

УДК 544.46:665.75:662.7

КИНЕТИКА ТЕРМОЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ГРАФИТА

К.К. Кудайбергенов¹, Г.Р. Нысанбаева¹, Г.О. Турешова¹, Г.А. Спанова¹,
Е.К. Онгарбаев¹, З.А. Мансуров^{1,2}, С.Б. Любчик³

¹Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби,

²Институт проблем горения МОН РК

³Научно Технический Центр «HORIZONTOMORROW» (ПОРТУГАЛИЯ)

kenes_85_85@mail.ru

Аннотация

Одной из актуальнейших задач в области оценки экологического состояния является разработка единого комплексного подхода к проблеме качества среды и, в частности, воды, а также критериев оценки этого качества. В этом исследовании природный графит преобразован в адсорбент, предназначенный для использования в избавлении от нефтяных пятен. Обнаружен и исследован инновационный термоинициируемый процесс в системах "графит - реагент-окислитель" - прямая окислительная конверсия графита в ТРГ, протекающий через стадию образования СИГ как нестабильного интермедиата реакций термоллиза. Исследование графитов в качестве сорбентов нефти в Казахтанской науке и технике является очень актуальной и имеет практическое будущее.

Ключевые слова: соединения интеркалирования графита, термодеструкция, вспененный графит

Введение

Исследование кинетики термоллиза соединений интеркалированного графита (СИГ) было проведено по выходу газообразных и твердых продуктов в рамках классических подходов к исследованию гетерогенных реакций типа $S1 \rightarrow S2 + \text{газ}$ [1]. При образовании твердых продуктов термоллиза СИГ можно выделить два основных маршрута:

1) деинтеркаляция – практически полный выход интеркаланта в виде газообразных продуктов без существенного изменения первоначального объема СИГ с образованием остаточных соединений (ОС) интеркалирования графита;

2) вспучивание – генерация терморасширенного графита (ТРГ) в результате термодеструкции СИГ с многократным (в 50-300 раз) увеличением удельного объема.

Основное отличие ТРГ и ОС – значение насыпной плотности ρ_n , которая для ТРГ в 10-600 раз меньше насыпной плотности ОС и составляет 0,02-0,003 г/см³.

Структурные характеристики (межслоевое расстояние, размеры кристаллитов), количество и состав химических дефектов для

ТРГ и ОС отличаются от таковых для исходного графита, однако мало чувствительны к различиям ТРГ и ОС.

Насыпная плотность ОС близка к плотности исходного графита (2,267 г/см³), т.е. ОС является продуктом термодеструкции СИГ, проведенной в условиях исключающих вспучивание.

Важными представляются оценка возможностей разделения маршрутов, особенно в температурной области конкурентную образования ОС и ТРГ, а также экспериментальные обоснования выбора общей схемы синтеза и деструкции СИГ в системах «графит-интеркалирующий агент».

Данные по кинетике термоллиза представлены на примере стабилизированного нитрата графита (НГС) (рис. 1)

Кинетика термоллиза НГС удовлетворительно описывается уравнением первого порядка, что видно по кривой 3 (рис.2.):

$$-\ln(1 - \alpha_v) = k\tau + B, \quad (1)$$

где $\alpha_v = (K^\circ - K)/(K^\circ - K^\infty)$ – приведенная степень превращения, при начальном значении коэффициента вспучивания $K^\circ = 70$ (рисунок 13, линии 1,2), k - константа скорости реакции (термоллиза), τ - время реакции, B - постоянная интегрирования.

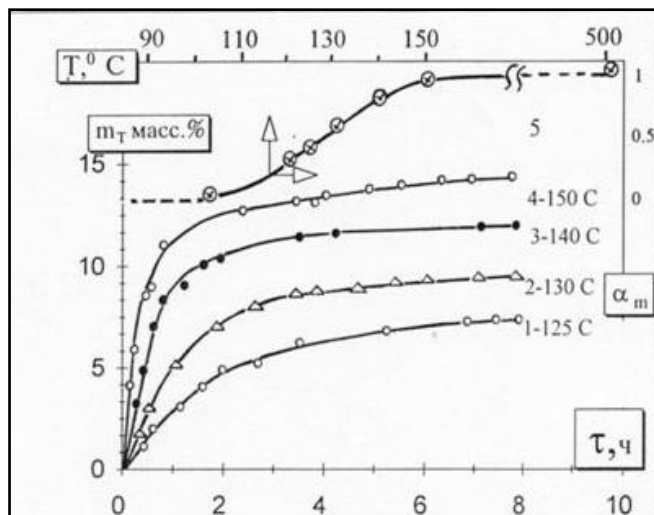
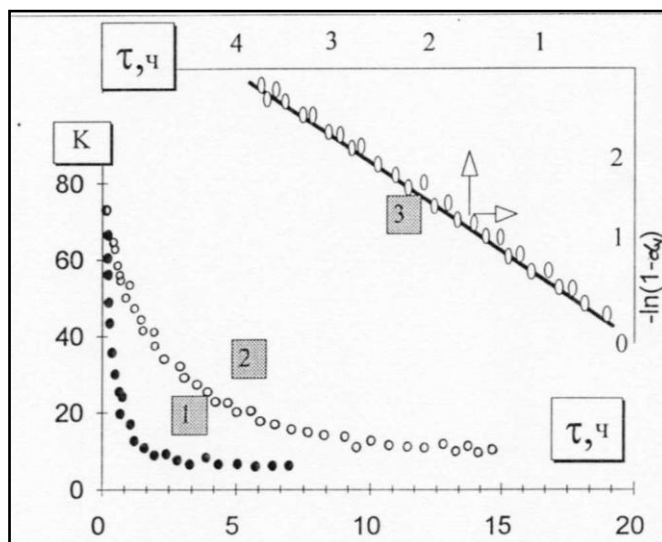


Рис. 1 – Кинетика эмиссии интеркалантов в газовую фазу при различных температурах (кривые 1-4) и температурная зависимость (5) степени превращения α_m



1) 150 °C; 2) 130 °C.
2) (Прямая (3) - иллюстрация выполнения уравнения (1))

Рис. 2 – Зависимость коэффициента вспучивания K от времени при температурах

Результаты и обсуждения

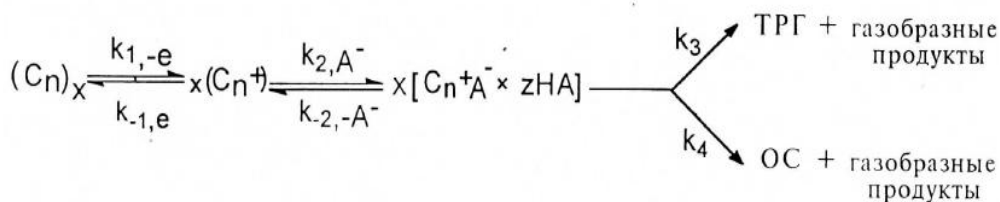
Полученные результаты позволили оценить эффективные константы скорости термолиты для разных температур (таблица 1).

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

Нами показано, что основными маршрутами термолиты НГС являются стадии

деинтеркалирования и вспучивания (с образованием ОС и ТРГ соответственно), которые протекают параллельно.

С учетом известных из литературы [2,3] 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:



где $(C_n)_x$ - кристаллит графита; C_n^+ - макрокатион (или катион-радикал); A^- - анион-интеркалант; zHA - молекулы-сольватолиганды; $\times[C_n^+A^- \times zHA]$ - СИГ.

Таблица 1 – Эффективные константы скорости термолитиза НГС для разных температур

Температура термолитиза, °С	Эффективная константа скорости, к (ч ⁻¹)	Свободный член	Коэффициент корреляции
130	0,31 ± 0,01	0,23 ± 0,04	0,993
140	1,49 ± 0,04	-0,13 ± 0,06	0,990
150	2,15 ± 0,09	0,43 ± 0,08	0,991

Для случая нитрата графита стадии 1 и 2 протекают необратимо вследствие удаления из системы восстановленной формы окислителя – NO₂. Для последовательной реализации маршрутов (-2) и (-1) необходим источник электронов для восстановления углеродных макрокатеонов C_n^+ . Единственный внутривещеточный потенциалный электронодонор - (NO₃)⁻ - может выполнить эту функцию только при условии его распада (например NO₃⁻ → NO₂ + O⁻) и образования "активного" кислорода [4]. Последний может выступать донором электронов, однако реакция его с углеродом идет с образованием ковалентных С–О связей. В результате этот маршрут приводит к ОС (стадия 4), что позволяет исключить из рассмотрения стадии (-1) и (-2). Возможно, маршрут (-2) (схема 1) реализуется для относительно слабо связанных с решеткой графита молекул-сольватолигандов.

Маршруты (3) и (4) (схема 1) протекают параллельно, но температурные зависимости эффективных констант k_3 и k_4 различны. Повышение температуры (≥ 160 °С) создает максимально благоприятные условия для протекания маршрута 3. Снижение температуры (≤ 75 °С) приводит к протеканию термолитиза НГС исключительно по пути образования ОС (стадия 4).

Таким образом, частный случай низкотемпературного синтеза и распада НГС приводит к общей схеме (схема 1) синтеза и деструкции акцепторных СИГ, в которой стадии (-1) и (-2) не реализуются, а термодеструкция СИГ, в итоге, проходит по двум параллельным

маршрутам (до ТРГ и ОС). Причем, варьируя условия, можно управлять деструкцией СИГ, направляя ее на доминирующее образование одного из продуктов.

Выявленные закономерности термолитиза СИГ и кинетический анализ общей схемы позволили предложить гипотезу, что в условиях, когда скорость синтеза СИГ из графита меньше или сопоставима со скоростью его расходования по маршруту образования ТРГ [$k_2 \leq k_3$], возможно одновременное протекание последовательных реакций синтеза СИГ и его превращения в ТРГ в одну технологическую стадию. При этом исключается традиционно необходимая отдельная стадия синтеза и выделения СИГ. Такой процесс нами назван прямой окислительной конверсией графита в ТРГ. Для реализации такого процесса реагент-окислитель должен одновременно выполнять функции донора анионов и электроно-акцептора в температурной области синтеза ТРГ. Для проверки гипотезы в качестве таких реагентов-окислителей были выбраны нитраты металлов Me(NO₃)₂.

Первый термографенит был получен из бинарной смеси природного графита марки ГЛ-1 (Челябинского месторождения, ГОСТ 5279-74) и кристаллогидрата нитрата бария. Условия эксперимента были следующие: соотношение компонентов - 30/70, оптимальная температура процесса - 700°С, продолжительность эксперимента - 10 мин. В этих условиях коэффициент вспенивания составлял 23 см³/г. При визуальном наблюдении

процесса обнаружено, что 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 (оксидов азота) и белого дыма мельчайших частиц аэрозоля оксида бария.

При воздействии термоудара на вторую бинарную смесь, которая состояла из природного графита марки ГТ-2 (Завальевского месторождения, ГОСТ 4596-75) и кристаллогидрата хлората железа был получен второй термографенит. Условия эксперимента были следующие: температура эксперимента - 800 °С, продолжительность - 20 минут, соотношение компонентов - 40/60. Установлено, что вспенивание графита с $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отличается малой степенью терморасширения.

Последующие термографениты синтезировали из бинарных смесей кристаллогидрата нитрата цинка - графита и кристаллогидрата нитрата магния - графита. Условия эксперимента были следующие: температура синтеза - 800 °С, продолжительность - 15 минут, соотношение компонентов варьировалось.

В результате воздействия термоударом на бинарную смесь происходит процесс разложения кристаллогидрата нитрата цинка или магния с образованием активных частицы HNO_3 , N_2O_5 , NO_2^+ , вступающих в химические реакции с графитом. Указанные активные частицы выступают в роли окислителя матрицы графита и поставщика частиц - интеркалантов. В результате происходит образование соединений интеркалированного графита (СИГ) как интермедиата процесса конверсии графита в вспененный графит (ВГ).

Таким образом, при быстром нагреве СИГ или продуктов их гидролиза между слоями углеродных сеток в графите возникает давление, оказывающее диспергирующее действие. Деинтеркаляция из графитовой матрицы осуществляется как через торцы слоев, так и через имеющиеся дефекты, вызывая разрыв и подвижку слоев. При высоких скоростях нагрева это приводит к образованию пеноподобных структур.

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.

Как видно из рисунка 3, 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.

Особенностью указанных смесей является то, что при нормальных условиях их компоненты не взаимодействуют друг с другом. Необходимым условием протекания реакции является термоинициируемый распад исходного реагента-окислителя.

Максимальные значения показателя вспучивания составляют 40 $\text{см}^3/\text{г}$ для $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ и 80 $\text{см}^3/\text{г}$ для $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

Необходимое количество нитрата металла для обработки исходного графита составляет 20-80 % от его смеси с графитом. Использование нитрата металла в количестве менее 20 % приводит к получению ТРГ с повышенной насыпной плотностью и плохой прессуемостью, а более 80 % приводит к низкому выходу ТРГ. Максимальное вспучивание наблюдается при соотношении компонентов смеси 6,4 моль углерода на 1 моль соли.

Температура, при которой достигается максимальный коэффициент вспучивания, зависит от природы соли. Для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ она составляет 750 °С, для $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 400 °С (рисунок 3). Повышение температуры приводит к повышенному окислению графита и выгоранию его до СО и СО₂. При понижении температуры показатель вспучивания уменьшается, а ниже некоторого порогового значения (250 °С для $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 350 °С для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) образование ТРГ не фиксируется.

Реакция образования ТРГ, в данном случае, идет со скоростью существенно большей, чем реакция синтеза СИГ, т.е. стационарная концентрация СИГ в системе мала. Поэтому попытки выделить СИГ и зафиксировать его методом рентгенофазового анализа не увенчались успехом.

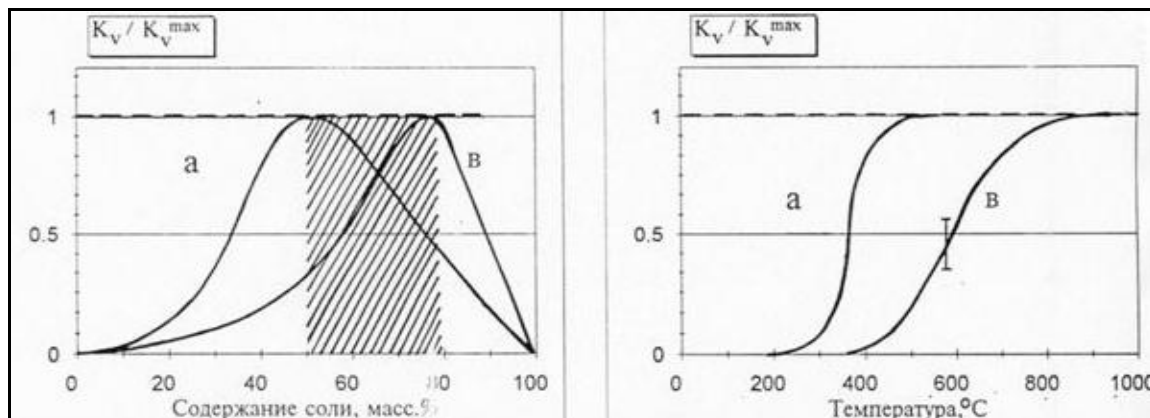


Рис. 3 – Влияние содержания соли и температуры на соотношение $K_v/K_v^{\max}$ для смеси "графит – $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ " (а) и смеси "графит – $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ " (в)

Тем не менее, у нас нет оснований исключить механизм получения ТРГ в системах "графит – $Me(NO_3)_2$ " через стадию образования СИГ как интермедиата реакций термолиза. В подтверждение этого отметим, что в системе "графит – $Mg(ClO_4)_2$ " соответствующее СИГ удалось выделить.

Выводы

Таким образом, получены доказательства предложенной гипотезы:

а) установлено, что нитраты металлов могут быть с успехом применены в качестве реагентов для проведения интеркалирования;

б) определены условия получения ТРГ для механических смесей графита с солями, не являющимися традиционными интеркалантами.

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

KINETICS OF THERMOLYSIS OF GRAPHITE INTERCALATION COMPOUNDS

K. Kudaibergenov¹, G. Nyssanbaeva¹, G. Tureshova¹,
G. Spanova¹, Ye. K. Ongarbayev¹, Z. A. Mansurov^{1,2}

¹Kazakh National University named after Al-Farabi

²Institute of Combustion Problems of MES RK

kenes_85_85@mail.ru

Abstract

One of the most urgent tasks in the field of assessing the ecological status is to develop a comprehensive integrated approach to the problem of the quality of the environment and, in particular, water, as well as criteria for evaluating this quality. In this study, natural graphite transformed into adsorbent for use in liquidation of oil spills. Discovered and studied innovative termointiated processes in the system "of graphite - oxidizing agent" - a direct oxidative conversion of graphite in the expanded graphite, proceeds through the formation of an unstable intermediate graphite intercalation compounds (GIC) thermolysis reactions. Re-

search of graphite as oil sorbents in science and technology of Kazakhstan is very relevant and have a practical future.

Keywords: expanded graphite, graphite intercalation compounds, thermal degradation

ИНТЕРКАЛИРЛЕНГЕН ГРАФИТ ҚОСЫЛЫСТАРЫ ТЕРМОЛИЗИНІҢ КИНЕТИКАСЫ

Құдайбергенов К.К.¹, Нысанбаева Г.Р.¹, Турешова Г.О.¹,
Спанова Г.А.¹, Оңғарбаев Е.К.¹, Мансұров З.А.^{1,2}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

²Жану проблемалары институты БҒМ ҚР

kenes_85_85@mail.ru

Аннотация

Қоршаған ортаны қорғау мәртебесін бағалау аймағында орта сапасы, атап айтқанда, су сонымен қатар осы сапа критерилерінің бағасының біріңғай кешенді көзқарасын қалыптастыру маңызды міндеттердің бірі болып табылады. Бұл зерттеуде табиғи графит мұнай қалдықтарын тазалау мақсатында адсорбент ретінде қолдану үшін өңделді. Зерттеу барысында "графит - реагент-тотықтырғыш" жүйесіндегі термографенит түзілуі барысында тұрақсыз аралық термолиз реакциялары, яғни интеркалирленген графит қосылыстарының түзілуімен өтетін инновациялық иницирлеу процессі анықталды. Графит негізіндегі мұнай тазалау сорбент зерттеулері Қазақстандық ғылым мен техниканың дамуында өте маңызды және практикалық болашағы бар.

Кілт сөздер: интеркалирленген графит қосылыстары, термоқұрылымсыздану, көбіктенген графит