

## Совершенствование системы обращения с отходами в РФ

DOI: 10.34828/UdSU.2024.95.25.012

УДК 620.3

*Р.Р. Хайдаров, О.У. Гапурова, И.Т. Гарипов*

### ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**Аннотация.** В статье рассматривается новая методика получения коллоидных растворов наночастиц углерода. Электрохимический метод позволяет синтезировать сферические углеродные наночастицы с размерами от 1 до 100 нм и концентрацией до 400 ppm. Наличие карбоксильных групп на поверхности полученных углеродных коллоидов позволяет достичь обменной емкости до 7,4 ммоль/г. В статье рассмотрен процесс удаления ионов металлов (Zn, Ni, Cu, Sb, Co, Cd, Cr и др.) из образцов сточных вод с использованием синтезированных углеродных коллоидов.

**Ключевые слова:** вода, водоочистка, нанотехнология, наночастица, очистка воды, углерод, фильтрация.

*Для цитирования:* Хайдаров Р.Р., Гапурова О.У., Гарипов И.Т. Применение наночастиц углерода для очистки сточных вод // Управление техносферой: электрон. журнал, 2024. Т. 7. Вып. 2. URL: <https://technosphere-ing.ru> С. 338–347. DOI: 10.34828/UdSU.2024.95.25.012

#### Введение

Сточные воды различных предприятий химических отраслей промышленности имеют в своем составе значительное количество ионов тяжелых металлов. Они представляют серьезную угрозу с точки зрения их биологической активности, вследствие мутагенного, канцерогенного и патогенного воздействия на биоту [1]. Большинство традиционных технологий, таких как экстракция растворителем, адсорбция на активированном угле, биологическое разложение и химическое окисление, хотя и эффективны, но очень часто являются затратными и/или затянутыми по времени [2]. За

последнее десятилетие использование наночастиц, структур размером от 1 до 100 нм изучалось в этом отношении из-за их большой поверхностной площади и высокой поверхностной реактивности [3]. Например, наночастицы железа в нано-масштабе рассматриваются в ряду нового поколения технологий экологической реамидации, которые могут обеспечить экономически эффективные решения для некоторых из самых сложных проблем по очистке окружающей среды [4].

В данной статье обсуждается синтез углеродных наночастиц, также рассмотрено их использование для извлечения загрязнителей из промышленных сточных вод. Коллоидный углерод с функциональными группами, такими как карбоксильные, гидроксильные и кето-группы, может быть особенно полезен при совместном применении с процессами микро- и ультрафильтрации для проведения процесса разделений, недостижимых микропористыми активированными углями. Коммерчески доступные активированные угли являются гетерогенными по своей природе, поэтому требуются новые углеродные структуры с четко определенными химическими группами.

Хотя невозможно создать коллоиды неокисленного углерода, коллоиды окисленного графита или графитового оксида широко известны [5]. Азотная кислота, гипохлориты и аммиак обычно используются для модификации поверхности углерода. В данной статье нами описан электрохимический метод производства водных растворов углеродных наночастиц с достаточной стабильностью без применения азотной кислоты и ПАВ. Также обсуждается способность углеродных наночастиц удалять ионы металлов и радионуклиды из сточных вод.

## Материалы и методы

Графит высокой плотности марки ОГЭ-4 использован в качестве анода и катода. Размеры электродов выбраны следующим образом: 65 мм (Ш) × 30 мм (В) × 15 мм (Т). Расстояние между электродами, помещенными в дистиллированную воду, менялось от 10 до 120 мм, плотность межэлектродного тока варьировалась в диапазоне от 0,1 до 3 мА/см<sup>2</sup>. Максимальное напряжение постоянного тока, прикладываемое к электродам, составляло 60 В. Для уменьшения габаритов устройства в нем использовались два анода и один катод, который располагался между анодами. Общая рабочая площадь анодов составляла 24 см<sup>2</sup>. Электролитическая ячейка располагалась в пластиковой коробке с размерами 120×140×105 мм. В качестве электролита использовалась дистиллированная вода. Причем деионизованная вода наиболее предпочтительна для экономичного получения чистого коллоидного раствора наночастиц углерода. Электролитическая ячейка устанавливалась на магнитную мешалку, и во время работы электролит проходил между электродами, насыщаясь частицами углерода и удаляя выделяемые газы с поверхности электродов.

Рабочий процесс устройства состоит из двух циклически повторяющихся стадий: стадии электролиза, продолжающейся в течение 10 минут, и стадии перемешивания электролита с помощью магнитной мешалки, которая продолжается в течение 30-60 секунд при отключенном напряжении на электродах. Процессы управляются автоматически с использованием двойного таймера ST-T. Радионуклиды, использованные в качестве маркеров ионов во время исследования процесса очистки воды, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Радионуклиды, использованные в качестве меток, ( $T_{1/2}$  – период полураспада радионуклида,  $E_{\gamma}$  – энергия  $\gamma$ -пиков).

Элементы	Радионуклиды	$T_{1/2}$	$E_{\gamma}$ , MeV
Cr(VI)	$^{51}\text{Cr}$	27.73 d	0.320
Co(II)	$^{60}\text{Co}$	5.27 y	1.17, 1.33
Ni(II)	$^{65}\text{Ni}$	2.5 h	1.480
Cu(II)	$^{64}\text{Cu}$	12.7 h	0.511
Zn(II)	$^{65}\text{Zn}$	244.1 d	1.115
Sr(II)	$^{89}\text{Sr}$	50.5 d	0.909
Cd(II)	$^{115}\text{Cd}$	53.5 h	0.336
Sb(II)	$^{124}\text{Sb}$	60.2 d	1.691
Cs(I)	$^{134}\text{Cs}$	2.07y	0.605

Радионуклиды были получены путем облучения солей ионов в ядерном реакторе Института ядерной физики (Ташкент, Узбекистан). Для обнаружения  $\gamma$ -квантов от радионуклидов использовался детектор Ge(Li) с разрешением около 1,9 кэВ при 1,33 МэВ и 4096-канальный многоканальный анализатор. Площади под  $\gamma$ -пиками радионуклидов измерялись для расчета количества ионов. Вместимость обмена  $Q$ , ммоль/г, была рассчитана следующим образом:

$$Q = (A_0 - A_e) / (A_0 - A_B) \cdot V/W, \quad (1)$$

где  $V$  – количество носителя, ммоль;

$W$  – масса теплообменника, г;

$A_0$  – скорость счета исходного раствора;

$A_e$  – скорость счета раствора в равновесии,  $A_B$  – фоновый счет.

Коэффициент распределения  $K_d$  и процент адсорбции  $P$  рассчитывали по уравнениям 2 и 3:

$$K_d = ((A_0 - A_B) / (A_e - A_B) - 1) \cdot V/W, \quad (2)$$

$$P = 100 \cdot (1 - (A_e - A_B) / (A_0 - A_B)), \quad (3)$$

где  $V$  – общий объем раствора, мл.

### Методика синтеза углеродных наночастиц

Электролиз осуществляется в два этапа: активация анода и генерация углеродных наночастиц. На первой стадии электролит имеет низкую проводимость, величина электрического тока невелика, около 0,1-0,2 мА/см<sup>2</sup>, реакция окисления протекает медленно. Продолжительность этого этапа составляет около 50 часов и зависит от качества (плотности) графита. На этом этапе напряжение между электродами может быть высоким, около 60-100 В.

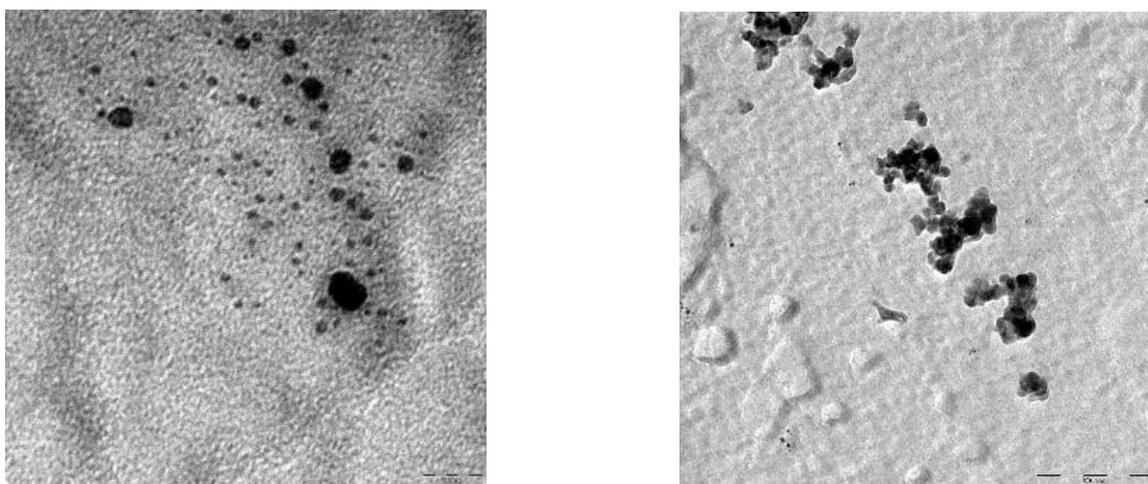
По мере протекания реакций проводимость электролита растет, плотность электрического тока на электродах повышается до 10 мА/см<sup>2</sup> и выше, и окислительные процессы ускоряются. В результате поверхность электрода разрыхляется, на частицах графита образуются различные функциональные группы – гидроксильные(-ОН), альдегидные(-СН=О), карбонильные (>С=О), спиртовые (-С-ОН), карбоксильные (-СООН) и т.п., а сама наночастица приобретает гидрофильные свойства. В процессе синтеза наночастиц углерода напряжение между электродами должно быть невысоким, около 20 – 35 В, чтобы понизить плотность тока до 3 – 5 мА/см<sup>2</sup>. При плотностях тока выше 8 – 10 мА/см<sup>2</sup> скорость образования молекул кислорода выше, чем скорость диффузии кислорода из электрода на поверхность. Возрастающее давление внутри электрода приводит к разрушению верхних его слоев. Получаемые в этих условиях наночастицы углерода не стабильны, через 2-3 недели происходит их осаждение.

Аналогичным образом, при плотностях тока менее 3-4 мА/см<sup>2</sup> скорость образования кислорода такова, что, несмотря на то, что он создает некоторое давление в поверхностных слоях электрода, он успевает диффундировать наружу и не разрушает электрод, выход наночастиц углерода очень мал, мало и количество крупных частиц, образующихся в результате разрушения анода. Образующиеся наночастицы остаются стабильными, по крайней мере, в течение 300 дней.

Скорость диффузии водорода на катоде такова, что давление внутри электрода практически не создается, и следовательно, на этом электроде не образуется коллоид. Коллоидный углерод образуется только на аноде и остается вблизи электрода, что указывает на то, что углерод заряжен отрицательно. Изменение полярности электрода приводит к медленной миграции окружающего углерода к новому аноду [6].

Углеродные наночастицы удаляются с анода на стадии перемешивания электролита. pH раствора составляет 2,8–3,1 и зависит от концентрации углеродных наночастиц; концентрация углеродных наночастиц составляет 150–400 ppm и зависит от продолжительности процесса; ионообменная емкость – 7,4 ммоль/г для одновалентного катиона. Типичные ПЭМ-изображения углеродных коллоидов, полученные при различных параметрах процесса, показаны на рис. 1.

Исследование наночастиц углерода с помощью рентгеновского дифрактометра показали, что частицы в подавляющем большинстве имеют аморфную структуру.



**Рис. 1. Полученные ПЭМ-изображения углеродных наночастиц (масштаб 20 и 200 нм соответственно)**

## Очистка сточных вод с помощью наночастиц углерода

Исследовалось удаление ионов тяжелых металлов (Zn, Ni, Cu, Sb, Co, Cd, Cr и др.) из воды. рН водного дисперсионного раствора углеродных коллоидов составлял 2,8, концентрация углеродных наночастиц – 250 ppm. В табл. 2 представлена зависимость коэффициента распределения  $K_d$  для различных ионов при рН=7,1 растворов. Полученные результаты демонстрируют высокий потенциал ионообмена коллоидных углеродов. В реальных образцах воды, содержащих различные ионы, коллоидные частицы коагулируются в течение определенного времени в зависимости от концентрации солей. Перед и во время процесса коагуляции наночастицы как ионообменники взаимодействуют с катионами. После коагуляции воду легко можно фильтровать механическим способом от частиц с прикрепленными катионами. Таким образом, коллоидные частицы углерода довольно эффективны для удаления ионов металлов и могут являться интересной альтернативой, например, методу флокуляции металлических гидроксидов и оксидов [7].

Таблица 2

Коэффициент распределения  $K_d$  (мл/г) и процент адсорбции  $P$  (%) для различных ионов (концентрация ионов  $C_0 = 10$  мг/л,  $V=50$  мл,  $W=0.5$  г, рН=7.1, время контакта 1 ч)

Ионы	Cr(III)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Sr(II)	Cd(II)	Sb(II)	Cs(I)
$P$ , %	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99	60
$K_d$ , мл/г	140	170	1300	1400	4000	3800	100	400	0,6

## Заключение

Методика, описанная в статье, позволяет получать сферические наночастицы углерода с концентрацией от 150 до 400 ppm при рН в диапазоне от 2,8 до 3,1. Концентрация наночастиц зависит от продолжительности процесса электролиза, а рН коллоидного раствора зависит от концентрации наночастиц углерода. При этом количество протонов функциональных групп на

поверхности наночастиц, способных обмениваться на  $\text{Na}^+$ , составляет 7,4 ммоль/г. Полученные углеродные наночастицы могут быть использованы для эффективного удаления ионов металлов (Zn, Ni, Cu, Sb, Co, Cd, Cr и др.) из сточных вод.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coetser S.E., Heath R.G., Ndombe N. Water Sci. Technol, 2007, no.55, pp. 9 – 16.
2. Theron J., Walker J.A, Cloete T.E. Critical Reviews in Microbiology, 2008, no.34, pp. 43 – 69.
3. Bönnemann H., Richards R. Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications, Eur. J. Inorg. Chem. 2001, no.10, pp. 2455 and 2480.
4. Zhang W. (2003) J. Nanoparticle Research 5. pp. 323 – 332.
5. Peckett et al., Carbon, 2000, no.38, pp. 345 – 353.
6. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Gapurova O.U. Remediation of Contaminated Groundwater Using Nano-Carbon Colloids. «Nanomaterials: Risk and Benefits» Series: Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Springer (Netherlands), 2009, pp. 219 – 225.
7. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Gapurova O.U. Nanocarbon–polymer nanocomposites International Journal of Nanoparticles, 2012, 5(1), pp. 88 – 98.

Поступила в редакцию: 29.04.2024

### *Сведения об авторах*

*Хайдаров Ренат Рашидович*

Кандидат физико-математических наук, Руководитель лаборатории, Институт ядерной физики, Академия наук Республики Узбекистан, 100214, Ташкент, Узбекистан.

E-mail: renat@inp.uz

*Гапурова Ольга Урумбаевна*

Кандидат химических наук, младший научный сотрудник, Институт ядерной физики, Академия наук Республики Узбекистан, 100214, Ташкент, Узбекистан.

E-mail: gapurova2011@yandex.ru

*Гарипов Ильнур Тагирович*

Младший научный сотрудник, Институт ядерной физики, Академия наук Республики Узбекистан, 100214, Ташкент, Узбекистан.

E-mail: ilnurgarif@gmail.com

*R.R. Haidarov, O.U. Gapurova, I.T. Garipov*

## APPLICATION OF CARBON NANOPARTICLES FOR WASTEWATER TREATMENT

**Annotation.** The article deals with a new technique of obtaining colloidal solutions of carbon nanoparticles. Electrochemical method allows one to synthesize spherical carbon nanoparticles with sizes from 1 to 100 nm and concentration up to 400 ppm. The presence of carboxyl groups on the surface of the obtained carbon colloids allows achieving exchange capacity up to 7.4 mmol/g. The paper considers the process of metal ions (Zn, Ni, Cu, Sb, Co, Cd, Cr, etc.) removal from wastewater samples using synthesized carbon colloids.

**Keywords:** water, water treatment, nanotechnology, nanoparticle, water purification, carbon, filtration.

*For citation:* Khaidarov R.R., Gapurova O.U., Garipov I.T. [Application of carbon nanoparticles for wastewater treatment] *Upravlenie tekhnosferoi*, 2024, vol. 7, issue 2. (In Russ.) Available at: <https://technosphere-ing.ru/> pp. 338–347. DOI: 10.34828/UdSU.2024.95.25.012

## REFERENCES

1. Coetsier S.E., Heath R.G., Ndombe N. *Water Sci. Technol*, 2007, no.55, pp. 9 – 16.
2. Theron J., Walker J.A, Cloete T.E. *Critical Reviews in Microbiology*, 2008, no.34, pp. 43 – 69.
3. Bönnemann H., Richards R. Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, no.10, pp. 2455 and 2480.
4. Zhang W. (2003) *J. Nanoparticle Research* 5. pp. 323 – 332.
5. Peckett et al., *Carbon*, 2000, no.38, pp. 345 – 353.
6. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Gapurova O.U. *Remediation of Contaminated Groundwater Using Nano-Carbon Colloids*. «Nanomaterials: Risk and Benefits» Series: Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Springer (Netherlands), 2009, pp. 219 – 225.
7. Khaydarov R.A., Khaydarov R.R., Gapurova O.U. *Nanocarbon–polymer nanocomposites International Journal of Nanoparticles*, 2012, 5(1), pp. 88 – 98.

Received: 29.04.2024

***About the Authors****Khaidarov Renat Rashidovich*

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Head of Laboratory, Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100214, Tashkent, Uzbekistan.

E-mail: renat@inp.uz

*Gapurova Olga Urumbaevna*

Candidate of Chemical Sciences, Junior Researcher, Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100214, Tashkent, Uzbekistan.

E-mail: gapurova2011@yandex.ru

*Garipov Inur Tagirovich*

Junior Researcher, Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100214, Tashkent, Uzbekistan.

E-mail: ilnurgarif@gmail.com