

Ministry of Education & Science of the Republic of Kazakhstan / Қазақстан Республикасы Білім және Фылым Министрлігі
Министерство Образования и Науки Республики Казахстан



al-Farabi Kazakh National University



The Institute of Combustion Problems /
Committee of Science MES RK

I S T C



International Science & Technology Center



Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion / Russian Academy of Sciences

Proceedings of the Joint IX International Symposium & International Conference

“Physics and Chemistry of Carbon Materials/Nanoengineering”

“Көміртекті материалдардың физикасы мен химиясы / Наноинженерия”

“Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия”



“Nanoenergetic Materials and Nanoenergetics”

“Наноэнергетикалық Материалдар мен Наноэнергетика”

“Наноэнергетические Материалы и Наноэнергетика”

September 13-15, 2016, Almaty, The Republic of Kazakhstan

**IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»**

¹Институт проблем горения, ²Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Yerlan.Doszhanov@kaznu.kz.....265

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА**
**С. Тұрсынбек, К.К. Кудайбергенов, С. Любчик, Е.К. Онгарбаев,
З.А. Мансуров**
Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Казахстан, 050040, Алматы, проспект аль-Фараби, 71, chem_sabyt.777@mail.ru.....268

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**
**Танирбергенова С.К., Жылышбаева Н.К., Наурызбаева Г.М., Тажу К.,
Айтуган А., Мансуров З.А.**
РГП на ПХВ «Институт проблем горения», Казахстан, Алматы,
ул. Богенбай батыра, 172, sandu2201@mail.ru272

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ РАНЕВОГО ОТДЕЛЯЕМОГО
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОРИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**
**Танирбергенова С.К., Жылышбаева Н.К., Наурызбаева Г.М., Алдибекова Г.А.,
Мансуров З.А.**
РГП на ПХВ «Институт проблем горения», Казахстан, Алматы,
ул. Богенбай батыра, 172, nurzhamaljk@mail.ru277

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ
В ПРИСУТСТВИИ НАНОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА**
С.М.Фоменко, З.А.Мансуров, Ж.Коркембай, Ж.Укибаев, Е.Е.Дильмухамбетов
Институт проблем горения, 050012, г.Алматы, ул.Богенбай батыра, 172, exotherm@yandex.ru
Казахский национальный аграрный университет, 050010, г.Алматы, пр.Абая, 8; esen.dil@yandex.ru.....282

**СЕЛЕКТИВНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ СУЛЬФОСОЛЬНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК
Cu-Sb-S МЕТОДОМ ХАЛЬКОГЕНИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ**
**Шонгалова А.К.¹, Фернандеш П.А.², Силва Р.А.³, Сауза М.Г.³, Коррея М.Р.³,
Кунья А.Ф.³**
¹(КазНИИУ им. К.И. Сатпаева, г. Алматы Казахстан,
²Институт инженерии, г. Порту, Португалия,
³Университет Авейро, г. Авейро Португалия)
E-mail: sh.a.k90@mail.ru; pafernandes@ua.pt.....288

**РАЗРАБОТКА ТОНКОСЛОЙНЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ
И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**
К.С.Мартиросян¹, В.Л.Ефремов², Ф.Х.Хабибуллин², З.А.Лейман²
¹Департамент физики и астрономии в Университете штата Техас в Браунсвилле, США,
e-mail: karen.martirosyan@utrgv.edu
²Институт проблем горения, г.Алматы, e-mail: vladimir.yefremov@kaznu.kz.....291

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СПЕКТРЫ
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И НА РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ
В НАНОПОРИСТОМ КРЕМНИИ**
Мейрам А.Т., Диханбаев К.К., Таурбаев Т.И.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, пр. Аль-Фараби 71
E-mail: dkadyrjan@mail.ru.....294

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО
ГОРЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ**

IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»

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

С. Тұрсынбек, К.К. Кудайбергенов, С. Любчик, Е.К. Онгарбаев,
З.А. Мансуров

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Казахстан, 050040, Алматы, проспект аль-Фараби, 71
chem_sabyt.777@mail.ru

Абстракт

В этом исследовании природный графит преобразован в адсорбент, предназначенный для использования в избавлении от нефтяных пятен. Микроструктура и морфология термографенита, приготовленного термоудара природного графита были исследованы Раман спектроскопией и сканирующим электронным микроскопом (SEM). Сорбционная способность образцов сравнивали по отношению к нефти.

Введение

С точки зрения экологической безопасности актуальной является проблема очистки воды от мазута, масел, других органических соединений и тяжелых металлов. Благодаря высокоразвитой удельной поверхности ($50\text{-}150 \text{ м}^2/\text{г}$), низкой плотности ($1\text{-}10 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$), микропористой структуре, способности образовывать композиты с широким классом веществ, термографенит (или терморасширенный графит) обладает высокой поглощающей способностью по отношению к нефтепродуктам и другим гидрофобным органическим соединениям, таким как масла, жироподобные вещества, толуол, ксиол, хлорированные фенолы, дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) и т.п. Преимущество термографенита по сравнению с традиционно применяемыми сорбентами заключается в его малом расходе и высокой способности к регенерации.[1] Следует отметить, что легкий и гидрофобный термографенит способен удерживаться на поверхности воды в течение десятков часов, а после поглощения нефтепродуктов в течение нескольких суток. При этом термографенит может очищать воду как с поверхности, так и из объема.[2]

Практическое применение ИСГ далеко не исчерпывается описанными выше областями. Они могут быть использованы для создания гибких и объемных нагревательных элементов, защитных экранов от теплового и электромагнитного излучений, теплоизоляторов, антифрикционных добавок к маслам, углерод-углеродных композиционных материалов, газодиффузионных слоев топливных элементов, низкоплотных конструкционных высокотемпературных теплоизоляционных материалов для авиационно-космической техники и др. [3-4].

Появление принципиально новых связывающих материалов с высокой способностью связывания позволяет значительно увеличить производительность существующих технологических методов очистки и применить новые, более простые способы извлечения нефтепродуктов из окружающей среды[5]. Этот сорбент благодаря своим свойствам может произвести подлинную революцию в экологии. Он гидрофобен, химически инертен, электропроводен, экологически чист, извлекает нефтепродукты как в растворенном или устойчивом эмульгированном, так и в газообразном состоянии. Его способность к поглощению нефтепродуктов и других загрязнений оценивается до 80 г на 1 г сорбента (таблица 1)[6].

Экспериментальная часть

Использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения марки ГТ-2 и Челябинского месторождения марки ГЛ-1.

Часть графита деминерализовали в целях исключения влияния минеральных компонентов на термические процессы при повышенных температурах. Деминерализация включала обработку 5 % HCl (нагревание в течение 1,5 ч на кипящей водяной бане при соотношении 4 дм³ HCl:1 кг графита), фильтрование, отмывку 0,5 % HCl, обработку 20 % HF (60 °C, 3 ч). фильтрование, отмывку водой до нейтральной реакции и доведение до воздушно сухого состояния при комнатной температуре. Зольность деминерализованного образца составляет < 0,5 %.

IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»

Использовали следующие химические реагенты: магний азотнокислые $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, цинк азотнокислые $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, нитрат бария $[Ba(NO_3)_2]$, кристаллогидрат хлорида железа $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$ и перхлорат магния $[Mg(ClO_4)_2]$ марок "х.ч".

Получение систем "графит-соль"

Введение солей осуществляли сухим методом: механические смеси графита с солями в мольном соотношении графит:соль - 62,5:1; 33,3:1; 19:1; 6,4:1; 2,7:1. и методом импрегнирования: 0,6 г графита смачивали 0,8 см³ водными растворами соли разной концентрации: 0,41; 1,24; 2,07; 3,33; 4,6 (M) и доводили до воздушно сухого состояния при комнатной температуре и периодическом перемешивании. Затем образцы сушили 2 ч при 105 ± 2 °C. Образцы представляли собой системы "графит-соль" в мольном соотношении компонентов 119:1; 54:1; 30:1; 18:1; 12:1

Коэффициент и показатель вспучивания и их соотношение

Для оценки способности СИГ к вспучиванию при нагревании наиболее часто применяют коэффициент вспучивания K и показатель вспучивания K_v. Коэффициент вспучивания представляет собой отношение насыпных плотностей до и после нагревания навески образца.

$$K = \rho_H / \rho_B, \quad (1)$$

где ρ_H - насыпная плотность навески СИГ до вспучивания, г/см³; ρ_B -насыпная плотность вспученного графита, г/см³.

Показатель вспучивания (K_v) – это объем вспученного графита (V_B), образующегося при нагревании из навески СИГ (m_H):

$$K_v = V_B / m_H \quad (2)$$

Для определения коэффициента вспучивания навеску СИГ ($m_H = 0,03 - 0,06$ г) помещали на предварительно разогретую до 500 °C кювету (40x40x7 мм) из нержавеющей стали. Кювету с содержимым выдерживали в средней части муфельной печи до прекращения вспучивания (10-30 с). Вспученный графит из кюветы через воронку персыпали в мерный цилиндр. Определяли объем, занимаемый им (V_B) и взвешивали (m_B). В соответствии с уравнением (2.2) находили значения K_v . Ошибка измерений K_v составляла ± 10 % отн. По формуле (2.3) определяли насыпную плотность вспученного графита (ρ_B)

$$\rho_B = m_B / V_B \quad (3)$$

Зная ρ_B , ρ_H находили значения K.

Для того, чтобы установить связь между K и K_v , запишем

$$K_v = \rho_H / \rho_B = \rho_H / m_B \times V_B \quad (4)$$

Выразим V_B через K, используя уравнение (2.2) подставим полученное выражение для V_B в уравнение (2.4), получим:

$$K = K_v \times \rho_H / m_H \times m_B \quad (5)$$

или

$$K = K_v \times \rho_H / (1 - \Delta m_B / m_H) \quad (6)$$

где величина $\Delta m_B / m_H$ представляет собой относительную потерю массы при вспучивании СИГ.

В изотермических условиях измеряли изменение удельного объема

$$(V_{уд}): V_{уд} = 1 / \rho_H, \text{ см}^3 / \text{г}, \quad (7)$$

Величины K_v и $V_{уд}$ имеют одинаковую размерность и физический смысл, но K_v учитывает неизбежную потерю массы при переходе СИГ → ТРГ (или ОС). Кроме того, $K_v \geq V_{уд}$, поскольку на основной процесс (при $T \leq 150$ °C) накладываются эффекты теплового удара. Величина $V_{уд}$ меньше K_v , определяется с большей ошибкой, но позволяет проследить динамику генерации ТРГ непосредственно при температурах кинетических экспериментов.

IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»

Результаты и обсуждения

Были проведены эксперименты по определению основных сорбционных параметров природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2: полная сорбционная емкость по отношению к нефти, плавучесть, водопоглощение и т.д. Для изучения свойств поглотителей использовали Каражанбасскую нефть, имеющую плотность 0,937 г/см³ при 20°C.

В таблице 1 приведены основные характеристики природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2. Как видно из таблицы, удельная поверхность природного графита марки ГЛ-1 и ГТ-2 составляет 1,3 и 1,5 м²/г, соответственно. Количество углерода высшее ~93% для природного графита.

Таблица 1 – Основные характеристики природного графита

Природный графит	Содержание углерода, %	Размер частиц, мм	Массовая доля влаги, %	Удельная поверхность, м ² /г	Зольность, %
марки ГЛ-1	~93	~ 0,5	0,6	1,3	10
марки ГТ-2	~95	~ 0,5	0,5	1,5	8

Качественный анализ природного графита представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка 1, наличие интенсивного пика углерода в природном графите марки ГТ-2 и ГЛ-1. Это объясняет что, основным элементом природного графита, является углерод.

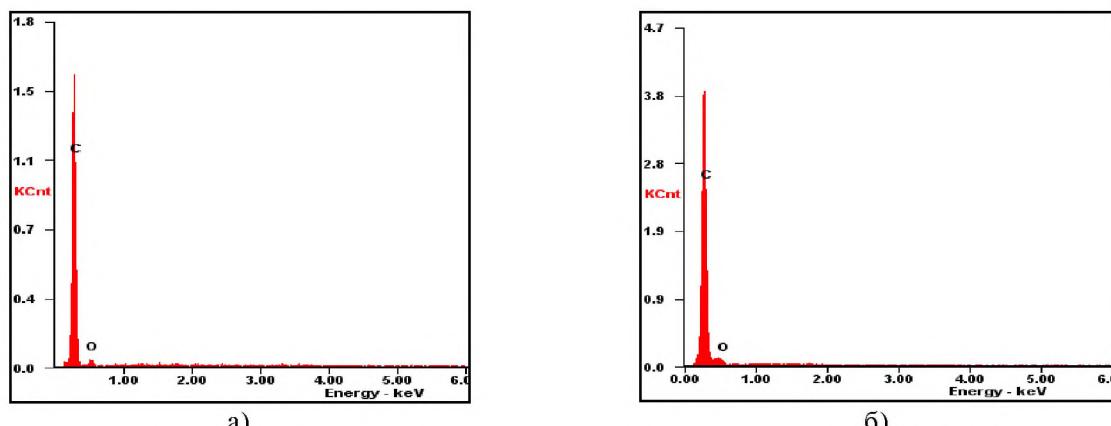


Рисунок 1 – Результаты микроанализа природного графита марки ГЛ-1 (а) и ГТ-2 (б)

В этом исследовании было определено адсорбция нефти и связанные свойства природного графита. В таблице 2 показано, что природный графит ГТ-2 отличается меньшим водопоглощением, чем ГЛ-1.

Результаты эксперимента показали, что природный графит марки ГТ-2 и ГЛ-1 адсорбирует >0,5 и 0,2 г тяжелой нефти, соответственно.

Таблица 2 – Основные сорбционные свойства природного графита

Природный графит	Нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Плавучесть, %
марки ГТ-2	0,5	10	7
марки ГЛ-1	0,2	12	5

Насыщение исследуемых сорбентов нефтью в зависимости от времени контакта приведены в таблице 3.

Из данных таблицы 3 видно, что с увеличением продолжительности контакта от 5 до 60 мин сорбция нефти повышается от 0,1 до 0,5 г/г.

Дальнейшее увеличение продолжительности контакта не приводит к заметному росту эффективности сорбции. Отсюда видно, что оптимальное время контакта природного графита марки ГТ-2 и ГЛ-1 с нефтью составляет 30 и 20 мин, соответственно.

IX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
«ФИЗИКА И ХИМИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ / НАНОИНЖЕНЕРИЯ»
МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НАНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОЭНЕРГЕТИКА»

Таблица 3 – Зависимость ГТ-2 и ГЛ-1 от продолжительности его контакта с нефтепродуктам

Продолжительность сорбции, мин	Количество, г		Сорбированное количество, г		
	ГТ-2	Нефть и нефтепродукты	нефть	ИМ	ДТ
5	1,0	30,0	0,1	0,01	0,03
10	1,0	30,0	0,2	0,03	0,03
15	1,0	30,0	0,25	0,09	0,05
20	1,0	30,0	0,4	0,1	0,05
25	1,0	30,0	0,4	0,1	0,09
30	1,0	30,0	0,5	0,1	0,09
60	1,0	30,0	0,5	0,1	0,09

Продолжительность сорбции, мин	Количество, г		Сорбированное количество, г		
	ГЛ-1	Нефть и нефтепродукты	нефть	ИМ	ДТ
5	1,0	30,0	0,1	0,02	0,02
10	1,0	30,0	0,15	0,03	0,05
15	1,0	30,0	0,2	0,03	0,07
20	1,0	30,0	0,2	0,05	0,07
25	1,0	30,0	0,21	0,06	0,08
30	1,0	30,0	0,2	0,09	0,08
60	1,0	30,0	0,21	0,09	0,08

Таким образом, природный графит марки ГТ-2 обладают высокими адсорбционной емкостью по нефти и нефтепродуктам, плавучестью, низким водопоглощением по сравнению марки ГЛ-1.

На рисунке 6 показан ИК-спектр ГТ-2 до и после сорбции нефти. Как видно, после сорбции нефти на ГТ-2 появление пиков с высокой интенсивностью при 2955, 2923 и 2853 cm^{-1} связано с присутствием С-Н симметрических и асимметричных отрезков радикалов метиленовых групп на поверхности. Появление полос поглощения в этих значениях волновых чисел показывает адсорбцию нефти на ГТ-2. Кроме того, методом ИК-спектроскопии установлено наличие карбонильных, карбоксильных, гидроксильных групп на поверхности природного графита марки ГТ-2.

Влияние температуры на потерю массы графита марки ГТ-2 и ГЛ-1 показано в таблице 5. Видно, что основное изменение массы ГТ-2 происходит в пределах температурного интервала 300-600 °C. Потеря массы Δm в этом интервале достигает 70 % масс. (таблица 5) и далее изменяется незначительно (2 %). В случае ГЛ-1 этот процесс проходит менее интенсивно (таблица 5). Видно, что в том же интервале температур (до 600 °C) масса образца уменьшается на 45,8 %. С ростом температуры вес образца ГЛ-1 постепенно уменьшается, что характерно и для ГТ-2, однако в общем Δm достигает значения 57 % масс. (таблица 5). Таким образом, вовремя термообработки образцов происходит значительное уменьшение массы твердого вещества, что при высоких температурах эквивалентно увеличению пористости и степень расширения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гурвич Л.М. Нефтяное загрязнение гидросферы, - М, 1997. - 273 с.
2. Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. - М.: Иноктаво, 2005. - 368 с.
3. Забела К.А. Ликвидация аварий и ремонт подводных трубопроводов. -М.:Недра,1986. - 148 с.
4. Вылкован А.И., Венцелис Л.С, Зайцев В.М., Филатов В.Д. Современные методы и средства борьбы с разливами нефти //Научно-практическое пособие. - СПб., Центр-Техинформ, 2000. - 105 с.
5. Гвоздиков В.К., Захаров В.М. Технические средства ликвидации разливов нефтепродуктов на морях, реках и водоемах //Справочное пособие. - Ростов-на-Дону, 1996. - 225 с.
6. Response to Marine Oil Spills. International Tanker Owners Pollution //Federation Ltd. London, - 1987 - Vol. 5. - P. 315.

Abstract

In this study, natural graphite converted to an adsorbent for use in disposal of oil spills. The microstructure and morphology of expanded graphite prepared by thermal shock of natural graphite were investigated Raman spectroscopy and scanning electron microscope (SEM). The sorption capacity of samples was compared with respect to the oil.