

УДК 544.46:665.75:662.7

СОРБЕНТЫ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТИ ПРИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВАХ НА ВОДНОЙ АКВАТОРИИ**С. Турсынбек¹, Г. Р. Нысанбаева¹, К.К. Кудайбергенов¹,
С. Любчик², Е.К. Онгарбаев¹, З.А. Мансуров¹**¹Казахский Национальный Университет имени аль-фараби, Алматы, Казахстан²Научно Технический Центр HORIZONTOMORROW, Португалия. E- mail: chem_sabyt.777@mail.ru**Аннотация**

Обнаружен и исследован инновационный термоиницируемый процесс в системах "графит – реагент - окислитель" – прямая окислительная конверсия графита в ТРГ (терморасширенный графит), протекающий через стадию образования СИГ (соединение интеркалированного графита) как нестабильного интермедиата реакций термолитиза. В процессе исследования синтеза термографенита на основе природного графита установлены закономерности протекания этого процесса, определена их макроструктура различными методами физико-химического анализа. Сравнительные испытания показали эффективность применения ТРГ полученного путем термической обработки реагентного состава «графит – $Mg(ClO_4)_2$ », обладают высокой адсорбционной емкостью по нефти и нефтепродуктам, плавучестью, низким водопоглощением. Определены оптимальные условия получения ТРГ для порошковых механических смесей графита с нитратами щелочноземельных металлов магнием, барием и цинком; а так же перхлоратом магния. Проанализирована общая схема конверсии графита в системах "графит – реагент-окислитель", описывающая как традиционные технологически двухстадийные процессы получения ТРГ, так и процесс прямой окислительной конверсии графита в ТРГ.

Ключевые слова: терморасширенный графит, соединение интеркалированного графита, сорбционная способность, нефтяная пленка, загрязненная вода

Введение

С точки зрения экологической безопасности актуальной является проблема очистки воды от мазута, масел, других органических соединений и тяжелых металлов. Благодаря высокоразвитой удельной поверхности ($50-150 \text{ м}^2/\text{г}$), низкой плотности ($1-10 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$), микропористой структуре, способности образовывать композиты с широким классом веществ, термографенит (или терморасширенный графит) обладает высокой поглощающей способностью по отношению к нефтепродуктам и другим гидрофобным органическим соединениям, таким как масла, жироподобные вещества, толуол, ксилол, хлорированные фенолы, дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) и т.п. Преимущество термографенит а по сравнению с традиционно применяемыми сорбентами заключается в его малом расходе и высокой способности к регенерации.[1] 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.[2]

Практическое применение ИСГ далеко не исчерпывается описанными выше областями. Они могут быть использованы для создания гибких и объемных нагревательных элементов, защитных экранов от теплового и электромагнитного излучений, теплоизоляторов, антифрикционных добавок к маслам, углерод-углеродных композиционных материалов, газодиффузионных слоев топливных элементов, низкоплотных конструкционных высокотемпературных теплоизоляционных материалов для авиационно-космической техники и др. [3-5].

Появление принципиально новых связывающих материалов с высокой способностью связывания позволяет значительно увеличить производительность существующих технологических методов очистки и применить новые, более простые способы извлечения нефтепродуктов из окружающей среды[6]. Этот сорбент благодаря своим свойствам может произвести подлинную революцию в экологии[7]. Он гидрофобен, химически инертен, электропроводен, экологически чист, извлекает нефтепродукты как в

растворенном или устойчивом эмульгированном, так и в газообразном состоянии. Его способность к поглощению нефтепродуктов и других загрязнений оценивается до 80 г на 1 г сорбента (таблица 1)[8].

Длительная 100 % плавучесть исключает при его применении появление донных осадков, а также дает возможность использовать заполненные сорбентом боны в превентивных целях: при возможных разливах нефти в окрестностях морских платформ, нефтеналивных терминалов, сооружая из них заградительные препятствия[9-11].

Высокая термостойкость позволяет использовать сорбент в случае воспламенения нефтяного пятна, а также работоспособность при минусовых температурах[12]. Уникальные свойства материала позволяют пересмотреть подходы к технологиям очистки заборных, сточных и других вод, по-новому обратиться к проблеме рекультивации земельных участков и проводить регулярные очистительные мероприятия на территориях промышленных предприятий, автохозяйств, предприятий, связанных с производством и переработкой токсичных жидкостей на углеводородной основе и др [13-14].

Экспериментальная часть

Использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения марки ГТ-2 и Челябинского месторождения марки ГЛ-1.

Часть графита деминерализовали в целях исключения влияния минеральных компонентов на термические процессы при повышенных температурах. Деминерализация включала обработку 5 % HCl (нагревание в течение 1,5 ч на кипящей водяной бане при соотношении 4 дм³ HCl:1кг графита), фильтрование, отмывку 0,5 % HCl, обработку 20 % HF (60 °С, 3 ч), фильтрование, отмывку водой до нейтральной реакции и доведение до воздушно сухого состояния при комнатной температуре. Зольность деминерализованного образца составляет < 0,5 %.

Использовали следующие химические реактивы: магний азотнокислые [Mg(NO₃)₂·6H₂O], цинк азотнокислые [Zn(NO₃)₂·6H₂O], нитрат бария [Ba(NO₃)₂], кристаллогидрат хлорида железа [FeCl₃·6H₂O] и перхлорат магния [Mg(ClO₄)₂] марок "х.ч".

Получение систем "графит-соль"

Введение солей осуществляли сухим методом: механические смеси графита с солями в мольном соотношении графит:соль - 62,5:1; 33,3:1; 19:1; 6,4:1; 2,7:1. и методом импрегнирования: 0,6 г графита смачивали 0,8 см³ водными растворами соли разной концентрации: 0,41; 1,24; 2,07; 3,33; 4,6 (М) и доводили до воздушно сухого состояния при комнатной температуре и периодическом перемешивании. Затем образцы сушили 2 ч при 105 ± 2 °С. Образцы представляли собой системы "графит-соль" в мольном соотношении компонентов 119:1; 54:1; 30:1; 18:1; 12:1

Коэффициент и показатель вспучивания и их соотношение

Для оценки способности СИГ к вспучиванию при нагревании наиболее часто применяют коэффициент вспучивания К и показатель вспучивания К_v. Коэффициент вспучивания представляет собой отношение насыпных плотностей до и после нагревания навески образца.

$$K = \rho_H / \rho_B, \quad (1)$$

где ρ_H - насыпная плотность навески СИГ до вспучивания, г/см³;

ρ_B - насыпная плотность вспученного графита, г/см³.

Показатель вспучивания (К_v) – это объем вспученного графита (V_B), образующегося при нагревании из навески СИГ (m_H):

$$K_v = V_B / m_H \quad (2)$$

Для определения коэффициента вспучивания навеску СИГ (m_H = 0,03 - 0,06 г) помещали на предварительно разогретую до 500 °С кювету (40x40x7 мм) из нержавеющей стали. Кювету с содержимым выдерживали в средней части муфельной печи до прекращения вспучивания (10-30 с). Вспученный графит из кюветы через воронку пересыпали в мерный цилиндр. Определяли объем, занимаемый им (V_B) и взвешивали (m_B). В соответствии с уравнением (2.2) находили значения К_v. Ошибка измерений К_v составляла ± 10 % отн. По формуле (2.3) определяли насыпную плотность вспученного графита (ρ_B)

$$\rho_B = m_B / V_B \quad (3)$$

Зная ρ_B , ρ_H находили значения K .

Для того, чтобы установить связь между K и K_v , запишем

$$K_v = \rho_H / \rho_B = \rho_H / m_B \times V_B \quad (4)$$

Выразим V_B через K , используя уравнение (2.2) подставим полученное выражение для V_B в уравнение (2.4), получим:

$$K = K_v \times \rho_H / m_H \times m_B \quad (5)$$

или

$$K = K_v \times \rho_H / (1 - \Delta m_B / m_H) \quad (6)$$

где величина $\Delta m_B / m_H$ представляет собой относительную потерю массы при вспучивании СИГ.

В изотермических условиях измеряли изменение удельного объема

$$(V_{уд}): V_{уд} = 1 / \rho_H, \text{ см}^3/\text{г}, \quad (7)$$

Величины K_v и $V_{уд}$ имеют одинаковую размерность и физический смысл, но K_v учитывает неизбежную потерю массы при

переходе СИГ \rightarrow ТРГ (или ОС). Кроме того, $K_v \geq V_{уд}$, поскольку на основной процесс (при $T \leq 150^\circ\text{C}$) накладываются эффекты теплового удара. Величина $V_{уд}$ меньше K_v , определяется с большей ошибкой, но позволяет проследить динамику генерации ТРГ непосредственно при температурах кинетических экспериментов.

Результаты и обсуждения

Были проведены эксперименты по определению основных сорбционных параметров природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2: полная сорбционная емкость по отношению к нефти, плавучесть, водопоглощение и т.д. Для изучения свойств поглотителей использовали Каражанбасскую нефть, имеющую плотность $0,937 \text{ г/см}^3$ при 20°C .

В таблице 2 приведены основные характеристики природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2. Как видно из таблицы, удельная поверхность природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2 составляет 1,3 и 1,5 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно. Количество углерода выше $\sim 93\%$ для природного графита.

Таблица 1 – Основные характеристики природного графита

Природный графит	Содержание углерода, %	Размер частиц, мм	Массовая доля влаги, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Зольность, %
марки ГЛ-1	~ 93	$\sim 0,5$	0,6	1,3	10
марки ГТ-2	~ 95	$\sim 0,5$	0,5	1,5	8

Качественный анализ природного графита представлены на рисунке 5 Как видно из рисунка 5, наличие интенсивного пика углерода в природном графите марки ГТ-2 и ГЛ-1. Это объясняет что, основным элементом природного графита, является углерод.

В этом исследовании было определено адсорбция нефти и связанные свойства природного графита. В таблице 3 показано, что природный графит ГТ-2 отличается меньшим водопоглощением, чем ГЛ-1. Результаты эксперимента показали, что природный графит марки ГТ-2 и ГЛ-1 адсорбирует $>0,5$ и $0,2 \text{ г}$ тяжелой нефти, соответственно.

Насыщение исследуемых сорбентов нефтью в зависимости от времени контакта приведены в таблице 4. Из данных таблицы 4 видно, что с увеличением продолжительности контакта от 5 до 60 мин сорбция нефти

повышается от 0,1 до 0,5 г/г. Дальнейшее увеличение продолжительности контакта не приводит к заметному росту эффективности сорбции. Отсюда видно, что оптимальное время контакта природного графита марки ГТ-2 и ГЛ-1 с нефтью составляет 30 и 20 мин, соответственно.

Таким образом, природный графит марки ГТ-2 обладают высокими адсорбционной емкостью по нефти и нефтепродуктам, плавучестью, низким водопоглощением по сравнению марки ГЛ-1.

На рисунке 6 показан ИК-спектр ГТ-2 до и после сорбции нефти. Как видно, после сорбции нефти на ГТ-2 появление пиков с высокой интенсивностью при 2955, 2923 и 2853 см^{-1} связано с присутствием С-Н симметрических и асимметричных отрезков радикалов метиленовых групп на поверхности.

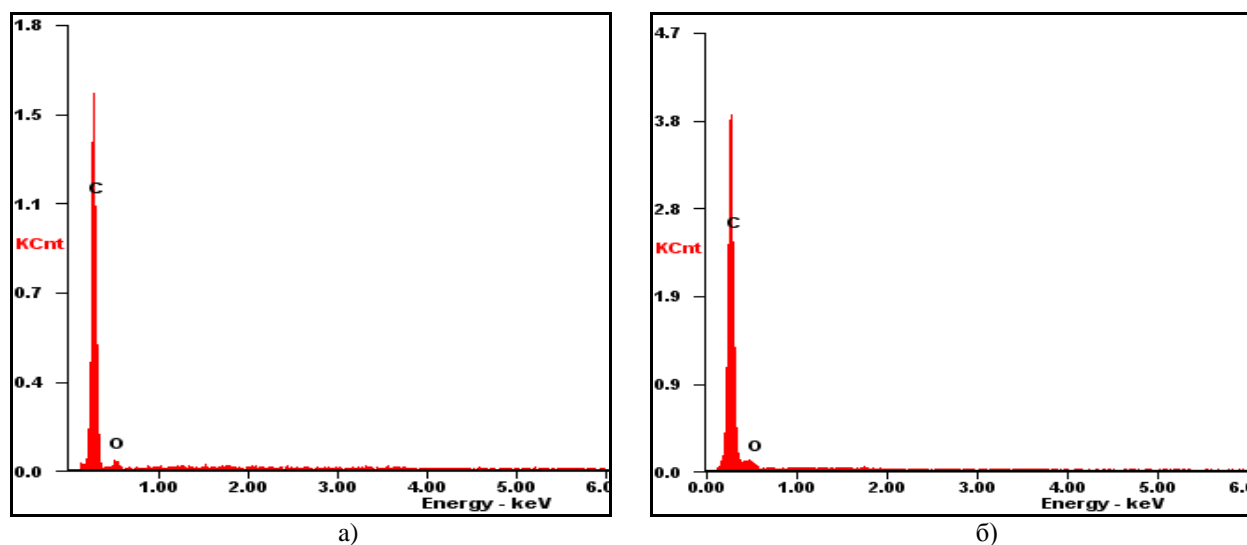


Рис. 1 – Результаты микроанализа природного графита марки ГЛ-1 (а) и ГТ-2 (б)

Таблица 2 – Основные сорбционные свойства природного графита

Природный графит	Нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Плаваемость, %
марки ГТ-2	0,5	10	7
марки ГЛ-1	0,2	12	5

Таблица 3 – Зависимость ГТ-2 и ГЛ-1 от продолжительности его контакта с нефтепродуктам

Продолжительность сорбции, мин	Количество, г		Сорбированное количество, г		
	ГТ-2	Нефть и нефтепродукты	нефть	ИМ	ДТ
5	1,0	30,0	0,1	0,01	0,03
10	1,0	30,0	0,2	0,03	0,03
15	1,0	30,0	0,25	0,09	0,05
20	1,0	30,0	0,4	0,1	0,05
25	1,0	30,0	0,4	0,1	0,09
30	1,0	30,0	0,5	0,1	0,09
60	1,0	30,0	0,5	0,1	0,09
Продолжительность сорбции, мин	Количество, г		Сорбированное количество, г		
	ГЛ-1	Нефть и нефтепродукты	нефть	ИМ	ДТ
5	1,0	30,0	0,1	0,02	0,02
10	1,0	30,0	0,15	0,03	0,05
15	1,0	30,0	0,2	0,03	0,07
20	1,0	30,0	0,2	0,05	0,07
25	1,0	30,0	0,21	0,06	0,08
30	1,0	30,0	0,2	0,09	0,08
60	1,0	30,0	0,21	0,09	0,08

Появление полос поглощения в этих значениях волновых чисел показывает адсорбцию нефти на ГТ-2. Кроме того, методом ИК-спектроскопии установлено наличие карбонильных, карбоксильных, гидроксильных групп на поверхности природного графита марки ГТ-2.

Влияние температуры на потерю массы графита марки ГТ-2 и ГЛ-1 показано в таблице 5. Видно, что основное изменение массы ГТ-2 происходит в пределах температурного интервала 300-600 °С. Потеря массы Δm в этом интервале достигает 70 % масс. (таблица 5) и далее изменяется незначительно (2 %). В

случае ГЛ-1 этот процесс проходит менее интенсивно (таблица 5). Видно, что в том же интервале температур (до 600 °С) масса образца уменьшается на 45,8 %. С ростом температуры вес образца ГЛ-1 постепенно уменьшается, что характерно и для ГТ-2, однако в общем Δm достигает значения 57 %

масс. (таблица 5). Таким образом, во время термообработки образцов происходит значительное уменьшение массы твердого вещества, что при высоких температурах эквивалентно увеличению пористости и степень расширения.

Таблица 4 – Изменение массы образцов ГТ-2 и ГЛ-1 в зависимости от температуры

Образец	графит марки ГТ-2					
Температура, °С	300	350	400	450	500	550
Потеря массы Δm , % масс.	30,1	40,4	44,9	53,1	65,6	67,9
Образец	графит марки ГТ-2					
Температура, °С	600	650	700	750	800	850
Потеря массы Δm , % масс.	70,3	72,9	75,0	75,3	75,5	75,6
Образец	графит марки ГЛ-1					
Температура, °С	300	350	400	450	500	550
Потеря массы Δm , % масс.	20,1	22,3	26,4	30,7	35,4	40,7
Образец	графит марки ГЛ-1					
Температура, °С	600	650	700	750	800	850
Потеря массы Δm , % масс.	45,8	51,6	55,2	56,4	56,8	57,1

На рисунке 2 и 3 представлены СЭМ снимки природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2. Как видно из рисунков, образцы в исходной форме очень плотные и не содержат пор на своей поверхности. Из результатов электронно-микроскопического исследования, можно увидеть, что природный графит марки ГЛ-1 состоит из тонких слоев толщиной в 0,3-0,5 мкм (рисунок 2). Эти слои имеют высокую степень кристалличности. Согласно данным электронно-микроскопического исследования, структура исходного завальевского графита марки ГТ-2 состоит из тонких пластин с поперечными размерами около 0,51 мкм, а толщиной от нескольких до десятков нм (рисунок 3). Пластины наложены друг на друга и образуют кристаллические полилиты вследствие ошибок их кристаллографического наложения.

Внешний вид природного графита изучался также оптическим цифровым микроскопом Leica DM 6000 M с двумя режимом освещения - «на просвет» и «на отражение».

На рисунке 9 показаны оптические микроскопические изображения природного графита марки ГТ-2 (рисунок 4а) и ГЛ-1 (рисунок 4б). Из оптического снимки природного графита можно видеть, что размер частиц природного графита составляет около 250 и 80 мкм для марки ГТ-2 и ГЛ-1, соответственно.

Дополнительные сведения о структуре образцов исходных и термообработанных графитов получены методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ природного графита марки ГТ-2 и термографенита (пенографенит) полученного из механических смесей графит – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показано на рисунке 10. Достаточно узкий и интенсивный пик, отвечающий индексу 002, с максимумом при $d=3,35 \text{ \AA}$, служит показателем наличия упорядоченных углеродных структур в графите. Широкие гладкие бугорки от 20 и 35° дифракции являются характерной чертой аморфного материала, указав, что термоудар превращает кристаллическую структуру природного графита в аморфную, случайную,

неупорядоченную структуру, потенциально способную на адсорбцию. РФА также показывает наличие дефектной фазы углерода наряду с мелкокристаллической фазой хлорида железа.

Можно предположить, что механическая смесь графит – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ способствует образованию аморфного углерода, который в процессе термообработки образует терморасширенный углеродный нефтесорбент.

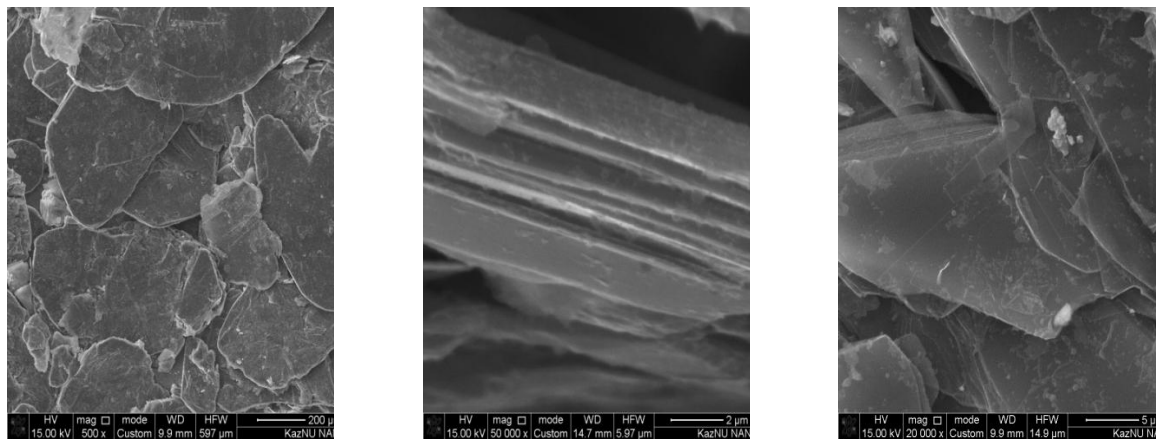


Рис. 2 – СЭМ снимки природного графита марки ГЛ-1

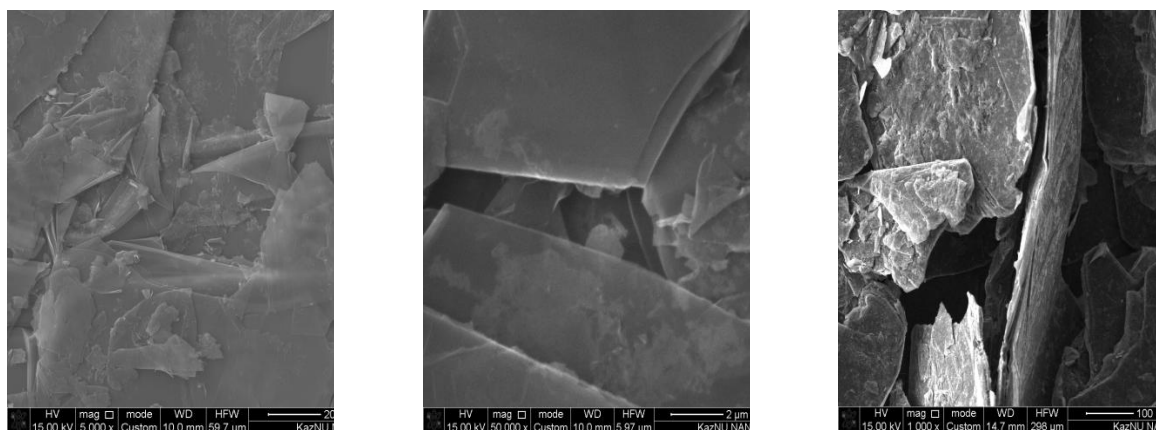
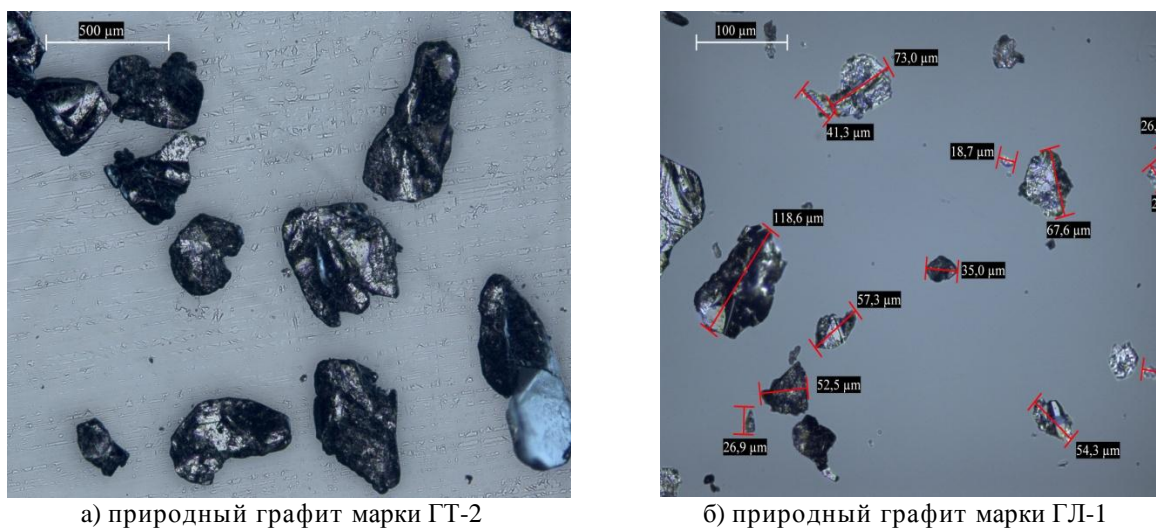


Рис. 3 – СЭМ снимки природного графита марки ГТ-2



а) природный графит марки ГТ-2

б) природный графит марки ГЛ-1

Рис. 4 – Оптические микроскопические изображения природного графита

Литература

1. Гурвич Л.М. Нефтяное загрязнение гидросферы, - М, 1997. - 273 с.
2. Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. - М.: Иноктаво, 2005. - 368 с.
3. Забела К.А. Ликвидация аварий и ремонт подводных трубопроводов. - М.: Недра, 1986. - 148 с.
4. Вылкован А.И., Венцюлис Л.С, Зайцев В.М., Филатов В.Д. Современные методы и средства борьбы с разливами нефти //Научно-практическое пособие. - СПб., Центр-Техинформ, 2000. - 105 с.
5. Гвоздилов В.К., Захаров В.М. Технические средства ликвидации разливов нефтепродуктов на морях, реках и водоемах //Справочное пособие. - Ростов-на-Дону, 1996. - 225 с.
6. Response to Marine Oil Spills. International Tanker Owners Pollution //Federation Ltd. London, - 1987 - Vol. 5. - P. 315.
7. Чувиллин С.В. Огнетушащие порошковые составы двойного назначения //Матер. 14 науч. - техн. конф. по системе безопасности - М.: Академия ГПС МЧС России, 2006. - 78 с.
8. Назаров В.П., Чувиллин С.В., Коротовских Я.В. Информатизация инновационных методов ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов в акватории морской среды //Научно-тех. конференция по системе безопасности. - М.: Академия ГПС МЧС России, 2010. - С 117-120.
9. 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.
10. 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.
11. Сорокина Н.Н., Авдеев В.В. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита //Учебное пособие. - 2010. -100 с.
12. Машин Н.И., Демарин В.Т. Сорбенты на основе терморасширенного графита. <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/9377.html>. 17.07.2015.
13. Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Фетисова О.Ю. Углеродные сорбенты из природных графитов для очистки агрессивных стоков. <http://cat.convdocs.org/docs/index-54529.html>. 21.08.2015.
14. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. - М.: Мир, 1965. - 265 с.

EXPANDED GRAPHITE SORBENTS FOR DISPOSAL OF OIL SPILLS ON WATER

S. Tursynbek¹, G.R Nysanbaeva¹, K.K. Kudaibergenov¹,
S. Lyubchyk², Ye. K. Ongarbayev¹, Z. A. Mansurov¹

¹Kazakh National University named after al-farabi, Almaty, Kazakhstan.

²Scientific Technical Center HORIZONTOMORROW, Portugal

E- mail: chem_sabyt.777@mail.ru

Abstract

Innovative thermoinitiated process in the systems «graphite – reagent – an oxidizer» – direct oxidizing conversion of graphite in TEG (thermoexpanded graphite) proceeding through a stage of formation of GIC (Graphite intercalation compound) as unstable intermediate of thermolysis reaction was found and investigated. In the process of the study of thermografenit synthesis based on natural graphite regularities of this process were established, their macrostructure was determined by the method of physical and chemical analysis. Comparative tests have shown efficiency of application of TEG receiving by the heat treatment of reagent composition «graphite – Mg(ClO₄)₂» have high adsorptive capacity on oil and oil products, buoyancy, low water absorption. Optimal conditions of obtaining of TEG for powder mechanical mixture of graphite with nitrate of alkaline-earth elements: magnesium, barium and zinc, as well as magnesium perchlorate were determined. The general scheme of conversion graphite in the systems «graphite – reagent – an oxidizer» describing as traditional technologically two stage process of obtaining of TEG, as well as process of direct oxidizing conversion of graphite in TEG was analysed.

Keywords: expanded graphite, graphite intercalation compounds, sorption capacity, oil film, contaminated water.

СУ АКВАТОРИЯСЫНДА АВАРИЯЛЫҚ ҚҰЙЫЛУ ЖАҒДАЙЫНДА МҰНАЙДЫ ЖОЮҒА АРНАЛҒАН ТЕРМОҰЛҒАЙҒАН ГРАФИТТЕН АЛЫНАТЫН СОРБЕНТТЕР

С. Тұрсынбек¹, Г. Р. Нысанбаева¹, К.К. Кудайбергенов¹,
С. Любчик², Е.К. Онгарбаев¹, З.А. Мансуров¹

¹эл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

²Ғылыми Техникалық Орталық HORIZONTOMORROW, Португалия

E- mail: chem_sabyt.777@mail.ru

Аннотация

Термолиз реакциясының тұрақсыз интермедиаты ретінде ИГБ “интеркалирленген графит қосылысы” түзілу сатысы алдымен “графит – реагент – тотықтырғыш” жүйесіндейғанегі ТҰГ “термоұлғайған графит” тура тотығу конверсиясының инновациялық термоиницирлеу процесі зерттеліп анықталды. Табиғи графит негізінде алынған термографенитті синтездеу процесін зерттеуде осы процесстің өту заңдылықтары және әртүрлі физико-химиялық анализдермен олардың макроструктуралары анықталды. Салыстырмалы сынақтар термиялық өңдеу жолымне алынған «графит – $Mg(ClO_4)_2$ » реагентті термографенит құрамы мұнай және мұнай өнімдерін адсорбциялаудың жоғары көлемі, жүзгіш және төмен су сіміргіш қасиетке ие екендігін көрсетті. Ұнтақ тәрізді графиттің сілтілік жер металдары: магний, барий және мырыш нитратымен, сонымен қатар магний перхлоратымен механикалық қоспалар үшін термографенит алудың оңтайлы жағдайлары анықталды. Графит – реагент- тотықтырғыш жүйесіндегі термографенит алудың дәстүрлі екісатылы үрдісін сипаттағандай термографениттің тура тотығу конверсиясын анықтайтын жалпы сызба талқыланды.

Кілт сөздер: термоұлғайған графит, интеркалирленген графит қосылыстары, сорбциялық қабілеті, мұнай қабығы, ластанған су.