

ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ В СМЕСЕВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ

© В. П. Седов¹, А. А. Борисенкова^{1,2*}, С. В. Фомин¹, М. В. Суясова^{1,3},
Д. Н. Орлова¹, Н. С. Фокин¹, А. С. Криворотов¹

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова «Национального
исследовательского центра «Курчатовский институт»,
188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова Роша, д. 1

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

³ Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России,
196105, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149

* E-mail: borisenkova_aa@pnpi.nrcki.ru

Поступила в Редакцию 8 декабря 2020 г.

После доработки 20 февраля 2021 г.

Принята к публикации 16 марта 2021 г.

Предложена технологическая схема, позволяющая получать из отходов гальванических производств с высоким выходом смесевые водорастворимые металлоуглеродные наноструктуры. Установлено, что из гальванических шламов (содержащих в основном железо или медь) могут быть получены металлфталоцианины, пиролизаты фталоцианинов, смесевые эндометаллофуллерены и их гидроксиллированные производные, в состав которых входят все металлы исходного гальванического шлама.

Ключевые слова: гальваношлам; металлфталоцианин; пиролизат металлфталоцианина; эндометаллофуллерен; фуллеренол

DOI: 10.31857/S0044461821050029

В производственном цикле большинства машиностроительных, приборостроительных и других предприятий применяются гальванические процессы, в результате которых образуется большой объем жидких токсичных отходов (сточных вод, отработанных электролитов и различных концентратов). При переработке таких растворов образуются токсичные твердые отходы — гальванические шламы — пастообразная масса, характеризующаяся сложностью и нестабильностью состава, плотностью 1.16–1.24 г·см⁻³, влажностью от 60 до 85%, рН 3.2–7.9. В состав гальванических шламов наряду с малотоксичными соединениями железа и кальция входят соединения тяжелых металлов (хрома, меди, свинца, кадмия, никеля, марганца) [1].

Из промышленных отходов электролитического получения щелочных металлов (Li, Na, Rb) могут быть получены различные углеродные наноструктуры фуллероидного типа — смеси одно- и много-

стенных нанотрубок, нанобаррелей, нанолуковиц, наноконусов [2]. Данный способ переработки включает стадии размола и рассеивания с выделением порошка с размером зерен 80–100 мкм, обработку в смеси NaClO₃ и HNO₃ при температуре 110°C, водную отмывку углеродных фаз и окисление кислородом воздуха при температурах 550–600°C в течение 24–36 ч. В ходе такой переработки получают углеродный наноматериал, содержащий в зависимости от глубины травления от 20 до 90 мас% много- и однослойных нанотрубок. Известен также способ получения металлфталоцианинов из влажных шламов, при котором металлфталоцианин получают путем сплавления смеси фталевого ангидрида, мочевины, молибдата аммония и соли переходных металлов из отходов гальванических производств [3].

Однако разработанные технологии требуют применения многостадийных процессов с использованием большого числа разнообразных, в том числе

токсичных реагентов (химические методы) [4] либо большого расхода энергии (электрохимические методы) [5], предназначены для переработки шлама постоянного состава конкретного производства и не могут быть применены при резких колебаниях химического состава шлама. Кроме того, реализация таких процессов не всегда рентабельна вследствие относительно невысокого количества шламов на отдельных предприятиях [4].

Цель работы — оценка возможности получения водорастворимых металлоуглеродных структур из влажных гальванических шламов по предлагаемой схеме.

Экспериментальная часть

Используемые реактивы: фталодинитрил (Acros Organics, 98%), *o*-ксилол (ос.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), CCl_4 (х.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), *N,N*-диметилформамид (ос.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), гидразин-гидрат (массовая доля гидразина 63.4%, каталог АО «ЛенРеактив», арт. 040115), ацетон (х.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), перекись водорода (х.ч., АО «ЛенРеактив»), изопропиловый спирт (х.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), гептан (эталонный, ЗАО «ЭКОС-1»), азот газообразный (ос.ч., ООО «КСТ-Альянс») гелий газообразный (сжатый, марка А, ООО «КСТ-Альянс»), высокочистый графит (марка ISEM-1, ООО «Формула графита»).

Используемые в данном исследовании металлосодержащие гальванические шламы по составу металлов можно подразделить на железосодержащие (содержащие в основном железо, гальванический шлам

№ 1) и медьсодержащие (содержащие в основном медь, гальванический шлам № 2) (табл. 1).

Пример синтеза металлфталоцианина. 56.8 г гальванического шлама влажностью 80–85% сплавляли с 40 г фталодинитрила при температуре 230–250°C при перемешивании в течение 1.5–3 ч (до затвердевания плава) в металлическом стакане. Синтез металлфталоцианина проводится в расплаве избытка фталодинитрила, который одновременно является реакционной средой. После остывания полученный продукт (~55.6 г) выгружали из реакционного стакана и подвергали вакуумной термообработке в течение 1.5–2 ч при температуре 300–350°C в кварцевой ампуле для удаления непрореагировавшего фталодинитрила, который собирали и использовали при повторном синтезе металлфталоцианина. После проведения термообработки вес полученного продукта составил ~29.6 г. На данной стадии выход металлфталоцианинового пигмента составил ~50% от веса влажного шлама данного состава (из 1 г гальванического шлама в пересчете на сухое вещество получается ~3.5 г целевого продукта).

С целью получения металлоуглеродного материала, пригодного для синтеза металлосодержащих фуллеренов, был проведен пиролиз металлфталоцианинов. Установлено, что при пиролизе фталоцианинов в вакууме при температурах больше 600°C образуется пиролизат с брутто-формулой MeC_{32} [6, 7], металлосодержащая фракция которого (в случае железфталоцианина) состоит из нескольких железосодержащих фаз: α -Fe, γ -Fe, карбида железа [6], а углеродная фракция включает углеродные нано-

Схема переработки металлосодержащих гальванических шламов в металлоуглеродные структуры

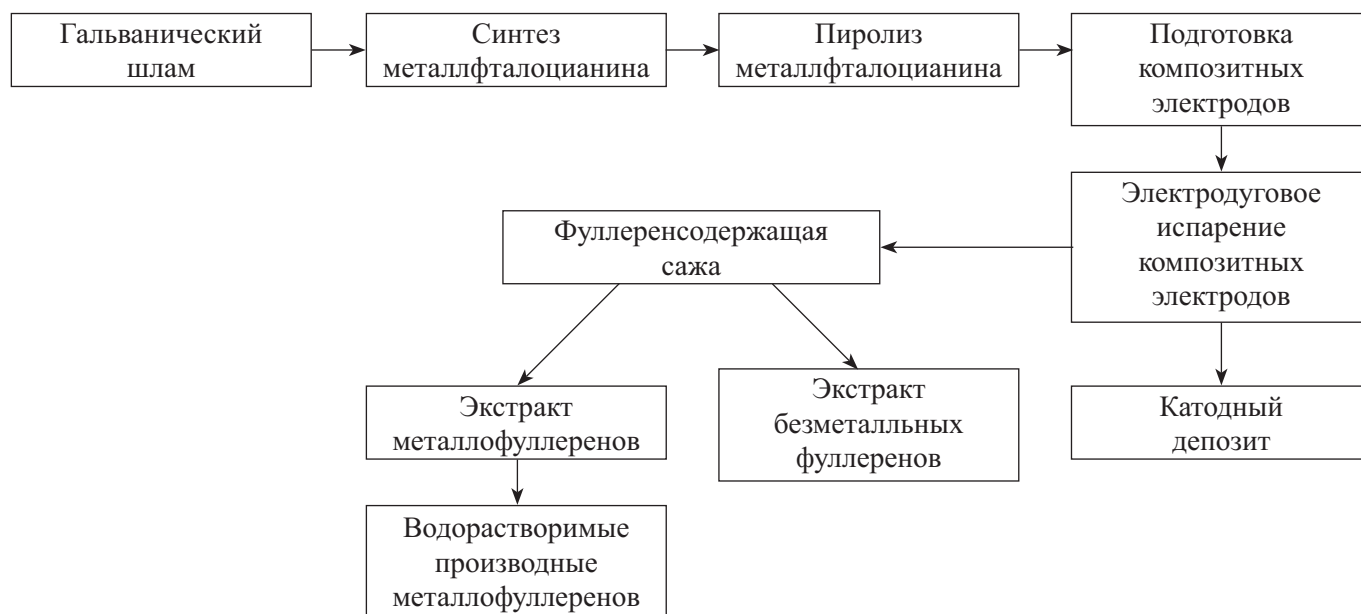


Таблица 1
Характеристики металлсодержащих композитных электродов

№ электрода	Описание
1	Стандартный композитный электрод на основе трубки из высокочистого графита (наружный диаметр 10 мм; внутренний диаметр 6 мм). Заполнен пиролизатом фталоцианина железа. Содержание металла в электроде ~5 мас%
2	Трубка из низкосортного графита (наружный диаметр 15 мм; внутренний диаметр 8 мм)
3–5	Электрод № 2, заполненный железосодержащим пиролизатом. Содержание металла в электроде 2 мас%
6	Электрод № 2, заполненный железосодержащим пиролизатом, приготовленным с использованием гидроксида железа(III). Содержание металла в электроде 2 мас%
7	Электрод № 2, заполненный пиролизатом, приготовленным из железосодержащего гальванического шлама (№ 1). Содержание металла в электроде 2 мас%
8	Электрод № 2, заполненный пиролизатом, приготовленным из медьсодержащего гальванического шлама (№ 2). Содержание металла в электроде 2 мас%

трубки, частично содержащие во внутренней полости карбиды металлов, а также углеродные нанополиэдр и рентгеноаморфный неграфитизированный углерод [7]. Следовательно, пиролизат является источником металла и одновременно источником углерода для образования металлсодержащих фуллеренов [8].

Использование металлфталоцианинов для изготовления композитного электрода, как показали предварительные эксперименты, невозможно вследствие того, что при электродуговом испарении происходит процесс пиролиза металлфталоцианина $C_{32}H_{16}N_8Me(Fe) \rightarrow MeC_{32} + 8H_2 + 4N_2$, сопровождающийся залповым газовыделением [9], приводящим к разрушению электрода.

Пример проведения процедуры пиролиза. Металлфталоцианиновый порошок запрессовывали в таблетки для предотвращения пылеуноса из-за газовыделения при деструкции молекулы металлфталоцианина. Кварцевую ампулу с таблетками, находящуюся под протоком гелия, помещали в трубчатую печь и при нагреве до 800°C наблюдали залповое газовыделение. Длительность нагрева составляла 1.5–2 ч для обеспечения полноты пиролиза и завершения деструкции металлфталоцианина. После охлаждения продукт извлекали из ампулы. Из 29.6 г синтезированного металлфталоцианина после пиролиза получили 19.5 г пиролизата с суммарным содержанием металлов 12.6 мас%. Для сравнения был проведен пиролиз фталоцианина железа, синтезированного по стандартной методике из кислородсодержащего соединения железа(III) [3].

Для оценки возможности синтеза смесевых металлоуглеродных структур были приготовлены композитные электроды различного состава, в том числе

композитный электрод, заполненный пиролизатом фталоцианина железа, синтезированного из кислородсодержащей соли железа(III) (электрод № 1). Матрица электрода — графитовая трубка с наружным диаметром 10 мм и внутренним диаметром 6 мм, изготовленная из высокочистого графита.

В качестве матрицы композитных электродов (электроды № 7, 8), приготовленных с использованием пиролизатов металлфталоцианинов, полученных из гальванических шламов № 1 и 2 (состав указан в табл. 2), использовали трубки на основе низкосортного графита с наружным диаметром 10–15 мм и внутренним каналом диаметром 6–8 мм. В канал набивали тонкоизмельченный (фракция менее 200 мкм) пиролизат металлфталоцианина (из расчета содержания металлов ~2 мас%). Затем электрод подвергали отжигу в вакууме при температуре 1000°C в течение 3 ч для удаления следов влаги, органических примесей и абсорбированных газов, так как эти примеси резко снижают выход фуллеренов и эндометаллофуллеренов при электродуговом синтезе. После термообработки электрод взвешивали и по массе запрессованного пиролизата определяли содержание ключевого металла (например, железа) в композитном электроде.

В работе [10] установлено, что в случае введения железа в композитный электрод образуется сажа с повышенным содержанием фуллеренов. Следовательно, железо оказывает каталитическое воздействие на процесс образования фуллеренов при электродуговом испарении композитного электрода. Для проверки этого факта в данной работе для изготовления композитного электрода был использован стержень из низкосортного графита диаметром 15 мм, после

Таблица 2
Содержание металлов в гальваношламах и металлфталоцианинах

Металл	Массовая доля металла, %			
	шлам № 1	металлфталоцианин из шлама № 1	шлам № 2	металлфталоцианин из шлама № 2
Cr	1.5	1.5	—	—
Fe	62.8	60.9	6	5.4
Ni	1.3	1.6	1.2	1.0
Cu	10.6	11.8	72.8	74.4
Zn	23.8	24.2	20	19.2

электродугового испарения которого образования фуллеренов практически не наблюдалось (электрод № 2). Электроды № 3–5 — композитные электроды на основе стержня из низкосортного графита с высверленным продольно осевым отверстием диаметром 8 мм, в которое был запрессован пиролизат железа, полученный из фталоцианина железа, синтезированного по стандартной методике из кислородсодержащей соли железа(III) [3].

Фуллеренсодержащую сажу получали электродуговым испарением композитных графитовых электродов. Предварительно было установлено, что зависимость выхода фуллеренов от давления газа носит сложный характер с двумя максимумами, поэтому для испарения было выбрано оптимальное давление гелия — 380 мм рт. ст. при токе электрической дуги 150–200 А, который обеспечивает приемлемое содержание фуллеренов и металлофуллеренов в фуллеренсодержащей саже и высокую производительность генератора по саже. Собранную после испарения сажу просеивали через сито и взвешивали. Определяли выход сажи по отношению к весу композитного электрода. По отношению веса депозитного остатка и фуллеренсодержащей сажи к длительности электродугового испарения оценивали среднюю скорость эрозии электрода. Методом термического анализа определяли среднее содержание металлов в полученной электродуговой саже и катодном депозите. Далее фуллеренсодержащую сажу несколько раз экстрагировали *o*-ксилолом (40 мл на 1 г сажи) для наиболее полного извлечения пустотелых фуллеренов.

Содержание фуллеренов в полученной электродуговой саже определяли по формуле

$$\frac{c_p \cdot 40}{1000 \cdot 0.836} \cdot 100\%,$$

где c_p — концентрация фуллеренов в анализируемом растворе (в растворе *o*-ксилольного фильтрата)

($\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$); 40 — объем анализируемого раствора (мл); 1000 — вес электродуговой сажи, отобранной для анализа (мг); 0.836 — доля фуллеренов, извлекаемых из сажи после одной экстракции *o*-ксилолом.

Для определения концентрации фуллеренов 0.2 мл раствора фуллеренов в *o*-ксилоле переносили в мерную колбу емкостью 50 мл, доводили объем раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивали. Раствор сравнения готовили из 0.2 мл *o*-ксилола, разбавленного до 50 мл чистым четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в максимумах поглощения $\lambda = 331$ нм и $\lambda = 471$ нм, характерных для растворов фуллеренов в четыреххлористом углероде, определяли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ (ООО «ЭКРОСХИМ») по методике [11].

Состав экстракта пустотелых фуллеренов определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (хроматограф LC-20 Prominence, Shimadzu) с использованием хроматографической колонки COSMOSIL Buckyprep 4.6 × 250 мм (Nacalai Tesque, INC) (неподвижная фаза — пиренилпропилсиликагель). Остаток сажи после экстрагирования *o*-ксилолом промывали ацетоном и сушили в вакууме для удаления остатков растворителя. После этого извлекали металлсодержащие фуллерены экстрагированием сажи *N,N*-диметилформамидом (40 мл на 1 г сажи) с добавлением небольшого количества (0.1–0.2 об%) гидразин-гидрата для увеличения выхода экстрагируемого материала [12]. Экстракцию проводили при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный экстракт отделяли от сажи центрифугированием. Жидкую фазу, представляющую собой раствор темно-коричневого цвета, дополнительно фильтровали через бумажный фильтр «желтая лента». Отфильтрованный раствор упаривали досуха на ротонном испарителе, твердый кристаллический остаток высушивали и промывали горячей водой для удаления остатков *N,N*-диметилформамида.

Определяли выход диметилформамидного экстракта по отношению к весу сажи.

По результатам электродугового испарения композитных электродов вычисляли интегральный показатель P_{Me} , характеризующий продуктивность электродугового испарения (табл. 3):

$$P_{Me} = (\text{Выход сажи, \%}) \times (\text{Выход экстракта, \%}) \times (\text{Содержание металла в экстракте, \%})$$

В соответствии с процедурой, описанной в работе [12], был проведен синтез водорастворимой смеси металлосодержащих фуллеренов, выделенной из сажи, полученной при испарении композитного электрода № 8 (табл. 3). 0.8 г экстракта металлофуллеренов перемешивали с 50 мл разбавленного пероксида водорода при температуре 40–45°C в течение ~3 ч. За это время суспензия черного цвета практически полностью переходила в раствор темно-коричневого цвета. Раствор отделяли центрифугированием от непрореагировавшего экстракта, жидкую фазу смешивали с 10-кратным избытком осадительной смеси (изопропиловый спирт:гептан = 70:30). Образовавшуюся взвесь фуллеренолов разделяли центрифугированием, осадок промывали 2 раза чистой осадительной смесью для удаления избытка H_2O_2 и сушили при температуре 60°C в течение 3 ч в вакууме. Получено 0.56 г гидроксилированных производных металлофуллеренов (70% от исходного) с растворимостью

~54.0 мг·мл⁻¹. Содержание металлов в водорастворимом продукте составило ~3.9 мас%.

Масса негидроксилированного остатка составила 0.093 г. Суммарное содержание металлов в нем — 22.9 мас%. Остаток обладает магнитной восприимчивостью, что свидетельствует о наличии в нем магнитных компонентов. Такой остаток также можно повторно использовать для подготовки металлосодержащих композитных электродов. УФ- и ИК-спектры гидроксилированных производных были получены с помощью УФ-спектрометра СФ-2000 (ОКБ «Спектр») и ИК-Фурье-спектрометра ФСМ-1201 (ООО «Мониторинг») в интервале 4000–400 см⁻¹ с применением приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВО36.

Содержание металлов в гальванических шламах, металлфталоцианинах, пиролизатах металлфталоцианинов, электродуговой саже, экстрактах металлофуллеренов и их водорастворимых производных определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа по линиям К-серии с помощью портативного сканирующего спектрометра с ручным управлением по рентгенооптической схеме Йоганссона СПАРК-1 (ЛНПО «Буревестник»). Для исследования готовили таблетки: на подложку, состоящую из 500 мг спрессованного полипропилена, напрессовывали смесь 150 мг исследуемого вещества и 250 мг тефлона.

Таблица 3

Параметры электродугового испарения и характеристики полученных продуктов испарения композитных электродов

Показатель	№ электрода							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ток дуги, А	180	150	150	180	200	180	180	180
Скорость эрозии электрода, г·мин ⁻¹	0.30	0.14	0.07	0.11	0.14	0.14	0.22	0.19
Выход сажи, мас%	66.0	32.0	52.0	48.0	57.0	45.1	38.1	38.0
Содержание фуллеренов в саже, мас%	13.5	0.2	9.0	7.8	4.8	9.7	7.2	7.0
Содержание металла,* мас%:	11.3	—	3.2	3.6	2.8	5.9	11.5	16.1
сажа	0.9	—	0.3	0.2	0.5	0.5	0.3	0.3
депозит								
Выход металлофуллеренового экстракта, мас%	37.8	—	31	23	30	27.0	16.5	19.7
Содержание металла* в металлофуллереновом экстракте, мас%	7.8	—	1.2	1.7	1.8	3.8	5.7	4.8
Продуктивный показатель P_{Me}	19460	—	1934	1877	3078	4630	3580	3590

* Электроды № 1, 3–6 — содержание Fe; электрод № 7 — суммарное содержание Cr, Fe, Ni, Cu, Zn; электрод № 8 — суммарное содержание Fe, Ni, Cu, Zn.

Обсуждение результатов

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, состав металлфталоцианинового продукта по металлу по сравнению с гальваническим шламом практически не изменяется (табл. 2). Это свидетельствует о том, что при синтезе все металлы, входящие в состав гальванического шлама, образуют металлфталоцианиновые комплексы. Полученные соединения обладают высокой термической стабильностью и возгораются без разложения в вакууме при нагревании до температуры 500°C.

Выход пиролизата (табл. 4) меньше стехиометрического вследствие пиролиза металлфталоцианина, сопровождающегося помимо образования газовой фазы уносом частиц фталоцианина вследствие залпового газовыделения, а также за счет образования неизвлекаемого налета продуктов разложения фталоцианина на стенках ампулы.

Чем выше показатель P_{Me} , тем выше продуктивность процесса по целевому компоненту — металлсодержащим фуллеренам (табл. 3). При испарении электрода № 1 отмечается очень высокая продуктивность по железосодержащим фуллеренам, а также повышенный выход фуллеренов по сравнению с безметалльным электродом (~9–10 мас%).

Результаты, полученные при испарении электродов № 3–5, показали, что с увеличением тока дуги скорость испарения электродов возрастает, выход сажи слабо меняется, содержание фуллеренов в ней падает, выход металлсодержащего экстракта сравнительно высок, но ниже, чем у электрода № 1. Продуктивный показатель существенно ниже, чем для стандартного электрода № 1. Тем не менее следует отметить резкое повышение содержания фуллеренов в саже по сравнению с безметалльным электродом.

Для композитных электродов (электрод № 6), содержащих пиролизат фталоцианина железа, синтезированного из влажного чистого гидроксида же-

леза(III), отмечается более высокая продуктивность по металлсодержащим фуллеренам и более высокое содержание фуллеренов в саже по сравнению с электродами № 3–5. Представленные данные показывают, что при использовании железосодержащих гальваношламов при электродуговом испарении происходит образование металлсодержащей фуллереновой фракции.

Исходя из полученных значений продуктивного показателя для композитных электродов с гальваническими шламами (электроды № 7, 8) можно предположить, что все металлы, входящие в состав гальванических шламов (такие, как медь, цинк, никель), также способствуют образованию фуллеренов. Результаты показывают, что оба вида исследованных гальваношламов могут быть использованы в качестве металлсодержащего сырья для последующего синтеза металлоуглеродных наноструктур.

Необходимо обратить внимание на то, что почти во всех случаях содержание металла в фуллеренсодержащей саже во много раз больше, чем в депозитной фракции, и существенно больше, чем в исходном электроде (табл. 3). Это означает, что пиролизат металлфталоцианинов, который входит в состав композитного электрода, практически полностью испаряется вместе с матричным графитом, участвуя в образовании фуллеренов при конденсации паров графита. Фуллеренсодержащую сажу, оставшуюся после проведения экстракций, можно повторно использовать в качестве металлоуглеродного сырья при изготовлении композитных электродов, что позволит заметно снизить затратную составляющую технологического процесса.

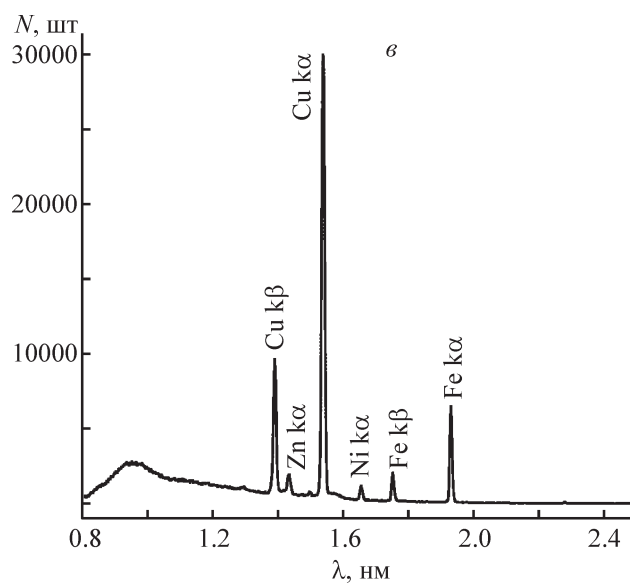
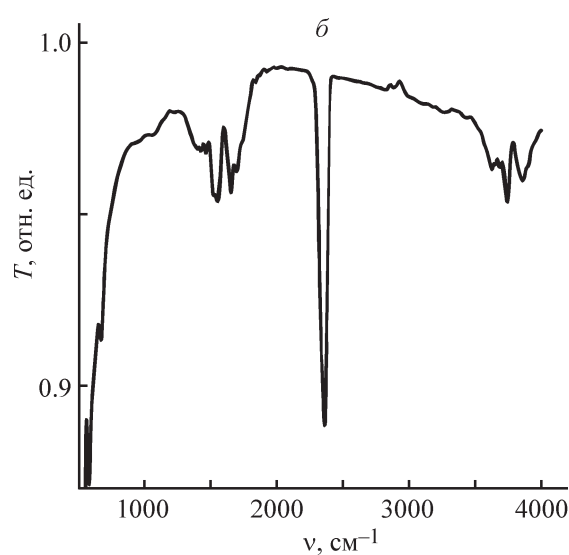
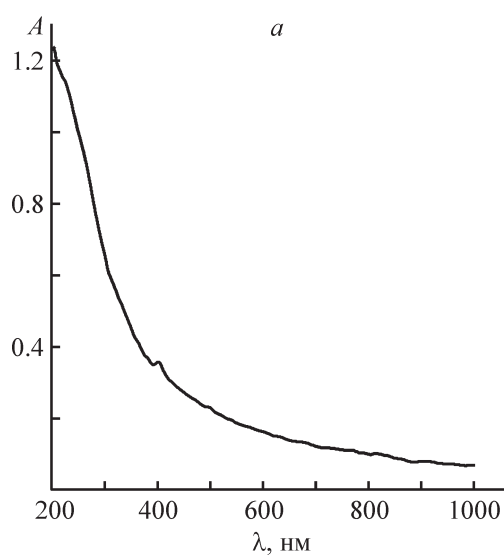
Состав экстрактов пустотелых фуллеренов, полученных при испарении композитных металлсодержащих электродов, несущественно отличается друг от друга (табл. 5). По-видимому, элементный состав гальванических шламов, входящих в электрод, незначительно влияет на состав пустотелых фуллеренов.

Таблица 4
Результаты пиролиза металлфталоцианинов

Исходное соединение для синтеза металлфталоцианинов	Выход пиролизата, мас%		Содержание металла в пиролизате, мас%	
	фактический	стехиометрический	фактическое	стехиометрическое
Fe(OH) ₃	68.3		12.7	12.6
Железосодержащий гальванический шлам № 1	65.9	77.4	12.6	12.6
Медьсодержащий гальванический шлам № 2	71.3	77.8	14.3	14.2

Таблица 5
Состав экстракта фуллеренов, полученного экстрагированием *o*-ксилолом

№ электрода	Содержание, % (по данным ВЭЖХ), компонент экстракта					Усредненное содержание фуллеренов в саже, мас%
	C ₆₀	C ₆₀ O	C ₇₀	C ₁₂₀ O	высшие фуллерены	
2	73.0	1.59	18.0	0.29	5.67	0.2
1	79.73	1.12	14.29	0.35	4.07	9.0
7	79.87	1.24	14.67	0.19	3.68	5.6
8	79.13	1.09	14.85	0.17	4.58	7.0



Водорастворимые производные металлофуллеренов, полученные при переработке медьсодержащего гальваношлама № 2, (табл. 6).

a — спектр поглощения в УФ- и видимой области (*c* = 0.01 мг·мл⁻¹), *б* — ИК-спектр, *в* — спектр рентгеновского характеристического излучения.

Таблица 6
Распределение металлов гальванического шлама № 2 по углеродным фракциям

Элемент	Содержание, мас%			
	гальванический шлам	углеродная фракция		
		металлофталоцианин	экстракт металлофуллеренов	гидроксипроизводное экстракта металлофуллеренов
Cu	72.8	74.4	88.0	75.5
Zn	20	19.2	2.5	5.0
Fe	6	5.4	7.8	16.5
Ni	1.2	1.0	1.7	3.0

Спектр УФ-поглощения полученного водорастворимого продукта (см. рисунок, *a*) представляет собой ниспадающую линию и не содержит спектральных особенностей, что характерно для УФ-спектров фуллеренолов. ИК-спектр водорастворимого продукта (см. рисунок, *b*) содержит основные полосы пропускания, соответствующие спектрам водорастворимых фуллеренолов [8]: полоса при 3400 см^{-1} соответствует связи O—H, пик при длине волны 1067 см^{-1} — колебаниям связи C—O, а пик при длине волны 1564 см^{-1} — связи C—C. Спектр рентгеновского характеристического излучения образца водорастворимого металлсодержащего фуллеренола (см. рисунок, *в*) содержит спектральные линии К-серий всех металлов, входящих в состав гальванического шлама № 2.

Содержание металлов в металлфталоцианинах и углеродных фракциях, по данным РФА, несколько отличается от состава исходного гальванического шлама № 2 (табл. 6).

Если все содержащиеся в гальваническом шламе № 2 металлы образуют комплексы с фталоцианином, то при электродуговом испарении не все металлы шлама количественно образуют металлофуллерены, по-видимому, для образования металлофуллеренов цинка необходимы специфические электродуговые режимы. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Выводы

Предложенная схема переработки гальванических шламов включает последовательные операции синтеза смесового металлфталоцианинового пигмента, пиролиза металлфталоцианинов, синтеза фуллеренсодержащей сажи путем электродугового испарения композитных электродов, содержащих пиролизат металлфталоцианинов, экстракции из сажи фуллеренов и металлофуллеренов и синтеза их водорастворимых

производных. Данная схема предполагает использование необезвоженных гальванических шламов, имеющих влажность 80–85%, без специальной подготовки. Переработка гальванических шламов по предложенной схеме позволит уже на первой стадии получать товарный продукт — металлфталоцианиновый пигмент, пригодный для окрашивания полимеров, бумаги, строительных материалов (наполнителей, цементов и т. д.).

Установлено, что все металлы, входящие в состав железосодержащих и медьсодержащих гальванических шламов, способны образовывать стабильные комплексы с фталоцианином и металлофуллерены (табл. 6). Содержащиеся в гальванических шламах металлы способствуют повышенному выходу фуллеренов. В случае применения пиролизатов металлфталоцианинов, синтезированных из гальванических шламов, при электродуговом синтезе металлофуллеренов возможно применение электродов, изготовленных из низкосортного графита, что экономически выгодно. При переработке гальванических шламов по предлагаемой схеме можно получать водорастворимые смесовые металлсодержащие фуллерены с количественным выходом, в состав которых входят все металлы исходного гальванического шлама.

Таким образом, результаты работы обладают практической значимостью, так как разработанная комплексная технология решает проблему обезвреживания отходов и сокращения их объемов путем переработки в товарную продукцию токсичных соединений тяжелых цветных металлов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. П. Седов — разработка эксперимента, написание текста статьи; А. А. Борисенкова — синтез водорастворимых металлосодержащих фуллеренолов, написание текста статьи; М. В. Суясова — проведение исследований методами УФ-спектрометрии (определение концентрации фуллеренов в электродуговой саже) и РФА; С. В. Фомин — электродуговой синтез фуллереносодержащей сажи, синтез образцов пиролизатов металлфталоцианинов; Д. Н. Орлова — анализ и интерпретация результатов ИК-спектрометрии образцов металлфталоцианинов и их пиролизатов, исследование состава фуллереносодержащей сажи методом ВЭЖХ; Н. С. Фокин — синтез образцов металлфталоцианинов; А. А. Криворотов — анализ и интерпретация результатов ИК- и УФ-спектрометрии водорастворимых производных металлофуллеренов, полученных при переработке гальваношламов.

Информация об авторах

Седов Виктор Петрович,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2960-8146>

Борисенкова Алина Александровна, к.ф.-м.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7618-5617>

Суясова Марина Вадимовна, к.ф.-м.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1901-9401>

Фомин Сергей Витальевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2960-8146>

Орлова Диана Николаевна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4917-520X>

Фокин Никита Сергеевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3747-5918>

Криворотов Александр Сергеевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8424-4536>

Список литературы

- [1] *Виноградов С. С.* Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. С. 7–21.
- [2] *Летенко Д. Г., Никитин В. А., Чарыков Н. А., Семенов К. Н., Пухаренко Ю. В.* Получение углеродных наноструктур из отходов химических производств // Вестн. граждан. инженеров. 2010. № 1 (22). С. 108–118.
- [3] Пат. РФ 2065441 (опубл. 1993). Способ получения металлфталоцианинов.
- [4] *Селиванова Н. В., Трифонова Т. А., Ширкин Л. А.* Утилизация отходов гальванического производства // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т. 13. № 1–8. С. 2085–2088.
- [5] *Лавров Б. А., Удалов Ю. П., Козлов К. Б.* Электротермическая переработка отходов гальванических производств // Зап. Горн. ин-та. 2005. Т. 165. С. 110–111.
- [6] *Klinke C., Kern K.* Iron nanoparticle formation in a metal-organic matrix: from ripening to gluttony // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. N 21. P. 215601–215604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/21/215601>
- [7] *Козлов В. С., Семенов В. Г., Каратеева К. Г., Байрамукоев В. Ю.* Исследование пиролизата фталоцианина Fe методами мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 5. С. 1018–1023. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.05.45806.307> [*Kozlov V. S., Semenov V. G., Karateeva K. G., Bairamukov V. Yu.* A study of iron phthalocyanine pyrolyzate with Mössbauer spectroscopy and transmission electron microscopy // *Phys. Solid State*. 2018. V. 60. P. 1035–1040. <https://doi.org/10.1134/S106378341805013X>]
- [8] Пат. РФ 2664133 (опубл. 2018). Способ получения эндофуллеренов 3d-металлов.
- [9] *Кирич И. С., Москалев П. Н., Мишин В. Я.* Термографическое исследование фталоцианинов неодима, железа, кобальта, никеля // ЖОХ. 1966. Т. 37. № 5. С. 1065–1067.
- [10] *Lian Y., Shi Z., Zhou X., He X., Gu Z.* High-yield preparation of endohedral metallofullerenes by an improved dc arc-discharge method // *Carbon*. 2000. V. 38. P. 2117–2121. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00070-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00070-1)
- [11] *Седов В. П., Борисенкова А. А., Суясова М. В., Орлова Д. Н., Иванов А. В., Фомин С. В., Криворотов А. С.* Исследование продуктов глубокого экстрагирования фуллереносодержащей сажи полярным растворителем // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 4. С. 515–528. <https://doi.org/10.31857/S0044461820040064> [*Sedov V. P., Borisenkova A. A., Suyasova M. V., Orlova D. N., Krivorotov A. S., Ivanov A. V., Fomin S. V.* Deep extraction of fullerene-containing carbon black with a polar solvent: analysis of products // *Russ. J. Appl. Chem*. 2020. V. 93. N 4. P. 527–539. <https://doi.org/10.1134/S1070427220040072>].
- [12] Пат. РФ 2659972 (опубл. 2018). Способ получения водорастворимых гидроксिलированных производных эндометаллофуллеренов лантаноидов.