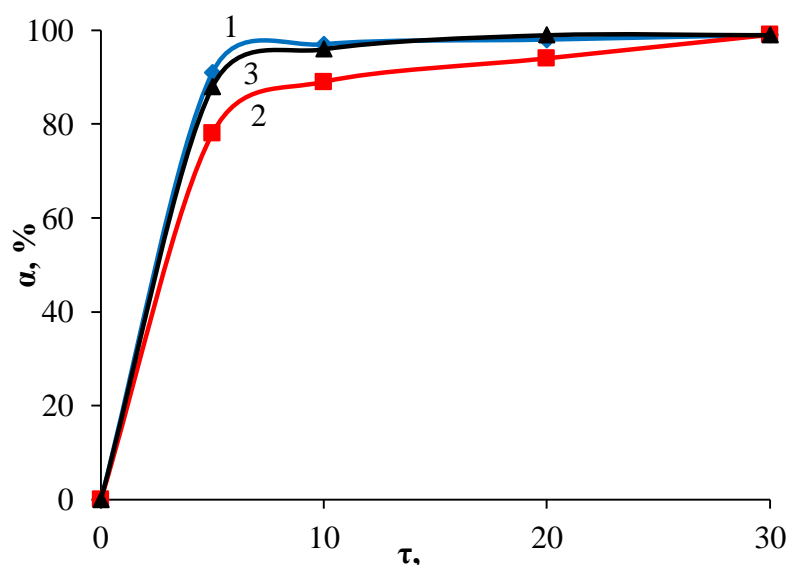


Рисунок 5.11 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии Катинола различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л. C(Fe<sup>3+</sup>) = 10 мг/л; C(УНЧ) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 7,0

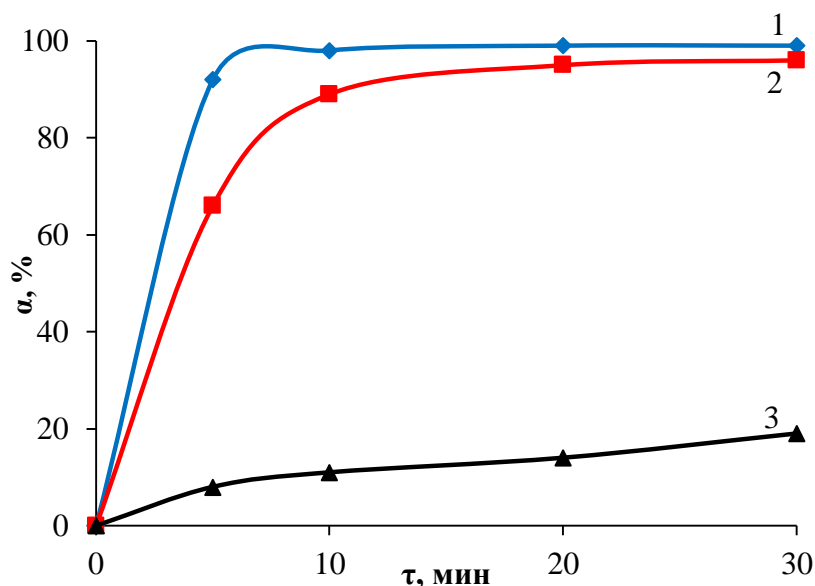


Рисунок 5.12 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Fe(OH)<sub>3</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии ТХ-100 различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.  
 $C(Fe^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0

Анализ полученных данных показал, что присутствие больших концентраций Катинола не влияет как на эффективность электрофлотационного извлечения флотокомплекса, так и на интенсивность процесса – предельная степень извлечения достигалась после 10 минут электрофлотации (Рисунок 5.11). При концентрации ТХ-100 100-500 мг/л α достигает 96-99%, однако зависимость α от τ (Рисунок 5.12, кр. 2) показала, что с ростом концентрации ПАВ максимальная степень извлечения флотокомплекса достигается только через 20 минут протекания процесса.

### ***Электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ-Al(OH)<sub>3</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы***

Наряду с коагулянтом Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, было исследовано действие коагулянта Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Таблица 5.16 отображает результаты экспериментов по влиянию начальной концентрации Al<sup>3+</sup> на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Al(OH)<sub>3</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы. Электрофлотационный

процесс проводили в течении 30 минут при объемной плотности тока 0,2 А/л с добавлением электролита 50 мг/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 7,0.

Таблица 5.16 - Влияние начальной концентрации Al<sup>3+</sup> на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Al(OH)<sub>3</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

C(Al <sup>3+</sup> ), мг/л	УНЧ:Al <sup>3+</sup>	Степень извлечения «УНЧ-Al(OH) <sub>3</sub> » α, %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
0	-	5	5	4
1	100:1	30	37	40
5	20:1	99	86	91
10	10:1	94	98	98
100	1:1	80	4	18

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(ПАВ) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 7,0; τ = 30 мин

Анализ показал, что в присутствии NaDDS максимальная степень извлечения достигается при соотношении концентраций УНЧ:Al<sup>3+</sup> = 20:1 (α = 99%). Дальнейшее увеличение концентрации Al<sup>3+</sup> приводит к снижению α за счет формирования избыточного количества малорастворимого Al(OH)<sub>3</sub>, образующего флотокомплексы больших размеров, которые не способны флотироваться на пузырьках выделяемых газов при электролизе. Аналогично протекают процессы извлечения частиц УНЧ в растворах, содержащих Катинол и ТХ-100 при соотношении концентраций УНЧ:Al<sup>3+</sup> = 1:1; при соотношении 10:1 – α=98% для обоих ПАВ.

Зависимости степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Al(OH)<sub>3</sub>» от начальной концентрации Al<sup>3+</sup> в растворах, содержащих ПАВ различной природы, приведены на Рисунках 5.13-5.15.

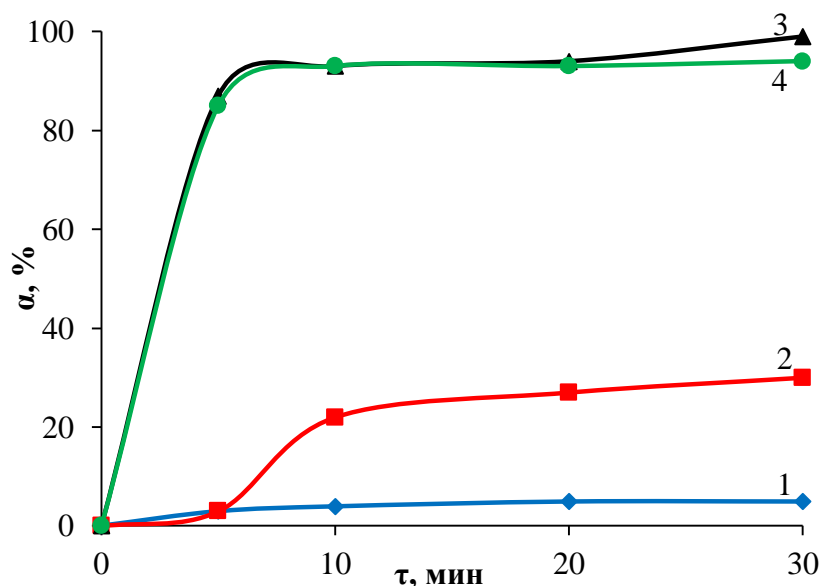


Рисунок 5.13 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ » от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии NaDDS при различных начальных концентрациях  $\text{Al}^{3+}$  в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  
 $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaDDS}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0

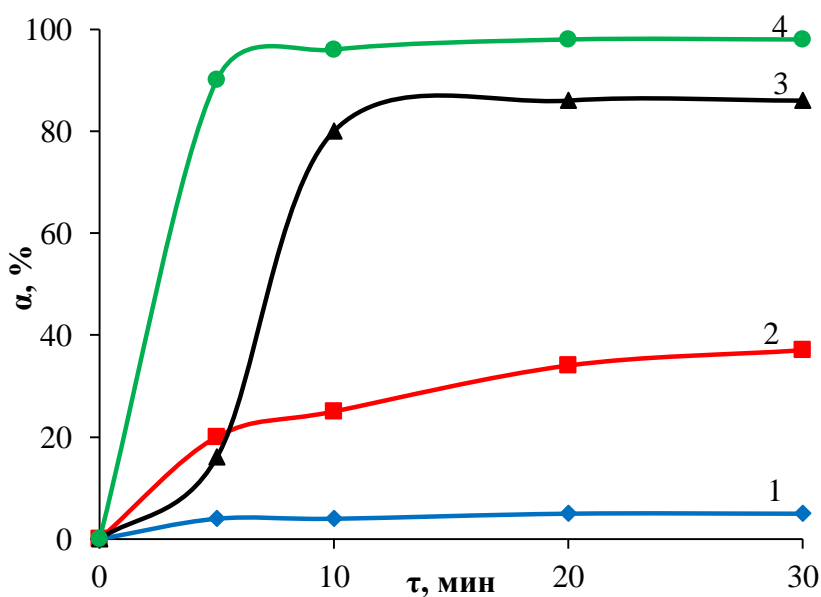


Рисунок 5.14 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ » от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии Катинола при различных начальных концентрациях  $\text{Al}^{3+}$  в водном растворе: 1 – без 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  
 $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Катинол}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0

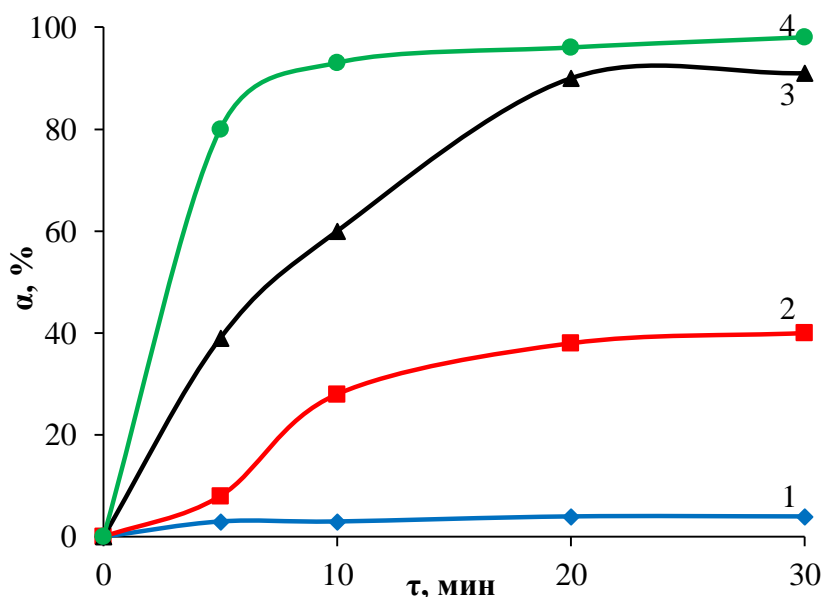


Рисунок 5.15 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Аl(OH)<sub>3</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии ТХ-100 при различных начальных концентрациях Al<sup>3+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л. С(УНЧ) = 100 мг/л; С(ТХ-100) = 100 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 7,0

Как и в случае коагулянта на основе Fe<sup>3+</sup>, при добавлении Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> эффективность извлечения флотокомплекса «УНЧ-Аl(OH)<sub>3</sub>» растет при увеличении начальной концентрации Al<sup>3+</sup> до 10 мг/л. Интенсивность процесса так же увеличивается, при С(Al<sup>3+</sup>) = 1-5 мг/л максимальная степень извлечения частиц достигается после 20 минут электрофлотации, а при С(Al<sup>3+</sup>) = 10 мг/л через 10 минут. При увеличении концентрации коагулянта до 100 мг/л эффективность процесса резко снижается до α=18 % (Таблица 5.16).

Изучено влияние концентрации различных типов ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Аl(OH)<sub>3</sub>» из водного раствора (Таблица 5.17).



Таблица 5.17 - Влияние концентрации ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ » из водного раствора

C(ПАВ), мг/л	УНЧ:ПАВ	Степень извлечения «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ » $\alpha$ , %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
100	1:1	94	98	98
500	1:5	12	96	90
1000	1:10	10	82	87
5000	1:50	5	72	18

$C(\text{Al}^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0;  $\tau = 30$  мин

Проведенные исследования показали, что оптимальное соотношение концентраций УНЧ:ПАВ = 1:1. При добавлении большего количества ПАВ, не зависимо от его природы, эффективность процесса электрофлотации падает. Можно предположить, что при добавлении 500 мг/л NaDDS степень извлечения флотокомплекса достигает всего 12% по причине связывания дисперсной фазы  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , образующей флотокомплекс «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ », в растворимые комплексы в присутствии избыточного количества ПАВ.

На Рисунках 5.16-5.18 представлены зависимости степени извлечения «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ » от концентраций ПАВ NaDDS, Катинола и ТХ-100, соответственно.

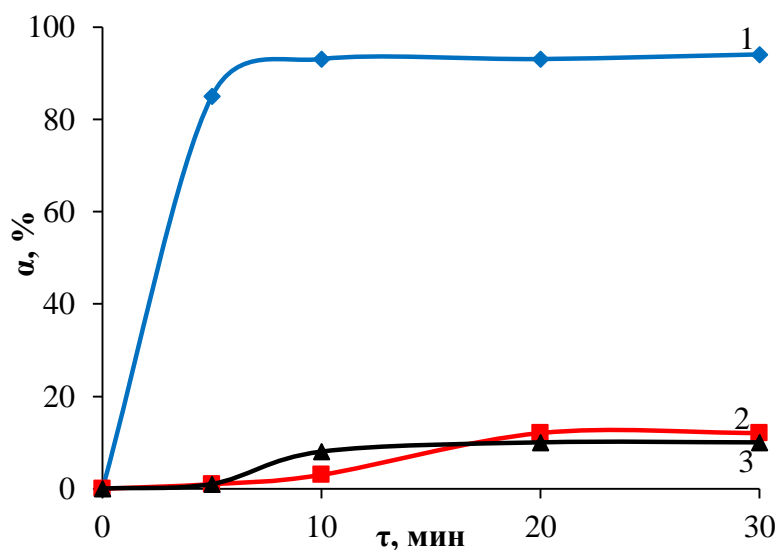


Рисунок 5.16 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Al(OH)<sub>3</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии NaDDS различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.

$C(\text{Al}^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0

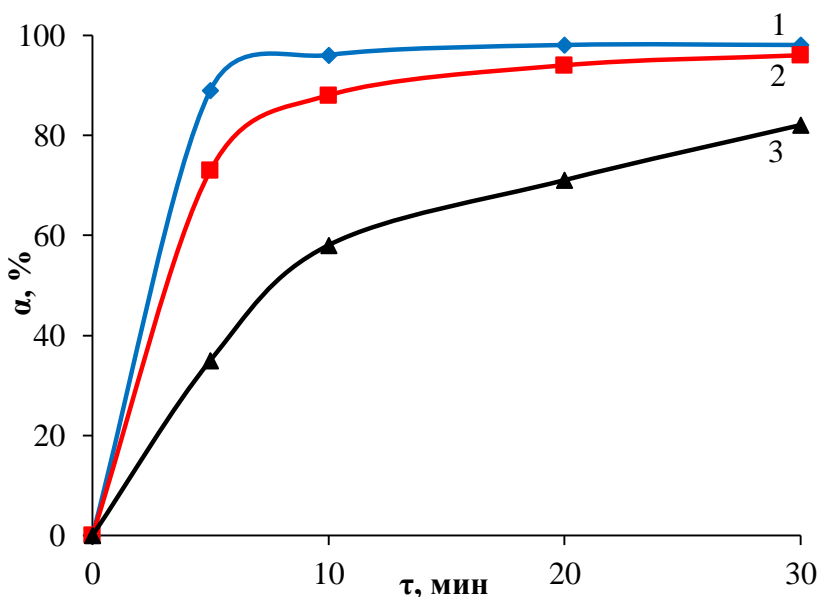


Рисунок 5.17 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Al(OH)<sub>3</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии Катинола различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.

$C(\text{Al}^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0

Приведенные зависимости (Рисунок 5.16, 5.17) подтвердили существование закономерности, что с ростом концентрации ПАВ интенсивность и эффективность

процесса электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ » снижается. Насколько сильно изменяется величина  $\alpha$  зависит от природы ПАВ: в присутствии Катинола (Рисунок 5.17) – степень извлечения частиц уменьшается постепенно, а резкий спад происходит после добавления более 100 мг/л NaDDS (Рисунок 5.16).

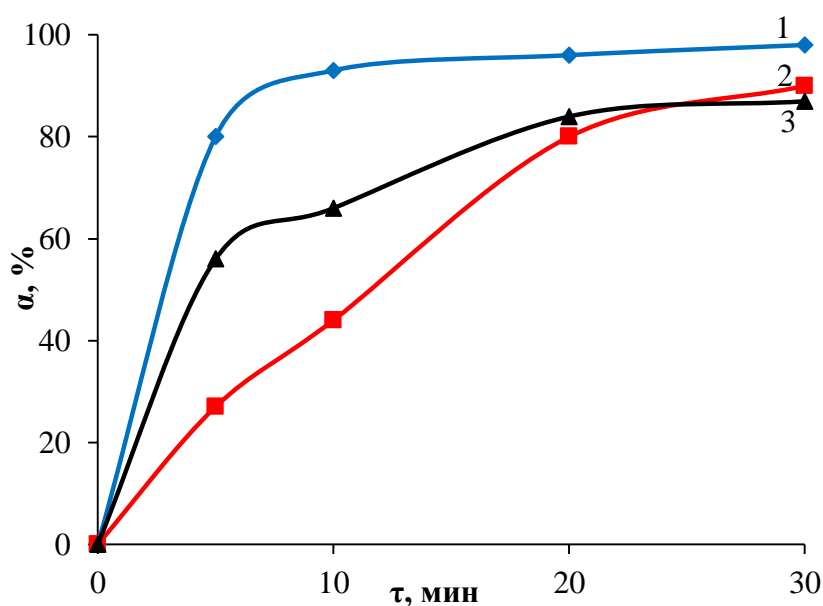


Рисунок 5.18 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Al}(\text{OH})_3$ » от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии TX-100 различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.

$C(\text{Al}^{3+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 7,0

В присутствии 100 мг/л неионогенного ПАВ (Рисунок 5.18) после 5 минут от начала электрофлотации  $\alpha = 80\%$ , а через 10 минут степень извлечения достигает 99%. Добавление более 500 мг/л TX-100 незначительно снижает максимальную степень извлечения до 87-90%. Однако стоит отметить, что при концентрации 500 мг/л неионогенного ПАВ степень извлечения после 5 и 10 минут электрофлотации намного ниже (27% и 44%, соответственно), чем при 1000 мг/л (56% и 66%, соответственно). Максимальная степень извлечения частиц при 500 мг/л TX-100 достигается за 30 минут от начала процесса электрофлотации, тогда как при 1000 мг/л TX-100 – за 20 минут.

### **5.3. Влияние ионов цветных металлов на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы**

В настоящее время широко применяются катализаторы на основе кобальта, молибдена, никеля, примеси которых попадают в сточные воды в процессе очистки и функционализации поверхности УНМ. Кроме того, в процессе технологического производства УНМ при применении различных реакторов с металлическими обшивками сточные воды могут загрязняться такими металлами как медь, цинк, железо вследствие изнашивания оборудования или коррозионных образований. В связи с этим был изучен процесс электрофлотационного извлечения частиц УНЧ в присутствии ионов цветных металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) 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- $\text{Me}(\text{OH})_2$ ». pH водных растворов доводили до значения 9,5 для образования более крупных частиц «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ ». Процесс проводили в течении 30 минут в присутствии 50 мг/л электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с оптимальной объемной плотностью тока 0,2 А/л.

#### ***Электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы***

Влияние начальной концентрации  $\text{Co}^{2+}$  на электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы проводили в области 0-100 мг/л  $\text{Co}^{2+}$  (Таблица 5.18).

Таблица 5.18 - Влияние начальной концентрации  $\text{Co}^{2+}$  на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

C( $\text{Co}^{2+}$ ), мг/л	УНЧ: $\text{Co}^{2+}$	Степень извлечения «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » $\alpha$ , %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
0	-	5	5	4
1	100:1	16	27	31
5	20:1	83	86	87
10	10:1	96	86	92
100	1:1	75	35	20

$C(\text{УНЧ}) = 100$  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 9,5;  $\tau = 30$  мин

Анализ показал, что в присутствии анионного ПАВ NaDDS флотокомплекс «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » извлекается достаточно полно ( $\alpha = 96\%$ ) только при  $C(\text{Co}^{2+}) = 10$  мг/л. При концентрациях 5 мг/л и 10 мг/л  $\text{Co}^{2+}$  в растворе Катинола степень извлечения частиц достигает максимальных значений 86%. Добавка ТХ-100 способствует извлечению частиц «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » с  $\alpha = 87\%$  при 5 мг/л  $\text{Co}^{2+}$  и с  $\alpha = 92\%$  при 10 мг/л  $\text{Co}^{2+}$ . Увеличение начальной концентрации  $\text{Co}^{2+}$  до 100 мг/л снижает эффективность электрофлотации ( $\alpha = 20\%$  (ТХ-100),  $\alpha = 35\%$  (Катинол),  $\alpha = 75\%$  (NaDDS)).

Зависимости степени электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » в присутствии ПАВ различной природы от продолжительности процесса показаны на Рисунках 5.19-5.21.

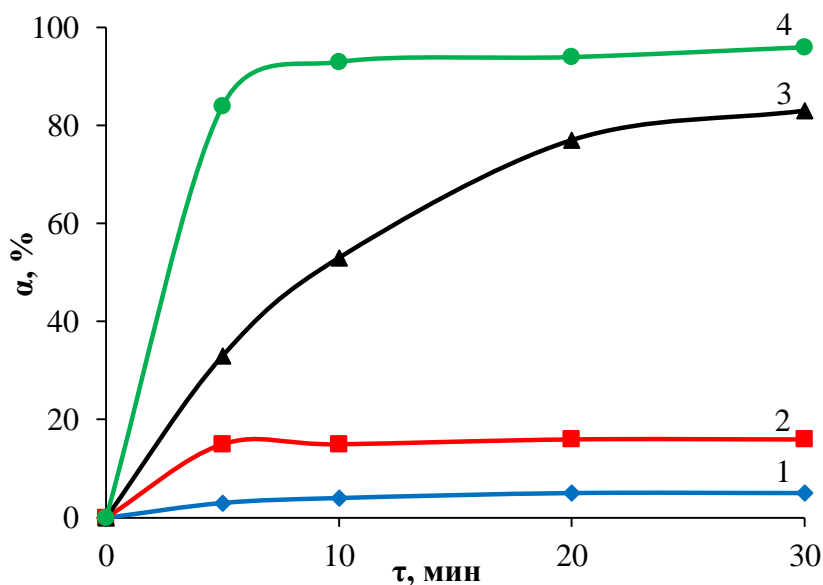


Рисунок 5.19 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии NaDDS при различных начальных концентрациях  $\text{Co}^{2+}$  в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{NaDDS}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5

Как видно из Рисунка 5.19, что при  $C(\text{Co}^{2+}) = 10$  мг/л (кривая 4) процесс извлечения частиц протекает интенсивно – через 5 минут электрофлотации степень извлечения достигает 84%, а через 10 минут  $\alpha_{\text{max}} = 94\%$ . При уменьшении ионов  $\text{Co}^{2+}$  до 1 мг/л процесс тормозится до 20 минут ( $\alpha_{\text{max}} = 30\%$ ).

Катионный ПАВ Катинол (5-10 мг/л) тормозит процесс извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » –  $\alpha = 86\%$  только через 30 минут процесса электрофлотации (Рисунок 5.20).

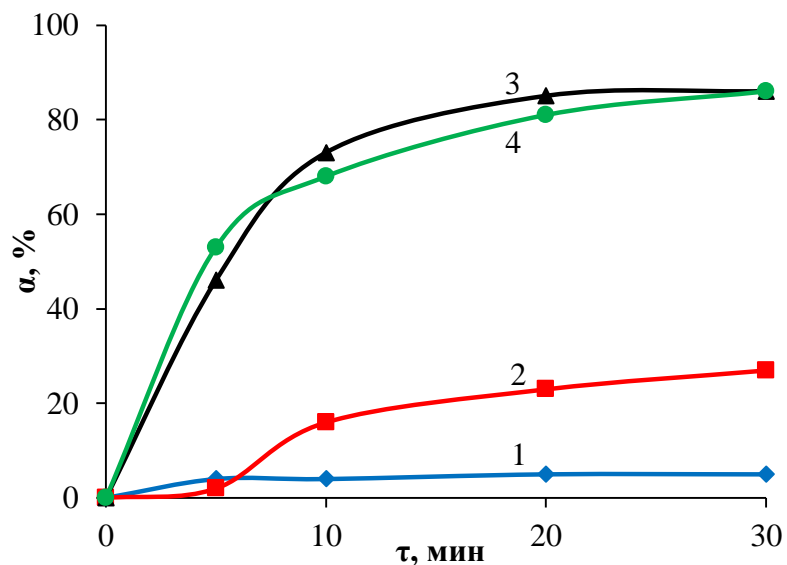


Рисунок 5.20 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Со(ОН)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии Катинола при различных начальных концентрациях  $Co^{2+}$  в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  
 $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(Катинол) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5

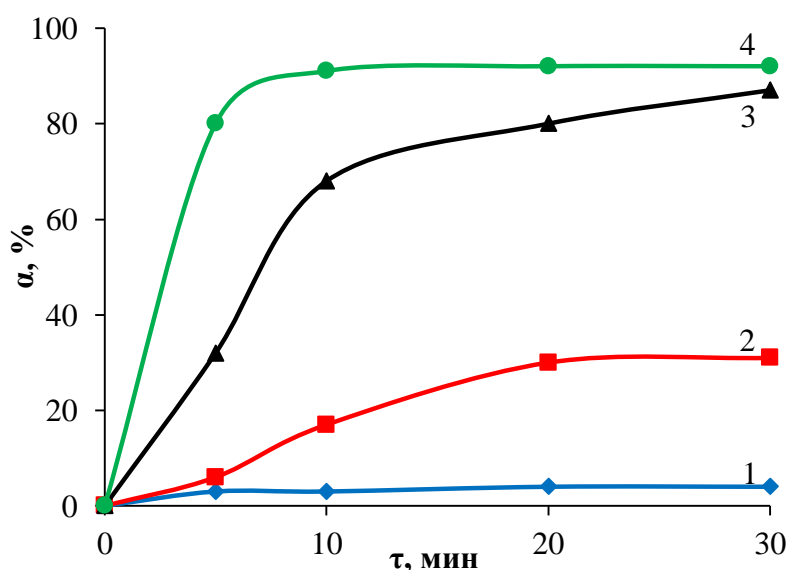


Рисунок 5.21 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Со(ОН)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии ТХ-100 при различных начальных концентрациях  $Co^{2+}$  в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  
 $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(ТХ-100) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5

Присутствие TX-100 влияет на извлечение флотокомплекса так же, как и NaDDS: добавка 10 мг/л  $\text{Co}^{2+}$  является оптимальной ( $\alpha=92\%$  за 10 минут); со снижением концентрации  $\text{Co}^{2+}$  до 1-5 мг/л процесс тормозится – максимальная степень извлечения достигается только после 20 минут электрофлотации.

Исследован процесс электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » из водного раствора в присутствии 100-1000 мг/л ПАВ при pH 9,5 (Таблица 5.19).

Таблица 5.19 - Влияние концентрации ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » из водного раствора

C(ПАВ), мг/л	УНЧ:ПАВ	Степень извлечения «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » $\alpha$ , %		
		NaDDS	Катинол	TX-100
100	1:1	96	86	92
500	1:5	2	50	96
1000	1:10	2	13	71

$C(\text{Co}^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л, pH = 9,5;  $\tau = 30$  мин

Было установлено, что при соотношении концентраций УНЧ:ПАВ = 1:1 происходит максимальное извлечение частиц «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » – 86% и 96% в водных растворах Катинола и NaDDS, соответственно. При таком соотношении концентраций флотокомплекс в присутствии неионогенного ПАВ извлекается с  $\alpha = 92\%$ , а при увеличении концентрации TX-100 до 500 мг/л степень извлечения частиц достигает 96%. При дальнейшем росте концентрации ПАВ, вне зависимости от его природы,  $\alpha$  падает, а в случае с NaDDS уже при концентрации 500 мг/л флотокомплекс «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » не образуется, в следствие чего УНЧ не извлекаются.

Зависимости степеней электрофлотационного извлечения частиц «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » от концентрации ПАВ различной природы приведены на Рисунках 5.22-5.24.



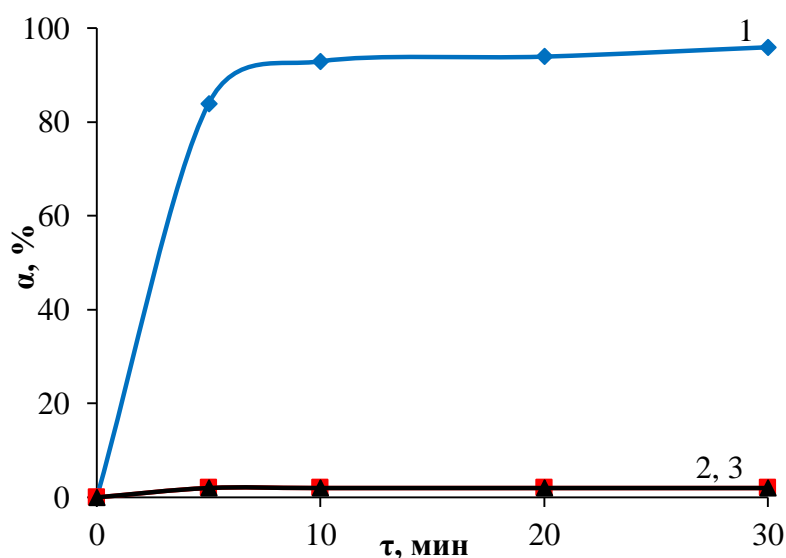


Рисунок 5.22 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Со(ОН)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии NaDDS различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.  
 $C(\text{Co}^{2+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ; pH 9,5

Рисунок 5.22 подтверждает действие NaDDS и показывает, что при добавлении 100 мг/л ПАВ процесс протекает быстро – за 5 минут электрофлотации степень извлечения достигает 84%, а через 10 минут возрастает до 94-96%.

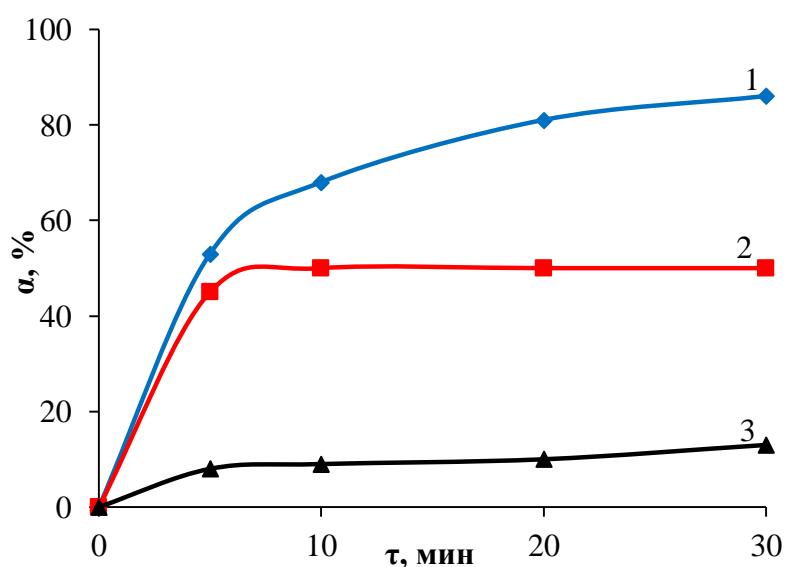


Рисунок 5.23 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Со(ОН)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии Катинола различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.  
 $C(\text{Co}^{2+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ; pH 9,5

В присутствии 100 мг/л катионного ПАВ процесс не отличается интенсивностью – степень извлечения частиц «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » ( $\alpha = 68\%$ ) достигалась через 10 минут после начала процесса электрофлотации, а  $\alpha_{\text{max}} = 86\%$  только через 30 минут. С увеличением концентрации Катинола до 500-1000 мг/л процесс протекает быстро (5-10 минут), но не эффективно –  $\alpha_{\text{max}} = 13-50\%$  .

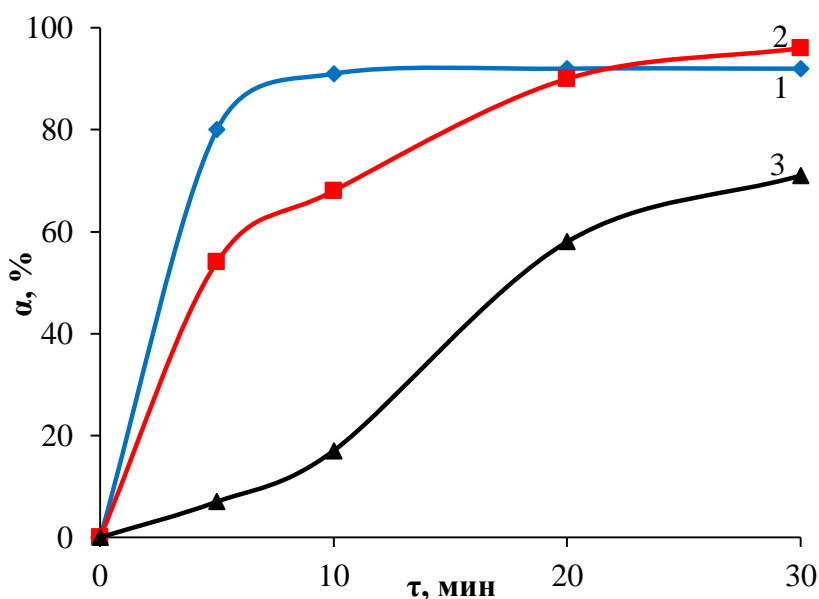


Рисунок 5.24 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии ТХ-100 различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.

$C(\text{Co}^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; рН 9,5

С ростом концентрации неионогенного ПАВ ТХ-100 от 100 до 500 мг/л, эффективность извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » оставалась прежней, но чем больше была концентрация ПАВ, тем медленнее протекал процесс. За первые 10 минут процесса при концентрации 500 мг/л ТХ-100 степень извлечения достигла всего 65%, тогда как при 100 мг/л ТХ-100  $\alpha$  достигла своего максимального значения 91-92%.

## *Электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы*

Были проведены исследования по электрофлотационному извлечению флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» в присутствии ПАВ различной природы. В Таблице 5.20 приведены результаты экспериментов по влиянию начальной концентрации Ni<sup>2+</sup> на степень извлечения флотокомплекса из водных растворов различных типов ПАВ.

Таблица 5.20 - Влияние начальной концентрации Ni<sup>2+</sup> на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

C(Ni <sup>2+</sup> ), мг/л	УНЧ:Ni <sup>2+</sup>	Степень извлечения «УНЧ-Ni(OH) <sub>2</sub> » α, %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
0	-	5	5	4
1	100:1	34	41	8
5	20:1	73	60	23
10	10:1	61	51	26
100	1:1	99	59	89

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(ПАВ) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 9,5; τ = 30 мин

Анализ экспериментальных данных показывает, что с ростом концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> до 100 мг/л степень извлечения частиц «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» растет вне зависимости от природы ПАВ. В присутствии Катинола и Ni(OH)<sub>2</sub> степень извлечения флотокомплекса равна 50-60%. В присутствии ТХ-100 частицы способны извлекаться на 89% только при больших концентрациях Ni<sup>2+</sup> (100 мг/л). Максимальная степень извлечения (α = 99%) достигается при соотношении концентраций УНЧ:Ni<sup>2+</sup> = 1:1 в присутствии NaDDS.

На Рисунках 5.25-5.27 представлены зависимости процесса электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» в присутствии ПАВ различной природы от начальной концентрации Ni<sup>2+</sup>.

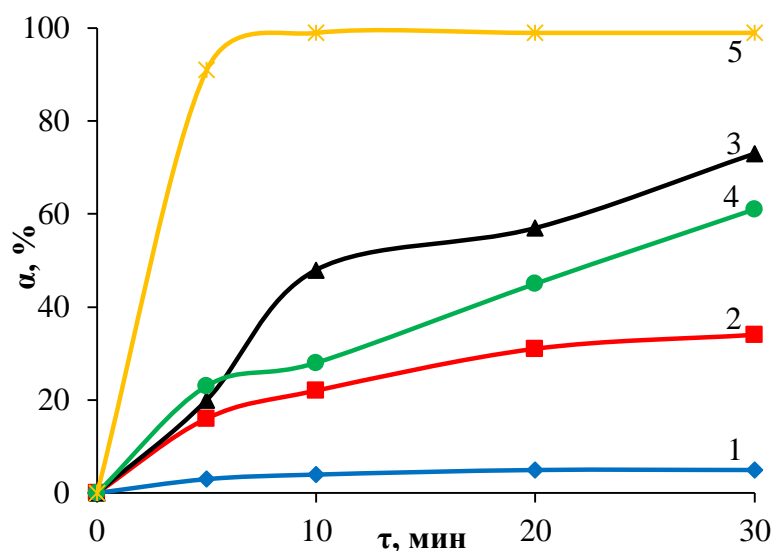


Рисунок 5.25 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии NaDDS при различных начальных концентрациях Ni<sup>2+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л; 5 – 100 мг/л. C(УНЧ) = 100 мг/л; C(NaDDS) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 9,5

Отмечено, что в присутствии NaDDS (Рисунок 5.25) в количестве 100 мг/л процесс идет достаточно быстро – максимальное значение α=99% достигается за 10 минут. При меньших количествах ПАВ интенсивность процесса снижается, как и его эффективность.

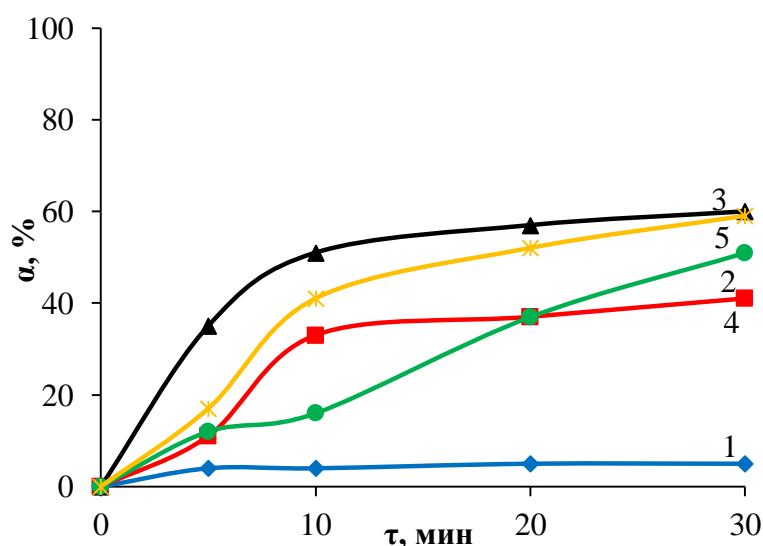


Рисунок 5.26 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии Катинола при различных начальных концентрациях Ni<sup>2+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л; 5 – 100 мг/л. C(УНЧ) = 100 мг/л; C(Катинол) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 9,5

Было установлено, что в водном растворе Катинола процесс извлечения частиц протекает медленно и не эффективно, максимальные значения  $\alpha$  достигают 60% за 30 минут электрофлотации.

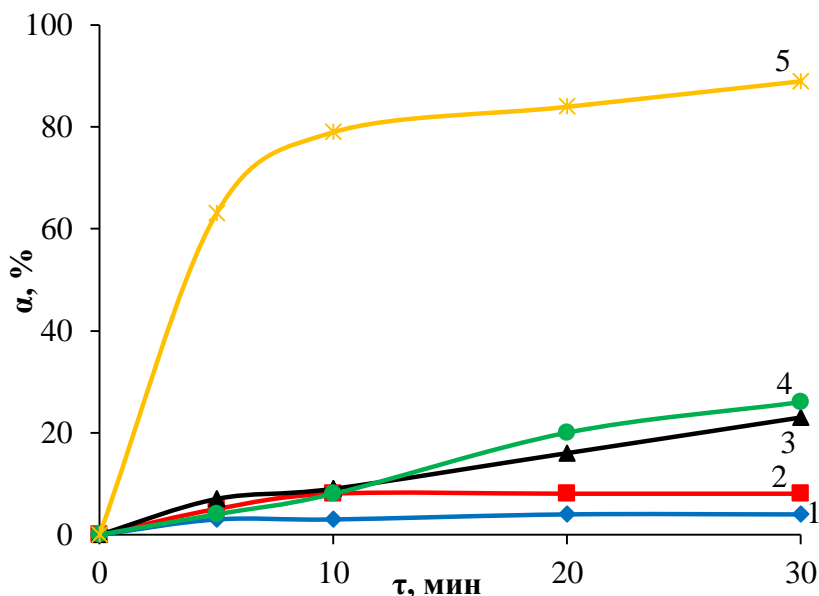


Рисунок 5.27 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии ТХ-100 при различных начальных концентрациях  $Ni^{2+}$  в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л; 5 – 100 мг/л.  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ТХ-100}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5

В водном растворе ТХ-100 процесс извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» протекает эффективно ( $\alpha_{\text{max}} = 89\%$ ), если концентрация неионогенного ПАВ равна 100 мг/л. Процесс протекает быстро – за 5 минут электрофлотации степень извлечения достигает 63%, а через 10 минут от начала процесса – 80%.

Изучено влияние концентрации ПАВ различной природы на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора (Таблица 5.21).

Таблица 5.21 - Влияние концентрации ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора

С(ПАВ), мг/л	УНЧ:ПАВ	Степень извлечения «УНЧ-Ni(OH) <sub>2</sub> » α, %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
100	1:1	61	51	26
500	1:5	26	87	69
1000	1:10	15	92	13

$C(Ni^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(УНЧ) = 100$  мг/л;  $C(Na_2SO_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5;  $\tau = 30$  мин

Экспериментальные данные, полученные при добавлении 10 мг/л  $Ni^{2+}$ , показали, что увеличение концентрации NaDDS в водном растворе приводит к снижению эффективности электрофлотационного процесса извлечения флотокомплекса. С ростом концентрации Катинола α увеличивается с 51% (100 мг/л Катинола) до 92% (1000 мг/л Катинола), что может быть связано с сорбцией ПАВ на поверхности частиц «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>». За счет этого образуется положительно заряженный флотокомплекс, который легко флотируется посредством слипания с отрицательно заряженными пузырьками водорода. Необходимо отметить, что оптимальная концентрация неионогенного ПАВ ТХ-100, при которой степень извлечения достигала 69%, равна 500 мг/л.

На Рисунках 5.28-5.30 приведены зависимости по исследованию процесса электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» в присутствии различных концентраций ПАВ от 100 до 1000 мг/л.

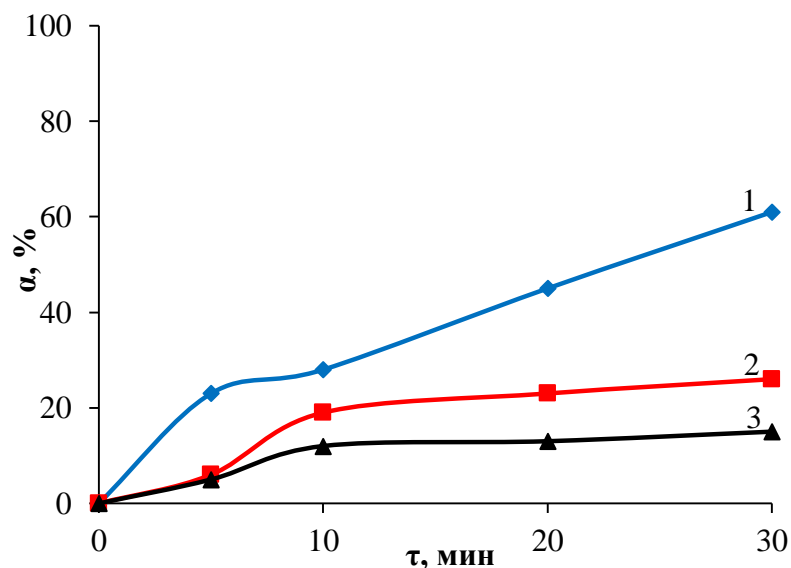


Рисунок 5.28 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии NaDDS различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.  
 $C(\text{Ni}^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5

Определено, что добавление анионного ПАВ NaDDS в любых количествах в раствор, содержащий 10 мг/л  $\text{Ni}^{2+}$  тормозит процесс электрофлотационного извлечения частиц «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>».

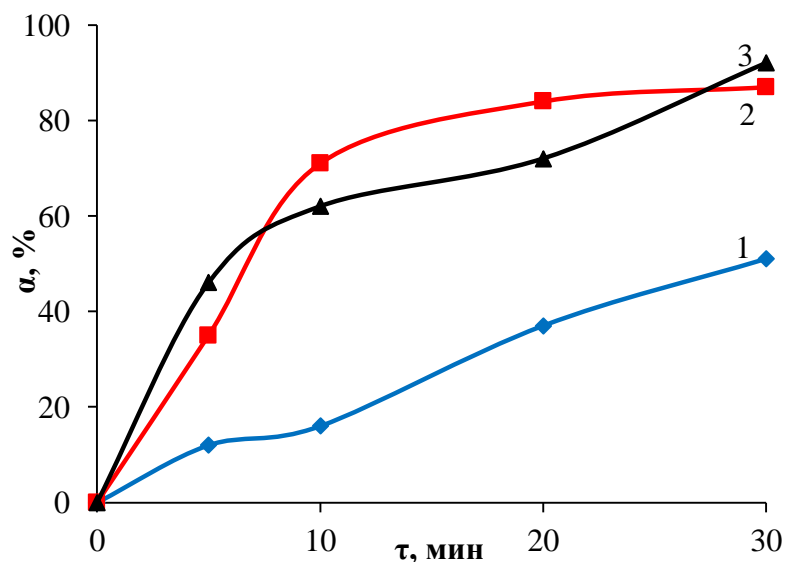


Рисунок 5.29 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии Катинола различных концентраций 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.  
 $C(\text{Ni}^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5

В системе катионного ПАВ Катинола рост его концентрации повышает эффективность процесса. Однако электрофлотационное извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» в присутствии 500 мг/л Катинола протекает интенсивнее ( $\alpha = 84\%$  за 20 минут процесса), чем в присутствии 100 мг/л этого же ПАВ ( $\alpha = 92\%$  за 30 минут процесса).

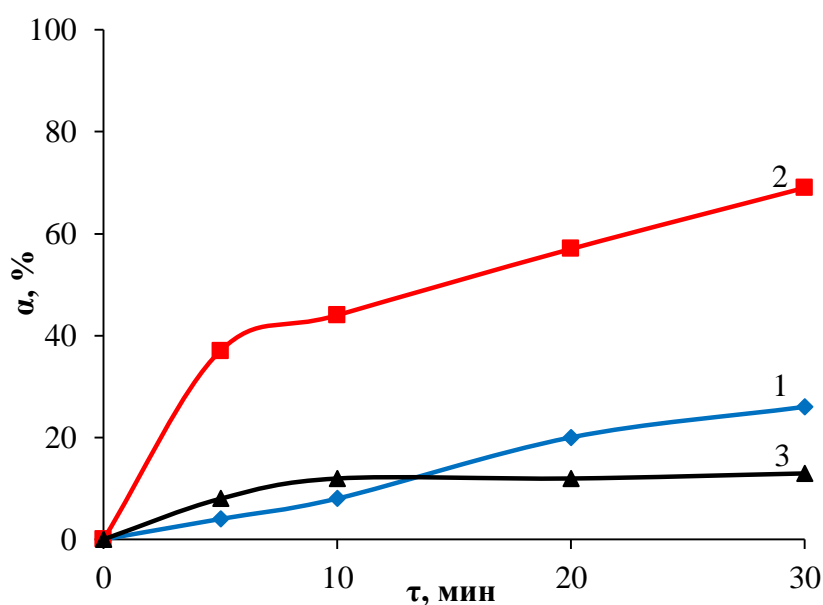


Рисунок 5.30 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ni(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии TX-100 различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.

$C(\text{Ni}^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л,  $\text{pH} = 9,5$

В присутствии неионогенного ПАВ TX-100 процесс электрофлотации протекает медленно, максимальные степени извлечения достигаются только по истечении 30 минут процесса электрофлотации.



## *Электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы*

Результаты экспериментального исследования по влиянию начальной концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы приведены в Таблице 5.22.

Таблица 5.22 - Влияние начальной концентрации Cu<sup>2+</sup> на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

C(Cu <sup>2+</sup> ), мг/л	УНЧ : Cu <sup>2+</sup>	Степень извлечения «УНЧ-Cu(OH) <sub>2</sub> » α, %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
0	-	5	5	4
1	100:1	42	31	24
5	20:1	93	69	96
10	10:1	98	95	99
100	1:1	97	96	61

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(ПАВ) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 9,5; τ = 30 мин

Анализ Таблицы 5.22 показал, что степень извлечения частиц «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» в диапазоне начальной концентрации Cu<sup>2+</sup> от 5 до 100 мг/л достигает значений 93-98%. В присутствии Катинола степень извлечения флотокомплекса равна на 95-96% при 10-100 мг/л Cu<sup>2+</sup>. Отличительное действие имеет ТХ-100: максимально частицы извлекаются при соотношениях концентраций УНЧ:Cu<sup>2+</sup> = 20:1; 10:1 (α=96-99%). При увеличении концентрации ионов меди (II) до 100 мг/л степень извлечения падает до 61%.

Зависимости, приведенные на Рисунке 5.31 показали, что увеличение концентрации Cu<sup>2+</sup> в растворе NaDDS до 10 мг/л несколько понижает интенсивность процесса, но эффективность электрофлотации остается прежней (97-98%). При концентрациях Cu<sup>2+</sup> ниже 5 мг/л извлечение частиц не эффективно.

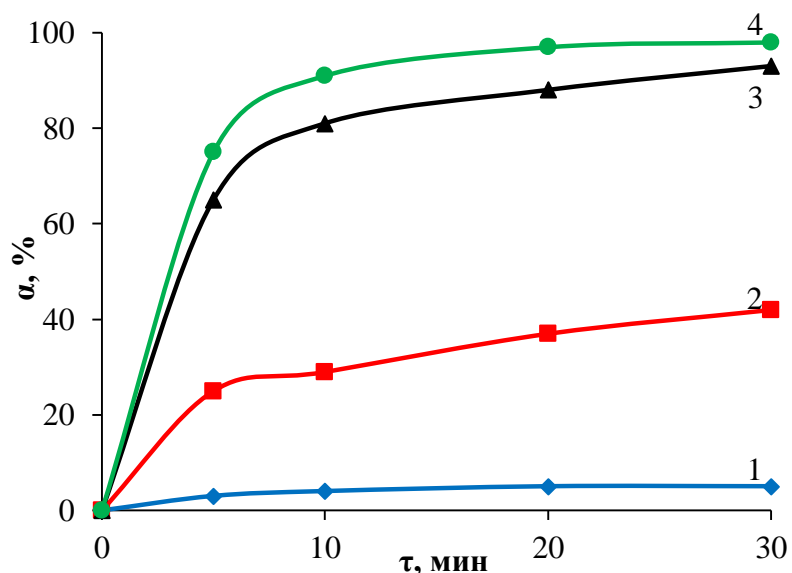


Рисунок 5.31 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии NaDDS при различных начальных концентрациях Cu<sup>2+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л. C(УНЧ) = 100 мг/л; C(NaDDS) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; *i<sub>v</sub>* = 0,2 А/л; pH 9,5

На Рисунке 5.32 отображена зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора Катинола в присутствии различных начальных концентраций Cu<sup>2+</sup> от продолжительности процесса электрофлотации.

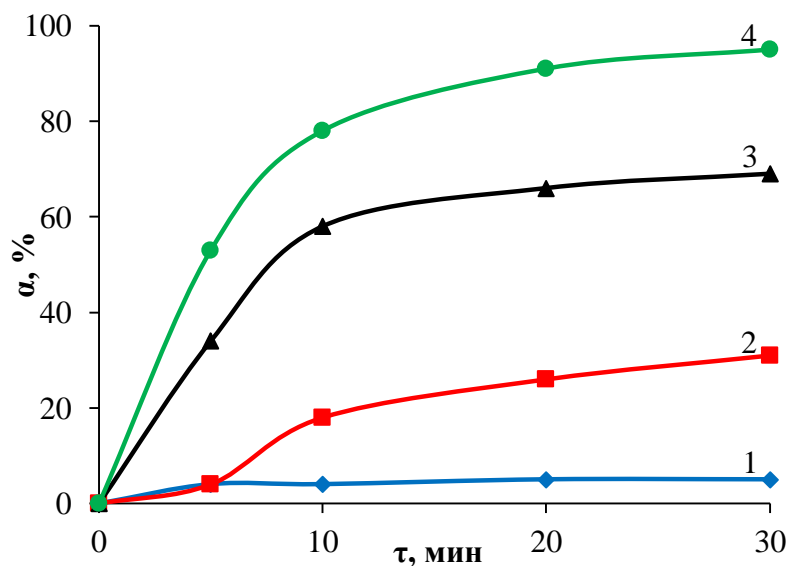


Рисунок 5.32 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии Катинола при различных начальных концентрациях Cu<sup>2+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л; 5 – 100 мг/л. C(УНЧ) = 100 мг/л; C(Катинол) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; *i<sub>v</sub>* = 0,2 А/л; pH 9,5

Определено, что в растворе Катинола в присутствии 1-5 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$  частицы «УНЧ- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ » плохо извлекаются. Однако при увеличении концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  до 10 мг/л, степень извлечения достигает 96%. Можно предположить, что это связано с увеличением количества осадка гидроксида меди (II), который входит в состав флотокомплекса «УНЧ- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ». Необходимо отметить, что интенсивность процесса с ростом концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  от 1 до 10 мг/л практически не изменяется – постоянные значения степени извлечения флотокомплекса достигаются по достижению 20 минут электрофлотации.

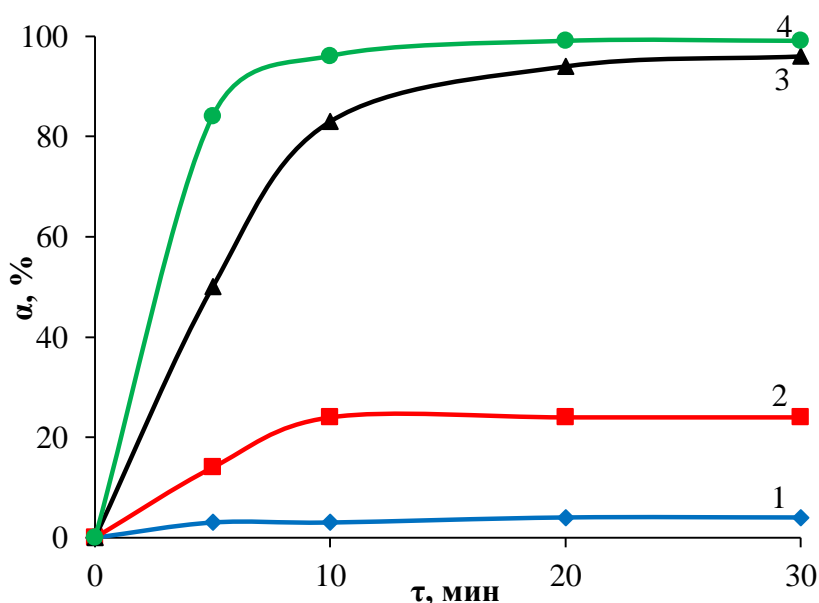


Рисунок 5.33 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ » от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии ТХ-100 при различных начальных концентрациях  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.  
 $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{ТХ-100}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; рН 9,5

В присутствии неионогенного ПАВ ТХ-100 (Рисунок 5.33) заметное влияние на интенсивность и эффективность процесса оказала добавка  $\text{Cu}^{2+}$  концентрацией 10 мг/л. Постоянное значение степени извлечения частиц установилось за первые 10 минут электрофлотационного процесса. В водном растворе в присутствии 5 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$  только по достижении 20 минут процесса электрофлотации степень извлечения достигала максимума - 94-96%.

Экспериментальные результаты влияния концентрации ПАВ различной природы на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора приведены в Таблице 5.23.

Таблица 5.23 - Влияние концентрации ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора

С(ПАВ), мг/л	УНЧ:ПАВ	Степень извлечения «УНЧ-Cu(OH) <sub>2</sub> » $\alpha$ , %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
100	1:1	98	95	99
500	1:5	4	93	96
1000	1:10	4	96	83

$C(\text{Cu}^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5;  $\tau = 30$  мин

Анализ табличных данных (Таблица 5.23) показал, что в водном растворе при увеличении концентрации NaDDS частицы «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» практически не извлекаются. С ростом концентрации ТХ-100 от 100 до 1000 мг/л степень извлечения частиц падает с 99% до 83%. Количество Катинола в водном растворе, содержащем флотокомплекс, совсем не влияет на эффективность процесса (93-96%).

Изучены зависимости процесса электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора от концентрации ПАВ различной природы (Рисунки 5.34-5.36).

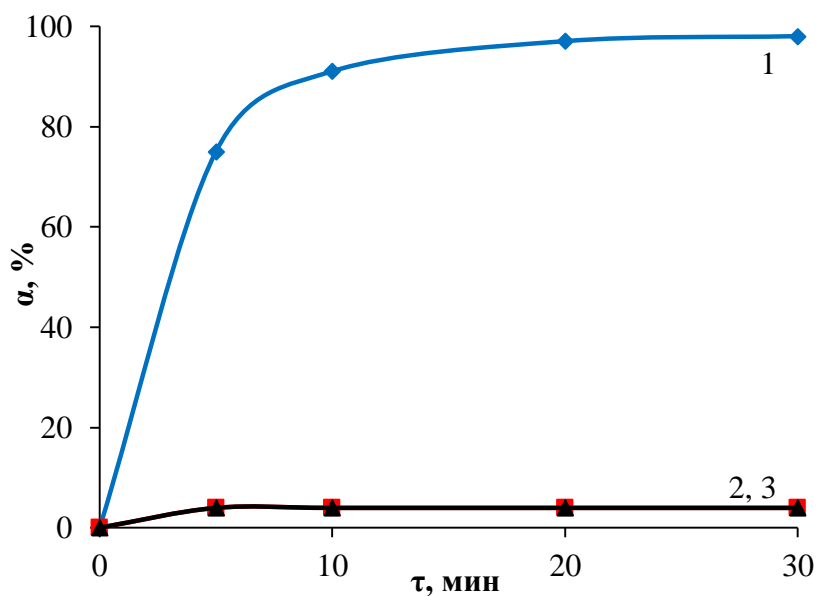


Рисунок 5.34 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии NaDDS различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.

$C(\text{Cu}^{2+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ;  $\text{pH } 9,5$

Исследование зависимости  $\alpha$  от продолжительности процесса электрофлотации показало, что для всех типов ПАВ концентрация 100 мг/л является оптимальной, при которой степень извлечения достигает максимального значения 95-99%. В присутствии 100 мг/л анионного ПАВ NaDDS уже через 5 минут электрофлотации степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» достигает 71%, а через 10 минут – 91%.

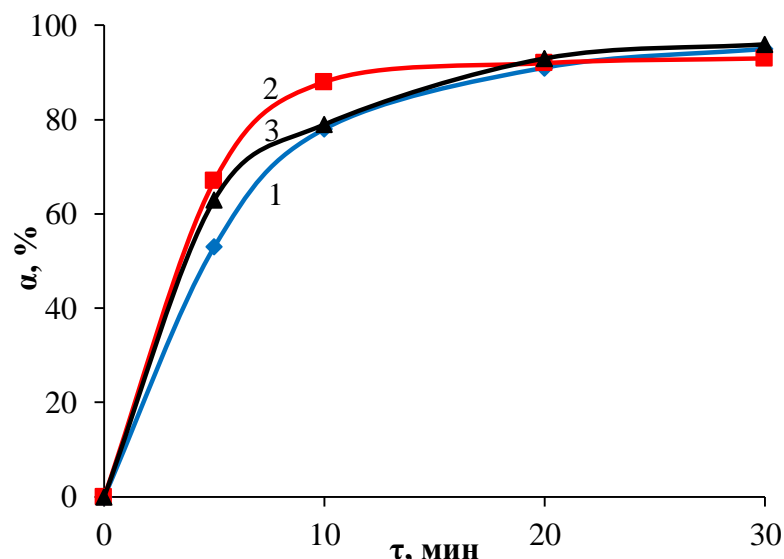


Рисунок 5.35 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии Катинола различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.

$C(\text{Cu}^{2+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ;  $\text{pH } 9,5$

В водном растворе Катинола изменение концентрации ПАВ не никак не влияет на эффективность электрофлотации, но в присутствии 500 мг/л Катинола процесс протекает наиболее интенсивно – за 10 минут электрофлотации извлекается максимальное количество частиц «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>».

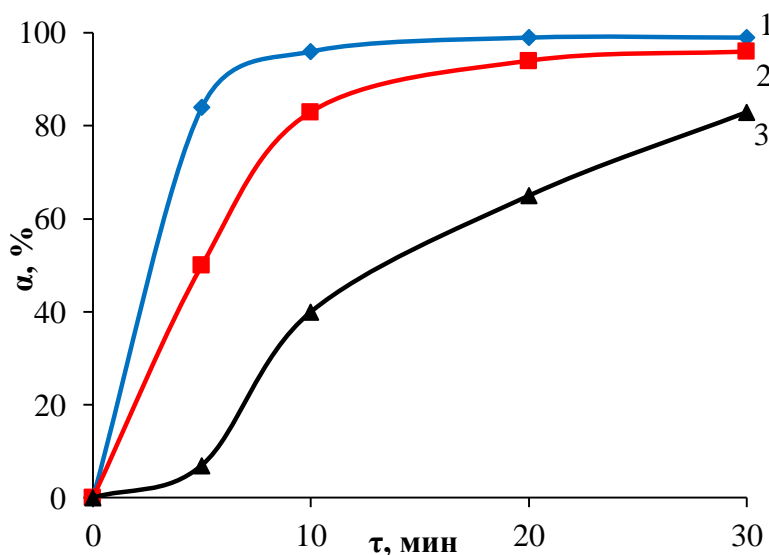


Рисунок 5.36 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии ТХ-100 различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.

$C(\text{Cu}^{2+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ;  $\text{pH } 9,5$

Увеличение концентрации неионогенного ПАВ ТХ-100 до 500 мг/л снижает интенсивность процесса – максимальное значение  $\alpha$  достигается только после 20 минут электрофлотации (при 100 мг/л после 10 минут). При дальнейшем росте концентрации ТХ-100 процесс электрофлотации тормозится.

### ***Электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы***

Также была рассмотрена эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора в присутствии различных типов ПАВ. Влияние начальной концентрации Zn<sup>2+</sup> на степень извлечения частиц рассмотрено в Таблице 5.24 и на Рисунках 5.37-5.39.

Таблица 5.24 - Влияние начальной концентрации Zn<sup>2+</sup> на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

C(Zn <sup>2+</sup> ), мг/л	УНЧ:Zn <sup>2+</sup>	Степень извлечения «УНЧ-Zn(OH) <sub>2</sub> » $\alpha$ , %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
0	-	5	5	4
1	100:1	22	41	27
5	20:1	46	89	86
10	10:1	97	99	98
100	1:1	100	99	94

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(ПАВ) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5;  $\tau = 30$  мин

Установлено, что при соотношении концентраций УНЧ:Zn<sup>2+</sup> = 10:1 степень извлечения частиц «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора достигает максимальных значений 97-99% в присутствии ПАВ любой природы. При увеличении концентрации Zn<sup>2+</sup> в растворах Катинола и NaDDS степень извлечения увеличивается и достигает  $\alpha = 99-100\%$  при C(Zn<sup>2+</sup>)=100 мг/л.

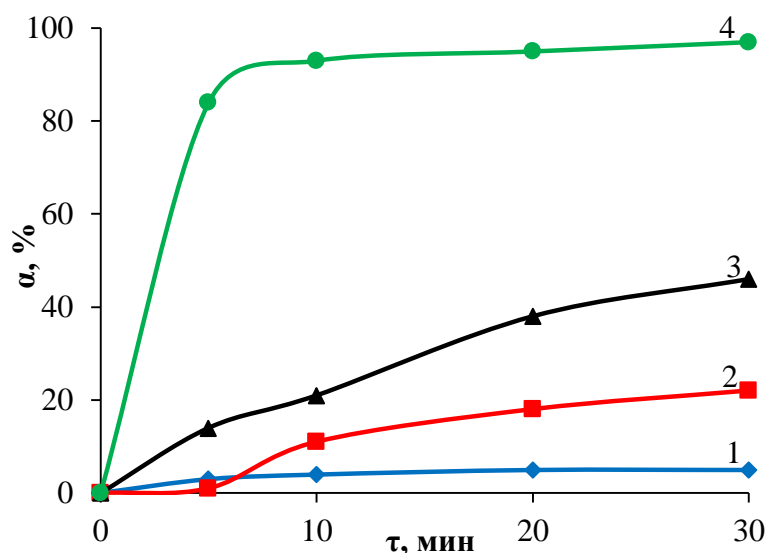


Рисунок 5.37 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии NaDDS при различных начальных концентрациях Zn<sup>2+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(NaDDS) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 9,5

В водном растворе NaDDS в присутствии 10 мг/л Zn<sup>2+</sup> максимум степени извлечения частиц «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» достигается после 10 минут электрофлотации. Присутствие ионов Zn<sup>2+</sup> концентрацией 1-5 мг/л не позволяет извлекать флотокомплекс из водного раствора быстро и в полном объеме.

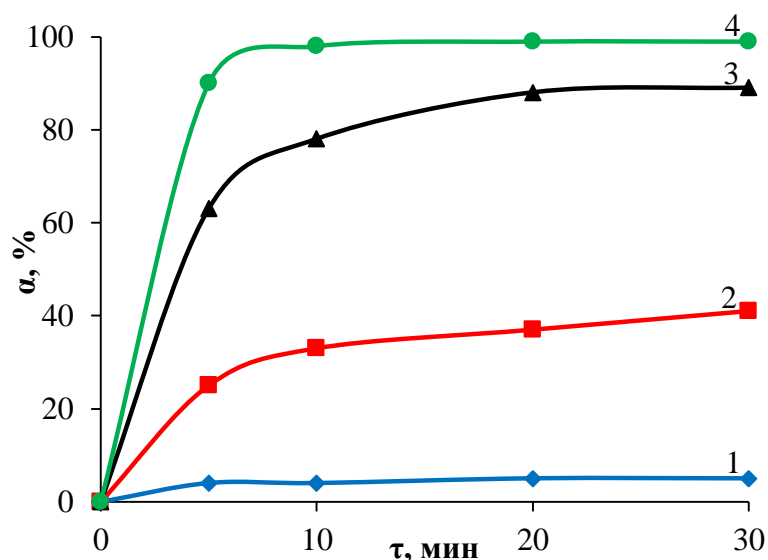


Рисунок 5.38 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии Катинола при различных начальных концентрациях Zn<sup>2+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л.

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(Катинол) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 9,5



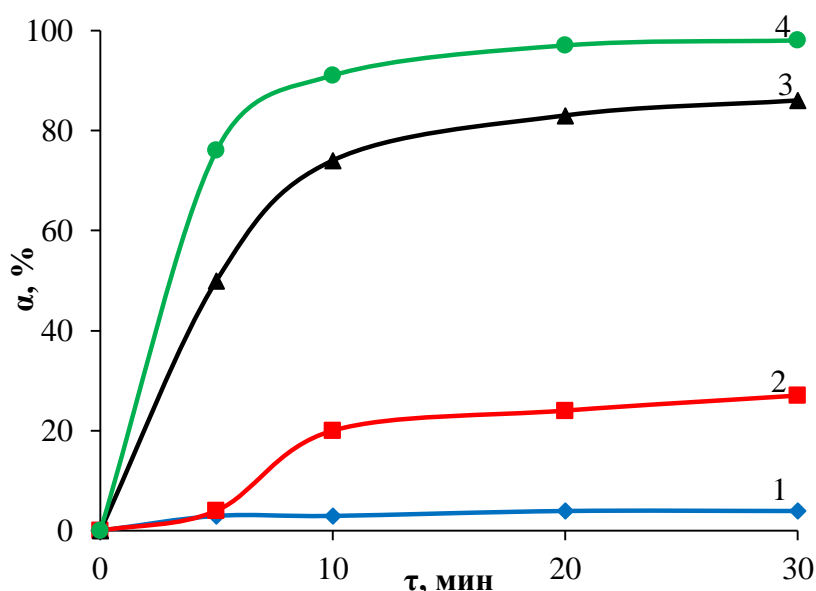


Рисунок 5.39 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности электрофлотационного процесса в присутствии ТХ-100 при различных начальных концентрациях Zn<sup>2+</sup> в водном растворе: 1 – 0 мг/л; 2 – 1 мг/л; 3 – 5 мг/л; 4 – 10 мг/л. С(УНЧ) = 100 мг/л; С(ТХ-100) = 100 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 9,5

Отмечено, что интенсивность процесса извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» в водных растворах Катинола (Рисунок 5.38) и ТХ-100 (Рисунок 5.39) увеличивается с ростом концентрации Zn<sup>2+</sup> с 1 до 10 мг/л. Однако именно при концентрации 10 мг/л Zn<sup>2+</sup> α достигает значений 98-99% за 10 минут (Рисунок 5.38, 5.39).

Экспериментальные данные исследования по влиянию концентрации ПАВ (100-1000 мг/л) на процесс электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» отображены в Таблице 5.25.

Таблица 5.25 - Влияние концентрации ПАВ на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» из водного раствора

С(ПАВ), мг/л	УНЧ:ПАВ	Степень извлечения «УНЧ-Zn(OH) <sub>2</sub> » α, %		
		NaDDS	Катинол	ТХ-100
100	1:1	97	99	98
500	1:5	8	97	98
1000	1:10	1	95	95

С(Zn<sup>2+</sup>) = 10 мг/л; С(УНЧ) = 100 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН 9,5; τ = 30 мин

Определено, что результаты извлечения частиц «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» (Таблица 5.25) аналогичны результатам извлечения флотокомплекса «УНЧ-Cu(OH)<sub>2</sub>» (Таблица 5.23). Оптимальная концентрация NaDDS, при которой  $\alpha = 97\%$ , равна 100 мг/л. Содержание в растворе более 100 мг/л анионного ПАВ ведет к снижению эффективности процесса извлечения частиц. В присутствии Катинола и ТХ-100 флотокомплекс извлекается с величиной  $\alpha=95-99\%$  в диапазоне концентраций ПАВ 100-1000 мг/л.

Зависимости степеней извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» из водных растворов от концентрации ПАВ различной природы приведены на Рисунках 5.40-5.42.

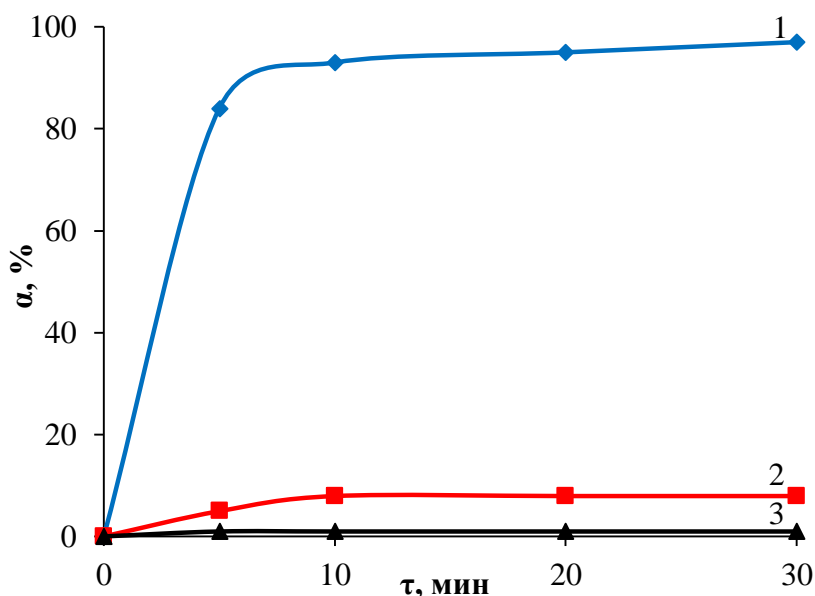


Рисунок 5.40 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии NaDDS различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.

$C(\text{Zn}^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5

Как и в случае Cu(OH)<sub>2</sub>, в присутствии NaDDS максимальное количество частиц флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» извлекается по достижению 10 минут электрофлотации.

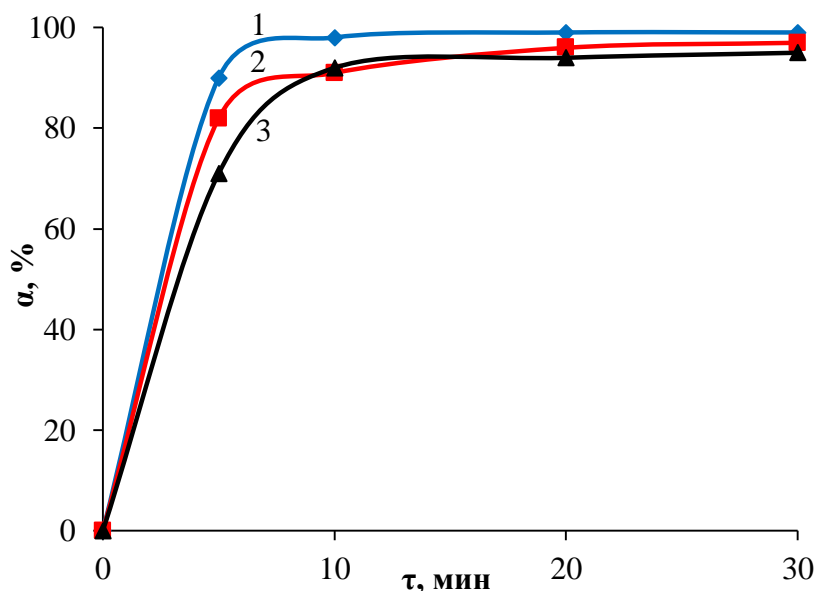


Рисунок 5.41 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии Катинола различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.  $C(\text{Zn}^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; pH 9,5

Увеличение концентрации катионного ПАВ Катинол не влияет на интенсивность процесса электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» – максимальная степень извлечения достигается за 5-10 минут после начала электрофлотации.

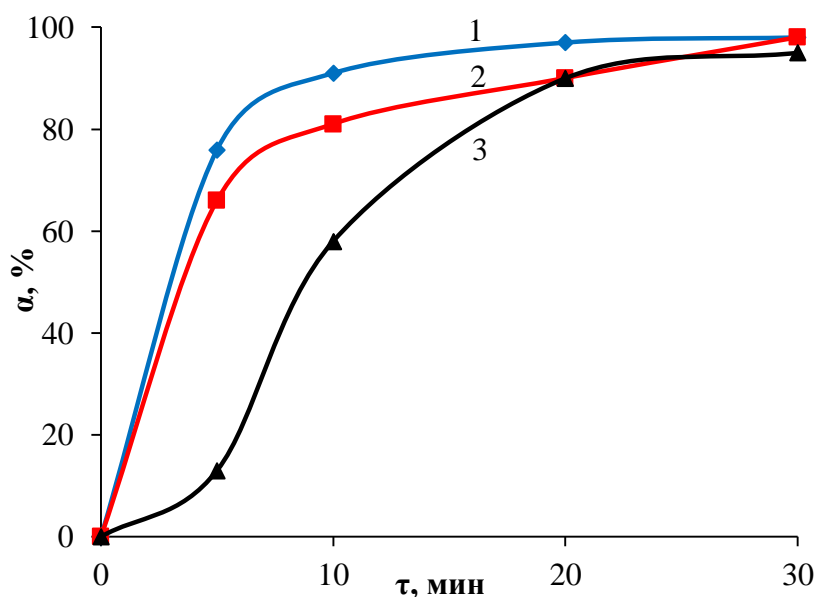


Рисунок 5.42 - Зависимость степени извлечения флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» от продолжительности процесса электрофлотации из водного раствора в присутствии ТХ-100 различных концентраций: 1 – 100 мг/л; 2 – 500 мг/л; 3 – 1000 мг/л.  $C(\text{Zn}^{2+}) = 10$  мг/л;  $C(\text{УНЧ}) = 100$  мг/л;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$  мг/л;  $i_v = 0,2$  А/л; рН 9,5

В присутствии неионогенного ПАВ ТХ-100 концентрацией 100 мг/л степень извлечения частиц флотокомплекса «УНЧ-Zn(OH)<sub>2</sub>» достигает 91% через 10 минут электрофлотации. Увеличение концентрации ПАВ ведет к снижению интенсивности процесса – при 500-1000 мг/л ТХ-100  $\alpha = 90\%$  после 20 минут электрофлотации.

#### 5.4. Исследование эффективности процесса электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » из водного раствора с предшествующей сорбцией цветных металлов ( $\text{Co}(\text{II})$ , $\text{Cu}(\text{II})$ , $\text{Zn}(\text{II})$ ) на УНЧ

Как известно из литературного обзора и экспериментальных данных (Глава 4), высокодисперсные углеродные материалы являются прекрасными сорбентами для извлечения ионов различных металлов. Если в технологическом производстве УНМ используются в качестве сорбентов ионов металлов, то в сточные воды попадают не только УНМ, но и ионы этих металлов, содержание которых должно строго регламентироваться нормативными документами и не превышать предельно-допустимые концентрации (ПДК).

Ожидалось, что сорбция ионов металлов будет влиять на электрофлотационный процесс извлечения частиц УНМ. Сорбируясь на углеродных материалах, концентрация ионов  $\text{Me}^{n+}$  уменьшается в растворе, из-за чего снижается количество малорастворимых гидроксидов металлов, образующих флотокомплекс «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ ». Следовательно, эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц может ухудшаться.

В связи с этим, проводилось комбинированное исследование сорбции ионов меди (II), кобальта (II) и цинка (II) на УНЧ при pH 4,0 с последующей электрофлотационной обработкой раствора (pH 9,5), содержащего флотокомплекс «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » и ПАВ различной природы. Для этого проводили сорбционное извлечение  $\text{Me}^{2+}$  из водного раствора на УНЧ: 500 мл водного раствора, содержащего индивидуально 10 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$ , 100 мг/л УНЧ и 100 мг/л ПАВ, перемешивали на магнитной мешалке (200 об/мин) в течении 30 минут при pH 4,0. По истечению времени брали пробу для определения остаточной концентрации ионов  $\text{Me}^{2+}$  и нахождения степени извлечения данных ионов металлов на УНЧ сорбционным методом ( $\alpha$  ( $\text{Me}^{2+}$  после сорбции)). Далее доводили pH до значения, при котором образуются малорастворимые гидроксиды данных металлов (pH 9,5), и методом электрофлотации извлекали флотокомплекс «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » в течении 30 минут. После завершения электрофлотационного процесса отбирали пробы для определения

степени извлечения и ионов металлов ( $\alpha$  ( $\text{Me}^{2+}$  после сорбции и ЭФ)), и флотокомплекса ( $\alpha$ («УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » после ЭФ)).

Результаты приведены в Таблице 5.26.

Таблица 5.26 - Величины степеней извлечения ионов металлов (II) и флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » после сорбции и последующей электрофлотации из водного раствора

ПАВ	Me	Степень извлечения $\alpha$ , %		
		$\text{Me}^{2+}$ после сорбции	$\text{Me}^{2+}$ после сорбции и ЭФ	«УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » после ЭФ
NaDDS	Cu(II)	50	92	5
	Zn(II)	31	59	5
Катинол	Cu(II)	44	82	99
	Zn(II)	53	86	97
ТХ-100	Cu(II)	65	76	99
	Zn(II)	71	85	99

$C(\text{Me}^{2+}) = 10$  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; рН (сорбции) 4,0;  $\tau$ (сорбции) = 30 мин; рН (ЭФ) 9,5;  $\tau$ (ЭФ) = 30 мин

Анализ результатов показал, что сорбция  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  на процесс электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » из водных растворов в присутствии Катинола и ТХ-100 никак не повлияла. Степень извлечения частиц достигала 97-99%. Стоит отметить, что степень извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  после сорбции в растворе Катинола достигла значений 44% и 53%, соответственно. Последующая электрофлотация растворов увеличила степень извлечения  $\text{Me}^{2+}$  почти в 1,5-2 раза. В растворе ТХ-100 после электрофлотации  $\alpha$  также увеличивалась, но незначительно. В присутствии NaDDS степень сорбционного извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  достигла 50%, а  $\text{Zn}^{2+}$  – 31%; после процесса электрофлотации показатель увеличился в 2 раза, как и в растворе с Катинолом. Однако, в водном растворе NaDDS частицы УНЧ, на которых были сорбированы ионы металлов (II), практически не извлекались.

Изучено влияние начальной концентрации ионов кобальта (II) и меди (II) на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » из водного раствора методом

электрофлотации после сорбции данных металлов на УНЧ в присутствии катионного и анионного ПАВ (Таблица 5.27).

Таблица 5.27 - Влияние начальной концентрации ионов металлов на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » из водного раствора методом электрофлотации после сорбции ионов металлов (II) на УНЧ в присутствии анионного (NaDDS) и катионного (Катинол) ПАВ

C( $\text{Me}^{2+}$ ), мг/л	Степень извлечения «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » $\alpha$ , %			
	NaDDS		Катинол	
	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
0	5	5	5	5
1	5	4	31	21
10	6	5	72	81
100	6	5	77	43

$C(\text{УНЧ}) = 100$  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 (сорбции) 4,0;

$\tau(\text{сорбции}) = 30$  мин; pH (ЭФ) 9,5;  $\tau(\text{ЭФ}) = 30$  мин

Определено, что начальная концентрация ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , вводимых раствор для сорбции на УНЧ, никак не влияет на процесс электрофлотации частиц из водного раствора в присутствии NaDDS – УНЧ практически не извлекаются из раствора по причине отсутствия флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » в растворе. В присутствии катионного ПАВ Катинол ситуация меняется. При концентрации  $\text{Co}^{2+}$  в диапазоне 10-100 мг/л образуется флотокомплекс «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ », степень извлечения которого достигает 72-77%; максимальная степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_2$ » ( $\alpha = 81\%$ ) после сорбции ионов меди (II) на УНЧ достигается при концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  10 мг/л.

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

Анализ представленного литературного обзора и экспериментальных данных позволил установить, что на эффективность процесса электрофлотационного извлечения высокодисперсного углеродного материала из водных растворов влияют поверхностные характеристики частиц ВДУМ, а также наличие и природа различных примесей (ПАВ, электролит, малорастворимые гидроксиды металлов, флокулянты).

Обобщение полученных экспериментальных результатов в лабораторных условиях позволит применять данные на практике.

В Таблице 6.1 проведен сравнительный анализ влияния рН среды и поверхностных характеристик высокодисперсного углеродного материала на эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов в присутствии ПАВ различной природы.

Таблица 6.1 - Влияние рН среды на степень извлечения  $\alpha$ , электрокинетический потенциал  $\zeta$  и гидродинамический радиус  $R$  частиц УНЧ в водном растворе в присутствии ПАВ различной природы

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

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{эл-т}) = 500 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0.2 \text{ А/л}$ ;  $\tau (\text{ЭФ}) = 30 \text{ мин}$

Анализ показал, что изменение рН среды в пределах от 3,0 до 11,0 практически не влияет на степень извлечения частиц УНЧ – отклонение показателя  $\alpha$  колеблется в пределах  $\pm 2\%$ .



Исследование поверхностных характеристик частиц позволило установить, что в системах с наиболее положительным электрокинетическим потенциалом +1 - +12 мВ (Катинол, ТХ-100) частицы УНЧ извлекаются более полно (69-73%). Ионные ПАВ, адсорбируясь на поверхности УНЧ, определяют структуру штерновского слоя ДЭС, тем самым изменяя электрокинетический заряд частиц. Неионогенный ПАВ аналогично анионным и катионным ПАВ способен адсорбироваться на поверхности частиц УНЧ [145]. Кроме того, адсорбция ПАВ вне зависимости от его природы влияет на размеры частиц. УНЧ в присутствии ПАВ укрупняются в десятки раз и достигают 11-19 мкм (катионный ПАВ), 22-68 мкм (неионогенный ПАВ) и 14-86 мкм (анионный ПАВ).

Проведенные исследования по влиянию природы электролита на процесс электрофлотационного извлечения частиц УНЧ из водных растворов показал, что в растворах, содержащих  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , частицы извлекаются на 73-89% (Катинол) и на 5-9% (NaDDS). Соль  $\text{NaCl}$ , при добавлении ее в водный раствор, повышает эффективность извлечения частиц УНЧ ( $\alpha = 90\%$  в присутствии Катинола;  $\alpha = 39\%$  в присутствии NaDDS) и интенсифицирует процесс электрофлотации до 20 минут. Это объясняется электролизом водного раствора соли  $\text{NaCl}$  до газа  $\text{Cl}_2$ , который в нейтральной или щелочной среде способен образовывать ионы  $\text{ClO}^-$ . Можно предположить, что под действием гипохлорит-ионов происходит деструкция ПАВ, следовательно, отрицательный заряд частиц уменьшается, а эффективность извлечения частиц УНЧ увеличивается.

Экспериментальные результаты исследования критической концентрации мицеллообразования (ККМ) позволили предположить, что неэффективное электрофлотационное извлечение частиц УНЧ из водного раствора в присутствии анионного ПАВ NaDDS также связано с уменьшением значения ККМ в присутствии частиц УНЧ почти в 1,5 раза (с 150 мг/л до 100 мг/л).

Противоположное действие оказывает катионный ПАВ, значение ККМ которого в присутствии УНЧ (550 мг/л) намного больше значения ККМ анионного ПАВ (100 мг/л). В присутствии Катинола поверхность частиц более гидрофобна, за счет чего частицы УНЧ извлекаются из водного раствора достаточно эффективно.

Кроме того, данные результаты говорят о том, что частицы УНЧ способны извлекаться из раствора в присутствии больших концентраций Катинола.

Проведенные эксперименты электрофлотационного извлечения частиц УНЧ в присутствии флокулянтов (Таблица 6.2) в большинстве случаев показали положительный эффект. Наиболее эффективно частицы УНЧ извлекаются в присутствии неионогенного и катионного флокулянта в независимости от природы ПАВ. В системе с NaDDS на поверхности частиц УНЧ анионного ПАВ замещается на катионный или неионогенный флокулянт в следствие чего происходит агломерация частиц УНЧ, что приводит к более эффективному их извлечению.

Таблица 6.2 - Влияние природы флокулянтов на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора электролита в присутствии ПАВ различной природы

Флокулянт	Степень извлечения УНЧ $\alpha$ , %		
	NaDDS	Катинол	ТХ-100
без добавок	5	5	4
M156 (ан.)	2	75	17
Z 8140 (кат.)	79	75	87
M351 (неион.)	76	84	87

$C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{флок}) = 5 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ,  $\text{pH } 7,0$

Также было проведено сравнение результатов исследований электрофлотационного извлечения флотокомплексов «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ », образованных при добавлении в водный раствор сульфатов металлов в присутствии ПАВ различной природы.

Обобщение результатов по влиянию концентрации и природы металлов на электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » из водного раствора в присутствии анионного ПАВ NaDDS представлено в Таблице 6.3.

Таблица 6.3 - Влияние концентрации и природы металлов на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» из водного раствора в присутствии NaDDS

C(Ме <sup>n+</sup> ), мг/л	УНЧ:Ме <sup>n+</sup>	Степень извлечения «УНЧ-Ме(ОН) <sub>n</sub> » α, %					
		Al <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Fe <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
0	-	5	5	5	5	5	5
1	100:1	30	47	16	34	42	22
5	20:1	99	87	83	73	93	46
10	10:1	94	99	96	61	98	97
100	1:1	80	87	75	99	97	100

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(NaDDS) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 9,5; τ = 30 мин

Анализ данных, представленных в Таблице 6.3 показал, что наиболее эффективное извлечение флотокомплекса (94-99%) из водного раствора в присутствии NaDDS протекает при соотношении концентраций УНЧ:Ме<sup>n+</sup> = 10:1 для всех металлов, кроме Ni<sup>2+</sup>. Увеличение концентрации металла (УНЧ:Ме<sup>n+</sup> = 1:1) благоприятно влияет только на системы с ионами Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> - степень извлечения частиц «УНЧ-Ме(ОН)<sub>2</sub>» достигает 97-100%. Кроме того, уменьшение начальной концентрации ионов Al<sup>3+</sup> (УНЧ:Ме<sup>n+</sup> = 20:1) в системе с анионным ПАВ позволяет извлекать частицы со степенью извлечения 99%.

Аналогичные результаты показало электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» в системе катионного ПАВ Катинола (Таблица 6.4). Добавление всех исследуемых коагулянтов и ионов цветных металлов, кроме Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup>, в соотношении концентраций УНЧ:Ме<sup>n+</sup> = 10:1 позволяет извлекать частицы «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» на 95-99%. Увеличение концентрации Ме<sup>n+</sup> до 100 мг/л также позволяет извлекать частицы на 93-99%. Однако при высоких концентрациях коагулянта Al<sup>3+</sup> в растворе образование крупных частиц флотокомплекса, оседающих на дне установки, затрудняет процесс электрофлотации (α = 4%).

Таблица 6.4 - Влияние концентрации и природы ионов металлов на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» из водного раствора в присутствии Катинола

C(Ме <sup>n+</sup> ), мг/л	УНЧ:Ме <sup>n+</sup>	Степень извлечения «УНЧ-Ме(ОН) <sub>n</sub> » α, %					
		Al <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Fe <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
0	-	5	5	5	5	5	5
1	100:1	37	39	27	41	31	41
5	20:1	86	97	86	60	69	89
10	10:1	98	99	86	51	95	99
100	1:1	4	93	35	59	96	99

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(Катинол) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 9,5; τ = 30 мин

Анализ процесса электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» из водного раствора в присутствии Triton X-100 показала те же результаты, что и в системе с катионным ПАВ – степень извлечения частиц достигала своего максимума при соотношении концентраций УНЧ:Ме<sup>n+</sup> = 10:1 (Таблица 6.5).

Таблица 6.5 - Влияние концентрации и природы ионов металлов на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» из водного раствора в присутствии ТХ-100

C(Ме <sup>n+</sup> ), мг/л	УНЧ:Ме <sup>n+</sup>	Степень извлечения «УНЧ-Ме(ОН) <sub>n</sub> » α, %					
		Al <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Fe <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
0	-	4	4	4	4	4	4
1	100:1	40	35	31	8	24	27
5	20:1	91	93	87	23	96	86
10	10:1	98	99	92	26	99	98
100	1:1	18	92	20	89	61	94

C(УНЧ) = 100 мг/л; C(ТХ-100) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 9,5; τ = 30 мин

Обобщенные результаты исследований по влиянию концентрации ПАВ на электрофлотационное извлечение частиц «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» из водного раствора приведены в Таблицах 6.6-6.8.

Таблица 6.6 - Влияние концентрации NaDDS на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» из водного раствора

C(NaDDS), мг/л	УНЧ:NaDDS	Степень извлечения «УНЧ-Ме(ОН) <sub>n</sub> » α, %					
		Al <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Fe <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
100	1:1	94	99	96	61	98	97
500	1:5	12	6	2	26	4	8
1000	1:10	10	2	2	15	4	1

C(Ме<sup>n+</sup>) = 10 мг/л; C(УНЧ) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 9,5; τ = 30 мин

В Таблице 6.6. показано, что эффективное извлечение флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» из водного раствора (α = 94-99%) было установлено при соотношении концентраций УНЧ:NaDDS = 1:1. Увеличение концентрации анионного ПАВ приводило к заметному торможению процесса. Большое количество ПАВ способно не только адсорбироваться на поверхности частиц УНЧ и увеличивать их гидрофильные свойства, но и связывать металлы в растворимые комплексы из-за чего флотокомплекс не способен образоваться. Следовательно, степень извлечения частиц УНЧ достигает значения не больше 10-15%.

В Таблице 6.7 приведены данные по влиянию концентрации катионного ПАВ Катинол на электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» из водного раствора.

Таблица 6.7 - Влияние концентрации Катинола на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>» из водного раствора

C(Катинол), мг/л	УНЧ:Катинол	Степень извлечения «УНЧ-Ме(ОН) <sub>n</sub> » α, %					
		Al <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Fe <sup>3+</sup> (pH 7,0)	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
100	1:1	98	99	86	51	95	99
500	1:5	96	99	50	87	93	97
1000	1:10	82	99	13	92	96	95

C(Ме<sup>n+</sup>) = 10 мг/л; C(УНЧ) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 9,5; τ = 30 мин

Эффективное электрофлотационное извлечение частиц «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » (где  $\text{Me}$  –  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$ ) из водных растворов ( $\alpha = 93-99\%$ ) достигается в присутствии 100-1000 мг/л катионного ПАВ Катинол. Также было установлено, что повышение концентрации Катинола до 500-1000 мг/л в системе  $[\text{H}_2\text{O}-\text{«УНЧ-Ni}(\text{OH})_2\text{»}-\text{Катинол}]$  ведет к увеличению степени извлечения частиц до 87-92%. Однако в системе с флотокомплексом «УНЧ- $\text{Co}(\text{OH})_2$ » наблюдается обратный эффект: степень извлечения частиц падает до 13 % при соотношении концентраций УНЧ:Катинол = 1:10.

Аналогичный эффект показала система водного раствора с неионогенным ПАВ ТХ-100 (Таблица 6.8). В отличие от катионного ПАВ, электрофлотационное извлечение флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » при концентрационном соотношении УНЧ к ТХ-100 равном 1:10 не дает такой эффективности. Однако при соотношении концентраций УНЧ:ТХ-100 = 1:5 степень извлечения флотокомплекса достигает 96%.

Таблица 6.8 - Влияние концентрации ТХ-100 на степень извлечения флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » из водного раствора

С(ТХ-100), мг/л	УНЧ: ТХ-100	Степень извлечения «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » $\alpha$ , %					
		$\text{Al}^{3+}$ (pH 7,0)	$\text{Fe}^{3+}$ (pH 7,0)	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
100	1:1	98	99	92	26	99	98
500	1:5	90	96	96	69	96	98
1000	1:10	87	19	71	13	83	95

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

В ходе проделанных экспериментов и полученных результатов было определено, что оптимальное соотношение концентраций УНЧ:ПАВ: $\text{Me}^{n+} = 10:10:1$ . Поэтому в ниже приведенных Таблицах 6.9, 6.10 рассмотрена зависимость степени извлечения частиц УНЧ и флотокомплекса «УНЧ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » от времени процесса, а также представлены физико-химические характеристики частиц в присутствии ПАВ различной природы. Для определения интенсификации процесса была использована степень извлечения частиц за 5 минут электрофлотации  $\alpha_5$ , %, а для определения эффективности процесса – степень извлечения за 30 минут электрофлотации  $\alpha_{30}$ , %.

Таблица 6.9 - Влияние природы ПАВ на электрофлотационное извлечение и физико-химические характеристики частиц «УНЧ-Ме(ОН)<sub>3</sub>»

Ме(ОН) <sub>3</sub>	Параметры	NaDDS	Катинол	ТХ-100
*Без Ме(ОН) <sub>3</sub>	$\alpha_5$ , %	4	62	69
	$\alpha_{30}$ , %	5	73	70
	R, мкм	14	11	22
	$\zeta$ , мВ	-24	+1	-18
Al(III)	$\alpha_5$ , %	85	90	80
	$\alpha_{30}$ , %	94	98	98
	R, мкм	57	10	69
	$\zeta$ , мВ	+7	+12	+12
Fe(III)	$\alpha_5$ , %	83	90	92
	$\alpha_{30}$ , %	99	99	99
	R, мкм	28	67	39
	$\zeta$ , мВ	-3	+7	+10

$C(\text{Me}^{3+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{УНЧ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$  (\* - 500 мг/л);

$i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ; pH 7,0;  $\tau = 30 \text{ мин}$

Анализ Таблицы 6.9 и Таблицы 6.10 показывает определенные тенденции по влиянию ПАВ на процесс электрофлотационного извлечения флотокомплекса «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>». В присутствии анионного ПАВ NaDDS добавление ионов металлов, в особенности коагулянтов, положительно влияют на электрофлотационное извлечение частиц «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>». Вне зависимости от металла, содержащегося в флотокомплексе, величины  $\alpha_5$  и  $\alpha_{30}$  возрастают. Однако слабый эффект извлечения был отмечен в системе флотокомплекса «УНЧ-Ni(ОН)<sub>2</sub>».

Таблица 6.10 - Влияние природы ПАВ на электрофлотационное извлечение и физико-химические характеристики частиц «УНЧ-Ме(ОН)<sub>2</sub>»

Ме(ОН) <sub>2</sub>	Параметры	NaDDS	Катинол	ТХ-100
*Без Ме(ОН) <sub>2</sub>	α <sub>5</sub> , %	4	62	69
	α <sub>30</sub> , %	5	73	70
	R, мкм	14	11	22
	ζ, мВ	-24	+1	-18
Co(II)	α <sub>5</sub> , %	84	53	80
	α <sub>30</sub> , %	96	86	92
	R, мкм	17	14	60
	ζ, мВ	-15	-2	-17
Ni(II)	α <sub>5</sub> , %	23	12	4
	α <sub>30</sub> , %	61	51	26
	R, мкм	49	13	15
	ζ, мВ	-12	+6	-8
Cu(II)	α <sub>5</sub> , %	75	78	84
	α <sub>30</sub> , %	98	95	99
	R, мкм	47	16	90
	ζ, мВ	-20	-1	-13
Zn(II)	α <sub>5</sub> , %	84	90	76
	α <sub>30</sub> , %	91	99	98
	R, мкм	53	13	65
	ζ, мВ	-17	+2	-13

C(Ме<sup>2+</sup>) = 10 мг/л; C(УНЧ) = 100 мг/л; C(ПАВ) = 100 мг/л; C(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л (\* - 500 мг/л);

i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; pH 9,5; τ = 30 мин

В системе с катионным ПАВ Катинолом процесс электрофлотационного извлечения частиц УНЧ интенсифицируется за счет образования флотокомплексов состава «УНЧ-Ме(ОН)<sub>n</sub>», где Ме – Al(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II). Образование флотокомплекса «УНЧ-Co(ОН)<sub>2</sub>» тормозит процесс электрофлотации, однако эффективность его извлечения увеличивается. Слабый эффект был достигнут в присутствии флотокомплекса «УНЧ-Ni(ОН)<sub>2</sub>» – и интенсивность, и эффективность процесса извлечения частиц заметно снижается.



Неионогенный ПАВ Triton X-100 показывает такие же результаты, что и в системе с Катинолом. Отрицательное влияние показало добавление в раствор ионов никеля (II), тогда как флотокомплексы, образуемые остальными металлами, извлекались быстро и в полном объеме.

Сравнительный анализ физико-химических характеристик частиц УНЧ и ОУ-Б в растворах, содержащих различные типы ПАВ (Таблица 6.11), показал их схожесть в значениях электрокинетического потенциала. Однако размер частиц в присутствии анионного и неионогенного ПАВ у частиц ОУ-Б намного меньше (5-7 мкм), чем у частиц УНЧ. В присутствии катионного ПАВ размер частиц ОУ-Б (37 мкм) в три раза превосходит размер частиц УНЧ (11 мкм).

Таблица 6.11 - 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	$R$ , мкм
NaDDS	5	-24	14	2	-23	7
Катинол	73	+1	11	52	-6	37
ТХ-100	70	-18	22	4	-13	5

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

Однако, результаты электрофлотационного извлечения частиц УНЧ и ОУ-Б также доказывают независимость извлечения таких частиц от их размера и электрокинетического потенциала. Данные показали, что частицы ОУ-Б в присутствии катионного ПАВ извлекаются хуже (52%), а в присутствии неионогенного ПАВ не извлекаются.

Добавление коагулянтов и ионов цветных металлов в водный раствор, содержащий частицы ОУ-Б и ПАВ, как и в случае с УНЧ, интенсифицирует и

повышает эффективность электрофлотационного процесса за счет образования флотокомплекса «ОУ-Б-«Me(OH)<sub>n</sub>» (Рисунок 6.1).

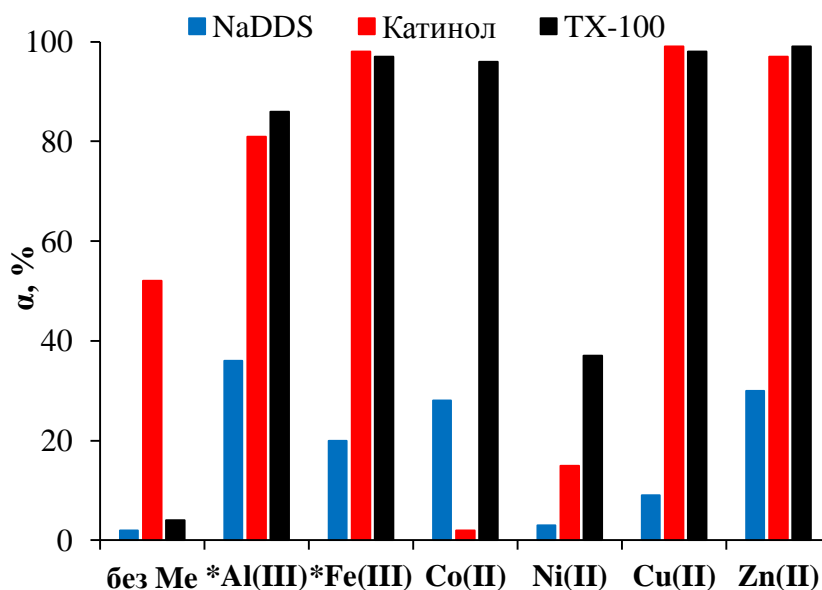


Рисунок 6.1 - Влияние природы металлов на степень извлечения флотокомплекса «ОУ-Б-«Me(OH)<sub>n</sub>» из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы. С(Me<sup>n+</sup>) = 10 мг/л; С(ОУ-Б) = 100 мг/л; С(ПАВ) = 100 мг/л; С(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 50 мг/л; i<sub>v</sub> = 0,2 А/л; рН = 9,5 (\* - рН 7,0); τ = 30 мин

Анализ диаграммы показал, что в присутствии анионного ПАВ NaDDS частицы флотокомплекса «ОУ-Б-«Me(OH)<sub>n</sub>» практически не извлекаются (α = 3-30%).

В системе катионного ПАВ Катинола наблюдался положительный эффект извлечения частиц с такими металлами как алюминий (III), железо (III), медь (II) и цинк (II). Отрицательный эффект показали системы при добавлении ионов Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. Аналогичные результаты неэффективного извлечения частиц наблюдались в системе неионогенного ПАВ Triton X-100 (кроме «УНЧ-Co(OH)<sub>2</sub>» α = 96%).

Сравнительный анализ электрофлотационного извлечения флотокомплексов «УНЧ-«Me(OH)<sub>n</sub>» и «ОУ-Б-«Me(OH)<sub>n</sub>» в присутствии ПАВ различной природы (Таблица 6.12) показал, что именно природа ПАВ влияет на эффективность извлечения частиц.

Таблица 6.12 - Влияние природы ВДУМ на степень извлечения флотокомплекса «ВДУМ- $\text{Me}(\text{OH})_n$ » из водного раствора в присутствии гидроксидов металлов и 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) (pH 7,0)	94	36	98	81	98	86
Fe(III) (pH 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

$C(\text{ВДУМ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Me}^{n+}) = 10 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{ПАВ}) = 100 \text{ мг/л}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ мг/л}$ ;

\* $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 500 \text{ мг/л}$ ;  $i_v = 0,2 \text{ А/л}$ ; pH 9,5;  $\tau = 30 \text{ мин}$

Присутствие катионного или неионогенного ПАВ в растворе позволяет повышать эффективность процесса электрофлотационного извлечения частиц флотокомплекса «ВДУМ-« $\text{Me}(\text{OH})_n$ »».

Однако в системе с анионным ПАВ в отличие от частиц «УНЧ-« $\text{Me}(\text{OH})_n$ »» ( $\alpha = 61-99\%$ ), частицы «ОУ-Б-« $\text{Me}(\text{OH})_n$ »» практически не извлекаются ( $\alpha = 3-36\%$ ).

Экспериментально установленные факторы интенсификации и торможения процесса электрофлотации представлены на Рисунке 6.2.

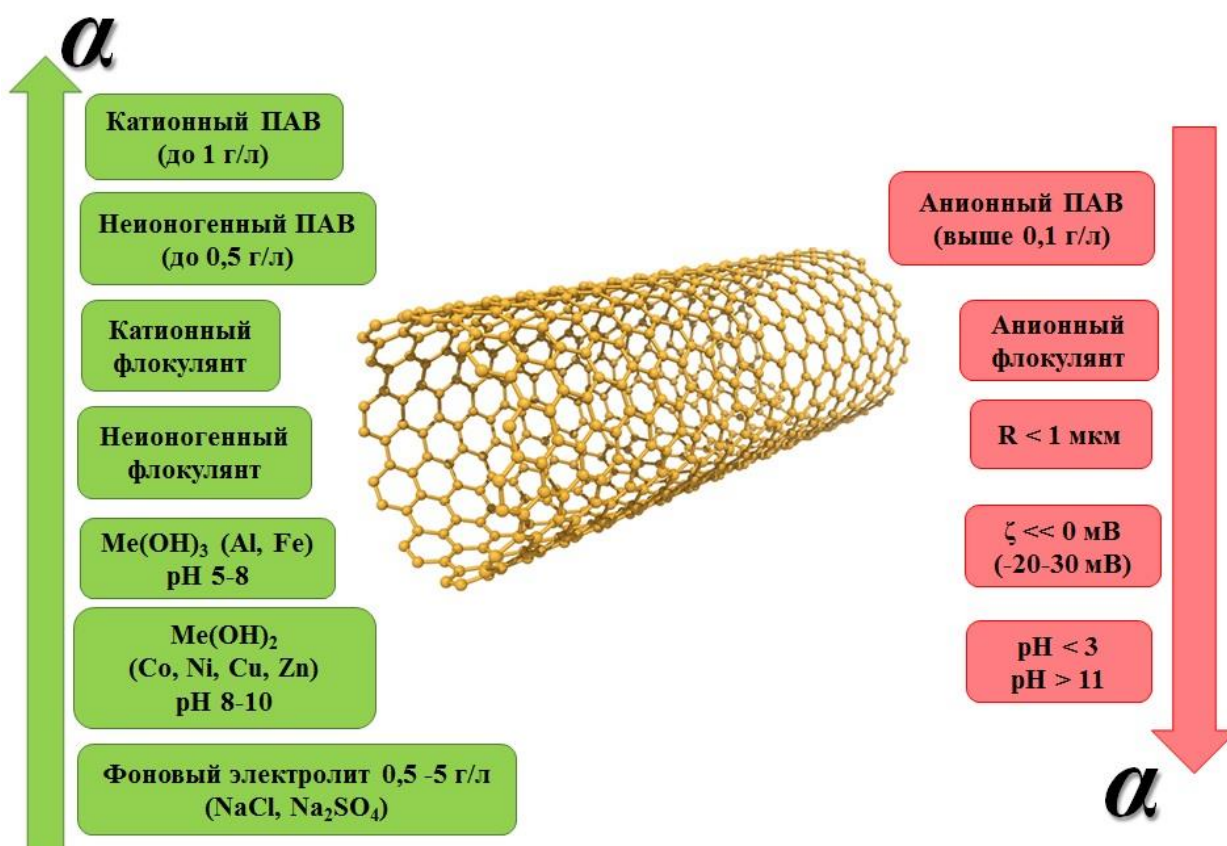


Рисунок 6.2 – Положительное и отрицательное влияние добавок и характеристик частиц на степень извлечения ВДУМ из водных растворов

Полученные результаты исследований позволяют предложить оптимальные технологические решения для извлечения частиц высокодисперсных углеродных материалов методом электрофлотации.

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

На основании проведенных научных исследований были предложены технологические решения по очистке сточных вод и технологических растворов, содержащих поверхностно-активные вещества различной природы и углеродные наноматериалы.

В процессе получения УНМ формируются жидкие техногенные 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 процессов функционализации, модификации поверхности УНМ.

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), ПАВ различной природы (1-5 г/л) и ионы металлов (0,01-10 г).

Приведенные выше факторы объясняют необходимость разработки методов очистки сточных вод., содержащих УНМ.

Практика показывает, что применение гравитационных процессов (отстаивания) для выделения осадка из сточных вод требует значительных площадей и продолжительного времени (1,5-2 ч) и обеспечивает эффект осветления воды всего лишь на 50-70%. Низкий эффект осветления связан с тем, что основная масса взвешенных веществ присутствует в воде в виде устойчивой суспензии мелких частиц. Кроме того, в сточных водах могут присутствовать загрязнения в виде эмульсий (ПАВ), которые стабилизируют дисперсные частицы загрязнений.

Одним из эффективных способов удаления из сточных вод УНМ и ПАВ является электрофлотация [132]:

- объем электрофлотаторов в 10-20 раз меньше, чем объем отстойников;
- время пребывания сточных вод в электрофлотаторе 10-15 мин;

- влажность осадков 95-98%;

- объем флотошлама в 15-20 раз меньше, чем осадка при отстаивании (потери воды уменьшаются с 2-3% до 1%).

Для улучшения эффективности процесса электрофлотационного извлечения УНМ из сточных вод, содержащих катионный ПАВ, рекомендуется добавлять флокулянты вне зависимости от их природы. В присутствии флокулянтов катионной природы рекомендовано извлекать УНМ из растворов, содержащих неионогенный или анионный ПАВ. На 1 литр водного раствора, который содержит 100 мг УНМ и 100 мг ПАВ, рекомендовано добавлять 5 мг флокулянта при pH 7,0 и в диапазоне объемной плотности тока 0,1-0,3 А/л (Таблица 7.1).

Таблица 7.1. Эффективность извлечения УНМ в присутствии ПАВ и флокулянтов

ПАВ	Флокулянт	Степень извлечения УНМ $\alpha$ , %
NaDDS	Z8140	80
	M351	76
Катинол	M156	75
	Z8140	
	M351	85
Triton X-100	Z8140	87
	M351	

Z8140 – катионный флокулянт; M351 – неионогенный флокулянт; M156 –анионный флокулянт

Для очистки вод, содержащих УНМ и ПАВ различной природы, были предложены рекомендации, представленных в Таблице 7.2.

В качестве солей, содержащих ионы металлов, рекомендуется использовать  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , а также сульфаты и хлориды кобальта (II), меди (II) и цинка (II).

Таблица 7.2 - Технологические решения электрофлотационного извлечения УНМ в присутствии электролита и ПАВ различной природы

Система		Параметры									
		С(УНМ), мг/л	УНМ:ПАВ	Электролит	С(эл-т), г/л	Добавка	УНМ:добавка	рН	$i_v$ , А/л	$\alpha_5$ , %	$\alpha_{30}$ , %
А	H <sub>2</sub> O – УНМ – нПАВ – эл-т	1-1000	1:(5-50)	NaCl, NaNO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или их смесь	0,1-1	Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	1:(0,05-0,1)	5-8/ 4-10	0,1-0,3	70	80
						Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> + флокулянт (катионный)				95	98
Б	H <sub>2</sub> O – УНМ – кПАВ – эл-т	1-1000	1:(5-50)	NaCl, NaNO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> или их смесь	0,1-1	Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	1:(0,05-0,1)	5-8/4-10	0,1-0,3	80	85
						Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> + флокулянт				90	98
						Zn <sup>2+</sup>	1:(0,1-1)	9-10	90	99	
В	H <sub>2</sub> O – УНМ – аПАВ – эл-т	1-1000	1:(0,1-1)	NaCl	0,1-1	Fe <sup>3+</sup>	1:(0,05-0,1)	4-10	0,1-0,3	85	95
						Al <sup>3+</sup>		5-8		83	90
						Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	1:(0,1-1)	9-10	60-70	95-99	

кПАВ – катионный ПАВ; аПАВ – анионный ПАВ; нПАВ – неионогенный ПАВ

В Таблице 7.3 представлены результаты электрофлотационного извлечения углеродных наноматериалов из водных растворов состава [H<sub>2</sub>O-УНМ-Me(OH)<sub>n</sub>-ПАВ] при содержании 100-500 мг/л катионного или неионогенного ПАВ, а также указаны значения рН среды, при которых процесс протекает наиболее эффективно.

Таблица 7.3 - Эффективность извлечения УНМ в присутствии ионов металлов и неионогенного, катионного ПАВ

Me <sup>n+</sup>	рН	Степень извлечения УНМ α, %	
		кПАВ	нПАВ
Fe <sup>3+</sup>	4-10	93	96
Al <sup>3+</sup>	5-7	96	97
Cu <sup>2+</sup>	9-10	80	96
Zn <sup>2+</sup>		88	98

C(ПАВ) = 100-500 мг/л; кПАВ – катионный ПАВ; нПАВ – неионогенный ПАВ

Ниже представлена схема электрофлотационной очистки сточных вод от ВДУМ в присутствии ПАВ и ионов металлов (Рисунок 7.1).

Суммарный объем сточных вод, содержащих УНМ и поступающих на очистные сооружения, составляет 0,5-1 м<sup>3</sup>/ч, 3-8 м<sup>3</sup>/сут.

Разработанная технология включает следующие операции:

- усреднение промывных вод и технологических растворов, контроль содержания УНМ, ПАВ и ионов металлов (стадия 1, 2);
- подщелачивание до рН 7,0-8,0 (стадия 3) и добавление коагулянтов (Fe, Al) (стадия 4) в случае наличия анионных ПАВ 5-10 г/м<sup>3</sup>;
- электрофлотационное извлечение УНМ (стадия 5) с продуктами сорбции (Me<sup>n+</sup>; ПАВ), время обработки не более 20 минут, объемная плотность тока 0,2-0,4 А/л; степень извлечения 98-99%.

Согласно представленной схеме сточные воды с помощью насоса 10 из емкости для сбора отработанного раствора 2 периодически или непрерывно поступают в



емкость-усреднитель 1. В накопительной емкости происходит усреднение качественного и количественного состава сточных вод.

Далее сточные воды с помощью насоса 11 попадают в реактор-нейтрализатор 3, в котором происходит их смешение с реагентами. В реактор подаются реагенты: рабочий раствор NaOH дозатором 13 до величины 8,5-9,5 и рабочий раствор коагулянта дозатором 12 из емкости 4. Реактор оборудован мешалкой 14 и работает в непрерывном режиме. Реактор 3 оборудован контроллером pH 15 для автоматизации процесса подщелачивания.

После подщелачивания и коагуляции, сточные воды самотеком поступают в электрофлотатор 5 для очистки от УНМ. Пеносборное устройство периодически собирает образовавшуюся пену в специальный карман. Флотошлам самотеком поступает в приемник 6. Для работы электрофлотатора используется источник постоянного тока.

Осветленная в электрофлотаторе сточная вода подается насосом 16 на модули микрофльтрации 8 для доочистки от взвешенных веществ (1-10 мг/л) и фильтры 9 с активированным углем БАУ для сорбционного удаления ПАВ при высоких концентрациях (более 100 мг/л). После доочистки сточная вода подкисляется до величины pH 6,5-8,5. После нормализации pH, сточная вода подается в канализацию для сброса.

В процессе работы электрофлотатора образуется флотошлам влажностью 97-98%, содержащий тяжелые металлы, ПАВ и УНМ. Флотошлам поступает в накопительную емкость 6 для последующего обезвоживания.

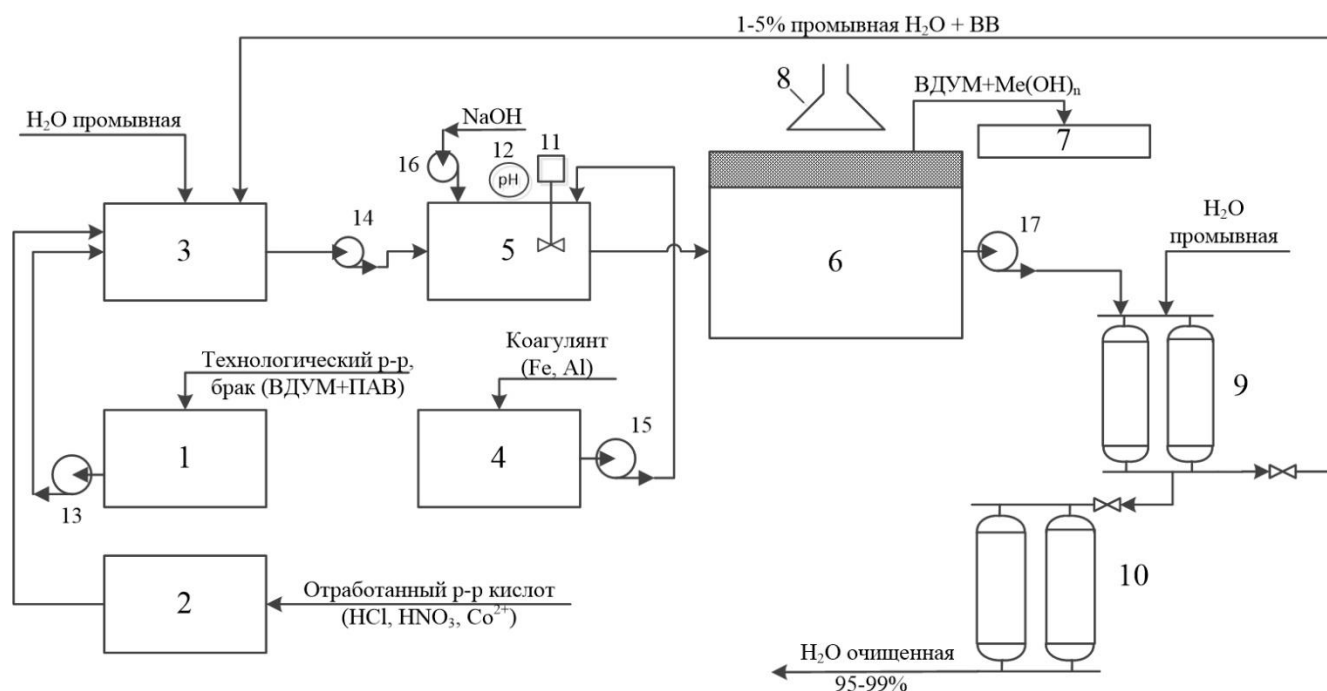


Рисунок 7.1 – Принципиальная технологическая схема процесса очистки водных растворов от ВДУМ в присутствии ПАВ различной природы и коагулянтов: 1 – емкость для сбора технологического раствора; 2 – емкости для сбора отработанного раствора; 3 – усреднитель; 4 – емкость с коагулянтами; 5 – реактор-нейтрализатор; 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.

Электрофлотатор представляет собой прямоугольную емкость из полипропилена, которая состоит из 2 камер с размещенными в них пакетами электродов. Корпус аппарата оборудован входными и выходными патрубками для присоединения к трубопроводам. На раме верхней части электрофлотатора монтируется автоматизированное пеносборное устройство б, которое расположено выше уровня воды и состоит из электродвигателя и скребкового транспортера для сбора образующейся пены (шлама). Выделяющиеся газы удаляются вентиляционным зонтом, который располагается над аппаратом 7 [131].

Модуль по конструкции разделен на 2 части продольной перегородкой, которая разделяет потоки воды и шлама в электрофлотаторе. Такое конструктивное решение позволяет использовать электрофлотатор для обработки и двух различных стоков (при независимом подключении камер), и одного общего стока (при

параллельном подключении камер). Слив жидкости из электрофлотатора осуществляется через дренажные штуцера. Габариты электрофлотатора производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч (Рисунок 7.2) составляют 1100\*400\*1600 мм, напряжение 15 В.



Рисунок 7.2 – Фотография электрофлотатора производительностью по воде 1 м<sup>3</sup>/ч.

Представленные технологические решения очистки сточных вод от углеродных наноматериалов с расходом 1 м<sup>3</sup>/ч апробированы в Московской области г. Химки на ООО «Глобал СО» и в г. Москва на ООО «НПП «Экологические технологии» (см. Приложение).

## ВЫВОДЫ

1. Установлена взаимосвязь природы УНМ, состава раствора, pH среды, природы и концентрации ПАВ (NaDDS, Катинол и Triton X-100) с поверхностными характеристиками ( $\zeta$ , R,  $pH_0$ ) по отношению к ионам металлов ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ). В области pH 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 pH 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 ( $\Gamma(Me^{n+})$ ) по отношению к ионам металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Наиболее эффективно ионы металлов  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  извлекаются на УНЧ ( $\Gamma(Ni^{2+}) = 40-45$  мг/г) при соотношении концентраций УНМ: $Me^{n+} = 10:1$ . При этом же соотношении на УНТ эффективно извлекаются  $Co^{2+}$  ( $\Gamma = 40-45$  мг/г). Величина сорбции по  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  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%),  $Na_2SO_4$  (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  $Fe^{3+}$  ( $\alpha$  95-99%),  $Al^{3+}$  ( $\alpha$  94-98%) при pH 5,0-8,0;  $Co^{2+}$  ( $\alpha$  86-96%),  $Cu^{2+}$  ( $\alpha$  95-99%),  $Zn^{2+}$  ( $\alpha$  97-99%) при pH 9,0-10,0 при соотношении концентраций УНЧ: $Me^{3+} = 1:0,1$ .

5. Определены оптимальные отношения УНЧ с ПАВ и добавками, содержащихся в водных растворах электролитов (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): для систем УНЧ:ПАВ (Катинол; ТХ-100) = 1:(1-10), NaDDS = 1:1; для систем УНЧ:Me<sup>n+</sup>=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. pH 6,0-10,0;  $i_v = 0,1-0,3$  А/л;  $\tau \leq 20$  мин; R ~ 10-50 мкм;  $\zeta$  = от -10 до +10 мВ; C(ПАВ) < ККМ; коагулянт 5-10 мг/л (Fe<sup>3+</sup>; Al<sup>3+</sup>); флокулянт (катионной, анионной, неионогенной природы).

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

## Публикации по теме работы

\*1. Колесников А.В., Милютина 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. Десятов А.В., Колесников В.А., Крюков А.Ю., Милютина А.Д., Колесников А.В. Исследование электрохимического поведения макетных образцов накопителей энергии с углеродными электродами // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 6. С. 645-656.

√3. Desyatov A.V., Kolesnikov V.A., Kryukov A.Yu., Milyutina A.D., Kolesnikov A.V. Investigation of electrochemical behavior of storage device prototypes with carbon electrodes // Theoretical foundations of chemical engineering. 2016. V. 50. №6. P. 1033-1043.

\*4. Мешалкин В.П., Колесников А.В., Милютина 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.

√5. Meshalkin V.P., Kolesnikov A.V., Milyutina A.D., Desyatov A.V., Kolesnikov V.A. Experimental studies of interfacial phenomena on innovative carbon nanomaterials in aqueous electrolyte solutions // Doklady Chemistry. 2017. V. 474. № 2. P. 144-147.

\*6. Колесников В.А., Милютина 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.

√7. Kolesnikov V.A., Kryukov A.Yu., Kolesnikov A.V., Shcherbakov V.V. Effect of Surfactants and Carbon Nanomaterials on the Electroflotation Extraction of the Disperse Phase of Cobalt Hydroxides // Russian Journal of Electrochemistry. 2017. Vol. 53, No. 11, pp. 1286–1289.

\*8. Мешалкин В.П., Колесников В.А., Десятов А.В., Милютина 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.

√9. Meshalkin V.P., Kolesnikov V.A., Desyatov A.V., Milyutina A.D., Kolesnikov A.V. Physicochemical efficiency of electroflotation of finely divided carbon nanomaterial from aqueous solutions containing surfactants // Doklady Chemistry. 2017. V. 476, № 1. P. 219-222.

\*10. Колесников В.А., Милютина А.Д., Колесников А.В., Крюков А.Ю. Исследование эффективности электрофлотационного метода извлечения высокодисперсных углеродных

---

\* - журналы, рекомендованные ВАК Минобрнауки РФ;

√ - журналы, которые входят в реферативную базу Scopus; Web of Science.

материалов из сточных вод и жидких техногенных отходов в присутствии поверхностно-активных веществ // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 3. С. 46-51.

\*11. 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.

\*12. 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.

√13. Kolesnikov V.A., Desyatov A.V., Milyutina A.D., Kolesnikov A.V. Increasing the efficiency of the electroflotation recovery of finely dispersed carbon material in the presence of surfactants from liquid technogenic waste // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. Vol. 52. No. 1. P. 67-73.

14. Милютин А.Д., Колесников А.В., Крюков А.Ю. Исследования влияния межфазных явлений на эффективность процесса электрофлотационного извлечения углеродных наноматериалов, стабилизированных ПАВ // Водочистка. 2018. № 1-2. С. 75-81.

15. Милютин А.Д., Колесников В.А. Влияние природы электролита на изоэлектрическую точку при контакте с углеродными наноматериалами // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №1. С. 16-18.

16. Милютин А.Д., Колесников А.В. Эффективное извлечение ионов La(III) и Nd(III) из водных растворов с использованием углеродных наночастиц // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №1. С. 28-30.

17. Милютин А.Д., Колесников В.А. Адсорбция ионов меди из водного раствора с использованием углеродных наноматериалов // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. №1. С. 43-45.

18. Милютин А.Д., Колесников В.А. Применение углеродных наноматериалов для адсорбционного удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов // 33 Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: тез. докл. Московская область, 2015. С. 38.

19. Колесников В.А., Крюков А.Ю., Милютин А.Д., Колесников А.В. Физико-химические свойства углеродных наноматериалов в водных растворах электролитов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 2b: тез. докл. Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. С. 305.

20. Колесников В.А., Милютин А.Д., Колесников А.В. Исследование сорбционных и электрофлотационных процессов разделения с углеродными наноматериалами и ПАВ в технологических растворах // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 3: тез. докл. Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. С. 319.

21. Милютин А.Д., Колесников В.А., Колесников А.В. Сорбционные характеристики углеродных наноматериалов по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 1 (172). С. 42-43.

22. Крюков А.Ю., Десятов А.В., Колесников В.А., Милютина А.Д. Испытания накопителей энергии на влияние природы электролитов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3 (170). С. 16-18.

23. Милютина А.Д., Колесников В.А. Межфазные явления на углеродные наноматериалах в водных растворах в присутствии ПАВ // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3 (172). С. 19-21.

24. Милютина А.Д., Колесников В.А., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение углеродных наноматериалов в растворах электролитов в присутствии ПАВ и коагулянтов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3 (172). С.22-23.

25. Милютина А.Д., Колесников В.А., Десятов А.В., Колесников А.В. Исследования электрохимических характеристик конденсаторов по влиянию природы электролитов // IV Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств»: сб. тез. докл. СПб, 2016. С.139-140.

26. Милютина А.Д., Крюков А.Ю., Колесников В.А. Электрофлотационный процесс извлечения высокодисперсных углеродных материалов из сточных вод в присутствии поверхностно-активных веществ // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №6. С. 11-13.

27. Милютина А.Д., Колесников В.А. Исследование электрофлотационного извлечения активированных углей на примере угля марки «ОУ-Б» в присутствии коагулянтов и поверхностно-активных веществ // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №6. С. 14-16.

28. Милютина А.Д., Крюков А.Ю., Колесников А.В. Исследование электрофлотационных процессов извлечения высокодисперсных углеродных материалов, стабилизированных ПАВ различной природы // Международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов»: сб. матер. Москва, 2017. С. 167-169.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие. М.: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.
2. Романенко А.В., Симонов П.А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства // Промышленный катализ в лекциях. 2007. № 7. С. 7-107.
3. Способ очистки природных и сточных вод электрофлотацией: пат. № 2268860 Рос. Федерация. № ; заявл. 2004102777/15; заявл. 30.01.04; опубл. 27.01.06, Бюл. № 03. 6 с.
4. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учеб. пособие. / Б.М. Балоян [и др.]. М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», филиал «Угреша», 2007. 125 с.
5. Современные проблемы нанотехнологии: учебно-методический комплекс / А.А. Попович [и др.]. М.: Проспект, 2015. 408 с.
6. Балабанов В.И., Балабанов И.В. Нанотехнологии. Правда и вымысел. М.: Эксмо, 2010. URL: [http://thelib.ru/books/viktor\\_balabanov/nanotehnologii\\_prawda\\_i\\_vymysel-read-6.html](http://thelib.ru/books/viktor_balabanov/nanotehnologii_prawda_i_vymysel-read-6.html) (дата обращения 24.01.2018).
7. Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик [и др.]. Минск: Изд. центр БГУ, 2008. 375 с.
8. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 293 с.
9. Grobert N. Carbon nanotubes – becoming clean // Materials today. 2007. V. 10. № 1-2. P. 28-35.
10. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 9. С. 945-972.
11. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
12. Онищенко Д. В. Механохимическая обработка аморфного углерода из сфагнума бурого с целью формирования углеродных нанотрубок // Электронная обработка материалов. 2013. № 49 (6). С. 1–5.
13. Давыдов С.Ю., Крюков А.Ю., Геря В.О., Извольский И.М., Раков Э.Г. Получение пластинчатого углеродного наноматериала с использованием MgO матричным методом // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 297-301.
14. Давыдов С.Ю., Крюков А.Ю., Извольский И.М., Раков Э.Г. Получение углеродных наноматериалов пиролизом CH<sub>4</sub> на катализаторе (Co+Mo)/MgO с различным содержанием металлов // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 3. С. 255-359.
15. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. 2013. Т. 82 (1). С. 27-47.

16. Зыонг Ч.Т.Т. Получение керамических композиционных материалов на основе оксида алюминия, упрочненных многослойными углеродными нанотрубками: дис. ... кан. техн. наук. М., 2016. 133 с.
17. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Структура поверхности углеродных микро- и наноматериалов // Вестник ТГУ. 2012. Т. 17. № 4. С. 1164-1171.
18. Хунг Н.Ч., Тьонг Н.М., Раков Э.Г. Исследование кислотной функционализации углеродных нановолокон // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1195–1201.
19. Полякова Ю.А., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н. Функционализация углеродных нанотрубок для создания дисперсной системы  $ZrO_2$ -УНТ // Успехи в химии и химической технологии. Т. 30. 2016. № 1. С. 87-89.
20. Xiao J.P., Zhou Q.X., Bai H.H. Preconcentration of copper with multi-walled carbon nanotubes pretreated by potassium permanganate cartridge for solid phase extraction prior to flame atomic absorption spectrometry // Chinese Chemical Letters. 2007. V. 18. P. 714-717.
21. Дьячкова Т.П., Редкозубова Е.П., Леус З.Г., Ткачев А.Г., Блинов С.В., Шуклинов А.В., Дружинина В.Н. Влияние модификации функционализированными углеродными нанотрубками на свойства полисульфона // Фундаментальные исследования. №8. 2013. С. 1081-1086.
22. Козенков О.Д., Юрьев В.А., Пташкина Т.В. Разработка водных суспензий углеродных наноматериалов для электролитов // Вестник ВГТУ. 2011. Т. 7. № 10. Стр. 21-24.
23. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Осетров А.Ю., Зверева А.А. Углеродные наноматериалы и композиты на их основе // Вестник ТГУ. Т.18. № 4. 2013. С. 1220-1229.
24. Li H., Gao Y., Pan L., Zhang Y., Chen Y., Sun Z. Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes // Water research. 2008. V. 42. P. 4923–4928.
25. Sears K., Dumée L., Schütz J., She M., Huynh C., Hawkins S., Duke M., Gray S. Recent developments in carbon nanotube membranes for water purification and gas separation // Materials. 2010. V. 3. P. 127-149.
26. Бураков А.Е., Иванова И.В., Буракова Е.А., Ткачев А.Г., Таров В.П. Применение углеродных нанотрубок для повышения эффективности работы волокнистых фильтров сверхтонкого обеспыливания газов // Вестник ТГТУ. 2010. Т. 16. № 3. С. 649-655.
27. Запороцкова Н.П., Запороцкова И.В., Ермакова Т.А. Сорбционная активность углеродных нанотрубок как основа инновационной технологии очистки водно-этанольных смесей // Вестник ВГУ. Серия 10: Инновационная деятельность. 2011. № 5. С. 106-110.
28. Корчагин О.В., Новиков В.Т., Раков Э.Г., Кузнецов В.В., Тарасевич М.Р. Углеродные нанотрубки как эффективный носитель катализатора для топливных элементов с прямым окислением этанола // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 8. С. 939–947.
29. Куш С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П. Приготовление катализаторов гидрирования на основе наночастиц платины, нанесенных на углеродные наноматериалы // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 895–898.

30. Михайлова А.А., Тусеева Е.К., Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М., Крестинин А.В., Хазова О.А. Композиты углеродных нанотрубок и полианилина и их влияние на каталитические свойства нанесенных катализаторов // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 11. С. 1368–1376.
31. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха // *Успехи в химии и химической технологии*. 2016. Т. 30. № 8. С. 29-31.
32. Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М., Воротынцев М.А., Квачева Л.Д., Конев Д.В., Крестинин А.В., Кряжев Ю.Г., Кузнецов В.Л., Кукушкина Ю.А., Мухин В.М., Соколов В.В., Червонобродов С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов // *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12. № 4. С. 167-180.
33. Десятов А.В., Колесников В.А., Крюков А.Ю., Милютин А.Д., Колесников А.В. Исследование электрохимического поведения макетных образцов накопителей энергии с углеродными электродами // *Теоретические основы химической технологии*. 2016. Т. 50. № 6. С. 645-656.
34. Zhai Y., Dou Y., Zhao D., Fulvio P.F., Mayes R.T., Dai S. Carbon materials for chemical capacitive energy storage // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 4828–4850.
35. Frackowiak E. Carbon materials for supercapacitor application // *Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 1774 – 1785.
36. Lufrano F., Staiti P. Mesoporous carbon materials as electrodes for electrochemical supercapacitors // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. №5. P. 903-916.
37. Уваров Н.Ф., Матейшина Ю.Г., Лышко Ю.С., Ткачев А.Г. Углеродные мезопористые наноматериалы для суперконденсаторов, полученные пиролизом полимерных прекурсоров // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (Москва, 22-25 нояб. 2016 г.): сб. материалов / М.: ИМЕТ РАН, 2016. С. 533-534.
38. Zagorovskiy G.M., Sydorenko I.G., Lobanov V.V. Carbon nanotubes as electrodes of electrochemical sensors // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. Т. 1. № 3. С. 303–307.
39. Козырева Л.В. Углеродные наноматериалы в технологиях восстановления деталей сельскохозяйственных машин // *Международный научный журнал*. № 2. 2011. С. 76-81.
40. Запороцкова И.В., Архарова И.В. Углеродные наноматериалы для дорожного строительства // *Вестник ВолгГУ. Серия. 3, Экон. Экол.* 2015. № 1 (30). С. 103-109.
41. Шестаков Н.И., Урханова Л.А., Калашников И.С. Модифицированный асфальтобетон с углеродными нанодобавками // Ежегодная научно-практическая конференция преподавателей ВСГУТУ (Улан-Удэ, 18-22 апр. 2016г.): сб. науч. тр. Серия Механика конструкций и материалов (композиционные материалы и наноматериалы) / Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ. 2016. С. 205-213.
42. Урханова Л.А., Лхасаранов С.А., Кузнецова А.Ю. Модификация бетоном углеродными наноматериалами // Ежегодная научно-практическая конференция преподавателей ВСГУТУ (Улан-Удэ, 18-22 апр. 2016г.): сб. науч. тр. Серия Механика конструкций и материалов (композиционные материалы и наноматериалы) / Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ. 2016. С. 200-205.
43. Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э., Халтаров З.М., Цыренов Б.О. Синтез углеродных наномодификаторов в плазме дугового разряда при атмосферном давлении для модификации

строительных материалов // Ежегодная научно-практическая конференция преподавателей ВСГУТУ (Улан-Удэ, 18-22 апр. 2016г.): сб. науч. тр. Серия Механика конструкций и материалов (композиционные материалы и наноматериалы) / Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ. 2016. С. 155-160.

44. Урханова Л.А., Буянтуев С.Л., Лхасаранов С.А., Хмелев А.Б., Урханова А.А. Модификация цемента и бетона углеродными наноматериалами, полученными из угольного кека // Строительные материалы. 2017. № 1-2. С. 19-25.

45. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Клименко Н.Н., Дулин В.Ю. Высококремнеземистый строительный материал, армированный углеродными нанотрубками // Известия ВолгГТУ. 2011. Т. 8. № 2 (75). С. 155-159.

46. Вишневский К.В., Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р., Гуров Ю.П. Маслобензостойкие резины, содержащие углеродные наноматериалы // Нефть и газ Западной Сибири: материалы международной научно-технической конференции. Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. Т. 5. С. 179-181.

47. Вишневский К.В., Шашок Ж.С. Использование высокодисперсной углеродной добавки в эластомерных композициях на основе каучуков различного назначения // Труды БГТУ. 2012. № 4. С. 56-60.

48. Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р., Мозгалева В.В., Крауклис А.В. Влияние структуры углеродного наноматериала на технические свойства резин // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2010. Т. 1. № 4. С. 177-181.

49. Богданова С.А., Гатауллин А.Р., Рахматуллина А.П., Галяметдинов Ю.Г. Свойства эластомерных композиций, полученных на основе бутадиен-стирольного латекса с добавками дисперсий углеродных нанотрубок // Промышленное производство и использование эластомеров. 2016. № 2. С. 19-26.

50. Yoon Y.-H., Song J.-W., Kim D., Kim J., Park J.K., Oh S.-K., Han C.-S. Transparent Film Heater Using Single-Walled Carbon Nanotubes // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 4284–4287.

51. Jung D., Kim D., Lee K.H., Overzet L.J., Lee G.S. Transparent film heaters using multi-walled carbon nanotube sheets // Sensors and Actuators A: Physical. 2013. P. 176–180.

52. Gao Y., Pan L., Li H., Zhang Y., Zhang Z., Chen Y., Sun Z. Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 1616–1619.

53. Liu J., Rasheed A., Minus M.L., Kumar S. Processing and Properties of Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composite Films // Journal of Applied Polymer Science. 2009. V. 112. P. 142–156.

54. Li Z., Lin W., K.-S. Moon, Wilkins S.J., Yao Y., Watkins K., Morato L., Wong C. Metal catalyst residues in carbon nanotubes decrease the thermal stability of carbon nanotube/silicone composites // Carbon. 2001. V. 49. P. 4138–4148.

55. Шитов Д.Ю., Кропачев В.М., Лыу Шон Тунг, Раков Э.Г., Кравченко Т.П. Влияние некоторых климатических воздействий на свойства композиционных материалов на основе полипропилена с углеродными нанопополнителями // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 10. С. 77-79.

56. Благовещенский Ю.В., Ван К.В., Володин А.А., Кийко В.М., Колчин А.А., Новохатская Н.И., Тарасов Б.П., Толстун А.Н. Получение и структура композитов с углеродными нанотрубками и керамическими матрицами // Композиты и наноструктуры. 2010. № 1. С. 30-39.
57. Zhan G.-D., Mukherjee A.K. Processing and characterization of nanoceramic composites with interesting structural and functional properties // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. V. 10. P. 185-196.
58. Капустин В.В., Сергеева А.А., Файков П.П., Жариков Е.В. Исследование процесса спекания композиционного материала на основе карбида кремния, армированного углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 7. С. 32-34.
59. Федосова Н.А., Файков П.П., Зараменских К.С., Попова Н.А., Жариков Е.В., Кольцова Э.М. Использование различных видов углеродных нанотрубок для создания керамического нанокompозита // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 1 (130). С. 56-60.
60. Протасов Д.И., Герасимов Р.И., Макаров Н.А. Керамоматричные композиты на основе оксида алюминия // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 7. С. 91-92.
61. Зыонг Ч.Т.Т., Файков П.П., Попова Н.А., Собык Д.М., Жариков Е.В. Композиционный материал на основе  $Al_2O_3:MgO$  упрочненный углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 6. С. 79-82.
62. Лурье С.А., Касимовский А.А., Соляев Ю.О., Иванова Д.Д. Моделирование высокотемпературного конструкционного материала на основе керамики SiC, армированной углеродными нанотрубками // Вестник ПГТУ. 2011. № 4. С. 142-159.
63. Stepko A.A., Chainikova A.S., Vinokurov E.G., Orlova L.A. Carbon Nanotube-Doped Composite Sol-Gel Coatings for Float Glass // Inorganic Materials. 2016. V. 52. №. 2. P. 207-212.
64. Нгуен Х.В., Лыу Ш.Т., Раков Э.Г. Ионообменная сорбция циркония функционализированными углеродными нановолокнами // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 2. С. 172-175.
65. Панин Ю.В., Панков С.Ю. Исследование процессов структурообразования в высококонцентрированных спиртовых суспензиях нанопорошков оксида меди и углеродного наполнителя в условиях воздействия механоактивации // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2015. Т. 11. № 1. Стр. 65-69.
66. Козенков О.Д., Пташкина Т.В., Косилов А.Т. Плотность и микротвердость композиционных покрытий, содержащих углеродные наноматериалы // Вестник ВГТУ. 2015. Т. 11. № 1. С. 56-60.
67. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 11. С. 1191-1229.
68. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Баженов А.В., Фурсова Т.Н. Сорбционные свойства углеродных нанотрубок в зависимости от температуры и последующей обработки // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 7. С. 699-706.
69. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И. Исследование углеродных наноматериалов как потенциальных сорбентов для концентрирования примесей в атомно-спектроскопических методах анализа // «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2008. Т. 74. № 9. С. 7-11.

70. Tavallali H., Malekzadeh H., Karimi M.A., Payehghadr M., Deilamy-Rad G., Tabandeh M. Chemically modified multiwalled carbon nanotubes as efficient and selective sorbent for separation and preconcentration of trace amount of Co(II), Cd(II), Pb(II), and Pd(II) [Электронный ресурс] // Arabian Journal of Chemistry. 2014. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214002469?via%3Dihub> (дата обращения: 25.01.18).
71. Гражулене С.С., Золотарева Н.И., Телегин Г.Ф., Редькин А.Н. Атомно-спектроскопические методы анализа природных объектов с использованием углеродных нанотрубок для сорбционного концентрирования микропримесей // Заводская лаборатория. 2012. Том 78. №8. С. 16-19.
72. Bystrzejewski M., Pyrzynska K., Huczko A., Lange H. Carbon-encapsulated magnetic nanoparticles as separable and mobile sorbents of heavy metal ions from aqueous solutions // Carbon. 2009. V. 47. P. 1189-1206.
73. Mobasherpour I., Salahi E., Ebrahimi M. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes // Journal of Saudi Chemical Society. 2014. №18. P. 792-801.
74. Pyrzynska K., Stafiej A. Sorption behavior of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) onto carbon nanotubes // Solvent extraction and ion exchange. 2012. V. 30. P. 41-53.
75. Zhan Y., Nie C., Pan L., Li H., Sun Z. Electrical removal behavior of carbon nanotube and carbon nanofiber film in CuCl<sub>2</sub> solution: kinetics and thermodynamics study // International journal of electrochemistry. 2011. V. 2011. P. 1-7.
76. Xiao J.P., Zhou Q.X., Bai H.H. Preconcentration of copper with multi-walled carbon nanotubes pretreated by potassium permanganate cartridge for solid phase extraction prior to flame atomic absorption spectrometry // Chinese chemical letters. 2007. V.18. P.714-717.
77. Stafiej A., Pyrzynska K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes // Separation and purification technology. 2007. V. 58. P. 49-52.
78. Lu C., Liu C. Removal of nickel(II) from aqueous solution by carbon nanotubes // Journal of chemical technology and biotechnology. 2006. V. 81. P. 1932-1940.
79. Khan T.A., Nazir M., Khan E.A., Riaz U. Multiwalled carbon nanotube–polyurethane (MWCNT/PU) composite adsorbent for safranin T and Pb(II) removal from aqueous solution: Batch and fixed-bed studies//Journal of molecular liquids. 2015. V. 212. P. 467–479.
80. Torkian L., Amini M.M., Gorji T., Sadeghi O. A simple, rapid and sensitive method based on modified multiwalled carbon nanotube for preconcentration and determination of lead ions in aqueous media in natural pHs [Электронный ресурс] // Arabian journal of chemistry. 2014. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214002809> (дата обращения: 25.01.17).
81. Hu J., Chen C., Zhu X., Wang X. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes // Journal of hazardous materials. 2009. V. 162. P. 1542–1550.
82. Dehghan M.H., Taher M.M., Bajpai A.K., Heibati B.H., Tyagi I., Asif M., Agarwal S., Gupta V.K. Removal of noxious Cr (VI) ions using single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes// Chemical engineering journal. 2015. V. 279. P. 344–352.

83. Zhao X.-H., Jiao F.-P., Yu J.-G., Xi Y., Jiang X.-Y., Chen X.-Q. Removal of Cu(II) from aqueous solutions by tartaric acid modified multi-walled carbon nanotubes// *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. 2015. V. 476. P. 35–41.
84. Mubarak N.M., Sahu J.N., Abdullah E.C., Jayakumar N.S., Ganesan P. Microwave assisted multiwall carbon nanotubes enhancing Cd(II) adsorption capacity in aqueous media// *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2015. V. 24. P. 24–33.
85. Younis A.M., Kolesnikov A.V., Desyatov A.V. Efficient removal of La(III) and Nd(III) from aqueous solutions using carbon nanoparticles // *American journal of analytical chemistry*. 2014. V. 5. № 17. P. 1273-1284.
86. Shaheena H.A., Marwania H.M., Solimana E.M. Selective adsorption of gold ions from complex system using oxidized multi-walled carbon nanotubes // *Journal of molecular liquids*. 2015. V. 212. P. 480–486.
87. Лыу Ш.Т., Нгуен Х.В., Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки – новый сорбент ионов металлов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2010. Т. 24. № 8 (113). С. 77-79.
88. Родионова А.А., Захарченко Е.А., Молочникова Н.П., Тюпина Е.А. Изучение сорбционных свойств модифицированных форм углеродных материалов в водных растворах на примере U и Eu // *Успехи в химии и химической технологии*. Т. 28. 2014. № 6. С. 92-94.
89. Wanc X., Chen C., Hu W., Ding A., Xu D., Zhou X. Sorption of  $^{243}\text{Am}$  (III) to multiwall carbon nanotubes // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 2856-2860.
90. Дьячкова Т.П., Мележик А.В., Морозова Ж.Г., Шуклинов А.В., Ткачев А.Г. Исследование поглощения ионов меди и никеля полианилином и его нанокомпозитом с углеродными нанотрубками // *Вестник ТГТУ*. 2012. Т. 18. № 4. С. 1067-1073.
91. Алексеева О.В., Багровская Н.А. Сорбция ионов меди на полистирольных пленках, модифицированных наночастицами углерода. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2007. № 3 (21). С. 14-20.
92. Salehi E., Madaeni S.S., Rajabi L., Vatanpour V., Derakhshan A.A., Zinadini S., Ghorabi Sh., Monfared H.A. Novel chitosan/poly(vinyl) alcohol thin adsorptive membranes modified with amino functionalized multi-walled carbon nanotubes for Cu(II) removal from water: Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics // *Separation and purification technology*. 2012. V. 89. P. 309-319.
93. Liu X., Wei W., Zeng X., Tang B., Liu X., Xiang H. Copper adsorption kinetics onto pseudomonas aeruginosa immobilized multiwalled carbon nanotubes in an aqueous solution // *Analytical letters*. 2009. №42. P. 425-439.
94. Chen G.-C., Shan X.-Q., Wang Y.-S., Pei Z.-G., Shen X.-E., Wen B., Owens G. Effects of copper, lead, and cadmium on the sorption and desorption of atrazine onto and from CNTs // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 22. P. 8297-8302.
95. Abdel-Ghani N.T., El-Chaghaby G.A., Helal F.S. Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes [Электронный ресурс] // *Journal of advanced research*. 2014. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090123214000757> (дата обращения 25.01.18).

96. Балмасова О.В., Королев В.В., Ваганов В.Е. Адсорбция олеиновой кислоты из растворов четыреххлористого углерода на поверхности углеродных нанотрубок // Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 7. С. 45-48.
97. Крутояров А.А., Запороцкова И.В., Крутоярова Н.В. Исследование взаимодействия некоторых полимеров и углеродных нанотрубок // Вестник ВолГУ. Серия 10. 2011. № 5. С. 152-158.
98. Романцова И.В., Бураков А.Е., Кучерова А.Е. Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных сорбентах // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. №4 (3). С. 611-614.
99. Liu W., Jiang X., Chen X. Synthesis and utilization of a novel carbon nanotubes supported nanocables for the adsorption of dyes from aqueous solutions // Journal of solid state chemistry. 2015. V. 229. P. 342–349.
100. Vijwani H., Nadagouda M.N., Namboodiri V., Mukhopadhyay S.M. Hierarchical hybrid carbon nano-structures as robust and reusable adsorbents: Kinetic studies with model dye compound // Chemical engineering journal. 2015. V. 268. P. 197–207.
101. Sadegh H., Shahryari-ghoshekandi R., Agarwal S., Tyagi I., Asif M., Gupta V.K. Microwave-assisted removal of malachite green by carboxylate functionalized multi-walled carbon nanotubes: Kinetics and equilibrium study // Journal of molecular liquids. 2015. V. 206. P. 151–158.
102. Ncibi M.C., Gaspard S., Sillanpää M. As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants // Journal of hazardous materials. 2015. V. 286. P. 195–203.
103. Ротко Д.М., Прилуцкая С.В., Богуцкая Е.И., Прилуцкий Ю.И. Углеродные нанотрубки как новейшие материалы для нейротехнологии // Биотехнология. 2011. Т. 4. №5. С. 9-24.
104. Митрофанова И.В., Мильто И.В., Суходоло И.В., Васюков Г.Ю. Возможности биомедицинского применения углеродных нанотрубок // Бюллетень сибирской медицины. 2014. Т. 13. № 1. С. 135–144.
105. Алешина Е.С., Дроздова Е.А. Оценка биотоксичности углеродных нанотрубок с использованием биотестов на основе люминесцирующих микроорганизмов // Вестник Оренбургского государственного университета. 2015. № 10 (185). С. 126-129.
106. Яндовка Л.Ф., Гусев А.А., Ткачев А.Г. Влияние углеродного наноструктурного материала на фертильность пыльцы высших цветковых растений // Вестник ТГУ. 2011. Т.16. № 3. С. 953-956.
107. Козачек А.В., Попова Т.А. Наноматериалы как загрязнители окружающей среды // Альманах современной науки и образования. 2008. № 1 (8). С. 90-92.
108. Саяпина Н.В., Сергиевич А.А., Баталова Т.А., Новиков М.А., Асадчева А.Н., Чайка В.В., Голохваст К.С. Экологическая и токсикологическая опасность углеродных нанотрубок: обзор российских публикаций // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. №5 (2). С. 949 – 953.
109. Muller J., Huaux F., Lison D. Respiratory toxicity of carbon nanotubes: How worried should we be? // Carbon. 2006. V. 44. P. 1048–1056.



110. Андреев Г.Б., Минашкин В.М., Невский И.А., Путилов А.В. Материалы, производимые по нанотехнологиям: потенциальный риск при получении и использовании // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 5. С. 32-38.
111. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 305 с.
112. Мухин В.М., Учанов П.В. Получение активных углей из антрацита и применение их для решения экологических проблем // Кузбасский международный угольный форум (Кемерово, 7-10 окт. 2014 г.): сб. тр. / Кемерово: Изд-во Институт угля СО РАН, 2014. Стр. 190-193.
113. Кугатов П.В. Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 1. Стр. 98-105.
114. Мухин В.М., Учанов П.В. Получение активного угля на основе антрацина. Исследование его пористости и адсорбционных свойств // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 9. С. 35 – 40.
115. Гарнопольский М.Г. Выбор активированного угля при проектировании сорбционной доочистки сточных вод. М.: ЦИНИС Госстроя СССР, 1976. 165 с.
116. Передерий М.А., Кураков Ю.И., Маликов И.Н., Молчанов С.В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами // Химия твердого топлива. 2009. № 5. стр. 42-46.
117. Иванец М.Г., Гриншпан Д.Д., Цыганкова Н.Г., Невар Т.Н., Макаревич С.Е. Очистка сточных вод различного состава модифицированными угольными сорбентами // Весці нацыянальнай акадэміі навук беларусі. 2011. № 3. С. 70-75.
118. Иванец М.Г., Савицкая Т.А., Невар Т.Н., Гриншпан Д.Д. Адсорбционные и структурные характеристики углеродных адсорбентов // Неорганические материалы. 2011. Т.47. № 10. С. 1170-1175.
119. Елкин И.С., Сивакова Л.Г., Истомина И.Б. Исследование межфазных взаимодействий на границе раздела уголь-раствор ПАВ спектральным методом // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири «СИБРЕСУРС 2016» (Кемерово, 23-24 нояб. 2016 г.): сб. материалов / Кемерово: Изд-во Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, 2016. С. 39.
120. Ординарцев Д.П., Свиридов А.В., Свиридов В.В. Термодинамическое описание процесса сорбции ванадия на углеродсодержащем сорбенте // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2016. Т.16. № 2. С. 14-22.
121. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Мухин В.М., Колесников А.В., Беккерера Ю.В. Особенности доочистки сточных вод гальванических производств от дизельного топлива современными активными углями // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 1. С. 96-103.
122. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 3. С. 350-356.
123. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Петрова О.П., Кудашева Ф.Х. Исследование процессов сорбции ионов свинца и цинка из воды активированными углеродными адсорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 2. С. 267-273.

124. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Миниахметова Р.Р., Кудашева Ф.Х., Фазылова Г.Ф. Сорбционная активность и селективность углеродных материалов к ионам тяжелых металлов // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15. №2. С. 307-309.
125. Кугатов П.В. Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 1. С. 98-105.
126. Колесников В.А., Меньшутина Н.В., Десятов А.В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. М.: ДеЛи плюс, 2016. 289 с.
127. Саплин Л.А., Старших В.В. Лабораторные исследования процесса электрофлотации сточных вод // Достижения науки и техники. 2011. № 12. С. 69-70.
128. Гайдукова А.М. Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 155 с.
129. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность / З.М. Шульгина [и др.]. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 405 с.
130. Бродский В.А. Роль поверхностных характеристик дисперсной фазы и состава среды в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса очистки сточных вод: дис. ... канд. техн. наук. М., 2012. 195 с.
131. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / В.А. Колесников [и др.]. М.: Химия, 2007. 304 с.
132. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов. Обзор // Теор. осн. хим. техн. 2017. Т. 51. № 4. С. 361-375.
133. Shahjahan Kaisar Alam Sarkar Md., Evans G.M., Donne S.W. Bubble size measurement in electroflotation // Minerals Engineering. 2010. V. 23. P. 1058–1065.
134. Chen X., Chen G. Electroflotation. Electrochemistry for the Environment / Ed. by Ch. Comninellis, G. Chen. New York: Springer, 2009. 576 p.
135. Справочник химика. Т. 1-7. 2-е издание. М.-Л.: Химия, 1965.
136. Бродский В.А., Гайдукова А.М., Колесников В.А., Ильин В.И. Влияние pH среды на физико-химические характеристики и эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов подгруппы железа из водных растворов // Физическая химия. 2017. Т. 36. № 8. С. 56-63.
137. Бродский В.А., Кисиленко П.Н., Колесников В.А., Гордиенко М.Г. Электрофлотационное извлечение суспензий белков из водных растворов // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 3. С. 46-48.
138. Бродский В.А., Колесников А.В. Влияние поверхностных характеристик труднорастворимых соединений никеля, меди и железа на эффективность их извлечения из концентрированных растворов электролитов методом электрофлотации // Чистая вода: проблемы и решения. 2011. №1-2. С. 82-86.

139.Харламова Т.А., Колесников А.В., Бродский В.А., Кондратьева Е.С. Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод. Ч. 1. Электрофлотационный метод // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т.21. № 1. С. 54-61.

140.Колесников В.А., Десятов А.В., Колесникова О.Ю., Воловодов А.И., Перфильева А.В. Электрофлотационное извлечение соединений меди из аммиакатных систем с применением реагентов коагулянтов, флокулянтов и поверхностно-активных веществ // Вода: химия и экология. 2015. № 10. С. 25-31.

141.Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // Теоретические основы химической технологии. 2015. Т. 49. № 1. С. 3–11.

142.Колесников А.В. Влияние поверхностно-активных веществ на электрофлотационное извлечение трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка в процессах очистки сточных вод: дис. ... канд. техн. наук. М., 2012. 175 с.

143.Колесников А.В., Воробьева О.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная очистка сточных вод от ионов меди и никеля в присутствии поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов // Химическая технология. 2010. Т. 11. №8. С. 505-510.

144.Колесников В.А., Губин А.Ф., Колесникова О.Ю., Перфильева А.В. Повышение эффективности электрофлотационной очистки сточных вод производства печатных плат от ионов меди в присутствии комплексообразователей, поверхностно-активных веществ и флокулянтов // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 5. С. 598-603.

145.Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / [Под науч. ред. Л.П. Зайченко]. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.

146.Vu T.P., Vogel A., Kern F., Platz S., Menzel U., Gadow R. Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent // Separation and Purification Technology. 2014. V. 134. P. 196-203.

147. Matsuura K., Uchida T., Guan Ch., Yanase Sh. Separation of carbon fibers in water using microbubbles generated by hydrogen bubble method // Separation and Purification Technology. 2018. V. 190. P. 190-194.

148.Экспериментальные методы исследования адсорбции. Лабораторные работы: учеб. пособие / М.Б. Алёхина [и др.]. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 88 с.

149.Петренко Д.Б. Модифицированный метод Бозма для определения гидроксильных групп в углеродных нанотрубках // Вестник Московского государственного областного университета. 2012. № 1. С. 157-160.

150.Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. 2002. V. 40. P. 145-149.

151.Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов / В.В. Назаров [и др.]. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 374 с.


152.Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Межфазные явления на границе раздела оксид/раствор электролита: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. 72 с.

153.Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.

154.Милютин А.Д., Колесников В.А. Адсорбция ионов меди из водного раствора с использованием углеродных наноматериалов // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 1. С. 43-45.

155.Куриленко О.Д. Краткий справочник по химии. 4-е изд. Киев: Наукова думка, 1974. 992 с.

«СОГЛАСОВАНО»

Заместитель Генерального директора  
по науке - научный руководитель  
ООО "Глобал СО", д.т.н., профессор  
  
Десятов А.В..  
« 28 » августа 2018 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «Глобал СО»

  
Хорешко М.Ю.  
« 28 » августа 2018 г.



## АКТ

о проведении испытаний разработанного в РХТУ имени Д.И.Менделеева  
комплексной установки для очистки технологических вод производства  
наноматериалов

Дата и место проведения испытаний: март-август 2018 г., ООО «Глобал СО»  
(Московская область, г. Химки, ш. Нагорное, д.2)

Предмет испытаний: опытно-промышленный процесс для очистки технологических вод объемом до  $1 \text{ м}^3/\text{ч}$  от операции отмывки углеродных наноматериалов от неорганических примесей (катализаторы, растворы отмывки, кислоты для травления), ионов цветных металлов (Fe, Co, Mo) и органических примесей (ПАВ высоких концентраций), включающий формирование дисперсной фазы малорастворимых соединений цветных металлов и углеродных наноматериалов, их электрофлотационное извлечение с применением полиэлектролита для интенсификации процесса, доочистку методом обратного осмоса. При разработке технологического процесса очистки воды были использованы результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук ведущего инженера РХТУ им. Д.И. Менделеева Милютиной Алёны Дмитриевны.

Объект испытаний: Для испытаний использована комплексная установка для очистки технологических вод, включающая в себя электрофлотационный модуль и обратноосмотический модуль. Комплексная установка разработана в РХТУ им. Д.И. Менделеева с использованием результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук ведущего инженера РХТУ им. Д.И. Менделеева Милютиной Алёны Дмитриевны.

Назначение разработки: достижение нормативных предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в сточных водах производства углеродных наноматериалов для сброса в систему городской канализации. Испытания

проводились на модельном образце сточных вод состава: содержание углеродных наноматериалов 100 мг/л; содержание азотной кислоты до 0,5 г/л; примеси ионов металлов  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  до 50 мг/л; содержание ПАВ до 100 мг/л; pH раствора 1,0-2,0.

Основные технические параметры электрофлационного модуля в ходе проведения испытаний:

- объемная плотность тока, А/м<sup>3</sup> 2
- время газонасыщения при обработке раствора, мин 10

Основные технические параметры обратноосмотического модуля в ходе проведения испытаний:

- давление подачи исх. воды с напором, м.вод.ст. 100
- подача исх. воды с расходом, м<sup>3</sup>/ч 1,5
- производительность по очищенной воде, м<sup>3</sup>/ч 1

Результаты испытаний показали, что степень извлечения по углеродным наноматериалам составляет 95-99%, по ионам металлов ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) - 98%. Социальный и экологический эффект от внедрения разработки в промышленное производство: уменьшение затрат на очистку загрязненных сточных вод, содержащих токсичные соединения; защита здоровья населения в результате снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Руководитель экспериментально-производственного  
подразделения, к.т.н.



И.А.Прохоров

«УТВЕРЖДАЮ»



Проректор по науке  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Шербина А.А.  
2018 г.

«УТВЕРЖДАЮ»



Генеральный директор  
ООО «НПП «Экологические технологии»  
Кисиленко П.Н.  
2018 г.

## АКТ

### о внедрении технологических решений научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы

Разработчик *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*  
Дата и место внедрения: *март 2018 г., ООО «НПП «Экологические технологии»*  
(Москва, туп. Тихвинский 1-й, д. 5-7, пом. 1, ком. 2, оф. 35)

Вид внедрения: *опытно-промышленный процесс для очистки технологических вод объемом до 1 м<sup>3</sup>/ч от операции отмывки углеродных наноматериалов, от неорганических примесей (катализаторы, растворы отмывки, кислоты для травления), ионов цветных металлов (Fe, Co, Cu, Ni) и органических примесей (ПАВ низких концентраций), включающий формирование дисперсной фазы малорастворимых соединений цветных металлов и углеродных наноматериалов, их электрофлотационное извлечение с применением полиэлектролита для интенсификации процесса, фильтрационную доочистку. Для испытания использована электрофлотационная установка, разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева 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.*

Назначение разработки: *достижение нормативных предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в сточных водах производства (нанотрубки углеродные малостенные (по ТУ 20.59.190-001-82874697-2017), нанотрубки углеродные многостенные (по ТУ 20.59.190-001-82874697-2017), нанотрубки углеродные (по ТР №0317 от 08.12.2017)) для сброса в систему городской канализации.*

Испытания проводились на модельном образце сточных вод состава: *содержание углеродных наноматериалов 100 мг/л; содержание солей NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 г/л; примеси ионов металлов Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> до 50 мг/л; содержание ПАВ до 100*

мг/л; рН раствора 9,0-10,0; объемная плотность тока 25 А/м<sup>3</sup>; время газонасыщения при обработке раствора 10 минут. Результаты испытаний показали, что степень извлечения по углеродным наноматериалам составляет 95-99%, по ионам металлов (Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) 98%.

Социальный и экологический эффект от внедрения разработки: снижение негативного воздействия на окружающую среду за счет предотвращения сброса загрязненных сточных вод, содержащих вредные соединения, в поверхностные водные объекты; защита здоровья населения в результате снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Экономический эффект от внедрения разработки достигается за счет исключения или уменьшения платы предприятием за сверх нормативные сбросы загрязненных сточных вод.

При разработке технологического процесса очистки воды были использованы результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук ведущего инженера РХТУ им. Д.И. Менделеева Милютиной Алёны Дмитриевны.

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

От ООО «НПП «Экологические технологии»

Руководитель научно-исследовательской части



Иванов С.И.

Старший научный сотрудник

технопарк «Экохимбизнес 2000+»



Колесников А.В.

Ведущий инженер каф. ТНВ и ЭП



Милютина А.Д.

Генеральный директор



Кисиленко П.Н.