

УДК 544.46:665.75:662.7

ПРОЦЕСС АДСОРБЦИИ НЕФТИ ТЕРМОГРАФЕНИТОМ

К.К. Кудайбергенов^{1,2}, Г.Р. Нысанбаева^{1,2}, Д. Аманжолова¹,
Г.О. Турешова¹, Б.А. Байгимбетова³, Е.К. Онгарбаев^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

³Satbayev University, ул. Сатпаева, 22, Алматы, Казахстан

E-mail: zmansurov@kaznu.kz

Аннотация

В этой работе предложен синтез получения вспученного графита и использование его как сорбента для ликвидации нефти. Были исследованы характеристики, кинетики и свойства. Установлен механизм процесса адсорбции нефти. Также были определены магнитные свойства термографенита.

Ключевые слова: термографенит, термодинамика, кинетика, адсорбция, нефтепоглощение, реагентный состав, ферромагнит

Введение

Общеизвестно, что очистка поверхностных и сточных вод от нефти – это одна из кардинальных проблем охраны окружающей среды, поскольку нефть и нефтепродукты наносят колоссальный урон биосфере [1]. Общим существенным недостатком всех известных подходов можно назвать практически абсолютную невозможность восстановления собранной с водной поверхности нефти. Она либо полностью выгорает (метод контролируемого горения) либо оседает на дно и там подвергается разложению (диспергенты, некоторые сорбенты), либо ее уже невозможно разделить или полностью отделить от реагентов, эмульгированной воды (плавающие адсорбенты) или побочных, механических примесей (при сборе механическими средствами), и такая нефть подлежит уничтожению путем сжигания вместе с мусором или сорбентом [2-3].

Синтезированный в работе [4] новый эффективный сорбент на основе термографенита (ТРГ) лишен вышеперечисленных недостатков. В исследованиях использовали природный чешуйчатый графит Челябинского месторождения марки ГЛ-1 крупностью 0,4-0,8 мм (ГОСТ 5279-74), вспучивающий агент – шестиводный хлорид железа $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и иницирующий агент – металлический магний. Синтезированные при горении нефти сорбенты обладали высокими сорбционными и

гидрофобными свойствами. Установлено, что их способность к поглощению нефтепродуктов и других загрязнений оценивается до 80 г на 1 г сорбента, чему способствуют такие свойства ТРГ как высокоразвитая удельная поверхность (50-150 м²/г), низкая плотность (1-10 кг·м⁻³), микропористая структура, способность образовывать композиты с широким классом веществ. Следует отметить, что легкий и гидрофобный термографенит способен удерживаться на поверхности воды в течение десятков часов, а после поглощения нефтепродуктов в течение нескольких суток. При этом термографенит может очищать воду как с поверхности, так и из объема. Он гидрофобен, химически инертен, электропроводен, экологически чист, извлекает нефтепродукты как в растворенном или устойчивом эмульгированном, так и в газообразном состоянии.

В следующей работе [5] приведены исследования кинетики термолиза реагентного состава по выходу газообразных и твердых продуктов в рамках классических подходов к исследованию гетерогенных реакций типа $\text{S1} \rightarrow \text{S2} + \text{газ}$.

Полученные результаты позволили оценить эффективные константы скорости термолиза для разных температур (таблица 1).

Рассчитанные значения эффективной энергии активации термодеструкции реагентного состава составляют 176 кДж/моль и близки к величинам $E_{\text{акт}}$, определенными другими методами и представленными в литературе.

Таблица 1. Эффективные константы скорости термолитиза реагентного состава для разных температур

Температура термолитиза, °С	Эффективная константа скорости, к (ч ⁻¹)	Свободный член	Коэффициент корреляции
830	0,31 ± 0,01	0,23 ± 0,04	0,993
880	1,49 ± 0,04	-0,13 ± 0,06	0,990
1000	2,15 ± 0,09	0,43 ± 0,08	0,991

Авторами показано, что основными маршрутами термолитиза реагентного состава являются стадии деинтеркалирования и испускания (с образованием ОС и ТРГ соответственно), которые протекают параллельно. С учетом известных из литературы [6,7] и обязательных для синтеза интеркалированных соединений графита стадий переноса электронов на окислитель и интеркалирования графита, можно представить общую схему процесса синтеза и деструкции СИГ, и в рамках этой схемы рассмотреть указанный процесс как единый.

Основная часть

Целью настоящего исследования является рассмотрение термодинамической возможности образования термографенита с использованием различных кристаллогидратов на границе раздела фаз: твердая поверхность реагента – воздух-нефтяная пленка – вода. Кристаллогидраты (FeCl₃·6H₂O) могут быть только

промежуточными соединениями и способствуют образованию термографенита, а с повышением температуры кристаллогидраты растворяются. Проведены термодинамические расчеты величин изменения изобарно-изотермических потенциалов при разных температурах.

В настоящее время наиболее часто используют данные об изменении энтальпий (ΔH), теплоемкости (C_p), энтропии (S), энергии Гиббса (ΔG) и о константе равновесия (K) при постоянном давлении. Знание таких величин, прежде всего, необходимо для определения тепловых балансов процессов, при расчете характеристик аппаратуры и для использования в работах теоретического характера. Кроме того, большей частью на основе данных о теплоемкости определяется влияние температуры на энтальпию и энтропию веществ и на их изменение в результате реакции.

Величины изобарного потенциала рассчитаны для разных температур по формулам:

$$\Delta G_T = \left(\Delta H_{298} + \int_{298}^T C_p dT \right) - T \left(S_{298} + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T} \right) \quad (1)$$

$$\int_{298}^T C_p dt = a(T - 298) + \frac{b}{2}(T - 298)(T + 298) + \frac{c}{3}(T - 298)(T^2 + 2 \cdot 298 \cdot T + 298 \cdot 298) \quad (2)$$

$$\int_{298}^T C_p \frac{dT}{T} = a \ln \frac{T}{298} + b(T - 298) + \frac{c}{2}(T - 298)(T + 298) \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta C_p}{T} \quad (5)$$

Значения стандартных величин $\Delta H_{298} = 0$, ΔS_{298} и средней теплоемкости C_p , коэффициенты уравнения ($C_p = f(T)$ $a = 4,1$, $b = 1,02 \cdot 10^{-3}$ и $c = -2,1 \cdot 10^{-5}$) взяты из справочников [8-9].

Проведены термодинамические расчеты величин изменения изобарно-изотермических потенциалов при разных температурах (таблица 2).

Как следует из таблицы, образование термографенитов при горении нефти на границе раздела фаз твердая поверхность реагента -

воздух- нефтяная пленка-вода термодинамически благоприятны и зависят от кинетических характеристик. Существование кристаллогидратов при разных соотношениях в природном графите в метастабильном состоянии при горении нефти должны наблюдаться, если скорость образования термографенита будет достаточно высокой. При этом с повышением температуры скорости растворения кристаллогидратов увеличиваются.

Таблица 2. Изобарно-изотермические потенциалы ΔG_T реакций образования термографенита и распада кристаллогидратов при разных температурах

T, К	$\int_{298}^T C_p dT$	$\int_{298}^T C_p \frac{dT}{T}$	ΔG_T , ккал/моль
873	-2581,6	-1,72	-2276,05
923	-3291,1	-2,36	-2377,33
973	-4100,8	-3,07	-2446,73
1023	5015,6	-3,82	-2509,21
1073	-6040,6	-4,61	-2564,10
1123	-7180,9	-5,46	-2587,88

Таким образом, термодинамические характеристики данного процесса указывают на его возможность и направленность в сторону образования отдельных продуктов уплотнения, вплоть до термографенита.

Установление механизма процесса адсорбции нефти, в частности, природы адсорбирующих сил, является одной из важных проблем физики и химии поверхности. На рисунке 1 показана поэтапно последовательность взаимодействия ТРГ и нефтяной пленки.

Внешняя поверхность ТРГ является неоднородной. В местах контакта частиц ТРГ и нефтяной пленки происходит взаимодействие за счет внутримолекулярных сил, что приводит к уменьшению плотности нефтяной пленки. Увеличение магнитного момента таких сорбентов усиливает эффект их притяжения и формирование дендриподобных структур. Такая структура обеспечивает стабильность положения нефтяного пятна на поверхности по крайней мере, в условиях спокойной нефти.

Известно [10], что поверхность любого твердого тела покрывает двойной электрический слой, а молекулы нефти представляют собой диполи, поэтому взаимодействие между поверхностью адсорбента и нефтяной пленки

вполне очевидно. При экспериментальном изучении различных случаев адсорбции обнаруживается, что связь адсорбируемой молекулы с адсорбентом может изменяться от слабых молекулярных потенциалов до высоких значений химических энергий [11].

Весь процесс очистки воды от нефтяных загрязнений адсорбентом поэтапно может быть представлен, начиная от момента погружения отдельных частичек (или их конгломератов) сорбента в пленку нефти на воде и взаимодействия с ней по схеме мицеллообразования [12].

Этот процесс сводится к тому, что на поверхности твердой частицы, в силу ее гидрофобности, начинается процесс адгезии молекул сорбата (нефти) и стягивание их в плотные коллоидные образования, обволакивающие частицы адсорбента как ядро мицеллы. Кроме того, для агрегатов адсорбента идет процесс перемещения и внедрения нефти внутрь мицелльных комплексов. Пленки нефти становятся тоньше. Вследствие того, что частицы адсорбента обладают магнитными свойствами, образующиеся мицеллы также проявляют магнитные свойства.

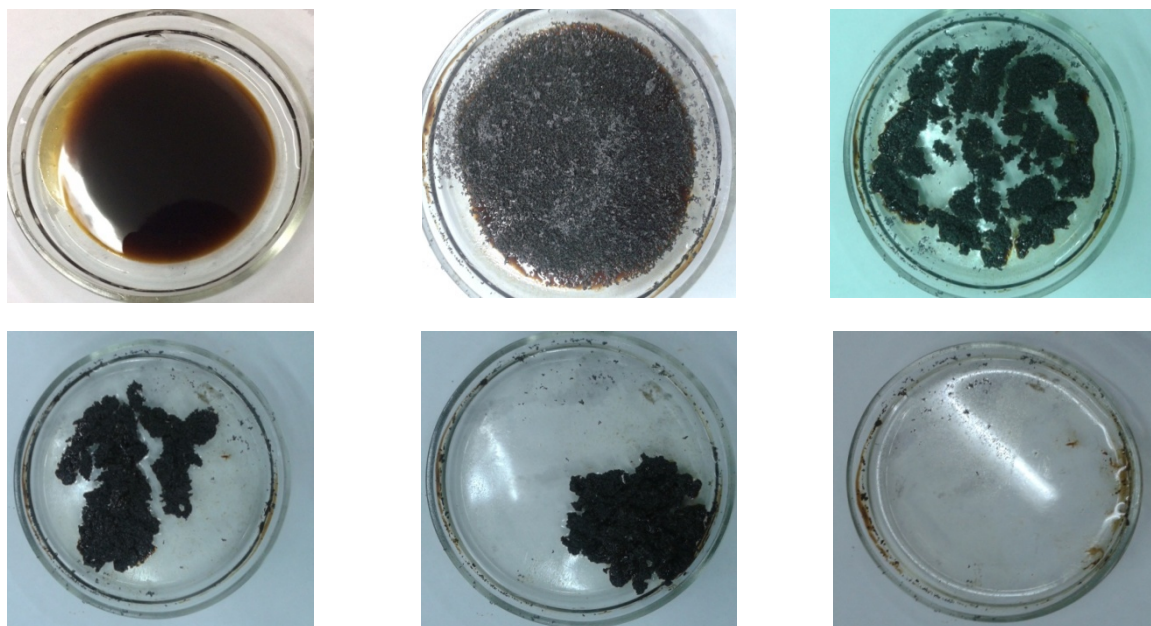


Рис. 1. Процесс взаимодействие термографенита и нефтяной пленки на поверхности воды.

Первичные комплексы начинают стягиваться между собой, формируя структуру смеси нефть+сорбент. Одновременно продолжается процесс поглощения нефти движущимися мицелльными комплексами. Частицы магнитного адсорбента выстраиваются, образуя внутреннюю достаточно жесткую «дендритоподобную» структуру внутри оставшейся пленки нефти на поверхности воды. Количество и разветвленность таких колоний мицелл определяется соотношением количества разлитой нефти и рассыпанного по ней порошка – термографенита. При полном исчерпании сорбционной емкости частиц термографенита формируется устойчивая структура нефть + порошок, обеспечивающая устойчивость этой смеси на воде.

Молекула и сорбирующая поверхность поляризуют друг друга и диполь - дипольное взаимодействие Ван-дер-Ваальса между этими индуцированными диполями порождает теплоту адсорбции. Теплота адсорбции в таких случаях обычно порядка 5 ккал/моль.

Особенностью адсорбционных взаимодействий является то, что адсорбирующаяся молекула взаимодействует не с одним центром на поверхности адсорбента, а со многими соседними центрами. При этом суммарное взаимодействие молекул адсорбата со всем адсорбентом, обусловленное дисперсными силами, всегда больше взаимодействия с одним центром адсорбента, а суммарное электростатиче-

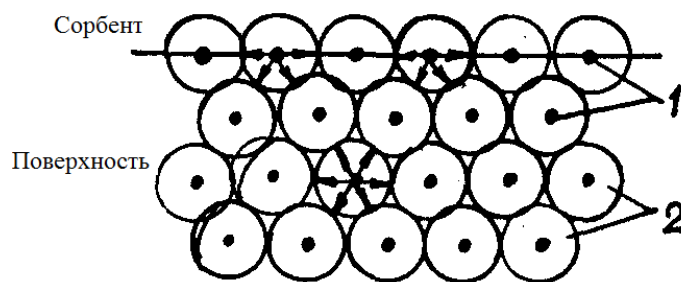
ское взаимодействие может быть и меньше электростатического взаимодействия с одним центром адсорбента.

Нефтяная пленка не расплывается, а фиксируется на поверхности воды и становится магнитоуправляемой. Молекулы поверхностного слоя принадлежат обеим фазам. Но они испытывают действие межмолекулярных сил в большей степени со стороны жидкой фазы, чем со стороны твердой фазы (рис. 2).

Для усиления эффекта стягивания и полной очистки от нефти необходимо либо внести дополнительное количество магнитного адсорбента, либо обеспечить подвижность оставшейся нефти «волнением» поверхности воды. В таком случае происходит полная коагуляция нефти сорбентом. Полученная смесь проявляет магнитные свойства и может быть легко управляема при перемещении по воде и сборе в емкости различными способами, в том числе и с помощью магнитного транспортера.

Предложенный механизм взаимодействия термографенита и нефтяной пленки на поверхности воды был подтвержден расширенными пилотными испытаниями реагентного состава, а также проведенными анализами полученного ТРГ с сорбированной нефтью.

Первоначально вода объемом 50 л наливается в емкость, затем на водную поверхность разливается нефтяной слой толщиной 0,5-1 мм.



1-молекулы; 2 -сфера действия сил

Рис. 2. Схема действия межмолекулярных сил в объеме жидкости и на ее поверхности.

На поверхность нефти распыляется небольшое количество легковоспламеняющейся жидкости, в данном случае – бензина, после чего производится ее поджиг (рис. 3а). На поверхность горячей нефти рассыпается реагентный состав. Высокая температура нефти нагревает его, в результате чего над нефтью образуется термографенит и постепенно горение нефти уменьшается (рис. 3б). В это же

время заканчивается образование термографенита на поверхности нефти и через несколько секунд происходит полная адсорбция нефтепродукта (рис. 3в).

Сбор насыщенного сорбента с поверхности воды производится с помощью сит или конструктивно несложного оборудования, оснащенного электромагнитом или постоянным магнитом.



а)



б)



в)

а) горение нефти на поверхности воды при разных реагентных составов в пилотной установке;
 б) образование термографенита и уменьшение горения;
 в) адсорбция нефтепродукта

Рис. 3. Образование и использование инновационных реагентных составов в качестве сорбента для ликвидации нефти в пилотной установке.

Адсорбционная способность синтезированного термографенита определяется в первую очередь состоянием поверхности частиц и размерами адсорбирующей поверхности. Из оптических снимков термо-графенита, полученных из механической смеси «20% графит+70% $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ +10% магний», можно видеть, что размер его частиц составляет от 100 до 1200 мкм (рисунок 4).

Количество поглощаемой нефти термографенитом также зависит от свободной площади сорбента и свойств поверхности. Увеличение площади поверхности сорбента может быть достигнута за счет увеличения пористости.

На рисунке 5 показан ИК-спектр термографенита до и после сорбции нефти.

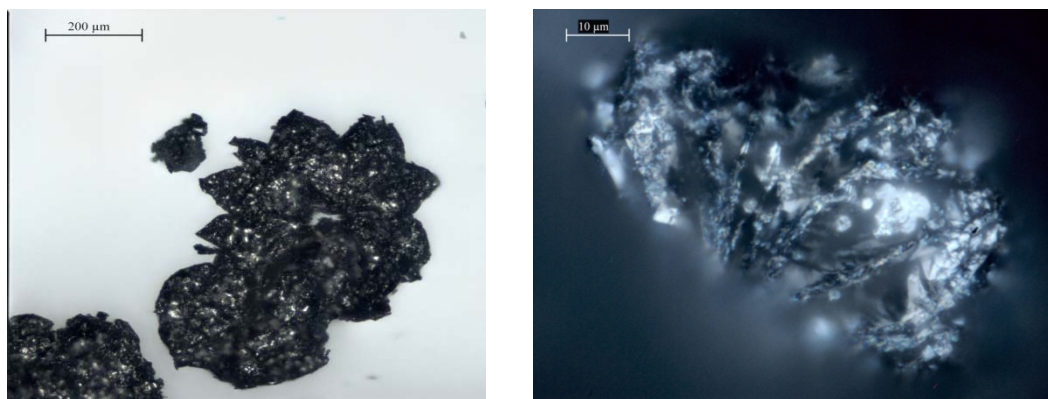


Рис. 4. Оптические микроскопические изображения термографенита, полученного из механической смеси «20%графит+70% $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ +10%магний».

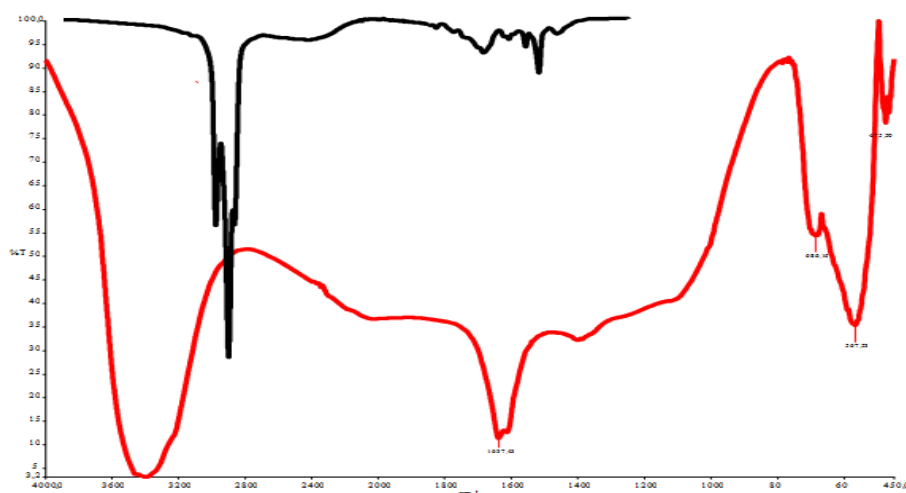


Рис. 5. ИК-спектры термографенита до и после сорбции нефти.

Как видно, после сорбции нефти термографенитом, в спектре появляются пики с высокой интенсивностью при 2955 , 2923 и 2853 см^{-1} , что связано с симметричными валентными и антисимметричными валентными колебаниями С-Н связи на поверхности. Появление полос поглощения в этих значениях волновых чисел показывает адсорбцию нефти термографенитом. Кроме того, методом ИК-спектроскопии установлено наличие карбонильных, карбоксильных групп на поверхности термографенита (интенсивные пики поглощения в области 1600 - 1700 см^{-1}).

Выявлено, что от содержания карбоксильных и карбонильных групп зависят такие свойства термографенита, как емкость поглощения, способность к обмену и образованию комплексных соединений и др.

Дополнительные сведения о структуре образцов исходных и термообработанных графитов получены методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ природного графита марки ГЛ-1 (рис. 6а) и термографенита, полученного из реагентного состава графит- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6б) показаны на рисунке 6.

Синяя линия Фурье соответствует преобразованию по методу Брэгга-Брентано. Красная линия – это аморфная фаза углерода по методу скользящих рентгеновских лучей. Широкие гладкие бугорки дифракции являются характерной чертой аморфного материала, подтверждая, что термоудар превращает кристаллическую структуру природного графита в аморфную, случайную, неупорядоченную структуру, потенциально способную на адсорбцию (рис. 6б) [13].

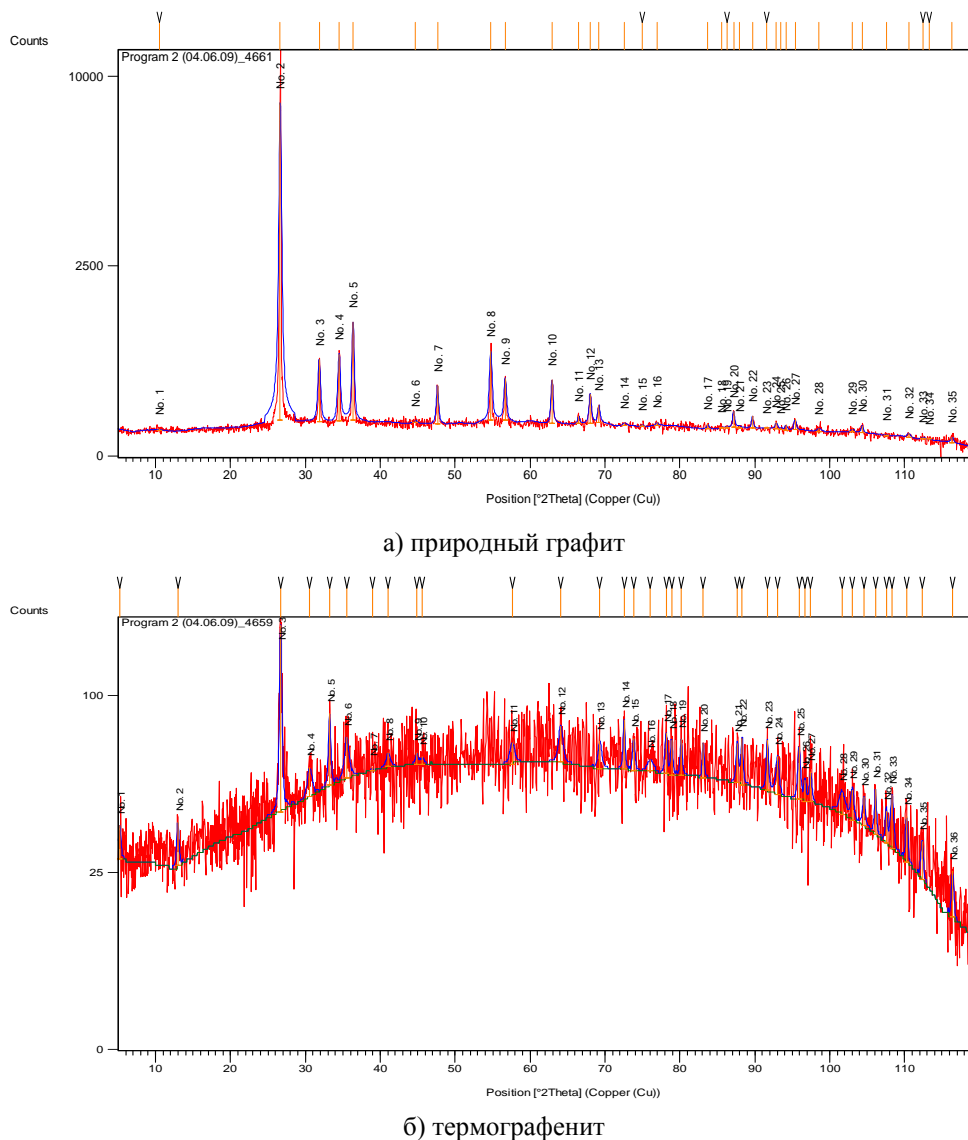


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы природного графита и термографенита.

РФА также показывает наличие дефектной фазы углерода наряду с мелкокристаллической фазой хлорида железа.

Таким образом, в настоящем исследовании были предложены для рассмотрения термодинамические расчеты процесса образования термографенита, а также механизм адсорбции нефти на поверхности синтезированного сорбента.

Литература

1. Сиявуш Караев, Карам Шыхалиев. Экологические проблемы транспортировки нефти и нефтепродуктов и новые методы очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Hannover, EAEN, – 2014, – 44 стр.

2. Inagaki M., Toyoda M., Iwashita N., Nishi Y., Konno H. Exfoliated Graphite for Spilled Heavy Oil Recovery // Carbon Science, – 2001. – Vol. 2, № 1. – P. 1-8.

3. 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.

4. Терморасширенный графит: свойства и получение. С. Тұрсынбек, Г.О. Турешова, К.К. Кудайбергенов, С. Любчик, Е.К. Онгарбаев, З.А. Мансуров. Горение и плазмохимия, том 14, № 2, Алматы: «Қазақ университеті», 2016, с.150-157.

5. Кинетика термолитиза соединений интеркалированного графита. К.К. Кудайбергенов, Г.Р. Нысанбаева, Г.О. Турешова, Г.А. Спанова, Е.К. Онгарбаев, З.А. Мансуров, С.Б. Любчик

Горение и плазмохимия, том 14, № 2, Алматы: «Қазақуниверситеті», 2016, с.144-150.

6. 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.

7. Сорокина Н.Н., Авдеев В.В. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита: учебное пособие. – 2010. – 100 с.

8. Барон Н.М., Пономарева А.М., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. – 232 с.

9. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1985. – 536 с.

10. Levy E. Crystallography and crystal chemistry of material with layered structures //Ed. Dordrecht. Holland Reidel publ. 1976. – P. 422.

11. Бурлешин М. Графит приходит на смену асбеста // Вестник Мосэнерго. – 2001. № 9, – С. 3-4.

12. Мофа Н.Н., Червякова О.В., Кетегенов Т.А., Мансуров З.А. Магнитные сорбенты. Полученные механохимической обработкой кварцсодержащих смесей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – №11. – С. 755 – 761

13. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир, 1965. – 265 с.

ТЕРМОГРАФЕНИТ КӨМЕГІМЕН МҰНАЙДЫҢ АДСОРБЦИЯСЫ

К.К. Кудайбергенов^{1,2}, Г.Р. Нысанбаева^{1,2}, Д. Аманжолова¹, Г.О. Турешова¹,
Б.А. Байтимбетова³, Е.К. Оңғарбаев^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университет, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалар институты, Алматы, Қазақстан

³Satbayev University, Алматы, Қазақстан

Андатпа

Бұл жұмыста кеңейтілген графит алу синтезі және оны мұнайды сіңіру сорбенті ретінде пайдалану ұсынылады. Оның сипаттамасы, кинетикасы және қасиеттері зерттелінді. Мұнда мұнай адсорбциясы үрдісінің механизмі көрсетілген. Сондай-ақ, термографениттің магниттік қасиеттері анықталынды.

Түйінді сөздер: термогранит, термодинамика, кинетика, адсорбция, мұнай сіңіру, реагент композициясы, ферромагнит

OIL ADSORPTION PROCESS BY THERMOGRAFENITE

К.К. Kudaybergenov^{1,2}, G.R. Nyssanbayeva^{1,2}, D. Amanzholova¹, G.O. Tureshova¹,
B.A. Baitimbetova³, Ye.K. Ongarbaev¹, Z.A. Mansurov^{1,2}

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

³Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

Abstract

In this work, a synthesis of the production of expanded graphite and its use as a sorbent for the elimination of oil is proposed. The characteristics, kinetics and properties were investigated. The mechanism of oil adsorption is established. The magnetic properties of thermograpenite were also determined.

Key words: thermogranite, thermodynamics, kinetics, adsorption, oil absorption, reagent composition, ferromagnet