

# Охрана окружающей среды

УДК 661.183:661.666.2

**Стративнов Е.В., Кожан А.П.,  
Дмитриев В.М., Сергиенко А.А., Вавриш А.С.**  
*Институт газа НАН Украины, Киев*

## Исследование процесса термической регенерации терморасширенного графита

В лабораторном масштабе исследован процесс термической регенерации терморасширенного графита, используемого в качестве сорбента нефти и нефтепродуктов. Показана принципиальная возможность многократной регенерации и многократного использования сорбента. Изучены изменения сорбционных свойств сорбента в зависимости от увеличения количества циклов поглощение — регенерация. Приведены данные по количеству и распределению пор в исходном и регенерированном материале. На базе полученных результатов сформулированы основные требования к установке термической регенерации терморасширенного графита.

**Ключевые слова:** терморасширенный графит, термообработка, регенерация, сорбция.

У лабораторному масштабі досліджено процес термічної регенерації терморозширеного графіту, що використовується як сорбент нафти та нафтопродуктів. Показано принципову можливість багатократної регенерації та багаторазового використання сорбенту. Вивчено зміни сорбційних властивостей сорбенту в залежності від збільшення кількості циклів поглинання — регенерація. Наведено дані щодо кількості та розподілення пор у похідному та регенерованому матеріалі. На базі отриманих результатів сформульовано основні вимоги до установки термічної регенерації терморозширеного графіту.

**Ключові слова:** терморозширений графіт, термообробка, регенерація, сорбція.

Терморасширенный графит (ТРГ) является наиболее эффективным средством для ликвидации аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и других органических жидкостей, что обусловлено такими его характеристиками: большая сорбционная емкость (от 40 до 80 г/г в зависимости от свойств поглощаемой жидкости); возможность десорбции до 90 % поглощенной жидкости; отсутствие вредного воздействия на окружающую среду, в том числе водную флору и фауну; длительная (в течение нескольких суток) плавучесть на воде в насы-

щенном состоянии; возможность регенерации с целью многократного использования [1–3]. Последний показатель в сочетании с возможностью десорбции практически всей поглощенной жидкости представляется наиболее существенным, так как утилизация известных нефтесорбентов (торф, опилки, измельченная растительная клетчатка, перлит, вспененный полистирол, разнообразные волокнистые материалы) производится сжиганием или захоронением, что связано с определенными экологическими проблемами.

В Институте газа НАНУ с 1987 г. проводятся работы по получению ТРГ и его использованию в качестве нефтепоглощающего сорбента [1–5]. Выполнен комплекс экспериментальных исследований по регенерации отработанного сорбента в псевдооживленном слое промежуточного теплоносителя [6] и в восходящем потоке продуктов сгорания [5], который подтвердил техническую возможность отделения поглощенной жидкости, термической регенерации отжатого сорбента и его повторное использование.

В рамках этих исследований не была изучена динамика изменения сорбционных и структурных характеристик регенерированного сорбента в ходе многократных циклов «поглощение — десорбция — регенерация» и не было определено максимальное в плане технической и экономической целесообразности количество данных циклов. Не были изучены теплотехнические аспекты процесса термохимической регенерации сорбента, исходя из требований ведения процесса в автотермическом режиме. Результаты настоящих исследований позволяют заполнить существующие пробелы.

Процесс утилизации — регенерации насыщенного органической гидрофобной жидкостью сорбента включает два этапа: отделение поглощенной жидкости (десорбция); термохимическая регенерация отжатого сорбента для восстановления его сорбционных свойств.

В качестве исходного сорбента использовался терморасширенный графит (нефтесорбент), полученный на опытно-промышленной установке производительностью 15 кг/ч Института газа НАНУ. Исходное сырье для сорбента — окисленный природный графит (матово-черный порошок) согласно ТУ 002282056-14-99.

Характеристики сорбента приведены ниже:

Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	– 4,0–8,0
Содержание зольных компонентов, % (мас.)	– 1,0
Влажность, % (мас.), не более	– 1,5
pH водной вытяжки	– 5
Номинальная сорбционная емкость по дизельному топливу, г/г	– 48,0–65,0

В качестве контрольного нефтепродукта использовалось товарное дизельное топливо плотностью 878,7 кг/м<sup>3</sup> и вязкостью 7,8 Пз.

Метод десорбции поглощенного нефтепродукта оказывает определенное влияние на конечные сорбционные свойства регенерированного сорбента, так как механическое воздействие на насыщенный сорбент в той или иной степени обуславливает определенную степень разрушения слоистой структуры ТРГ. В данном случае отделение поглощенного дизельного топлива может производиться отжимом на

валках, методом уплотняющей экструзии и центрифугированием.

Авторы использовали метод центрифугирования, который представляется наиболее щадящим в отношении исходной структуры ТРГ. Поскольку процесс механической десорбции методом центрифугирования не связан с нагреванием нефтепродукта, а сорбент является нейтральным в химическом плане веществом, групповой, фракционный и химический составы нефтепродукта, а также его физико-химические свойства (плотность, вязкость, температура кипения, иодное число, октановое число и др.) не изменяются [7].

Вследствие этого отделенные нефтепродукты (бензин, керосин, дизельное топливо) после соответствующей очистки от механических примесей и частиц сорбента могут также использоваться в качестве товарного топлива по прямому назначению или в качестве добавок к котельному топливу. В качестве центрифуги использовалась бытовая соковыжималка с объемом камеры 1,5 л и числом оборотов ротора 1800 мин<sup>-1</sup>. Данный метод обеспечивал степень отделения поглощенного нефтепродукта 84–85 %, при этом механические потери составляли не более 3 % (мас.).

Проведена серия опытов по многократной термической регенерации ТРГ с целью изучения динамики изменения его свойств. Сорбционная емкость сорбента определялась по следующей методике. Навеска ТРГ (исходная плотность — 3–8 г/л) помещалась в перфорированный цилиндрический сосуд диаметром 75 мм, высотой 120 мм и насыщалась нефтепродуктом (дизельным топливом) методом полного погружения. После извлечения из ванны с нефтепродуктом насыщенный таким образом ТРГ освобождался от излишков дизельного топлива в результате подвешивания перфорированного сосуда на штативе до полного прекращения его стекания (5–10 мин).

Данная методика определения сорбционной способности дает несколько заниженные значения по сравнению с методикой, предложенной в работе [7], что обусловлено эффектом самоуплотнения. Однако ее использование оправдано большим объемом насыщенного сорбента, необходимым для дальнейшей обработки, а также скоростью насыщения.

Далее насыщенный графит отжимался в течение 1 мин в центрифуге до полного прекращения выхода из графита нефтепродукта, после чего фиксировались объем отжатого графита и его масса, на основании чего определялась степень отжатия (центрифугирования).

Таблица 1. Гидродинамические свойства частиц терморасширенного графита

Состояние частиц сорбента	Скорость витания $W_{в}$ , м/с	Скорость уноса $W_{у}$ , м/с
Исходный ТРГ	0,28–0,3	0,4
ТРГ после центрифугирования и термической регенерации	0,33–0,35	0,5
ТРГ после центрифугирования (повторная регенерация)	1,2–1,25	1,5

Отжатый графит помещался на горелочное устройство, представляющее собой перфорированный (для улучшения условий горения) поддон с латунной сеткой с размером ячейки  $0,5 \times 0,5$  мм, и поджигался. Полное выгорание происходило за 2 мин. После первой же регенерации порошок имел более темный цвет по сравнению с исходным. Имело место некоторое измельчение порошка — разрушение червеобразной структуры частиц (рис.1), о чем свидетельствует также увеличение его насыпной плотности и скорости витания (рис.2, табл.1). После этого фиксировались объем регенерированного графита и его масса. Полученный регенерированный сорбент насыщался нефтепродуктом, и вновь проводился цикл регенерации. Всего на одном образце исходного ТРГ проводилось 10 циклов «насыщение — десорбция — регенерация».

Измерения объема производились с помощью мерной колбы объемом 500 мл (ГОСТ 1770-74), масса определялась на электронных лабораторных весах Axis AD500, которые обеспечивали точность взвешивания 0,001 г. Потери материала по массе для каждого последующего

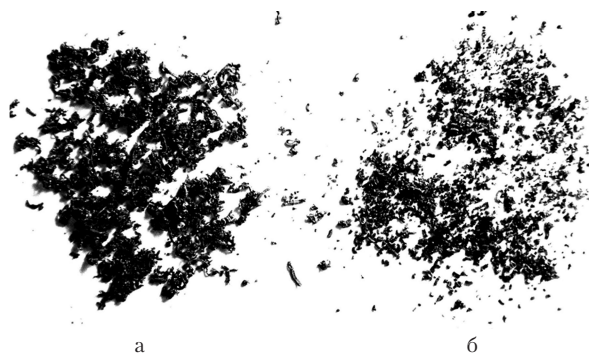


Рис.1. Внешний вид порошка ТРГ: исходный (а), регенерированный (б).

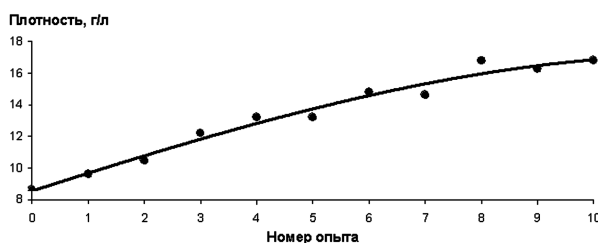


Рис.2. Изменения плотности ТРГ по мере увеличения циклов регенерации.

опыта составляли примерно 10 % от предыдущего. Результаты исследований представлены на рис.3.

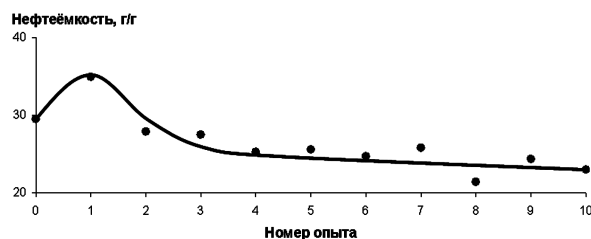


Рис.3. Динамика изменения сорбционной емкости ТРГ по мере увеличения циклов регенерации.

При многократном использовании сорбента и его регенерации наблюдается некоторое снижение сорбционной емкости регенерируемого сорбента, обусловленное, по мнению авторов, увеличением его плотности в процессе механической десорбции методом центрифугирования, а также образованием кокса в процессе сгорания нефтепродукта. Последнее также приводит к снижению сорбционной емкости сорбента по мере увеличения числа циклов регенерации.

При регенерации сорбента процесс горения протекает в диффузионной области при недостатке кислорода. В результате высоких температур значительная часть нефтепродукта, который остался в сорбенте, поддается пиролизу с образованием широкой гаммы продуктов термического разложения: от метана и водорода до тяжелых ароматических углеводородов, асфальтенов и кокса. Тяжелые углеводороды в итоге испаряются и сгорают в объеме топки, а кокс, который образовался под действием высоких температур, уплотняется и закупоривает поры сорбента, снижая тем самым сорбционную емкость регенерируемого сорбента. Так как реакции пиролиза (в частности, процесс образования кокса) протекают с поглощением тепла, а образовавшийся кокс не сгорает, имеет место тепловой дефицит в процессе регенерации сорбента.

Представляет интерес увеличение нефтеемкости (на 15 %) после первой регенерации. Это явление нельзя считать случайностью, так как оно неоднократно воспроизводилось при повторных экспериментах. Очевидно, это связано с тем, что, во-первых, вследствие механическо-

го воздействия в результате центрифугирования имеет место разрушение червеобразной структуры частиц и благодаря этому увеличивается площадь контакта сорбента и нефтепродукта, а во-вторых, при первой термической регенерации происходит некоторое довспучивание частиц ТРГ.

Терморасширенный графит исследовался также на предмет изменения его удельной поверхности, объема пор и распределения этих величин в зависимости от размера (радиуса) пор. Для этого испытывался ТРГ исходный и подвергнутый десяти циклам регенерации. Частица ТРГ содержит широкий спектр размеров пор: от макропор (через мезопоры и микропоры) до субатомных пор в виде промежутков между плоскостями спайности. Кривая изотермы адсорбции для исходного ТРГ относится к изотерме Ленгмюра, что говорит о микропористой структуре веществ, а наличие небольшой петли гистерезиса указывает на мезопористость. Крутой подъем изотермы вблизи  $p/p_0 = 1$  говорит о наличии макропор. Изотерма адсорбции для регенерированного ТРГ относится ко второму типу изотерм и характеризует структуру как макропористую, где присутствует полимолекулярная адсорбция.

Согласно классификации Дубинина [8], оба образца относятся к смешанному типу адсорбентов. В настоящее время эта классификация официально принята Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC). В соответствии с ней поры делятся на виды по размерам: микропоры ( $< 2$  нм); мезопоры (2–50 нм); макропоры ( $> 50$  нм).

Для исследований использовался статический метод, согласно которому в ячейку с образцом, охлаждаемую при температуре жидкого азота, определенными порциями добавляют газ-адсорбат (азот) и выдерживают его до достижения равновесного состояния [9–11].

Азот — наиболее широко распространенный газ, используемый для определения общей площади поверхности для большинства твердых поверхностей, причем при использовании азота не наблюдается ни локальной адсорбции, ни поведения газа как двуразмерного [8, 12]. Измеряемой величиной в этом случае является давление газа в ячейке с образцом. С помощью статических методов возможен анализ размеров микропор вплоть до 0,35 нм (диаметр молекулы адсорбата, в нашем случае — молекулы азота), что вполне достаточно для исследования частиц ТРГ. При этом точность определяется допущениями самого метода и рабочими диапазонами используемых датчиков давления, в

данном случае она была не более 12 %. Однако, истинные значения объема микропор, определенные по азоту, из-за диффузионных ограничений для молекулы адсорбата [9, 13] определить не удастся. Очевидно, что микропоры не участвуют в процессе адсорбции молекул, размеры которых больше размера самих пор. Объем широких пор также используется неполностью, так как адсорбция осуществляется в мономолекулярном слое, а удельная поверхность пор быстро уменьшается с увеличением их диаметра.

Аналитические исследования проводились на автоматическом анализаторе Quantachrome Autosorb iQ. Каждый образец дегазировали в течение 10 ч при 300 °С для удаления газов, которые сорбент захватывает, находясь на открытом воздухе. В связи с наличием этой процедуры навеска исходного ТРГ на самом деле являлась прокаленной, из нее удалялись остатки не прореагировавшего (в процессе производства ТРГ) интеркалирующего агента. Дегазация проходила в автоматическом режиме в соответствии с заданной программой. После чего ячейку помещали на измерительную станцию, которая состоит из ячейки сравнения (пустая), ячейки для анализов и детектора уровня азота (вся система перед использованием продувалась гелием в течение 1 ч и вакуумировалась).

Затем вводили исходные данные, необходимые программы для расчета и проведения измерений в автоматическом режиме и запускали систему на анализ и расчет. При этом измерительная станция погружалась в сосуд Дьюара с жидким азотом при 77,35 К (–195,8 °С). Все операции по выравниванию давления и контролю температуры аппарат проводил в автоматическом режиме (около 2 ч). Результаты измерений и расчетов представлены в табл.2.

Ниже приведено краткое описание методов, по которым проводились расчеты.

***BJH (Barrett, Joyner & Halenda).*** В основу метода положено допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиуса Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки [9]. В качестве исходных данных для расчетов используют, как правило, десорбционную ветвь изотермы (хотя использование адсорбционной ветви также возможно) в интервале давлений (0,4–0,967)  $p/p_0$  (где  $p/p_0$  — отношение парциального давления адсорбируемого вещества к давлению насыщенных паров адсорбируемого газа). При таком расчете поры диаметром более 60 нм не учитываются.

***DFT (Density Functional Theory — теория функционала плотности).*** Метод расчета

Таблица 2. Основные данные порометрии для исходного и 10-кратно регенерированного образцов

Показатель	ВНН	DFT	ДН
$S_{cumulative}$ , м <sup>2</sup> /г	53,88/9,476	39,23/1,405	55,15/9,793
$V_{cumulative}$ , см <sup>3</sup> /г	0,5419/0,06437	0,3673/0,05153	0,5300/0,06314
$R_{mode}$ , нм	4,462/1,826	8,007/1,010	4,462/1,826

Примечание. В числителе –  $TRG_{исх}$ , в знаменателе –  $TRG_{рег}$ .

электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии применяется, в частности, для расчета электронной структуры молекул и конденсированного вещества. Он позволяет установить распределения объема и площади поверхности микропор по размеру [13].

**ДН (Dollimor-Hael).** Более простой метод описания (базируется на методе ВНН) распределения мезопор по размеру. Используется для системы из параллельно расположенных прямых цилиндрических капилляров, открытых с двух концов.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о характере изменения структуры частиц ТРГ в процессе многократной термической регенерации. В частности, уменьшение преобладающего радиуса пор связано, по мнению авторов, с механическим разрушением частиц, а уменьшение удельной поверхности – с образованием сажи и коксового остатка. Суммарный объем пор, отнесенный к 1 г вещества, также существенно уменьшился. Однако это не повлекло соответствующего изменения его адсорбционных свойств относительно дизельного топлива.

Очевидно, что ТРГ демонстрирует явную избирательность своих адсорбционных свойств по отношению к органическим соединениям (в частности, к дизельному топливу), что делает его применение для этих целей еще более привлекательным, а механическое разрушение частиц и накопление коксового остатка не является существенным негативным фактором (так как сажа сама по себе является адсорбентом для нефтепродуктов).

Процесс термической регенерации сорбента в стационарном реакторе обеспечивается подбором необходимых скоростей газов в реакторе для обеспечения выноса регенерированных частиц сорбента из аппарата, а также соответствующим расхода воздуха – при переходе на автотермический режим. Важно знать скорость витания отжатого сорбента (ранее подвергавшегося термической регенерации) для осуществления его непрерывной подачи с помощью пневмотранспорта. С этой целью были экспериментально определены скорости витания частиц сорбента, находящихся в указанных выше состояниях.

Переход на автотермический режим требует расчета необходимого количества воздуха для осуществления горения и расчета производительности питателя. Автотермический режим регенерации возможен при непрерывной подаче насыщенного углеводородами сорбента в топку печи (периодичность подачи неизбежно приведет к прекращению горения).

Реальное количество необходимого для горения воздуха может быть несколько больше теоретического ( $\alpha = 1,2-2,5$ ), так как процесс испарения и смешения топлива, находящегося в сорбенте, далеко не идеальный и зависит от конкретных конструктивных особенностей печи, типа топлива и др. Ввиду этого подачу воздуха необходимо подбирать индивидуально для конкретных условий.

### Выводы

Показаны принципиальная возможность и целесообразность многократного использования терморасширенного графита в качестве нефтепоглощающего сорбента. Показана перспективность применения способа многократной термической регенерации отработанного сорбента, что обусловлено незначительным снижением его сорбционной способности; при этом процесс может осуществляться в автотермическом режиме. Приведены данные порометрического анализа отработанного регенерированного сорбента. Сформулированы основные рекомендации для создания автоматической установки для осуществления процесса непрерывной регенерации терморасширенного графита в автотермическом режиме.

### Список литературы

1. Бондаренко Б.И., Кожан А.П., Сергиенко А.П., Семенюк Н.И. Новые возможности и перспективы использования графита // Экологические и ресурсосбережение. – 2004. – № 1. – С. 24–29.
2. Кожан А.П., Сергиенко А.А., Ильенко Б.К., Бондаренко Б.И. Суперсорбент для поглощения разлитых нефтепродуктов // Там же. – 2007. – № 2. – С. 44–47.
3. Дмитриев В.М., Кожан А.П., Рябчук В.С. и др. Очистка поверхности водоемов и грунта при ава-

- рийных разливах нефти и нефтепродуктов сорбентом на основе терморасширенного графита // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2011. — № 2. — С. 55–63.
4. Кожан А.П., Стративнов Е.В., Дмитриев В.М., Рябчук В.С. Исследование процесса термообработки окисленного графита // Там же. — С. 37–45.
  5. Кожан А.П., Дмитриев В.М., Бондаренко Б.И. и др. Нефтепоглощающий сорбент на основе терморасширенного графита. Исследование термохимической регенерации // Хім. пром-сть Укр. — 2007. — № 6. — С. 23–28.
  6. Пат. 41857 А Укр., МПК<sup>7</sup> Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28, С 09 К 3/32, В 01 J 20/20, В 01 J 20/30. Способ очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов графитовым сорбентом / Б.И. Бондаренко, О.П.Кожан. — Опубл. 17.09.01, Бюл. № 8.
  7. Masahiro Toyoda, Junichi Aizawa, Michio Inagaki. Sorption and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite // Elsevier Science B.V. — 1998. — Vol. 115. — P. 199–201.
  8. Адамова Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем : Учеб. пособ. — Екатеринбург : Урал. гос. ун-т, 2000. — 25 с.
  9. Barrett E.P. et al. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 373–380.
  10. Aligizaki Kalliopi K. Pore Structure of Cement-Based Materials : Testing Interpretation and Requirements // Modern Concrete Technology. — Taylor & Francis, 2005. — 432 p.
  11. Толмачев А.М. Термодинамика адсорбции газов, паров и растворов : Учеб.-метод. пособ. — М. : Моск. гос. ун-т, 2008. — С. 89–91.
  12. Методы физико-химических исследований процессов и наноматериалов : Лекции. — М. : Гос. техн. ун-т «Моск. ин-т стали и сплавов», 2009. — 25 с.
  13. Burke K., Werschnik J., Gross E. K. U. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future // J. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 123. — P. 062206.

Поступила в редакцию 12.12.11

***Strativnov E.V., Kozhan A.P.,  
Dmytriiev V.M., Sergienko A.A., Vavrish A.S.***  
*The Gas Institute of NASU, Kiev*

## The Investigation of Regeneration Process of Thermal Expanded Graphite

The process of thermal regeneration of thermal expanded graphite used as oil and oil products sorbent in laboratory scale is investigated. The sorbent fundamental possibility of multiple regeneration and utilization is displayed. The fluctuation of sorbent absorbing properties by absorption-regeneration cycles amount increase are investigated. The data of pores amount and distribution in the initial and regenerated material are resulted. The basic requirements for thermal regeneration unit on the data basis are formulated.

**Key words:** thermo expanded graphite, thermal treatment, regeneration, sorption.

Received December 12, 2011