

ӘОЖ 61.31.57
ГТАХД 61.31.57

**ӨНДІРІСТІК АҒЫНДЫ СУЛАРДЫ ТАЗАРТУҒА АРНАЛҒАН
ТАБИҒИ ГРАФИТ НЕГІЗІНДЕГІ СОРБЕНТТЕРДІҢ
ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ**

ТЛЕУОВ А.С., САПАРАЛЫ Қ.С., ТЛЕУОВА С.Т.

М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті

Аңдатпа: Мақалада ағынды суларды мұнайдан тазартуға арналған табиғи графит негізіндегі сорбенттердің физика-химиялық ерекшеліктері көрсетілген. Графит қазіргі таңда жан-жақты зерттелуде және оның қасиеттері мен ерекшеліктері көптеген жарияланымдарда толықтай сипатталған. Қалыпты жағдайда графит көміртек түрлерінің ішіндегі тұрақтысы болып табылады. Термоөңдеу процесі барысында тотыққан графиттің кристаллаларлық аймақтарында газ тәріздес заттар пайда болады және бұл заттар қабат арасына 100-600 атм. дейін ыдыратушы қысымды түсіреді. Нәтижесінде көбік тәріздес құрылым түзілгенге дейін графит қабаттарының жыртылуы мен ауысуы жүзеге асады. Бізде көбік түзгіш зат ретінде бірегей қасиеті бар пенографит болып келеді. Пенографит құрт тәріздес бөліктерден тұратын, жеңіл көбік тектес көміртекті материал. Әрбір осындай бөлікте графит қабатының орамдары ауа кеңістігімен ауысып отырады. Пенографиттің жоғары кеуектілігі мен тесіктердің мөлшерінің әртүрлі болуы оны түрлі салаларда қолдануға мүмкіндік береді.

Графит негізіндегі сорбенттердің практикалық маңызы экологиялық, әлеуметтік-экономикалық және рекреациялық зиянды жоюға және қоршаған ортаны қорғауға бағытталған. Атап айтқанда мұнайды өңдеу кезінде өндірістік ағынды суларды зиянды заттардан тазартуға назар аударылады. Раман спектрометрі (NTEGRA Spectra), инфрақызыл спектрометрі және сканерлейтін электронды микроскопы (SEM, Hitachi S-4800, Жапония) сияқты заманауи жабдықтар көмегімен құрамында көміртегі бар сорбенттердің физика-химиялық ерекшеліктері зерттелді.

Түйінді сөздер: графит, термокеңейтілген графит, сорбент, ағынды су, пенографит

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ
СОРЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Аннотация: В статье описаны физико-химические свойства сорбентов на основе природного графита для очистки сточных вод. Графит в настоящее время подробно изучается, и его свойства и особенности подробно описаны во многих публикациях. В нормальных условиях из всех форм углерода графит является наиболее стабильным. В процессе термообработки в кристаллических зонах окисленного графита образуются газообразные вещества, которые между слоями этих веществ в интервале 100-600 атм. снижают давление разложения. В результате слои графита разрываются и заменяются до образования пенообразной структуры. В этом случае образуется пенографит, обладающий уникальными свойствами пенообразователя. Пенографит – легкий пенообразный углеродный материал, состоящий из червеобразных частиц. В каждой такой части витки графитового слоя чередуются с воздушным пространством. Высокая пористость пены и разный размер отверстий позволяют использовать ее в разных областях.

Практически значимость сорбентов на основе графитов направлено на устранении экологического,

социально-экономического и рекреационного ущерба и охране окружающей среды. В частности направлена для очистки промышленных стоков от вредных веществ при переработке нефти.

Физико-химические особенности углеродсодержащих сорбентов изучали на таком современном оборудовании, как рамановский спектрометр (ИНТЕГРА Spectra), инфракрасный спектрометр, растровый электронный микроскоп (SEM, Hitachi S-4800, Япония).

Ключевые слова: графит, терморасширенный графит, сорбент, сточные воды, пенография

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL FEATURES OF SORBENTS BASED ON NATURAL GRAPHITES FOR PURIFICATION OF INDUSTRIAL WASTE WATER

Abstract: The article contains a description of physical and chemical properties of the sorbents for wastewater treatment obtained on the basis of natural graphite. Graphite is currently being studied in detail, and its properties and features are described in many publications. Under normal conditions, graphite is the most stable form of carbon. During the heat treatment, gaseous substances are formed in the crystal zones of oxidized graphite; it reduces the decomposition pressure in the range of 100-600 atm. As a result, the graphite layers are destructed and substituted for a foam-like structure. There is formation of the foam-like graphite characterizing the unique properties of a foaming agent. The foam graphite represents a lightweight foam-like carbon material consisting of wormlike particles. Each the particle consists of the alternating layers of graphite and air space. High porosity and different sizes of the pores allow the material to be used in different areas.

The practical application of the graphite-based sorbents is aimed at eliminating environmental, socio-economic and recreational damage and protecting the environment. In particular, the foam-like graphite can be applied for removal of harmful impurities from the industrial waste water formed during oil refining.

Physicochemical features of the carbon-containing sorbents were studied using modern equipment including a Raman spectrometer (INTEGRA Spectra), an infrared spectrometer, and a scanning electron microscope (SEM, Hitachi S-4800, Japan).

Key words: graphite, thermally expanded graphite, sorbent, waste water, foam-graphite

Кіріспе

Графит – көміртектің жер қыртысында ең жиі кездесетін әрі тұрақты гексагондық полиморфтық түрі. Графит соңғы кездері көптеп зерттеліп келеді. Оның қасиеттері мен ерекшеліктері бірнеше монографиялар мен анықтамалықтарда толықтай қарастырылған. Көміртек аллотропиялық түр өзгерістерінің көп болуы көміртек атомының тетраэдрлі sp^3 – алмаз, тригональды sp^2 – графит, фуллерен, нанотүтікшелер немесе сызықты sp – (карбин) гибридтенуіне байланысты [1].

Қышқылға төзімді екенін білеміз және жоғары температурада ғана тотығады. Отқа берік болатындықтан, балқытылған металға салынса ериді де амфотерлі қасиетті көрсететін оксид түзеді. Балқытылған селитрада

жанып кетеді. Жеңіл өңделетін жұмсақ, майысқақ болып келеді. Нейтрон сәулесі арқылы әсер еткен кезде графиттің электр тогын өткізгіштік қасиеті, майысқыштығы, қаттылық қасиеттері артады да, ал жылуөткізгіштігі бірден төмендейді. Құрылымын алып қарастырсақ графит кристалды және жасырын кристалды, графитоидтар деп бөлінеді.

Алыну жолына келетін болсақ, графит – құрамында бутумды заты бар саздардың қатты метаморфтануынан түзілетін кристалды тақтатастардан алынады. Оның құрамындағы графит мөлшері 20%-ға жуық, кейде тіпті одан да асып жатады. Кентастағы графит қабыршағы флотация әдісі арқылы ажыратылады. Графитті жасанды жолдармен де алады.

Электр пешінде 2200°C-тан жоғары температурада қыздырған кезде тас көмір графитке айналады. Домна пешінде балқытылған шойынды баяу салқындата бастағанда графит алынады, оны домналық графит деп атайды. Ал карбидті графитті алу үшін карбидтерді термиялық жолмен ажыратады.

Графит нормальды жағдайында көміртектің түрлерінің ішіндегі тұрақтысы болып табылады. Графиттің құрылымды үш түрі кездеседі:

1. Табиғи графит;

2. Киш-графит (шойын балқыту кезінде кристалданатын графит бөліндісі);

3. Жасанды графит (конденсацияланған немесе газды ортада көмірсутектердің сутексізденуі және полимерленуі кезінде пайда болады) [2];

Тағы да айта кетсек, майлау заты ретінде және ток өткізгіш қаптамаларда да – коллоидты графит қолданылады. Ол жұқа әрі ұсақталған табиғи және жасанды графит коллоидты суспензия түрінде суда және басқа да орталарда кездеседі және суспензияны тұрақтандыру мақсатында, оған кішкене мөлшерде БАЗ (танин, аминдер және т.б.) қосылуы мүмкін [3].

Шойын өнеркәсібінде суыту процесі кезінде артық көміртек балқымадан қауыз күйінде шығады, сырт келбеті табиғи графиттің жұқа қабыршағына ұқсайды. Бұл зат – көміртек күйдірмесі, сыртқы кескініне байланысты пластинкалы, түйіршікті немесе шар тәріздес болып бөлінеді [4].

Жиі лабораториялық зерттеулерде пиролизикалық графит қолданылады, оны 2000°C жоғары температурада графитті субстратта көмірсутектердің ыдырауы кезінде алынады. Бұл процесс – тығыздығы 2.2 г/см³ және і осі субстратқа перпендикуляр орналасқан (орналасу бұрышы = 400-500) алуға мүмкіндік береді. Кристалда жүйелікті көтеру мақсатында кристаллизациялау қолданылады, ол 300-500 кг/см² қысымда 3000°C температурада ыстық престеу арқылы жүргізіледі. Мұндай жолмен і осінде қалыңдығы 10 мм және тығыздығы графиттің теориялық тығыздығының 99,95% құрайтын 2,266 г/см³ болатын үлгілерді алуға

болады. Келесі 3400-3500°C жүргізілетін күйдірме орналасу бұрышы 0,020 болатын жоғары пиролизикалық графит (HOPG), өлшемі а осі және і осі бойынша бірнеше миллиметр құрайтын пластина алуға мүмкіндік береді [5].

Графиттің физикалық қасиеттері. Графит кристалының жоғары анизотропиялық қасиеті, оның кристалдық торларының құрылымына байланысты. Базисті жазықтықтардың бағытына қарай – графиттің жылулық ұлғаюы 427°C температураға дейін кері әсерде жүреді, яғни жылытқан кезінде графит сығыла бастайды. Бұл температурадан жоғары болған жағдайда жылулық ұлғаюға оң әсер етеді. Сызықтық ұлғаюдың температуралық коэффициенті $-1.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (-73°C дейін), 0 (427°C), $0.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (427°C жоғары) тең. Базисті жазықтыққа перпендикуляр бағытта жылулық ұлғаю оң. Сызықтық ұлғаюдың температуралық коэффициенті-температураға байланысты емес және базисті жазықтықтардың орташа абсолютті коэффициенттері 20 есе артық [6]. Графиттің кристалдарында параллель және перпендикуляр базисті жазықтықтар бағытында жылуөткізгіштік мағынасы 5 және одан көп болуы мүмкін. Базисті жазықтықтар бағытында жылуөткізгіштік [Вт/(м*К)] цейлонды графит үшін 278.4, камберленді – 359.6, канадтық – 522.0, пинографитті – 475-2435 құрайды. Ең жоғары жылуөткізгіштік Ті мен Zг қосылған, қайта кристалданған графитке тән. Жасанды жолмен алынған поликристалды графиттердің жылуөткізгіштігі оның тығыздығына байланысты, егер тығыздығы 1.41, 1.65 және 1.73 г/см³ болған жағдайда 92.22, 169.94 және 277.44 Вт/(м*К) деген мәндерді құрайды. Ең жоғарғы электрөткізгіштік қайта кристалданған графитке тән [7].

Графиттердің химиялық қасиеті. Графит нормальды жағдайда негізінен инертті болып келеді. 400°C-тан жоғары болған жағдайда ауадағы оттегімен СО-ға дейін тотығады, ал 500°C жоғары СО₂ дейін тотығады. Бастапқы температура жоғары болған сайын, графиттің кристалдық құрылымы да арта түседі. Тотығу Cu, Na, V, Fe және басқа металдар қатысын-

да тез жүреді, ал Cl_2 , Р және В қосылыстары қатысында бәсеңдейді. Молекулярлы азот пен графит екеуі мүлдем әрекеттеспейді, ал атомдармен жай температурада цианоген C_2N_2 , H_2 қатысында 800°C -та – HCN түзіледі. 400°C жоғарғы болған жағдайда азот оксидтерімен CO_2 , CO және N_2 түзеді, ал H_2 -мен $300\text{--}1000^\circ\text{C}$ - CH_4 түзеді. Галогендер графиттің кристалдық торына енеді де енгізу қосылысын береді. Көптеген оксидтер және металдармен графит карбид түзеді. Барлық сілтілік металдармен, кейбір галогендермен оксифторидтармен, оксидтер мен металл сульфаттары арқылы енгізу қосылысын түзеді.

Тәжірибелік бөлім

Раман спектроскопия анализінің әдістемесі

Раман спектрлерін зерттеу үшін конфокальды раманов спектрі NTEGRA Spectra қолданылды. Құрылғы келесі параметрлерге ие: Лазерлік шағылудың толқын ұзындығы $\lambda = 473$ нм, аралық $1\text{--}3\text{ см}^{-1}$, кеңістіктегі аралық 1 мкм . Тек $500\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ толқындық сандар аралығындағы стокстік компоненттері шашырауы өлшенді. Барлық өлшеулер лазердің тұрақты қуатында жүргізілді. Үлгі лабораториялық шыныға себіліп, спектрометр камерасына енгізілді.

Инфрақызыл спектроскопия анализінің әдістемесі. Сынамалардың ИК-спектрлері «Mattson» (АҚШ) фирмасының Фурье түрлендіргіші бар UR-20 ИК-спектрометрінде алынды. Үлгілер түйіршік түрінде берілді. Әртүрлі беттік гетероқұрылымдардың жұтылу жолағын ашып көрсету оның құрылысында осындай функционалдық топтары бар органикалық қосылыстар спектріндегі белгілі жолақтармен салыстыру арқылы жасалынды. Белгілі органикалық және бейорганикалық қосылыстардағы байланыс тербелісінің сипаттамалық жиілігі беттік гетероқұрылымдардың типтерін идентификациялау үшін қолданылады.

Химиялық қосылыстардың әрқилы топтарының түрліше ИК-спектрлерін сан рет өлшеу кезінде сіңіру жолақтары интенсивтігінің өзгеруін әрі оның қалпының ығысуын

туғызатын ішкі факторлардың болатынын анықтады. Олар сипаттауыш тербеліс жиілігімен байланысты. Сыртқы факторларға өлшеу шарттары (агрегаттық күйі – газ, сұйық ерітінді, қатты) жатады. Ішкі (құрылымдық) факторлар негізінен белгісіз құрылымды анықтау үшін маңызды. Бұл жағдайда сыртқы фактордың ықпалын азайту үшін, мүмкіндігінше, өлшеуді полюссіз еріткіштерде өткізу ұсынылады.

Сканерлеуші электронды микроскопиялық анализ (СЭМ) және оптикалық микроскопиялық анализ әдістемесі. Үлгілердің микроқұрылымы мен микроанализі СЭМ Quanta 3D 200i (АҚШ) жеделдетілген кернеу 20 кВ және қысым $0,003\text{ Па}$ жағдайында зерттелінді. Зерттеу кезінде үлгілер мыс ұстағышына клей немесе скотч көмегімен жапсырылды. Арнайы вакуумды құрылғыда, зарядталу эффектісі болмас үшін, үлгілер бетіне қалыңдығы $5\text{--}10\text{ нм}$ болатын жұқа алтын қабатын жағады.

Үлгілердің сыртқы түрі сонымен қатар оптикалық цифрлы микроскоп Leica DM 6000 M екі жарық беру режимімен – «саңылау» және «көрініс» зерттелінді. «Көрініс» режимінде жарық және қараңғы өрістер қолданылды.

Нәтижелер және оларды талқылау

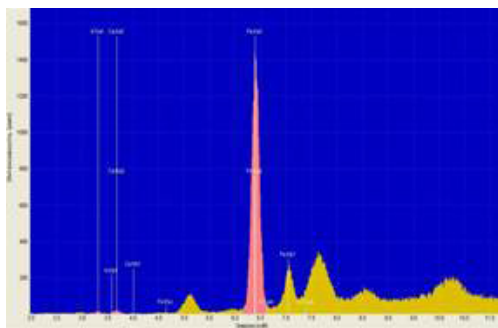
Термиялық кеңейту барысында алынған графиттің микроанализ нәтижесіне тоқталайық. Алынған элементтік анализ бойынша термиялық кеңейтілген графит құрамындағы элементтер мен олардың концентрациялары айқындалды. Жүргізілген энергодисперсионды талдаулар бойынша табиғи графит ішіндегі басқа да элементтердің қандай мөлшерде екендігі анықталды.

Табиғи графиттің рентгенофлуоресцентті микроанализ нәтижелері. Табиғи графит құрамында басым көпшілігі темір екендігі көрсетілген. Құрамындағы темірдің үлесі $96,79\%$ -ды құрайды (1а-сурет).

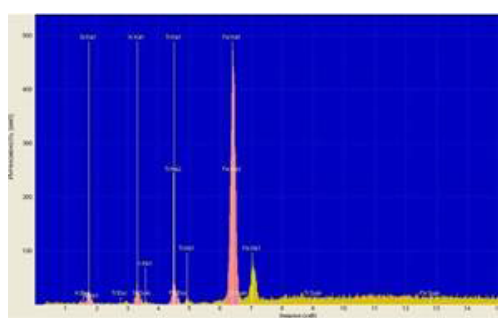
Алынған нәтижелерден көрініп тұрғандай табиғи графиттің ИК спектрінде (2а-сурет) жұтылудың төменгі интенсивті жолақтарында $1633,47\text{ см}^{-1}$ мәні $\text{C}=\text{C}$ байланыстағы алкендер тобының болуын, $1004,04\text{ см}^{-1}$ мәні

C-N байланысындағы амин тобы болуын дәлелдейді. Жоғары жұту жолақтары 914,01 см⁻¹ мәнінің практикалық маңызы жоқ жұту жолағы болып табылады. 799,93 см⁻¹, 696, 57

см⁻¹ мәніне тиесілі интенсивті жолақтар S-F байланыстағы фторорганикалық қосылыс пен ≡C-H алькилді топтың болуын көрсетеді.

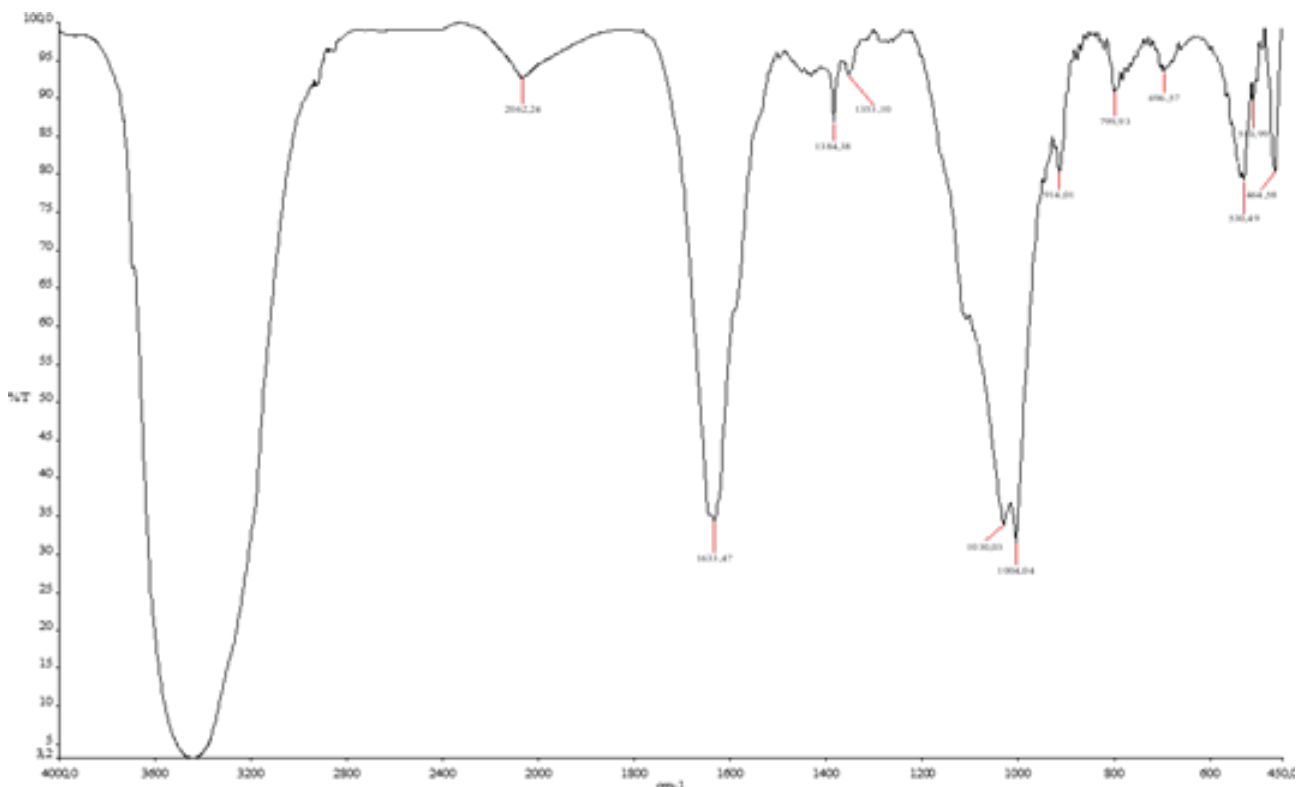


№	Элемент	Конц., %	Инт., cps
11	Темір	96,79	122,8
12	Кальций	1,31	0,91
33	Калий	1,90	0,47



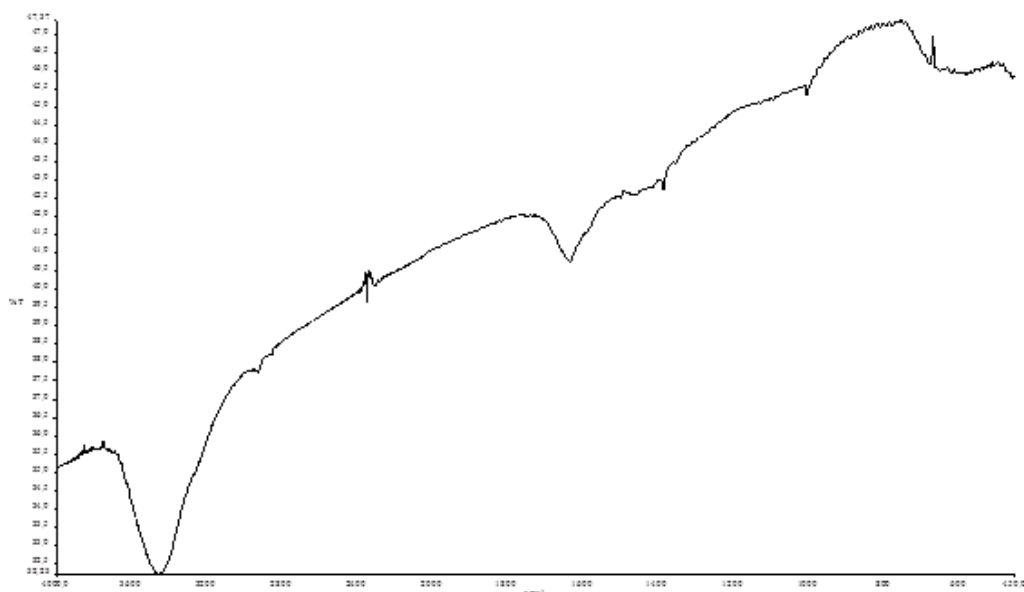
№	Элемент	Конц., %	Инт., cps
1	Темір	12,421	79,04
2	Силиций	80,547	3,41
3	Калий	4,724	2,78
4	Титан	2,308	7,30

1 сурет – (а) Табиғи графит пен (б) графит –Mg(NO₃)₂ *6H₂O микроанализ нәтижесі



а

6

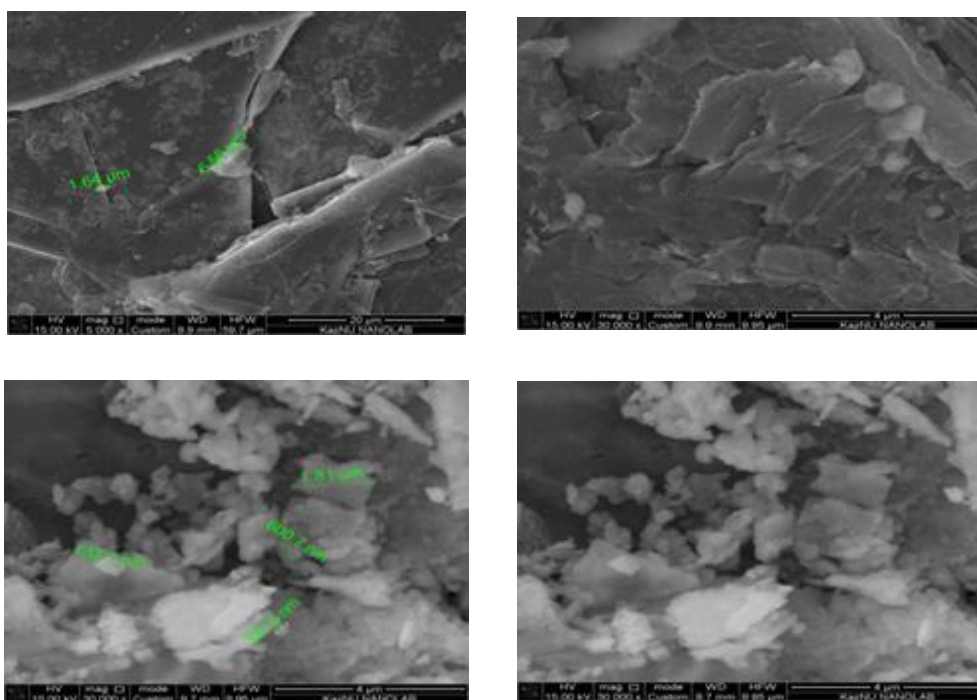


2 сурет – (а) Табиғи графит пен (б) графит – $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ИҚ спектр нәтижелері

СЭМ зерттеулері нәтижесінде табиғи графиттің және термиялық кеңейтілген графиттің құрылымын және деформацияланған аймақтары байқалды. Графит қабаттарындағы пайда болған өзгерістер мен ақаулар раман жарық шашырау спектрлерін түсінуге мүмкіндік береді.

Графиттегі графен қабаттары термиялық әсер ету нәтижесінде реттелген құрылы-

мы өзгеріп, қабаттар арасына кристаллоидрат тұздары енуі арқылы қабаттар арасы алшақтап, ісіну көрсеткіші артады. Сонымен қатар термосокқы нәтижесінде бос вакансиялар пайда болады. СЭМ зерттеулері арқылы графит құрамына енгізілген металл тұздары ТКГ бойында қандай өлшемде таралғаны жайында деректер береді (3b-сурет).



3 сурет – (а) Табиғи графит пен (б) Графит – $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ сканерлеуші электронды микроскоп суреттері

Нәтижелерден байқалатындай температура мен уақыттың өзгеруі нәтижесінде графит қабаттарына енген металл өлшемдері орта есеппен алғанда 599нм мен 220нм аралығында өзгеріске ұшырады.

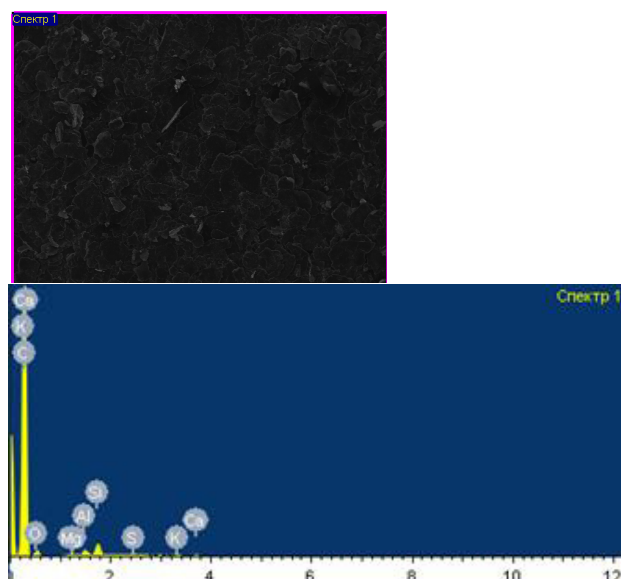
Графиттің бастапқы сынамасының микроқұрылымдары мен элементтік құрамы табиғи көміртекті екені айқын байқалды (с – 92,81) бар.%).

Қайта есептелген құрамды талдау кремний, алюминий, кальций және калий оксиді түріндегі күл қоспаларының қосылыста-

рын сипаттайды. Темір сульфидінің шамалы қоспаларының болуы байқалады (4-сурет).

Зерттелінген үлгінің микроқұрылымы элементтік және қайта есептеу құрамына сәйкес келеді. Микроқұрылымның жалпы ауданы призматикалық кристалдардың дұрыс емес пластигатты және созылған сынықтары түрінде фюзенге витрин минералдарының құраушы көміртегінен тұрады. Арагонит қоспалары бар алюмосиликаттарға тән дөңгелек ашық кристалдар түрінде байқалады.

Элемент	Салмағы %	Атомдық%	Бірігуі %
C	92.81	95.26	
O	5.07	3.90	
Mg	0.04	0.02	MgO 0,06
Al	0.48	0.22	Al ₂ O ₃ 0,90
Si	0.98	0.43	SiO ₂ 2,1
S	0.03	0.01	
K	0.14	0.05	K ₂ O 0,33
Ca	0.10	0.03	CaO 0,14
Fe	0.34	0.08	FeS 0,53
Нәтиже	100.00		



4 сурет – Табиғи графит үлгісінің растрлық электрондық микроскоп нәтижесі

Қорытынды

Табиғи графит үлгілерінің физика-химиялық ерекшеліктері зерттелді. Рентгенофлуоресцентті микроталдау әдісімен қолдануға алынған үлгі негізінен көміртектен (89,9%) тұратыны анықталды. Сонымен қатар ИКС, СЭМ, ДТА және РЭМ әдістерімен бастапқы шикізат пен термоөңдеуден өткен

графит + $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ кристаллогидрат қосылған жүйелер зерттелді.

Зерттеулер нәтижесінде элементтік құрамы мен құрылымдық құрылысы тұрғысында алынған материал ағын суларды тазарту үшін сорбенттер ретінде пайдалануға болатындығы айқындалды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Кудаева И.Ю., Степура А.Г. Адсорбционная очистка сточных вод//Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №10. – С.214-215.
2. Климов Е.С., Бузаева М. В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод: Монография. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
3. Шведчиков Г.В. Новая технология борьбы с нефтяными загрязнениями на основе гидрофобных и олеофильных сорбентов//Общество. Среда. Развитие 2010. – №3. – С. 225-228.

4. Маалул С. Борьба с нефтяным загрязнением гидросферы сорбентом из отходов производства оливкового масла: дис. канд. техн. наук. – Москва, 2002. – С. 124.
5. Двадненко М.В., Привалова Н.М., Кудаева И.Ю., Степура А.Г. Выбор адсорбента для очистки сточных вод//Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №10. – С.213-214.
6. Тарасенков Н.В. Глубокая очистка сточных вод от органических загрязнителей флотационно-кавитационным методом: дис. канд. техн. наук. – Санкт-Петербург, 2006. – 158 с.
7. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Марочкина С.Г., Лявина Е.В. Магнитожидкостная очистка промышленных нефтезагрязненных сточных вод //Успехи современного естествознания. – 2009. – №7. – С.151-152.