

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Войташ А.А.¹ (ст. гр. ЭП-16м), Ганнова Ю.Н.¹ (к. х. н., доцент),
Берестнева Ю.В.² (младший научный сотрудник)

¹Донецкий национальный технический университет

²Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко»

В настоящее время развитие промышленности происходит быстрыми темпами. Рост производства и потребления нефтепродуктов и органических веществ приводит к загрязнению окружающей среды. Особую актуальность приобретает проблема загрязнения поверхностных вод суши и мирового океана. Нерастворимые и малорастворимые органические вещества образуют на водной поверхности пленку углеводородов, которая препятствует газообмену, нарушая водную экосистему, что делает воду непригодной для обитания живых существ и потребления человеком.

Большое значение в разработке природоохранных мероприятий уделяется очистке воды от органических загрязнителей. Наиболее эффективным и экологически безопасным способом очистки является сорбция, однако масштабы ее использования ограничены высокой стоимостью сорбирующих материалов. При выборе сорбционного материала большое внимание уделяется его сорбционным характеристикам, а также стоимости изготовления и доступности сырьевой базы. В связи с этим приобретают актуальность исследования, направленные на создание сорбентов из доступных материалов, имеющих низкую себестоимость. Одним из таких материалов является термически расширенный графит.

Графит является инертным по отношению к большинству органических веществ, однако он обладает свойством взаимодействовать с различными химическими соединениями с образованием соединений интеркалирования (СИГ), которые многократно увеличивают свой объем при нагревании. Образующийся в результате термически расширенный графит (ТРГ) гидрофобен, обладает пористой структурой, высокой удельной поверхностью (до 200 м²/г) и низкой насыпной плотностью (1-10 г/дм³) [1], а также высокой сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам и другим гидрофобным органическим соединениям, таким как масла, жироподобные вещества, толуол, хлорированные фенолы, бензол.

В работе был получен ТРГ на основе графита, модифицированного концентрированными минеральными кислотами, и исследованы его сорбционные свойства по отношению к органическим веществам. Для синтеза был использован графит природный чешуйчатый графит марки ГТ-1 Завальевского месторождения по ГОСТ 4596-75, и графит марки SUPERIOR GRAPHITE 2935 APH (США).

На первом этапе был получен нитрат графита путем обработки исходного графита концентрированной азотной кислотой (98% масс.). На втором этапе проводилась обработка нитрата графита органическими модификаторами: ледяной уксусной кислотой (98 % масс.), этилформиатом (98 % масс.) или их смесью в соотношении 1:1 по объему в соответствии с методикой [2].

Термическое расширение (вспучивание) проводилось в режиме термического удара при 900 °С.

Морфологию поверхности полученных образцов СИГ и ТРГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рис.1).

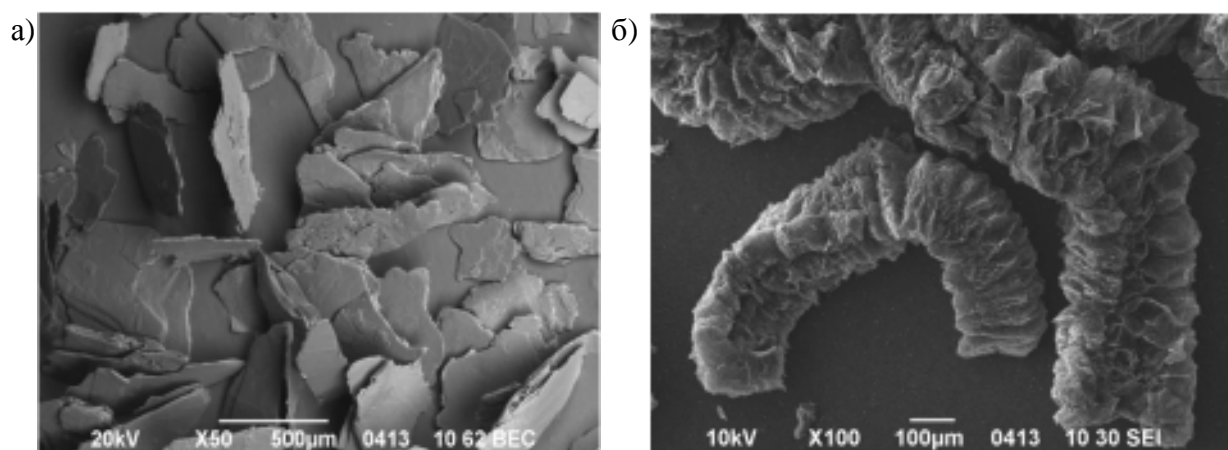


Рисунок 1 – микрофотографии а) нитрата графита, соинтеркалированного смесью уксусной кислоты и этилформиата; б) – ТРГ на основе вышеуказанного СИГ

Для количественной характеристики способности ССГ к терморасширению использовали коэффициент вспучивания (K_v).

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

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

V – объем графитовой пены, 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 – Коэффициенты вспучивания исследуемых СИГ

| Марка графита | Интеркалянты | | K_v , $\text{см}^3/\text{г}$ |
|---|----------------|---|--------------------------------|
| | 1 этап | 2 этап | |
| ГТ-1 (Завальевское месторождение, Украина) | HNO_3 | - | 250 |
| | HNO_3 | CH_3COOH | 350 |
| | HNO_3 | HCOOC_2H_5 | 320 |
| | HNO_3 | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOOC}_2\text{H}_5$ | 380 |
| SUPERIOR GRAPHITE 2935 APH (США) | HNO_3 | - | 3,5 |
| | HNO_3 | CH_3COOH | 10,5 |
| | HNO_3 | HCOOC_2H_5 | 9 |
| | HNO_3 | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOOC}_2\text{H}_5$ | 9 |
| ГСМ-1 [2] (Завальевское месторождение, Украина) | HNO_3 | - | 298 |
| | HNO_3 | CH_3COOH | 308 |
| | HNO_3 | HCOOC_2H_5 | 283 |
| ГО-4/4,5 [3] (Кыштымское месторождение, РФ) | HNO_3 | - | 60 |
| | HNO_3 | CH_3COOH | 80 |

Согласно данным таблицы 1, СИГ на основе графита ГТ-1 обладают более высокой способностью к терморасширению по сравнению с СИГ на основе других марок графита. СИГ на основе графита марки SUPERIOR GRAPHITE 2935 APH практически не проявил способности к терморасширению. При модификации 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.

В работе определена сорбционная емкость ТРГ, полученного на основе нитрата графита, модифицированного смесью этилформиата и уксусной кислоты относительно нефти и бензола. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сорбционная емкость термически расширенного графита

| Наименование вещества | Сорбционная емкость исследуемого ТРГ, г/г сорбента | Сорбционная емкость традиционно применяемого ТРГ, г/г сорбента |
|-----------------------|--|--|
| Нефть | 62 | 55 |
| Бензол | 71 | 35 |

Полученные данные подтверждают увеличение сорбционной емкости исследуемого ТРГ по сравнению с традиционно применяемым углеродным сорбентом.

Эффективность очистки воды составляет 98-99 %, что сопоставимо, а в некоторых случаях превышает показатели традиционно используемых методов очистки воды от органических веществ.

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 насыщения - в течение нескольких суток. При этом ТРГ может поглощать загрязнители как с поверхности воды, так и из объема.

Рассмотрен способ ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов с применением ТРГ в качестве сорбента, в котором сыпучий модифицированный графит (СИГ) находится в пористой эластичной несгораемой оболочке в виде бон или матов. Способ предусматривает получение ТРГ непосредственно перед началом сбора нефтепродуктов путем термической обработки СИГ 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.