УДК 574.032.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ[1]

Шпигун О. А.[2]***, Попик М. В.***[3]***, Иванов А. А.***[4]***, Темердашев З. А.***[5]***, Мусорина Т. Н.***[6]

INVESTIGATION OF INTERCALATED COMPOUNDS OF GRAPHITE USED FOR WATER PURIFICATION FROM ORGANIC SUBSTANCES AND OIL PRODUCTS

Shpigun O. A., Popic M. V., Ivanov A. A., Temerdashev Z. A., Musorina T. N.

The properties of intercalated compounds of graphite were studied by electronic microscopy and Raman-scattering spectrometry methods, peculiarities of graphite structure forming were established depending on the conditions of their obtaining. The sorption properties of the materials obtained during water purification from organic substances and oil products have been estimated.

Известные свойства межслоевых (интеркалированных) соединений графита, в первую очередь, терморасширенных графитов (ТРГ), определили их интенсивные исследования и внедрение в различных областях науки и техники. Такими свойствами являются мелкодисперсность, развитость структуры, многократное вспучивание при производстве (в 200–400 раз), низкая насыпная плотность, низкая теплопроводность. Однако производство ТРГ связано с большими энергозатратами (производство ведется при температуре 1 200°С и выше со скоростью нагрева — тепловым ударом — более 1 000 град./час). При этом следует учитывать, что полуфабрикат для получения ТРГ (графит, обработанный смесью серной кислоты с сильными окислителями) обладает весьма коротким временем жизни — не более 30–60 мин. Все это делает производство ТРГ и его применение достаточно дорогостоящим.

Научно-исследовательским институтом физики фуллеренов и новых материалов РАЕН под руководством Петрика В. И. разработан уникальный, с недостижимыми ранее свойствами, углеродный материал УСВР (углеродная смесь высокой реакционной способности) [1, 2].

В отличие от ТРГ УСВР производится методами резистивного нагрева или холодной деструкции (в обоих случаях без мощного теплового удара) из полуфабриката, срок хранения которого неограничен. При этом происходит не только расслаивание кристаллитов исходного графита на отдельные пакеты базисных плоскостей без нарушения гексагоналов, но и мгновенный разрыв ван-дер-ваальсовых и ковалентных связей, и графит, имеющий двухмерную слоистую структуру, преобразуется в смесь гексагоналов и углеродных соединений типа C_3, C_4 и т. д. Реакционная способность такой смеси очень велика благодаря реакционной способности энергетически напряженных атомарных соединений углерода. Были проведены некоторые исследования физико-химических свойств материала.

Исследовались следующие образцы:

– терморасширенный графит (ТРГ), полученный в СВЧ-установке традиционным ме-

[1]Работа выполнена при поддержке РФФИ (06-03-96619).

[2]Шпигун Олег Алексеевич, д-р хим. наук, зам. зав. кафедрой аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

[3]Попик Михаил Васильевич, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

[4]Иванов Александр Александрович, канд. хим. наук, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии Московского государственного университета им. им. М. В. Ломоносова.

[5]Темердашев Зауаль Ахлоович, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета.

[6]Мусорина Татьяна Николаевна, инженер УНПК «Аналит» Кубанского государственного университета.

тодом фирмой ИТЦ «Оргэнергоинжиниринг» ДАО «Оргэнергогаз», ОАО «Газпром»;

– графит расширенный, полученный способом резистивного нагрева по методу акад. Петрика В. И. производства ЗАО «НИИФФиНМ РАЕН»;

– углеродная смесь высокой реакционной способности (УСВР-ВИП), полученная способом холодной деструкции графита по методу акад. Петрика В. И. производства ЗАО «НИИФФиНМ РАЕН».

Параметры измерительной аппаратуры и программное обеспечение позволили проводить устойчивые и надежные измерения всех образцов. Микроструктура образцов наблюдалась с помощью электронного микроскопа Хитачи (потенциал 12 кВ) с увеличением в 50, 150, 700 и 3 100 раз.

Изображения микроструктуры образцов под электронным микроскопом при меньшем увеличении (L = 100 мкм) свидетельствуют, что наиболее мелкими вермикулами обладает образец УСВР-ВИП, затем следуют образцы графита расширенного, полученного способом резистивного нагрева. Вермикулы образца ТРГ, полученные разными способами, являются самыми крупными или более тонкими и длинными.

Изображения микроструктуры образцов при большем увеличении (L = 10 мкм) свидетельствуют, что вермикулы образца УСВР-ВИП имеют размеры порядка десятков мкм и образуют гранулы, имеющие на поверхности вытянутую волокнистую структуру (подобно мочалу) с диаметром волокон порядка единиц и даже долей мкм.

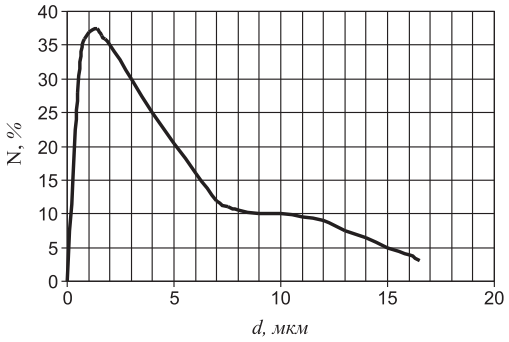
Исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) для вышеуказанных образцов проводились на оснащенном микроскопом спектрометре U-1000 Jobin-Yvon в режиме исследования микрообразцов. Для возбуждения использовалось излучение 514,5 нм аргонового лазера, которое фокусировалось в пятно диаметром до 20 мкм, что давало возможность наводить пятно на однородный участок исследуемой фазы и контролировать отсутствие влияния теплового воздействия лазерного луча на образец. При исследовании спектров КРС (по сути спектров собственных частот колебаний исследуемой среды) разрешение прибора составляло $\sim$1–5 см$^{-1}$.

Обычно в КРС твердого тела проявляются частоты колебаний атомов и групп атомов. Для данной среды набор собственных колебаний зависит от структуры, сорта атомов и совершенства пространственной структуры среды. Сравнивая полученные спектры с эталонными, можно с уверенностью заключить, что в образцах присутствуют микрокристаллы монокристаллического графита (в спектре присутствуют полосы 1580 и 2730 см$^{-1}$, что соответствует первому и второму порядку колебаний атомов углерода в графитовой плоскости), однако совершенство этих кристаллов различно (о совершенстве кристаллов можно судить по полуширине линий КРС). Из спектров КРС можно заключить, что наиболее сильно отличается по своей структуре от других образец УСВР-ВИП. При наименьших размерах частиц он более неоднороден, причем более темные участки спектра соответствуют большей разупорядоченности структуры микрокристаллов графита, в спектре присутствует люминесценция в виде широкой полосы. Следует заметить также, что чем выше качество монокристаллов, тем ниже уровень люминесценции. Данный эффект может возникать при наличии наночастиц углерода размером 1–10 нм (естественно при отсутствии какой-либо инородной примеси).

Были проведены исследования по оценке дисперсного состава УСВР. Дисперсный состав определялся при помощи отсчетного микроскопа «Мир». По результатам определения размера частиц была получена кривая распределения, приведенная на рисунке, которая показывает, что УСВР имеет полидисперсный состав с максимумом распределения в области 1,2–1,8 мкм.

УСВР производится из природного графита по ТУ 2166-002-18397015-00 и представляет собой наноконструкции с массовым содержанием углерода 99,4 %, насыпной плотностью 0,01 г/см^3 и чрезвычайно развитой поверхностью (вспучивание при производстве от 500 до 1 000 раз в зависимости от способа). УСВР гидрофобен, химически инертен, электропроводен, устойчив к агрессивным средам, пожаро- и взрывобезопасен и нетоксичен. Физико-химические свойства УСВР приведены в табл. 1.

За счет свойств, приведенных выше, УСВР обладает поглощающей способностью к широкому спектру химических соединений, в несколько раз превышающей лучшие зарубежные и отечественные сорбенты, а по эффективности очистки воды от нефтепродуктов, токсичных и ядовитых веществ существенно превосходит все известные аналоги. Высоковязкие жидкости (мазут, нефть, масла) после сорбции образуют вместе с УСВР агломераты значительных размеров, что об-



Кривая распределения частиц УСВР по размерам

Таблица 1. Основные физико-химические свойства материала УСВР

Удельный вес	0,01–0,002 г/см^3	В зависимости от способа изготовления
Удельная площадь поверхности	до 2 500 м^2/г	В зависимости от способа изготовления
Диапазон рабочих температур	$-60\ldots+3\,000$ C°	
Весовое соотношение присоединения углеводородов	до 1:100	В зависимости от вида углеводородных соединений
Весовое соотношение присоединения газообразной фазы	до 1:40	В зависимости от вида углеводородных соединений
Возврат присоединённого вещества	до 98 %	

легчает их сбор. Стоимость материала, учитывая его уникальные свойства, в том числе способность к многократной регенерации, значительно ниже стоимости сорбентов, использующихся во всем мире.

УСВР имеет большие перспективы и может эффективно работать как материал для комплексной очистки воздуха, воды и грунтов [3–5].

По результатам проведенных исследований определено, что УСВР может быть использован для:

– ликвидации аварийных проливов нефти и нефтепродуктов на суше и водной поверхности и рекультивации грунтов;

– очистки сточных вод;

– качественной доочистки питьевой воды.

В настоящее время материал УСВР эффективно используется для сбора на воде и суше разлившейся нефти, нефтепродуктов и других углеводородных соединений, очистки от углеводородных соединений водных объектов и промышленных стоков.

Показательны полученные в экспериментах свидетельства способности материала фиксировать значительные количества аполярной органики (табл. 2).

Собранный в компактное состояние, в том числе в специальном контейнере или мате с тканевой оболочкой, материал при контакте с жидкостью, по отношению к которой он олеофилен, впитывает ее наподобие того, как впитывает воду пенополиуретановая губка или хлопчатобумажная ткань. Высокая «поглотительная емкость» материала по жидкой фазе углеводородов может быть рационально объяснена свойствами материала и среды [высокой дисперсностью, развитой поверхностью, анизометрией и специфической структурой частиц, гидрофобностью и соответственно олеофильностью материала по отношению к жидкостям с неполярными молекулами (нефть, предельные углеводороды и др.)] и связана, прежде всего, с такими поверхностными явлениями как смачиваемость, капиллярные взаимодействия, адгезия, структурообразование. При взаимодействии материала и жидкости образуется дисперсная система, в которой жидкость является дисперсионной средой, а материал — дисперсной фазой. При достаточной концентрации частиц материала в системе могут происходить процессы структурообразования с постепенным загущением или отвердением первоначально жидкой системы.

Таблица 2. Поглотительная емкость УСВР по жидкой фазе (ЯТЖ) при температуре 15±1°С

№ пп	Вещество	Поглотительная емкость, $\Gamma_{\text{м-ла}}/\Gamma_{\text{в-ва}}$	Поглощение за 15 с, % от емкости
1	Керосин Т-1	1:40	95
2	Бензин Б-70	1:30	95
3	Толуол	1:30	78
4	Дихлорэтан	1:35	100
5	Четыреххлористый углерод	1:50	100

Отвердевшая или загущенная дисперсная система может быть снова переведена в жидкое состояние, а жидкость — отделена от дисперсной фазы простым механическим воздействием на нее, например, отжатием или центрифугированием, чего обычно нельзя добиться при связывании вещества на поверхности адсорбента при адсорбции. Эффективность отжатия составляет 95–98 % от массы поглощенного вещества.

В практическом применении материал чрезвычайно удобен для сбора нефтепродуктов при разливах последних в водоемах. Благодаря тому, что УСВР легче воды, он находится на поверхности, также как и пленка нефтепродуктов, которые слабо растворяются в воде и имеют плотность меньше, чем у воды. После впитывания токсикантов твердый материал легко удаляется с поверхности, его также можно легко регенерировать и выделить нефтепродукты.

Литература

1. Способ сбора разлившейся нефти и нефтепродуктов на воде и на суше: пат. 2123086 РФ: E02B15/04 [Текст] / В. И. Петрик. № 97116797/13; заявл. 17.10.1997, опубл. 10.12.1998.
2. Способ получения углеродной смеси высокой реакционной способности и устройство для его осуществления: пат. 2128624 РФ: C01B31/04, C25B1/00 [Текст] / В.И. Петрик. № 97116796/25; заявл. 17.10.1997, опубл. 10.04.1999.
3. *Темирханов Б. А., Темердашев З. А., Шпигун О. А.* Оценка некоторых свойств сорбентов при ликвидации нефтяных загрязнений // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. № 2. С. 16–18.
4. *Темирханов Б. А., Темердашев З. А., Елецкий Б. Д., Шпигун О. А.* Исследование возможности регенерации и повторного использования некоторых сорбентов для сбора нефти // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. № 5. С. 19–21.
5. *Темирханов Б. А., Темердашев З. А., Елецкий Б. Д., Шпигун О. А.* Оценка эффективности использования некоторых углеродсодержащих сорбентов при очистке поверхностных вод от нефти и нефтепродуктов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. № 5. С. 22–23.

Статья поступила 13 июля 2006 г.
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
© Шпигун О. А., Попик М. В., Иванов А. А., Темердашев З. А., Мусорина Т. Н., 2006