

УДК 544.46:665.75:662.7

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО ГРАФИТА ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**Г.Р. Нысанбаева¹, Б.Т. Куанышева¹, К.К. Кудайбергенов¹, Е.К. Онгарбаев¹, С.Б. Любчик²**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан²Научно технический центр «Horizontomogrow», Португалия

kenes_85_85@mail.ru

Аннотация

В работе приведены разработка метода получения пористого графита на основе природного графита и солей металлов. Проведены микроскопические исследования поведения выявления морфологических и структурных особенностей пористого материала. Проведена экспериментальная работа по определению сорбционной способности в отношении к нефти на поверхности водоемов.

Ключевые слова: графит, соединение интеркалированного графита, терморасширенный графит

Введение

Одним из материалов 21 века является пенографит или терморасширенный графит. Получение наноструктурированного терморасширенного графита с рекордными показателями удельной поверхности, насыпной плотности и степени расширения вдоль тригональной оси графитовой матрицы связано проведением термического удара интеркалированного графита[1,2]. Общий принцип этих методов заключается во внедрении в графит либо газообразных веществ, либо, соединений, которые при термическом нагревании интеркалированного соединения графита или их производных переходят в газообразное состояние и тем самым создают внутрислойное давление, расширяющее графитовую частицу[3,4].

Объекты и методы исследований

С целью получения пенографита были использованы природный графит и соли металлов железа, бария, магния и цинка процентных соотношениях 80/20, 70/30,40/60 при температурах 800-1000 °С в течение 20 минут в муфельном печи.

Методы исследования

Для выявления морфологических и структурных особенностей пористого графита применяли метод электронной микроскопии. Исследования проведены на микроскопе Quanta 3D 200i Dual System, FEI со встроенной системой энергодисперсионного микроанализа.

Результаты и их обсуждение

После визуального наблюдения процесса, обнаружено: в течение короткого времени после введения смеси графита со вспенивающим агентом в предварительно разогретую муфельную печь наблюдается плавление вспенивающего агента с образованием однородной расплавленной пузырящейся массы. По завершении этого этапа происходит резкое вспенивание графита, сопровождающееся выделением незначительного количества бурого газа (окислов азота) и белого дыма мельчайших частиц аэрозоля оксида бария.

С воздействием термоудара на вторую бинарную смесь, которая состоит из природного графита марки ГТ-2 (Завальевского месторождения, ГОСТ 4596-75) и кристаллогидрата хлората железа был получен термографенит. Температура эксперимента 800 °С, время 20 минут, соотношение компонентов составляло 40/60. Вспенивание графита с $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отличается малой степенью терморасширения.

Получение расширенного графита из компонентов кристаллогидрата нитрата цинка-графита и кристаллогидрата нитрата магния-графита проводились при одинаковых условиях синтеза. Температура эксперимента 800 °С, время 15 минут.

Действительно, обнаружено, что термолиз смесей графита с $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ в области температур 300-800 °С приводит к образованию ТРГ (рис.1).

Повышение температуры приводит к повышенному окислению графита и вы-

горанию его до CO и CO₂. Особенностью указанных смесей является то, что при

нормальных условиях их компоненты не взаимодействуют друг с другом.

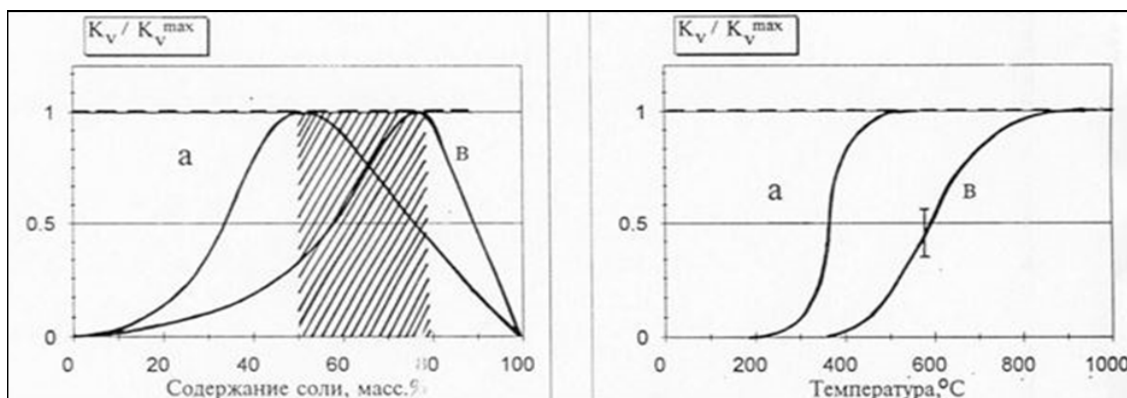


Рис. 1 – Влияние содержания соли и температуры на соотношение Kv/Kvmax для смеси "графит – Zn(NO₃)₂×6H₂O" (а) и смеси "графит – Mg(NO₃)₂×6H₂O" (в)

Тем не менее, у нас нет оснований исключить механизм получения ТРГ в системах "графит – Me(NO₃)₂" через стадию образования СИГ как интермедиата реакций термоллиза. В подтверждение этого отметим,

что в системе "графит – Mg(ClO₄)₂" соответствующее СИГ удалось выделить.

В таблице 1 подвели итоги микроанализа реагентного состава с помощью сканирующего электронного микроскопа/EDAX.

Таблица 1 – Результаты элементного анализа для термографенита полученного из механического смеси графита и соли.

Система «графит – соль»	Содержание компонентов, % масс					
	C	N	O	Cl	Me	Другие
Mg(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	62,04	0,37	20,75	-	29,82	-
Zn(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	59,56	0,49	10,14	-	29,75	-
Ba(NO ₃) ₂ ×6H ₂ O	56,68	3,76	9,80	-	29,75	-
FeCl ₃ ×6H ₂ O	46,76	0,99	5,44	11,43	21,77	13,63

Как видно из таблицы, высокотемпературный термоудар заметно изменяет количественный состав смеси, причем вариации в содержании различных элементов по-разному зависят от температуры термоудара. В то время как весовой процент кислорода увеличивается с увеличением температуры, количество углерода уменьшилось. В деталях, весовой процент кислорода в природного графита увеличился с 5 до 20%, а содержание углерода снизилось с 95 до 46% при 800 °С. Это можно объяснить тем, что повышение температуры вызывает термическое разложение кристаллогидрата в реагентного состава, следовательно, относительное содержание кислорода увеличивается.

Качественные анализы реагентных составов представлены на рисунке 2.

Результаты микроанализа показывают, что термообработка исходного графита существенно изменяет состав и структуру полученных образцов, влияя на их сорбционную способность.

На рисунке 3 приведены несколько СЭМ изображений пористого графита полученного из механического смеси графита и соли. Как видно из рисунка видны участки значительно деформированных слоев, а также участки с относительно совершенным строением графитовых слоев. В результате воздействия термоударом на бинарную смесь происходит процесс разложения кристаллогидрата нитрата цинка или магния, таким образом, образуя активные частицы HNO₃, N₂O₅, NO₂⁺, вступающие дальнейшим в химические реакции с графитом.

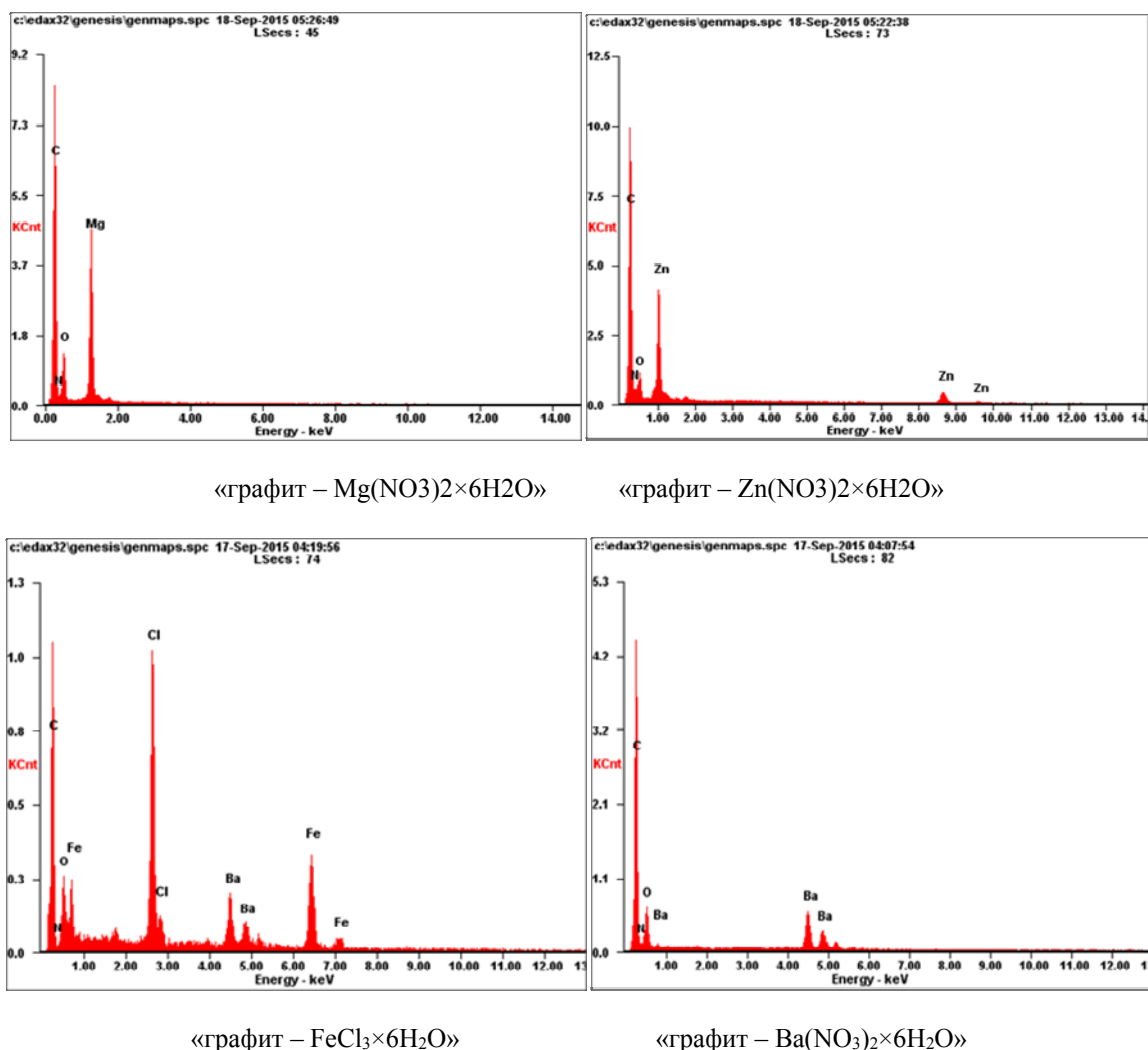


Рис. 2 – Результаты микроанализа термографенита полученного из механического смеси графита и соли

Указанные активные частицы выступают в роли окислителя матрицы графита и поставщика частиц – интеркалантов. В результате взаимодействия активных частиц с графитом происходит образование соединений интеркалирования графита (СИГ) как интермедиата процесса конверсии графита в ВГ.

Процесс получения пористого графита происходит в результате термообработки интеркалированного графита за счет образования газообразных продуктов между графитовыми слоями возникает внутрислойное давление и газопаровая фаза выходит из графитовой матрицы. Таким образом, происходит разрыв и подвижка графитовых слоев вплоть до образования пеноподобной структуры.

Известно, что при термодеструкции нитратов возможно образование активных частиц, которые могут являться потенциальными окислителями и интеркалантами кристаллической решетки графита. При этом важно, чтобы температурный диапазон генерации активных частиц в присутствии графита перекрывался с областью эффективного вспучивания полученного СИГ.

Таким образом, вовремя термообработки образцов происходит значительное уменьшение массы твердого вещества, что при высоких температурах эквивалентно увеличению пористости и степень расширения.

На рисунке 4 показано методология использования и активация составов при горении нефти в лабораторных условиях.

С начало разливаем на водную поверхность нефтяного слоя толщиной 0,5-1 мм.

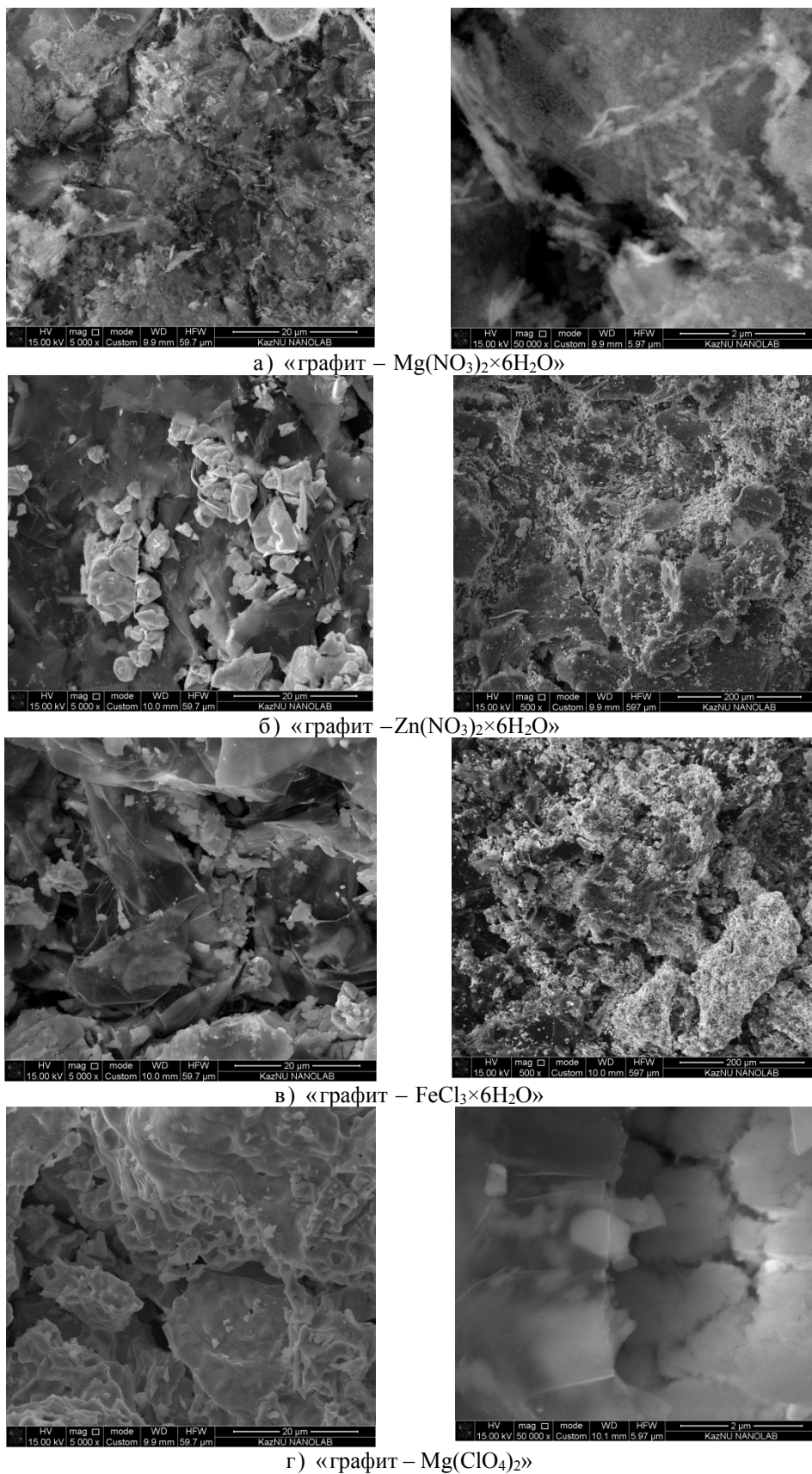


Рис. 3 – СЭМ-снимки термографенита полученного из механического смеси графита и соли



Рис. 4 – Методология использования и активация составов в качестве сорбента для ликвидации нефти в лабораторных условиях

На поверхность нефти распыляется небольшое количество легковоспламеняющейся жидкости, в данном случае – бензина, после чего производится поджог. Во время горения нефти рассыпаем сорбент на поверхность разлитой нефти или можно рассыпать до горения нефти, а потом выжигать нефть.

В результате горения нефти образуется пористый графит и через несколько минут происходит полная адсорбция нефтепродукта. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что ТРГ полученные путем при горении нефти, обладают высокой адсорбционной емкостью по нефти и нефтепродуктам, плавучестью, низким водопоглощением.

Литература

- 1 Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Обзоры. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Изв. Академии наук. сер. хим. - 2005. – Т. 54. № 8, – С. 1699-1716.
- 2 Toyoda M., Aizawa J., and Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite // Desalination, – 1998. – Vol. 4, №115. – P. 199-201.
- 3 Сорокина Н.Н., Авдеев В.В. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита // Учебное пособие. – 2010. – 100 с.
- 4 Parvez K., Wu Z.S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts // *J. Am. Chem. Soc.*, – 2014. – Vol. 136, N16, – P 6083-6091. DOI: 10.1021/ja5017156

ТЕРМОӨНДЕУ ЖОЛЫМЕН КЕУЕКТІ ГРАФИТ АЛУ

Г.Р. Нысанбаева¹, Б.Т. Куанышева¹, К.К. Кудайбергенов¹, Е.К. Онгарбаев¹, С.Б. Любчик²¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы²Ғылыми техникалық орталығы «Horizontomorrow» (Португалия)

kenes_85_85@mail.ru

Аннотация

Табиғи графит және металл тұздарының негізінде кеуекті графит өндіру әдісі көрсетілді. Микроскопиялық зерттеулер ұсынылған. Кеуекті материалдардың морфологиялық және құрылымдық ерекшеліктері көрсетілді. Сорбциялық сыйымдылығы су айдындарының бетіндегі мұнай қатысты анықталады.

OBTAINING OF POROUS GRAPHITE BY THERMAL PROCESSING

G.R. Nysanbaeva¹, B.T. Kuanysheva¹, K.K. Kudaibergenov¹, E.K. Ongarbaev¹, S.B. Lyubchik²¹Al-Farabi Kazakh National University,² Scientific And Technical Center «Horizontomorrow» (Portugal)

kenes_85_85@mail.ru

Abstract

The paper presents the development of the method of obtaining sorbents based on graphite and salts metal. Microscopic studies of the behavior of the detection of morphological and structural features of a porous material have been carried out. Experimental work was carried out to determine the sorption ability in relation to oil on the surface of water.

Keywords: graphite, intercalated graphite compound, thermally expanded graphite.