

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

А.А. Войташ, Е.В. Ракша, Ю.Н. Ганнова

Донецкий национальный технический университет

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

*В докладе проанализирована возможность применения адсорбционных материалов на основе термически расширенного графита для очистки вод от нефтепродуктов. Представлен способ получения терморасширенного графита из соединений интеркалирования графита (СИГ). Исследована зависимость сорбционных свойств терморасширенного графита от состава СИГ.*

*Ключевые слова: ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ, ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ, АДСОРБЦИЯ, НЕФТЕПРОДУКТЫ*

*Present report deals with the application of adsorption materials based on the exfoliated graphite for water purification from petroleum products. Method of the thermally exfoliated graphite preparation from the graphite intercalation compounds (GIC) is described. Dependence of adsorption properties of the thermally exfoliated graphite on the GIC composition is investigated.*

*Keywords: THERMALLY EXFOLIATED GRAPHITE, INTERCALATION, ADSORPTION, PETROLEUM PRODUCTS*

В настоящее время острой природоохранной проблемой является очистка природных и сточных вод от нефтепродуктов. На сегодняшний день известно множество способов очистки сточных вод от загрязнителей. Большинство из них являются дорогостоящими, сложными в исполнении, требуют дефицитных реагентов. В связи с этим особый интерес представляют недорогие и эффективные методы очистки стоков, к которым относятся сорбционные. Актуальными являются исследования по разработке способов получения углеродных сорбентов из дешевых и доступных природных графитов, запасами которых обладают Россия и Украина.

Графиты являются инертными материалами со слабой адсорбционной способностью. Однако они взаимодействуют с различными химическими соединениями с образованием соединений интеркалирования (внедрения), которые обладают способностью при термообработке 900-1000 °С (термоударе) многократно расширяться в объеме с образованием низкоплотного углеродного материала – термически расширенного графита (ТРГ). ТРГ характеризуется высокой удельной поверхностью (до 200 м<sup>2</sup>/г) и низкой насыпной плотностью (1-10 г/дм<sup>3</sup>) [1]. Благодаря этим качествам, а так же микропористой структуре, ТРГ обладает высокой сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам и другим гидрофобным органическим соединениям, таким как масла, жироподобные вещества, толуол, хлорированные фенолы.

В работе получены соединения соинтеркалирования нитрата графита (СИГ) с органическими соединениями – уксусной кислотой и этилформиатом. Для синтеза исходного нитрата графита использовали природный чешуйчатый графит марки ГТ-1 Завальевского месторождения. Интеркалирование осуществляли последовательной обработкой образца исходного графита концентрированной азотной кислотой с последующим соинтеркалированием ледяной уксусной кислотой, этилформиатом, либо их смесью в соотношении 1 : 1 по объему в соответствии с методикой [2]. Полученные СИГ охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Термическое расширение (вспучивание) проводилось в режиме термоудара при 900 °С согласно методике [2]. Для количественной характеристики способности СИГ к терморасширению использовали коэффициент вспучивания:

$$K_v = \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где  $K_v$  – коэффициент вспучивания,  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ;

$V$  – объем графитовой пены,  $\text{см}^3$ ;

$m$  – масса навески СИГ, г.

Полученные значения  $K_v$  для синтезированных образцов СИГ а также СИГ на основе других марок графита представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Изменение коэффициента терморасширения графитов при использовании одно- и двухэтапного интеркалирования

Марка графита	Интеркалянты		$K_v, \text{см}^3/\text{г}$
	1 этап	2 этап	
ГТ-1 (Завальевское месторождение)	$\text{HNO}_3$	-	250
	$\text{HNO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	350
	$\text{HNO}_3$	$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	320
	$\text{HNO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOOC}_2\text{H}_5$	380
ГСМ-1 [2] (Завальевское месторождение)	$\text{HNO}_3$	-	298
	$\text{HNO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	308
	$\text{HNO}_3$	$\text{HCOOC}_2\text{H}_5$	283
ГО-4/4,5 [1] Кыштымское месторождение	$\text{HNO}_3$	-	60
	$\text{HNO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	80

Из данных таблицы 1 следует, что значение  $K_v$  для СИГ на основе графита ГТ-1 значительно выше по сравнению с ГСМ-1 и ГО-4/4,5. При соинтеркалировании нитрата графита уксусной кислотой, этилформиатом или их смесью значение  $K_v$  увеличивается, как следствие, возрастает удельная поверхность получаемого ТРГ, вследствие чего можно ожидать увеличения его сорбционной емкости. Морфологию поверхности полученных образцов ТРГ исследовали методом СЭМ (рис. 1).

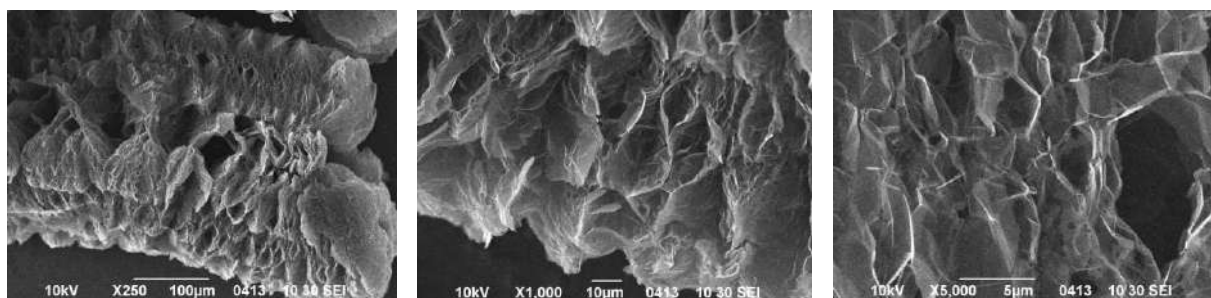


Рисунок 1 - СЭМ-микрофотографии терморасширенного СИГ – нитрата графита, модифицированного смесью этилформиат/уксусная кислота

Выполнен анализ литературных данных по использованию сорбентов на основе ТРГ для очистки сточных вод и ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов. Преимущество ТРГ по сравнению с традиционно применяемыми сорбентами заключается в его малом расходе (1 г сорбента способен поглотить до 80 г

нефтепродуктов) и высокой способности к регенерации. Легкий и гидрофобный ТРГ способен удерживаться на поверхности воды в течение десятков часов, а после поглощения нефтепродуктов в течение нескольких суток. При этом ТРГ может очищать воду как с поверхности, так и из объема. Установлено, что эффективность очистки сточных вод от нефтепродуктов сорбентами на основе ТРГ составляет до 99 %, что сопоставимо, а в некоторых случаях превышает показатели традиционно используемых методов очистки сточных вод.

Рассмотрен способ ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов с помощью ТРГ в качестве сорбента, в котором сыпучий окисленный графит находится в пористой эластичной несгораемой оболочке в виде бон или матов [1]. Способ предусматривает получение ТРГ непосредственно перед началом сбора нефтепродуктов путем термической обработки графита непосредственно в оболочке. Показана возможность неоднократного использования сорбентов, причем их регенерация проводится механическим отжатием без извлечения из оболочки, а химические свойства сорбированных нефтепродуктов при этом не изменяются.

Таким образом, разработка методов очистки сточных вод с применением сорбентов на основе термически расширенного графита является перспективным направлением природоохранной деятельности. Применение углеродных сорбентов на основе графита является эффективным и менее затратным способом очистки сточных вод от нефтепродуктов по сравнению с распространенными в настоящее время методами.

#### ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОК

1. *Сорокина, Н.Е.* Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита / Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев, А.С. Тихомиров, М.А. Лутфуллин, М.И. Саидаминов. – М., 2010. – 50 с.
2. *Savoskin M.V.* New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability / M.V. Savoskin, A.P. Yaroshenko, G.E. Whyman, R.D. Mysyk // J. Phys. Chem. Sol. – 2006. – Vol. 67. – P. 1127-1131.
3. *Кузубова, Л.И.* Очистка нефтесодержащих сточных вод: аналит. обзор / Л.И. Кузубова, С.В. Морозов. – СО РАН. ГПНТБ, НИОХ.: Новосибирск, 1992. – 72 с.