

В.О. Ковач, Київ
А.В. Яцишин, Київ
О.О. Попов, Київ
Є.Б. Краснов, Київ
О.В. Пугач, Київ

ЛАБОРАТОРНА НВЧ-УСТАНОВКА СИНТЕЗУ ВИСОКОЕФЕКТИВНОГО СОРБЕНТУ НА ОСНОВІ ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

Abstract. The paper presents the results of the development of a new technology for obtaining highly dispersed nanosorbent based on thermally expanded graphite and its implementation in the form of a mobile installation. A 3D model of the installation is presented and a visualization of its control unit is presented. The principle of equipment operation is described. The results of the experiments are presented, the characteristics of the sorbent are compared with those of conventional heating technology in high-temperature furnaces. The main advantages of the developed technology and the plant that implements it are noted, the prospects of their use are described.

Вступ

Однією з найбільш гострих проблем сучасної екології в її аспектах, пов'язаних зі станом навколишнього природного середовища, є забруднення водних екосистем нафтою і продуктами її переробки (бензин, гас, мазут та ін.), яке може відбуватися на всіх стадіях нафтокористування, починаючи від розвідки і видобутку нафти і закінчуючи утилізацією її відходів. В Україні ця проблема також стоїть дуже гостро оскільки згідно статистичних даних щороку виникають надзвичайні ситуації, пов'язані із значними розливами нафтопродуктів у водне середовище нашої країни [4, 6, 7].

На сьогоднішній день існують різні методи ліквідації розливів нафтопродуктів у водному середовищі. Як показує практика, найбільш ефективними є методи на основі використання різних сорбентів. Серед відомих сорбентів своїми перевагами відрізняються високодисперсні наносорбенти на основі терморозширеного графіту (ТРГ) [11, 15, 16].

Аналіз відомих методів та технічних засобів виготовлення таких наносорбентів дозволив виявити ряд їх істотних недоліків: висока вартість кінцевого продукту, пожежонебезпечність через використання природного газу в процесі виготовлення, низька мобільність через значні габарити та масу, низька екологічність через наявність викидів забруднюючих речовин, високе енергоспоживання. А сорбенти на основі ТРГ мають найбільші показники сорбції якщо їх отримують безпосередньо перед застосуванням. Тому їх використання є дуже ефективним у разі виготовлення біля місця аварії. Ці обставини значно знижують можливості використання відомих

технічних засобів виготовлення сорбентів на основі ТРГ на території локалізації розливу нафтопродуктів у водному середовищі, що не дозволяє швидко та якісно ліквідувати відповідні наслідки [5, 9, 10, 12-14].

У зв'язку з вищесказаним, на сьогоднішній день існує велика потреба в розробці нової технології та відповідного обладнання для виготовлення високодисперсних наносорбентів на основі ТРГ, які будуть позбуті зазначених недоліків.

Постановка задачі

Автори статті виконують проект «Нова технологія ліквідації розливів нафтопродуктів в поверхневих водних об'єктах України», фінансування на який було отримано завдяки перемозі у конкурсі на здобуття грантів НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки у 2018-2019 рр. Метою проекту є підвищення ефективності системи ліквідації розливів нафти і нафтопродуктів у водному середовищі України шляхом розробки ефективного методу одержання високодисперсного наносорбенту на основі ТРГ і створення мобільної, швидкодіючої установки для реалізації запропонованого методу.

В попередніх роботах авторами описано розроблені фізичну та математичну моделі отримання ТРГ на основі запропонованої технології із застосуванням НВЧ-магнетронів. В даній статті представлено результати розроблення лабораторної мобільної установки, яка реалізує запропоновану технологію отримання високоєфективного сорбенту на основі ТРГ.

Матеріали дослідження

Для усунення недоліків існуючих технологій та обладнань синтезу ТРГ та отримання значно кращих показників ефективності авторами проекту розроблено нову технологію отримання високодисперсного наносорбенту на основі ТРГ та реалізовано її у відповідній мобільній установці. На рис. 1 в графічному варіанті показано загальний вигляд та складові елементи розробленої установки для отримання високодисперсного сорбенту на основі ТРГ. Блок управління в більш детальному вигляді представлено на рис. 2.

Маса установки продуктивністю 100 кг/год становить 70 кг, розміри 60x70x100 см.

Принцип роботи установки полягає в наступному. Для отримання ТРГ необхідно піддати тепловому удару вихідну сировину – інтеркальований графіт (рис. 3, а). Тепловий удар забезпечується реактором установки. Реактор нагрівається до температури 1000 – 1500 °С. В даному випадку використовується резистивний нагрів. Графіт завантажується у вузол дозування 2. За допомогою блоку управління 5 подається сигнал на реле включення нагріву 6. Після виходу установки на робочий температурний режим автоматично включається система дозування інтеркальованого графіту, а також компресор 7 і вентилятор-равлик 8. Дози графіту

потрапляють в прогрітий реактор 1 і піддаються термоудару. ТРГ через вузол вивантаження 3 потрапляє в лоток 4 (рис. 3, б). Реактор працює в режимі розрідження, так як графіт, що прореагував, є легким і його потрібно витягувати з реактора примусово. Контролер 9 відповідає за підтримання нагріву в автоматичному режимі [1, 2].

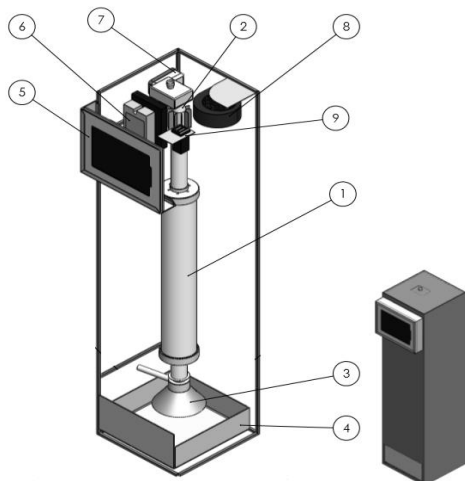


Рис. 1. 3D-модель установки для реалізації авторської технології отримання сорбенту:

- 1 – реактор, 2 – вузол дозування, 3 – вузол відвантаження, 4 – лоток, 5 – блок управління, 6 – реле включення нагріву, 7 – компресор, 8 – вентилятор-равлик, 9 – контролер

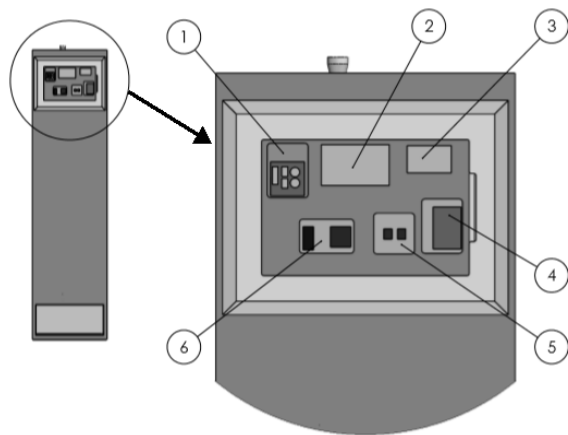


Рис. 2. Візуалізація блоку управління установки: 1 – блок контролю швидкості вентилятора розрідження, 2 – блок живлення 12 В, 3 – блок живлення 5 В, 4 – плата контролера, 5 – блок перетворення температури, 6 – блок-реле включення вентилятора розрідження

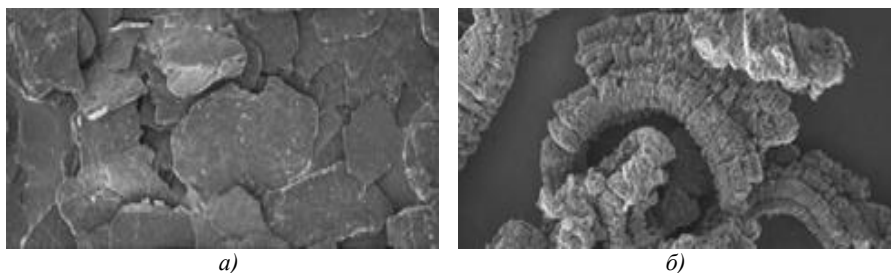


Рис. 3. Графіт до і після термоудару:
 а) інтеркальований графіт; б) терморозширений графіт

Особливістю нової технології і установки є застосування НВЧ-генератора – спеціального конвертора, який перетворює НВЧ випромінювання в термічний нагрів в камері синтезу. Використання НВЧ-магнетронів значно підвищує пожежобезпечність даної технології та дозволяє безпечно та швидко отримати температуру порядку 1500 °С (у аналога – можливість отримання максимальних температур лише порядку 1000 °С). Це дає можливість за більш короткий час синтезувати високодисперсний наносорбент на основі ТРГ, який має набагато кращі характеристики поглинання нафтопродуктів ніж ТРГ, отримуваний за технологією звичайного нагрівання у високотемпературних печах (табл. 1).

Таблиця 1
 Порівняння характеристик сорбентів на основі ТРГ, отриманих на основі використання різних технологій

Зразок	Питома поверхня, м ² /г	Об'єм пор, см ³ /г	Середній діаметр пор, нм	Об'єм мікропор, см ³ /г
ТРГ, отриманий за технологією звичайного нагрівання у високотемпературних печах	70,0	0,407	23,1	0,020
Сорбент на основі ТРГ, отриманий за технологією авторів	351	1,587	15,3	0,165

Слід зазначити, що застосування електромагнітного поля НВЧ є енергетично більш вигідним способом при виробництві високодисперсного наносорбента, ніж використання традиційного поверхневого термічного нагріву. Авторами експериментально встановлено, що при виготовленні 1,5 г ТРГ в муфельній печі з споживаної потужністю 3 кВт потрібно 10 хв, а при застосуванні НВЧ-магнетрона для отримання високодисперсного наносорбента

необхідна потужність 1,2 кВт при часу впливу – 25 с. При цьому питоме енергоспоживання при використанні традиційного способу обробки становить 333,3 кВт·год/кг, а при використанні електромагнітного поля НВЧ – 5,6 кВт·год/кг, тобто майже в 60 разів ефективніше з точки зору енергоспоживання [3].

Були проведені багаточисельні лабораторні випробування даної установки для виробництва високодисперсного наносорбента на основі ТРГ з високою питомою поверхню. Експериментальні дослідження зразків високодисперсного наносорбента показали його високу ефективність при сорбції нафтопродуктів з поверхні води. Дослідження проводилися на швидкодіючому аналізаторі сорбції газів фірми Quantachrome Instruments NOVA серії 1200E в ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України». Результати експериментальних досліджень та їх порівняння з даними Інституту газу, де розроблено установку для синтезу ТРГ шляхом звичайного нагрівання у високотемпературній печі, наведені в табл. 1.

Варто зазначити, що дослідження сорбційних властивостей отриманих зразків високодисперсного наносорбента на основі ТРГ на модельній суміші вода-дизельне паливо показало, що новий сорбент повністю очищає воду від нафтопродуктів і робить її придатною для пиття. Аналіз на вміст нафтопродуктів у воді, проведений методом ІЧ-спектроскопії, показав їх зміст менше 0,3 мг/л (нижче ГДК для питної води). Тобто вміст нафтопродуктів зменшився більш ніж в 3000 разів [8].

Пресуванням високодисперсного наносорбента на основі ТРГ було отримано гнучку графітову фольгу. Цей матеріал може використовуватися в якості ущільнення різних деталей, які працюють в агресивному середовищі (кислота, луг) або при високих температурах.

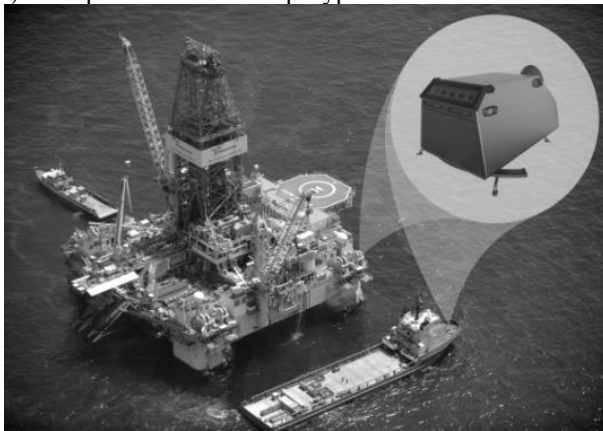


Рис. 4. Приклади розміщення розробленої установки для ліквідації нафтових розливів

Конструкція і розміри запропонованої установки, дозволяють її легко і швидко транспортувати до місця аварійної ситуації. Установка може бути

безпосередньо змонтована на нафтовидобувних платформах, танкерах, що перевозять нафтопродукти, на скимерах в портах або на заводах по зберіганню і переробки нафтопродуктів (рис. 4).

Отже, основними перевагами запропонованої технології і обладнання можна вважати наступні:

- екологічність в результаті застосування реактора НВЧ типу резонатора, що є найбільш ефективним і безпечним;
- низьке енергоспоживання в порівнянні з муфельними і іншими печами, що використовуються при виробництві ТРГ;
- безперервний цикл виробництва в режимі реального часу, що дозволяє організувати синтез високодисперсного наносорбента на основі ТРГ, безпосереднього поблизу або на місці аварії;
- менші розміри та маса в порівнянні з аналогами, що значно підвищує мобільність обладнання та полегшує його застосування в різних місцях та об'єктах для ліквідації нафтових розливів.

Перспективи використання отриманих результатів

Використання запропонованого методу отримання високодисперсного наносорбенту на основі ТРГ та установки, що його реалізує, дасть можливість створювати промислові екологічно чисті технологічні комплекси, які можуть бути використані на нафтових платформах, транспортних кораблях, в портах та інших місцях нафтовикористання для швидкої та якісної ліквідації розливів нафтопродуктів у поверхневих водних об'єктах.

Висновки

1. Не дивлячись на значну кількість існуючих методів та технічних засобів отримання сорбентів на основі ТРГ, автори розробили нову технологію, яка дозволяє синтезувати високодисперсний наносорбент на основі ТРГ з більш кращими робочими характеристиками сорбції нафтопродуктів, та реалізували дану технологію у вигляді мобільної установки, яка переважає існуючі аналоги за всіма основними показниками.

2. Позитивні результати цих досліджень можуть здешевити процес отримання високодисперсного наносорбента на основі ТРГ. При налагодженні промислового виробництва розроблені технічні засоби набудуть більш широкої реалізації у різних сферах народного господарства для ефективної ліквідації техногенних катастроф, пов'язаних із розливом антропогенних рідин у водному об'єкті чи на ґрунті. Це в свою чергу значно підвищить екологічну безпеку України та підійме її імідж у світі.

Публікація містить результати досліджень, які виконуються в рамках виконання гранту НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки у 2018-2019 рр. (договір № 9 від 16 жовтня 2018 р. та договір № 7 від 4 лютого 2019 р.).

1. *Iatsyshyn A.V.* The methodology of future specialists teaching in ecology using methods and means of environmental monitoring of the atmosphere's surface layer / A.V. Iatsyshyn, O.O. Popov, V.O. Kovach, V.O. Artemchuk // *Information Technologies and Learning Tools*. – 2018. – Iss. 66 (4). – P.217-230.
2. *Lysychenko G.* Threats to water resources from hexachlorobenzene waste at Kalush City (Ukraine) a review of the risks and the remediation options / G. Lysychenko, R. Weber, V. Kovach, M. Gertsyuk, A. Watson, I. Krasnova // *Environmental Science and Pollution Research Journal*. – 2015. – Vol. 22, Iss. 19. – P.14391-14404.
3. *Popov O.* Conceptual Approaches for Development of Informational and Analytical Expert System for Assessing the NPP impact on the Environment / O. Popov, A. Iatsyshyn et al. // *Nuclear and Radiation Safety*. – 2018. – Iss. 3(79). – P.56-65.
4. *Toyoda M.* Heavy oil sorption using exfoliated graphite. New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution / M. Toyoda, M. Inagaki // *Carbon*. – 2000. – № 38. – P.199-210.
5. А.с. 1266103, МКИ⁴ С 01 В 34/04. Способ получения расширенного графита / Б.Е. Патон, А.П. Кожан, В.К. Пикалов, К.Е. Махорин. – Оубл. 22.06.86, Бюл. № 14.
6. *Бондаренко Б.И.* Новые возможности и перспективы использования графита / Б.И. Бондаренко, А.П. Кожан, А.П. Сергиенко, Н.И. Семенюк // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2004. – № 1. – С.24-29.
7. *Дядин Ю.А.* Графит и его соединения включения / Ю.А. Дядин // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – Т. 6, № 10. – С.43-49.
8. *Ковач В.О.* Розробка математичної моделі для системи комплексного радіоекологічного моніторингу міста Дніпродзержинська / В.О. Ковач // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. – 2014. – № 5/10(71). – С.38-52.
9. *Кожан А.П.* Исследование процесса термообработки окисленного графита / А.П. Кожан, Е.В. Стративнов, В.М. Дмитриев, В.С. Рябчук // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2011. – № 2. – С.37-40.
10. *Кожан А.П.* Очистка поверхности водоемов и грунта при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов с применением сорбента на основе терморасширенного графита/ А.П. Кожан, В.М. Дмитриев, Е.В. Стративнов, В.С. Рябчук, О.Б. Бондаренко // *Экология и промышленность*. – 2012. – № 4. – С.33-42.
11. *Махорин К.Е.* Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов // *Химическая технология*. – 1985. – № 2. – С.3-6.
12. Пат. 2140488 Рос., МПК⁶ Е 02 В 15/04. Способ очистки поверхности воды от пленок нефти и нефтепродуктов / В.П.Самосадный. – Оубл. 27.10.99.
13. Пат. 386655 Укр., МПК⁷ С 01 В 31/04. Спосіб одержання сорбційного графіту // Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан. – Оубл. 15.05.01, Бюл. № 7.
14. Пат. 92000506 Рос., МПК⁶ С 01 В 31/04. Способ очистки поверхности воды от нефти и гидрофобных жидкостей / А.В.Смирнов. – Оубл. 27.06.96.
15. *Савоськин М.В.* Сорбция индустриального масла вспученным графитом / М.В. Савоськин, А.П. Ярошенко, В.Н. Мочалин, Б.В. Панченко // *Журнал прикладной химии*. – 2003. – Т. 76, Вып. 6. – С.936-938.
16. *Черныш И.Г.* Физико-химические свойства графита и его соединений / И.Г. Черныш, И.И. Карлов, Г.П. Приходько, В.М. Шай. – К. : Наук. думка, 1990. – 200 с.

<http://doi.org/10.5281/zenodo.3860734>

Поступила 23.09.2019р.