

УДК 541.183.628.33

В. С. СОЛДАТОВ, Т. А. КОРШУНОВА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА**

Институт физико-органической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 01.11.2011)

Одной из основных областей применения терморасширенного графита (ТРГ) (порошки и композиты на его основе, электропроводящая и структурирующая добавка в электродах ХИТ, графитовая фольга и уплотнительные материалы, сорбционные материалы, носители катализаторов) является сбор нефти и нефтепродуктов, разлившихся на поверхности воды или суши, а также содержащихся в ливневых стоках дорог больших городов и сточных водах различных производств [1–4]. ТРГ представляет собой углеродный сорбент, полученный в результате обжига при температуре 700–1200 °С окисленного определенным образом, например, концентрированной серной кислотой в присутствии окислителя природного графита (интеркалированный графит) [5]. Варьирование типа интеркалата, температуры терморасширения позволяет обеспечить необходимые значения параметров микроструктуры ТРГ [6–9].

В качестве объекта исследования использовали образец ТРГ – сорбционный материал марки «Ливсор-С», производимый ЗАО «Ливсор» согласно ТУ ВУ 190747181.001–2006, представляющий собой гранулы вермикулярной (червеобразной) структуры темно-серого цвета [3, 10, 11].

Результаты элементного анализа показали, что содержание углерода в образце составляет 96,2 мас.%.

Исследование характеристик пористой структуры материала «Ливсор-С» проводили статическим объемным методом измерения низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на приборе ASAP 2020 MP фирмы «Micromeritics» (США).

Сорбцию паров некоторых летучих органических растворителей и воды изучали при 25°С. Для этого предварительно взвешенный в бюксе образец помещали в эксикатор, заполненный соответствующим растворителем. Эксикаторы помещали в воздушный термостат и выдерживали несколько суток, периодически взвешивая бюксы. Количество вещества, сорбированного из газовой фазы исследуемым материалом, определяли по разности масс сухих и набухших образцов.

Величины адсорбции йода и метиленового синего находили по методу, описанному в [12]. При определении сорбционной емкости по йоду использовали 0,1 н. раствор йода в KI (время контакта – 30 мин) с последующим оттитровыванием не поглощенного йода раствором тиосульфата натрия 0,1 н. Адсорбцию метиленового синего определяли числом мг красителя, поглощенного 1 г сорбента при обесцвечивании известного количества 0,01 %-ного раствора за 5 мин.

Для определения величины сорбции нефтепродуктов и маслопоглощения (подсолнечное масло) материалом «Ливсор-С» навеску поглощаемого вещества помещали на поверхность воды слоем 2–3 мм в химическом стакане. Затем добавляли порциями предварительно взвешенный сорбент, тщательно распределяя его на поверхности и перемешивая в течение нескольких минут шпателем до полного отсутствия органической жидкости на поверхности воды. Продукт взаимодействия материала «Ливсор-С» и сорбируемого вещества собирали шпателем и взвешивали (1-й способ). При втором способе (использовали для нефтепродуктов) после каждой навески сорбента продукт взаимодействия отделяли с помощью полипропиленовой сетки с диаметром отверстия 0,5 мм путем фильтрации содержимого стакана и взвешивали. Фильтрат переносили в

делительную воронку для расслаивания водной и органической фаз и последующего количественного определения непоглощенного нефтепродукта.

Сорбционную способность материала «Ливсор-С» в отношении жиров в процессах удаления последних из водной эмульсии изучали следующим образом. К 500 мл водной эмульсии жира в химическом стакане добавляли навеску сорбента и помещали на магнитную мешалку с подогревом. Сорбцию проводили при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. После отделения сорбента определяли химическое потребление кислорода (ХПК) полученного фильтрата в мг кислорода, израсходованного на окисление веществ, содержащихся в 1 дм³ (мгО₂/л), по методике [13].

Изучение низкотемпературной изотермы адсорбции–десорбции азота показало, что полученная изотерма характерна для мезопористых адсорбентов, имеющих размер пор от 2 до 50 нм. Форма петли гистерезиса свидетельствует о том, что адсорбент имеет поры щелевидной формы. Вид дифференциальных кривых распределения пор по размерам в координатах объем пор – размер пор (метод БХД адсорбционная и десорбционная ветки) свидетельствует о неоднородности структуры сорбента. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1. Площадь поверхности (A) гранул сорбента «Ливсор-С»

Методы	A, м ² /г
Метод одной точки при $P/P_0=0,20$	53,73
Метод БЭТ	56,47
Метод Ленгмюра	79,55
Метод t-графика	66,59
Метод БДХ изотермы (адсорбционная ветка)	51,80
Метод БДХ изотермы (десорбционная ветка)	65,13

Т а б л и ц а 2. Объем и размер пор сорбента «Ливсор-С»

Методы	V _с , см ³ /г	4V/A, нм
Метод одной точки (адсорбционная ветка) для пор меньше 123,62 нм при $P/P_0=0,98$	0,12	8,56
Метод одной точки (десорбционная ветка) для пор меньше 70,85 нм при $P/P_0=0,97$	0,11	8,01
Метод БДХ (адсорбционная ветка) для пор от 1,7 до 300 нм	0,13	10,07
Метод БДХ (десорбционная ветка) для пор от 1,7 до 300 нм	0,14	8,40

Из характеристик сорбентов (для сравнения изучены два образца активных углей), приведенных в табл. 3, видно, что насыпная масса материала «Ливсор-С» очень мала. При этом сродство гранул «Ливсор-С» к углеводородам выше, чем у активных углей, что свидетельствует об их большей олеофильности.

Т а б л и ц а 3. Характеристики углеродных сорбентов

Образец	Насыпная масса, кг/м ³	Величины адсорбции паров (г/г), метиленового синего и йода (мг/г)							
		этанол	ацетон	гексан	хлороформ	бензол	вода	метиленовый синий	йод
«Ливсор-С»	3,8	0,32	0,34	0,48	0,60	0,40	0,46	10,0	161
Уголь активный древесный	244	0,09	0,40	0,08	0,24	0,10	0,13	1,0	372
Уголь активный кокосовый	492	0,28	0,29	0,24	0,57	0,32	0,37	1,0	545

Известно, что сорбцией из растворов обычно определяют поры следующих минимальных размеров: по йоду ~ 1,0 нм, по метиленовому синему ~ 1,5 нм и т.д. В качестве сорбата выбирают доступные, легко определяемые соединения, часто красители [1]. Как видно из данных табл. 3, йодное число материала «Ливсор-С» значительно выше, а величина сорбции метиленового синего ниже, чем у активных углей.

Установлено также, что изучаемый сорбент по-разному ведет себя в среде различных органических растворителей. Так, большая часть «Ливсор-С» тонет через некоторое время в ацетоне, этаноле и бензоле, сразу тонет в изопропиловом спирте, в гексане сорбент занимает весь объем растворителя. Оказалось, что сушка сорбента на воздухе после извлечения его из ацетона приводит к полному разрушению его вермикулярной структуры, которое сопровождается резким возрастанием его насыпной массы до 83 кг/м³, и превращению в мелкий порошок. При обработке сорбента водой визуально наблюдались следующие эффекты. Образец ТРГ, первоначально не смачиваемый водой, с течением времени постепенно, примерно в течение 10 мин насыщался ею. При этом объем образца резко уменьшался, однако его частицы сохраняли вермикулярную (червеобразную) структуру. Пребывание в воде в течение 30 мин с последующей сушкой привело к росту насыпной массы до 18 кг/м³ и снижению сорбции йода и метиленового синего и керосина в 1,5 раза. Полученные данные свидетельствуют о глубоких изменениях морфологии частиц ТРГ при обработке его водой. Указанные изменения, по-видимому, обусловлены воздействием силы поверхностного натяжения воды на сотовую структуру терморасширенного графита. Возможной причиной роста насыпной массы сорбента является «схлопывание» заполненных водой пор на стадии сушки и частичное разрушение их тончайшей углеродной структуры с образованием некоторого количества мелкого порошка сорбента. Следствием наблюдаемого эффекта является существенное снижение сорбционной емкости по отношению к нефтепродуктам. Обработка материала «Ливсор-С» холодной и горячей водой в течение 1 ч при вращении на магнитной мешалке приводит к увеличению насыпной плотности сорбента до 32,6 и 35,2 кг/м³ соответственно, а также к снижению величины сорбции по йоду и метиленовому синему.

В результате исследования величин поглощения некоторых нефтепродуктов и подсолнечного масла с поверхности воды сорбционным материалом «Ливсор-С» получены следующие коэффициенты адсорбции (кг нефтепродукта)/(кг сорбента): масло моторное – 57, топливо дизельное – 43, керосин отопительный – 39, масло подсолнечное – 46.

Основные принципы процесса поглощения нефти и нефтепродуктов сорбентами можно описать с использованием модели явления капиллярности [1, 8, 14], а именно, жидко-твердофазных систем «сорбент – нефтепродукт», удерживание жидкой фазы в которых происходит в основном за счет капиллярных сил твердой матрицы.

В случае применения порошковых сорбентов для очистки сильно загрязненной поверхности воды нефтью наряду с процессом адсорбции протекает процесс сгущения нефти вследствие образования суспензии гидрофобных частиц в жидкой фазе, что препятствует распространению нефтепродуктов по поверхности воды. Порошкообразный гидрофобный материал в данном случае выступает как вещество-сгуститель [8]. При контакте твердых олеофильных частиц с большим количеством нефти вокруг них образуются мицеллы, взаимодействующие между собой с образованием своеобразной сетчатой структуры, что значительно увеличивает вязкость суспензии в целом, приводя при достижении больших концентраций порошковых сорбентов в нефти к образованию достаточно плотных конгломератов. На поглотительную способность сорбентов существенное влияние оказывает вязкость собираемого с водной поверхности нефтепродукта. Установлено [15], что с ростом вязкости нефтепродукта поглотительная способность сорбентов возрастает.

В табл. 4 и 5 представлены результаты сравнительного исследования двух способов сбора продуктов взаимодействия материала «Ливсор-С» и нефтепродуктов с поверхности воды. В качестве объектов испытаний использовали дизельное топливо и керосин.

Т а б л и ц а 4. Удаление дизельного топлива с поверхности воды с помощью материала «Ливсор-С», вес нефтепродукта – 8,7 г

Масса «Ливсор-С», г	1-й способ		2-й способ	
	Масса продукта, г	Количество поглощенного нефтепродукта, об.%	Масса продукта, г	Количество поглощенного нефтепродукта, об.%
0,1	–	–	3,0	35
0,3	9,0	100	6,1	71
0,4	9,0	100	7,8	88
0,5	9,0	100	8,6	94
0,6	9,0	100	10,4	100

Т а б л и ц а 5. Удаление керосина с поверхности воды с помощью материала «Ливсор-С»,
вес нефтепродукта – 7,8 г

Масса «Ливсор-С», г	1-й способ		2-й способ	
	Масса продукта, г	Количество поглощенного нефтепродукта, об.%	Масса продукта, г	Количество поглощенного нефтепродукта, об.%
0,1	–	–	2,0	34
0,2	6,4	78	3,4	52
0,4	8,2	100	6,4	78
0,5	8,2	100	7,5	88
0,6	8,2	100	8,2	98
0,7	8,2	100	8,6	100

Как видно из полученных данных, в первом случае полное поглощение нефтепродукта достигается при использовании гораздо меньшего количества материала «Ливсор-С», чем во втором. Масса полученного продукта взаимодействия равна сумме масс нефтепродукта и добавленного материала «Ливсор-С». Во 2-м случае нефтепродукт частично остается на поверхности воды. Возможной причиной такого различия является способность продукта взаимодействия удерживать дополнительное количество нефтепродукта при сборе с поверхности, при фильтрации через сетку часть нефтепродукта попадает обратно в воду. Таким образом, сбор нефтепродукта с поверхности воды с помощью материалов «Ливсор-С» необходимо проводить либо в два этапа, либо использовать некоторый его избыток.

С целью исследования возможности использования сорбционного материала «Ливсор-С» в процессах очистки воды, загрязненной жирами, использовали водные эмульсии подсолнечного масла, свиного жира и сливочного масла, приготовленные путем интенсивного встряхивания 500 мл воды с 0,5–1 г жира в течение 30 мин. Обработку эмульсий сорбентом проводили при 20 и 47°C (для животных жиров). В табл. 6 приведены величины ХПК исходных эмульсий и фильтратов, полученных после отделения сорбента. В скобках отмечена визуальная характеристика воды после очистки (прозрачность и т.д.).

Т а б л и ц а 6. Удаление жиров из водных сред с использованием материала «Ливсор-С»

Жир	ХПК исходной эмульсии, мгО ₂ /л	ХПК воды после очистки, мгО ₂ /л	
		температура проведения сорбции, °С	
		20	47
Масло подсолнечное	625	3,9 (прозрачная)	-
Жир свиной	920	10,5 (опалесцирующая)	28 (опалесцирующая)
Масло сливочное	1340	74 (опалесцирующая)	37 (прозрачная)

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что материал «Ливсор-С» хорошо сорбирует растительное масло с поверхности воды и вполне может быть использован для его удаления из сточной воды при условии использования некоторого избытка сорбента. Исследование возможности применения материала «Ливсор-С» в качестве сорбента животного жира из водной эмульсии показало, что обработка сточной воды, загрязненной животным жиром, данным материалом приводит к значительному уменьшению (в несколько десятков раз) ХПК очищенной воды по сравнению с исходной и может быть использована как первичная стадия очистки подобных сточных вод.

Литература

1. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. М.: Ижевск, 2006.
2. Власенко Е. В., Годунов И. А., Ланин С. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46, № 4. С. 231–235.
3. Кожан А. П., Сергиенко А. А., Бондаренко Б. И., Ильенко Б. К. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2007. № 2. С. 44–47.
4. Петрик В. И. // Экологические системы и приборы. 2000. № 7. С. 65–66.
5. Убеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
6. Яковлев А. В., Финаенов А. И., Яковлева Е. В. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, № 11. С. 1833–1835.

7. Куркин А. Н. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 2001. Т. 44, № 5. С. 174–175.
8. Дедов А. В. // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 2. С. 46.
9. Савоськин М. В., Ярошенко А. П., Шологон В. И. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76, № 7. С. 1213–1215.
10. Яковлев А. В., Финаенов А. И., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 11. С. 1761–1771.
11. Собгайда Н. А., Финаенов А. И. // Экология и пром-сть России. 2005. № 12. С. 8–11.
12. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984.
13. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.
14. Дедов А. В. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 6. С. 48–49.
15. Дедов А. В., Назаров В. Г. // Тез. докл. Всерос. науч. конф. «Мембраны – 2001», октябрь 2001 г. М., 2001. С. 135.

V. S. SOLDATOV, T. A. KORSHUNOVA

**PHYSICOCHEMICAL AND SORPTION PROPERTIES OF THERMALLY
EXPANDED GRAPHITE**

Summary

The porous structure of «Livsor-C» sorption material has been studied by the method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. The vapor sorption for several volatile organic solvents and for water has been investigated. The sorption capacity of «Livsor-C» for adsorption of certain petroleum products and fats from the water surface and from their water emulsions, has been determined.