

<https://doi.org/10.15407/geotech2020.32.071>

УДК 06

Забулонов Ю.Л., Пугач О.В., Кисельов Ю.В., Одукалець Л.А., Буртняк В.М.

Забулонов Ю.Л., д.т.н., чл.-кор. НАН України, проф., Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID:0000-0002-4517-9927, Zabulonov@nas.gov.ua

Пугач О.В., м.н.с. Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID:0000-0002-1378-3820, pav281082@gmail.com

Кисельов Ю.В., к.т.н., Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID:0000-0003-3762-5875, rcfly412@gmail.com

Одукалець Л.А., н.с., Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID:0000-0003-2569-6406, laoduk@i.ua

Буртняк В.М., к.т.н., Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID:0000-0003-1768-507X, burtn59@gmail.com

ВІДНОВЛЕННЯ ВОДОЙМ, ЗАБРУДНЕНИХ НАФТОПРОДУКТАМИ, ЗА ДОПОМОГОЮ СОРБЕНТУ РОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

Анотація. Розлив нафти є подією значного екологічного і соціального ризиків і відповідно вимагає оперативних дій в рамках надзвичайної ситуації. Вибір заходів по знешкодженню розливу відбувається в стресових умовах надзвичайного стану, в той же час необхідно гарантувати ефективність розроблених заходів, так як стало існує ризик, що невідповідність заходів може лише погіршити ситуацію. Зазвичай у подібних умовах спираються на попередній досвід, який як зараз відомо довів ефективність використання сорбційних технологій, які використовують як нафтосорбенти- супергідрофобні та суперолеофільні матеріали. Одними з найкращих кандидатів на цю роль вважаються абсорбенти на основі вуглецю у вигляді розширеного/спученого/ексфольованого графіту. Таке рішення пояснюється його значною, порівняно з іншими абсорбентами ємністю відносно нафти, та нафтопродуктів і порівняно невеликої вартості, що робить можливим його використання на площах розливу в десятки і сотні квадратних кілометрів. Відповідно розробка доступної мобільної системи з промислового виробництва даного абсорбенту здатної синтезувати його безпосередньо на місці аварії є актуальним завданням. Нами створена компактна система яка здатна стабільно синтезувати шляхом термічного удару ексфольований графіт. Дана система разом з генератором живлення розміщується безпосередньо в мікроавтобусі і виробництво ексфольованого графіту може бути дуже швидко розгорнуте безпосередньо на місці аварійного розливу нафти, чи нафтопродуктів. Необхідність мобільності системи обумовлена широким географічним охоптом місць де можливі розливи нафти: це і бурові платформи і аварії нафтоналивних танкерів та терміналів, а також нафтозаховищ. Тобто це практично всі регіони України і світу, що це раз підтверджує необхідність мобільної генерації даного абсорбенту зі значною селективністю особливо відносно важких марок нафти і нафтопродуктів.

Ключові слова: абсорбент, графіт, ексфольований графіт, окислений графіт, нафта, нафтопродукти

Вступ. Розлив нафти - це випадковий викид нафти з нафтових трубопроводів, танкерів, нафтових свердловин і т. п. Ці аварії є регулярними і відбуваються в будь якій частині Земної кулі. Так за даними Mishra S. [1] проведено аналіз обсягів викидів нафти з 1978 по 2021 роки. Результати аналізу наведено у вигляді графіку маси нафти, яка викинута головним чином у поверхневі (морські) води, (рис.1).

Можливо стверджувати, за цією вибіркою, що в середньому на рік відбувається викид близько 215034 тон нафти. Відповідно розробка заходів які здатні ефективно вилучати нафту з води є стало актуальна.

Одним з можливих напрямів ліквідації наслідків подібних аварій - розробка дешевих абсорбентів здатних ефективно адсорбувати значні обсяги нафти і нафтопродуктів в тому числі і важких марок нафти. Відповідно, такі сорбенти повинні мати значні гідрофобні властивості і одночасно мати суттєву олеофіль-

ність. Сучасний досвід свідчить [2–6], що одними з найбільш перспективних напрямів є створення технологій отримання порівняно дешевого абсорбційного матеріалу на базі розширеного /спученого/ ексфольованого графіту (ЕГ). ЕГ це неорганічний вуглецевий матеріал, що демонструє чудову стисливість, пружність та термічну стабільність [7]. Даний матеріал знаходить широкий спектр застосувань, в техніці - прокладки, утеплювачі, вогнетривкі композити, композити на основі смол та електроди [8, 9], а також завдяки своїй пористості як абсорбент. ЕГ – це екологічно чистий матеріал, що має низьку щільність та високу пористість, до того ж він легко утилізується. Завдяки своїй пористій структурі він працює як гарний адсорбент для ліквідації розливів нафти з високою сорбційною здатністю. Сорбційна здатність ЕГ з важкої нафти [4, 10, 11] може досягати більше 80 г на 1 г ЕГ [3, 4, 11, 12].

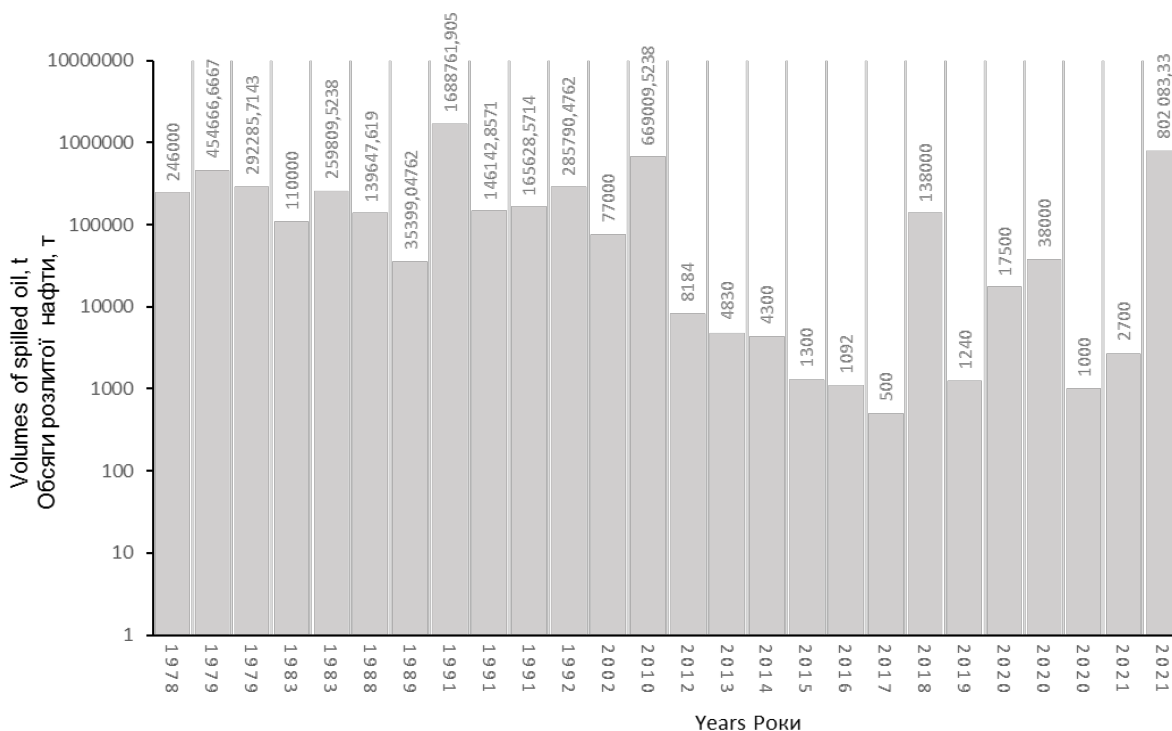


Рис. 1. Зведення головних великих розливів нафти у світі, які відбулися з 1978 по 2021 рр.

Fig. 1. Summary of the major major oil spills in the world, which occurred from 1978 to 2021.

Головними технологіями отримання ЕГ є термічна обробка інтеркольованого/окисненого графіту (тобто обробленого окисниками найчастіше H_2SO_4 можливо у поєднанні з обробкою $K_2Cr_2O_7$ або H_2O_2 то що) після сушки графіт піддається температурній обробці 600 – 1000 °С, так званий термоудар [3, 13]. Можлива також хімічна обробка графіту шляхом його інтерколяції H_2SO_4 у поєднанні з H_2O_2 та сушці при майже кімнатній температурі в 30-60 °С [6, 14]. Також можлива обробка інтеркольованого графіту в СВЧ опромінені мікрохвильового діапазону буквально в побутовій мікрохвильовій печі [15, 16]. Також можливе електрохімічне отримання ЕГ за рахунок проходження електролізу в середовищі де в якості електроліту використовується сильний окисник наприклад H_2SO_4 [7]. Існують і механічні способи отримання ЕГ наприклад шляхом перетирання шаровим млином графіту з $CaCO_3$ і наступною обробкою CH_3COOH [17], або обробка ультразвуком [18]. Також існують дослідження з отримання ЕГ шляхом обробки інтеркольованого графіту плазмою електророзряду в середовищі інертних газів наприклад в аргоні [19].

Всі ці методи мають свої переваги і недоліки. Виробництво ЕГ з використанням сильних кислот ($HNO_3, H_2SO_4, HClO_4$) в якості інтерколюючого агента у поєднанні з перманганатом калію або персульфат амонію, чи перекисом водню як окиснювачами з наступним звичайним або мікрохвильовим нагріванням, чи навіть при кімнатній температурі має кілька недоліків:

1. Процес синтезу включає занадто багато складних стадій, які вимагають значної кількості хімікатів і часу для інтеркаляції, тобто необхідна обробка графіту більш ніж одним реагентом.
2. Необхідна значна кількість води для промивки.
3. Необхідна фаза сушіння.
4. Необхідна фаза термічного або мікрохвильового розширення.

Все це вимагає велику кількість хімікатів, часу, значного споживання води та енергії і т. ін.

Хоча пряме виготовлення ЕГ методом мікрохвильового опромінення або розширенням за кімнатної температури можливо, кінцевий продукт має відносно незначний вихід розширеного графіту і разом з тим доволі високий відсоток нерозширених залишків вихідного графіту. Також слід зазначити низький обсяг розшарування в ЕГ при кімнатній температурі. Подібні недоліки є і при застосуванні ультразвукової обробки, до того ж даний метод вимагає суттєвих витрат часу від 36 до 72 годин безперервної обробки однієї партії графіту. Це ж стосується і механічної обробки за допомогою шарового млина. Технологія плазмової обробки поки що знаходиться на рівні лабораторних досліджень. Відповідно ми можемо стверджувати, що на даний час існує лише одна промислово придатна технологія отримання ЕГ, не дивлячись на всі вищевказані недоліки, це технологія термообробки інтеркольованого графіту.

Результати роботи. Враховуючи перспективність напряму створення промислових систем синтезу ЕГ в ДУ ІГНС НАН України було розроблено мобільну установку з виробництва ЕГ придатну до розміщення разом з генератором живлення у мікроавтобусі. Дане рішення забезпечує оперативність потрапляння ЕГ в перші години аварії, завдяки його синтезу безпосере-

дньо на місці розливу. Дана установка також може бути легко розміщена на кораблі, або іншій платформі.

Вихідною сировиною для синтезу слугує ірреколюваний графіт (рис.2) компактний і зручний для транспортування і зберігання.



Рис. 2. Графітовий порошок (пластівці)
Fig. 2. Graphite powder (flakes)



Рис. 3. Схема дослідно-виробничої установки з терморозширення графіту
Fig. 3. Scheme of research and production installation of thermally expanded graphite

1-блок завантаження сировини (бункер); 2- блоку дозування (дозатора) 3- блок розширення (терморектор); 4- блок вивантаження за допомогою системи продування; 6- корпусі.

1-block loading of raw materials (bunker); 2- dosing unit (dispenser) 3- expansion unit (thermoreactor); 4- unloading unit using a purge system, 6- housing.

В процесі обробки, графітові пластівці збільшуються в об'ємі від 200 до 400 разів, при цьому графіт зберігає характерні для нього властивості електро - і теплопровідності і хімічної стійкості.

Створена дослідно-промислова установка синтезу ЕГ має продуктивність 6-10 кг/год, при споживаній потужності 5 кВт/год. З економічної точки зору, при приблизно однакових абсорбційних спроможностях з гідрофобним базальтовим волокном яке виготовлене в Україні і коштує 20\$ за 1кг, синтезований на даній установці ЕГ коштує в 2 - 3 рази дешевше. Схема установки наведена на (рис.3), розроблена технологія була впроваджена в КНР на дослідному виробництві порту Нінбо. Технологія захищена патентом України [20]. Розроблений агрегат працює наступним чином: у блок завантаження сировини (бункер) 1 подається графітовий порошок, який за допомогою дозатора 2 подається порціями і з заданою частотою, в розігрітій до 650-900оС блок розширення (терморектор) 3. Після розширений тепловим ударом графіт подається у блок вивантаження 4 за допомогою системи продування 5. Усі блоки скомпоновані в корпусі 6.

В процесі пусконаладжувальних робіт були встановлені емпіричні залежності між температурою обробки насипною щільністю отриманого ЕГ і продуктивністю установки. Залежність насипної щільності від температури наведено у вигляді рівняння (1), а залежність продуктивності роботи установки від температури представлена рівнянням (2). Температура в процесі досліджень була в межах 650 - 900 °С.

$$V_d = 12 - 0,01 \cdot t \quad (1)$$

де: V_d – насипна щільність, кг/м куб; t – температура, °С; r (кореляція) – 0,995; r^2 (детермінація) – 0,985; $p=0,0002$

$$P = 15 - 0,01 \cdot t \quad (2)$$

де: P – продуктивність, кг/год; t – температура, °С; r (кореляція) – 0,997; r^2 (детермінація) – 0,992; $p=0,0003$

Мікрофотографії одного із зразків ЕГ отриманого при 850 °С графіту скануючим електронним мікроскопом показані на (рис. 4).

Отриманий ЕГ мав наступні характеристики щільності 0,002-0,005 г/см куб.; нафтомісткість 50 – 78 г/г; нафтомісткість 5 - 7 г/см куб; водопоглинання майже відсутнє (нижче за чутливість приладу).

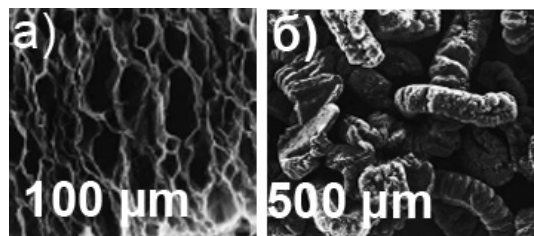


Рис. 4 Мікрофотографії ЕГ: а) поперечний переріз частинок, б) червоподібний вид частинок.

Fig. 4 EG photomicrographs: a) cross section of particles, b) worm-like type of particles

Висновки та обговорення.

Нам вдалося досягти дрібнопромислових обсягів виробництва ЕГ на розробленій установці. Враховуючи складність транспортування ЕГ, як вантажу з надзвичайно низькою насипною щільністю, більш доцільним виглядає його синтез безпосередньо на місці аварії, що і забезпечує наша установка. Для відновлення водойм є можливість установки даної системи на плавучий засіб (човен, катер, платформа і так далі) і ліквідувати розлив. Щоб ефективно видалити сорбент з нафтопродуктами з поверхні води, розроблені спеціальні мішки, в які завантажують ЕГ. Мішки виконані з матеріалу, принцип дії якого схожий з парозоляційною плівкою або з гідрофобної тканини. Мішок з сорбентом вибирає нафтопродукти з мінімальною кількістю води. Після мішок віджимають за допомогою механічного пресу, відділяють нафту і утилізують або регенерують сорбент. Таким чином відокремлена нафта може йти на переробку. В результаті ця технологія відновлює водойму без втрати нафти або нафтопродуктів.

Враховуючи всі складності і особливості синтезу ЕГ шляхом термічного розширення доцільним є продовження пошуку технологій які забезпечать зменшення кількості необхідних для окиснення реагентів. Перспективним на нашу думку є попереднє окиснен-

ня графіту з застосуванням HClO_4 у поєднанні з подальшою мікрохвильовою обробкою, приблизна потужність опромінення попередньо може знаходитись у межах 700 – 900 Вт, що не є проблематичним і фактично знаходиться в межах побутових СВЧ пічок.

Скорочення:

ЕГ - експольований графіт/розширений графіт;
EG - exfoliated graphite /expanded graphite.

Література:

1. Mishra S. The emergence of nanotechnology in mitigating petroleum oil spills. *Marine Pollution Bulletin*. 2022. Vol. 178. P. 113609.
2. Oliver's Yard Применение сорбентов при ликвидации разливов нефти. London : ИТОПФ, 2012. 12 с.
3. Inagaki M. Carbon materials for spilled-oil recovery. M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, H. Konno. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier, 2014. P. 313–334.
4. Inagaki M. Exfoliated graphite for spilled heavy oil recovery. 2001. Vol. 2, № 1. P. 8.
5. Rajakovic V. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 143, № 1–2. P. 494–499.
6. Hou S. Exfoliated graphite blocks with resilience prepared by room temperature exfoliation and their application for oil-water separation. *Journal of Hazardous Materials*. 2022.

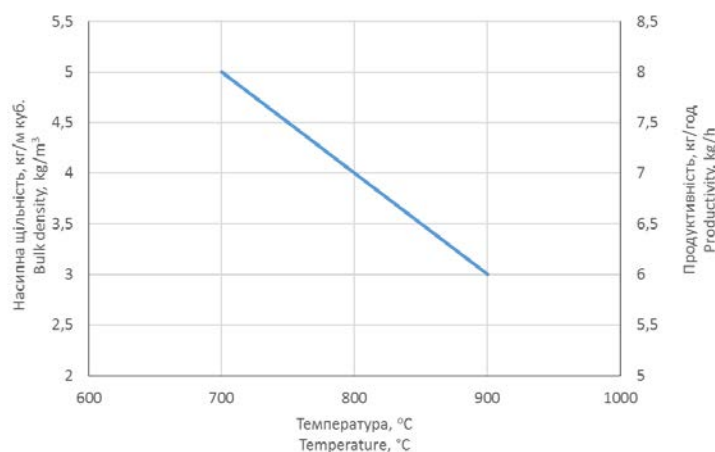


Рис. 5 Номограма зв'язку температури, насипної щільності і продуктивності розробленої установки

Fig. 5 Nomogram of communication of temperature, bulk density and productivity of the developed installation

Vol. 424. P. 127724.

7. Kang F. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. *Carbon*. 2002. Vol. 40, № 9. P. 1575–1581.

8. Piperopoulos E. Carbon-based sponges for oil spill recovery. E. Piperopoulos, L. Calabrese, E. Mastronardo, [et al.]. *Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications*. Elsevier, 2020. P. 155–175.

9. Ambika S. Eco-safe chemicothermal conversion of industrial graphite waste to exfoliated graphene and evaluation as engineered adsorbent to remove toxic textile dyes. *Environmental Advances*. 2021. Vol. 4. P. 100072.

10. Toyoda M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite. *Spill Science & Technology Bulletin*. 2003. Vol. 8, № 5–6. P. 467–474.

11. Inagaki M. Recovery of heavy oil from contaminated sand by using exfoliated graphite. *Desalination*. 2004. Vol. 170, № 1. P. 77–82.

12. Olga V. R. Cleanup of water surface from oil spills using natural sorbent materials. *Procedia Chemistry*. 2014. Vol. 10. P. 145–150.

13. Inagaki M. Carbon materials in photocatalysis. M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, H. Konno. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier, 2014. P. 289–311.

14. Hou S. Environment-friendly preparation of exfoliated graphite and functional graphite sheets. *Journal of Materiomics*. 2021. Vol. 7, № 1. P. 136–145.

15. Sykam N. Highly efficient removal of toxic organic dyes, chemical solvents and oils by mesoporous exfoliated graphite: synthesis and mechanism. *Journal of Water Process Engineering*. 2018. Vol. 25. P. 128–137.

16. Sykam N. Rapid synthesis of exfoliated graphite by microwave irradiation and oil sorption studies. *Materials Letters*. 2014. Vol. 117. P. 150–152.

17. Mendoza-Duarte J. M. Exfoliated graphite preparation based on an eco-friendly mechanochemical route. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8, № 5. P. 104370.

18. Chai L. A new strategy for the efficient exfoliation of graphite into graphene. *New Carbon Materials*. 2021. Vol. 36, № 6. P. 1179–1186.

19. Manning T. J. Synthesis of exfoliated graphite from fluorinated graphite using an atmospheric-pressure argon plasma. *Carbon*. 1999. Vol. 37, № 7. P. 1159–1164.

20. Пат. 47966 А Київ, Спосіб одержання розширеного графіту і пристрій для його здійснення В.П. Кисельов, Ю. В. Кисельов, В. В. Гоцуленко; дійсний з 15.07.02.

References:

1. Mishra S. The emergence of nanotechnology in mitigating petroleum oil spills. *Marine Pollution Bulletin*. 2022. Vol. 178. P. 113609.

2. Oliver's Yard The use of sorbents in oil spill response. London : ITOPE, 2012. 12 p.

3. Inagaki M. Carbon materials for spilled-oil recovery. M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, H. Konno. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier, 2014. P. 313–

334.

4. Inagaki M. Exfoliated graphite for spilled heavy oil recovery. 2001. Vol. 2, № 1. P. 8.

5. Rajakovic V. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 143, № 1–2. P. 494–499.

6. Hou S. Exfoliated graphite blocks with resilience prepared by room temperature exfoliation and their application for oil-water separation. *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Vol. 424. P. 127724.

7. Kang F. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. *Carbon*. 2002. Vol. 40, № 9. P. 1575–1581.

8. Piperopoulos E. Carbon-based sponges for oil spill recovery. E. Piperopoulos, L. Calabrese, E. Mastronardo, [et al.]. *Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications*. Elsevier, 2020. P. 155–175.

9. Ambika S. Eco-safe chemicothermal conversion of industrial graphite waste to exfoliated graphene and evaluation as engineered adsorbent to remove toxic textile dyes. *Environmental Advances*. 2021. Vol. 4. P. 100072.

10. Toyoda M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite. *Spill Science & Technology Bulletin*. 2003. Vol. 8, № 5–6. P. 467–474.

11. Inagaki M. Recovery of heavy oil from contaminated sand by using exfoliated graphite. *Desalination*. 2004. Vol. 170, № 1. P. 77–82.

12. Olga V. R. Cleanup of water surface from oil spills using natural sorbent materials. *Procedia Chemistry*. 2014. Vol. 10. P. 145–150.

13. Inagaki M. Carbon materials in photocatalysis. M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda, H. Konno. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier, 2014. P. 289–311.

14. Hou S. Environment-friendly preparation of exfoliated graphite and functional graphite sheets. *Journal of Materiomics*. 2021. Vol. 7, № 1. P. 136–145.

15. Sykam N. Highly efficient removal of toxic organic dyes, chemical solvents and oils by mesoporous exfoliated graphite: synthesis and mechanism. *Journal of Water Process Engineering*. 2018. Vol. 25. P. 128–137.

16. Sykam N. Rapid synthesis of exfoliated graphite by microwave irradiation and oil sorption studies. *Materials Letters*. 2014. Vol. 117. P. 150–152.

17. Mendoza-Duarte J. M. Exfoliated graphite preparation based on an eco-friendly mechanochemical route. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8, № 5. P. 104370.

18. Chai L. A new strategy for the efficient exfoliation of graphite into graphene. *New Carbon Materials*. 2021. Vol. 36, № 6. P. 1179–1186.

19. Manning T. J. Synthesis of exfoliated graphite from fluorinated graphite using an atmospheric-pressure argon plasma. *Carbon*. 1999. Vol. 37, № 7. P. 1159–1164.

20. Пат. 47966 А Kyiv, Method for production of expanded graphite and apparatus for its realization Kiselyov V.P., Kiselyov Yu.V., Gotsulenko V.V.; assigned 15.07.02-

RESTORATION OF WATER BODIES POLLUTED WITH REFINED PRODUCTS USING EXTENDED GRAPHITE SORBENT*Yu. Zabulonov, O. Puhach, Yu. Kyseliov, L. Odukalec, V. Burtniak*

Y. Zabulonov, D.Sc, Corresponding Member NAS of Ukraine, Prof., State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0002-4517-9927, Zabulonov@nas.gov.ua

O. Puhach, Junior Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0002-1378-3820, pav281082@gmail.com

Yu. Kyseliov, Ph.D., State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0003-3762-5875, rcfly412@gmail.com

L. Odukalec, Researcher, State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0003-2569-6406, laoduk@i.ua

V. Burtniak, Ph.D., State Institution «The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine», ORCID:0000-0003-1768-507X, burtn59@gmail.com

The oil spill is an event of significant environmental and social risks and therefore requires prompt action in an emergency. The choice of measures to neutralize the spill occurs in a stressful state of emergency, at the same time need to ensure the effectiveness of the developed measures, as there is always a risk that non-compliance with measures can only worsen the situation. Usually in such conditions are based on previous experience, which is now known to prove the effectiveness of the use of sorption technologies, which are used as oil sorbents – super hydrophobic and super lyophilic materials. Carbon-based absorbents in the form of expanded / expanded / exfoliated graphite are considered to be one of the best candidates for this role. This decision is due to its significant, compared to other absorbents capacity for oil and petroleum products and relatively low cost, which makes it possible to use in spill areas of tens and hundreds of square kilometers. Accordingly, the development of an affordable mobile system for the industrial production of this absorbent capable of synthesizing it directly at the accident site is an urgent task. We have created a compact system that is able to stably synthesize exfoliated graphite by thermal shock. This system together with the power generator is placed directly in the minibus and the production of exfoliated graphite can be very quickly deployed directly at the site of an emergency oil spill or petroleum products. The need for system mobility is due to the wide geographical coverage and terminals, as well as oil storage facilities. That is, it is almost all regions of Ukraine and the world, which once again confirms the need for mobile generation of this absorbent with significant selectivity, especially for heavy brands of oil and petroleum products

Keywords: *absorbent, graphite, exfoliated graphite, oxidized graphite, oil, petroleum products*