



## Управляемые внешним магнитным полем сорбционные материалы для очистки водных сред от загрязнений

*В. Н. Горшенев<sup>1</sup>, А. Е. Донцов<sup>1</sup>, М. А. Яковлева<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия,  
e-mail: [lina.invers@gmail.com](mailto:lina.invers@gmail.com)

Поступила в редакцию: 17.05.2021 г.; после доработки: 11.10.2021 г.; принята в печать: 14.10.2021 г.

**Аннотация** – В настоящее время в результате аварий при добыче, транспортировке и другим причинам происходит загрязнение окружающей среды и промышленных объектов различными вредными химическими веществами, в том числе нефтепродуктами. Поэтому для защиты природы от загрязнения, по-прежнему актуальна проблема разработки новых сорбционных материалов для локализации и сбора загрязнений, особенно эффективных для очистки водных сред. Новый подход решения этой экологической проблемы состоит в применении магнитоуправляемых сорбентов, а также, сорбентов на основе опилок, лигнина, лузги и т.д., обладающие большой сырьевой базой. В работе представлены результаты разработки технологии получения модифицированных углеродных дисперсных сорбционных материалов кластерами металлов и изготовления сорбционных конструкций для сбора и очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений. Приводятся характеристики дисперсных углеродсодержащих сорбентов, полученных из отходов лесотехнических производств.

**Ключевые слова:** сорбенты, графиты, магнитоуправляемые сорбенты, полимерные композиции, экология, сорбционные материалы

---

### Materials with new functional properties

## Sorption materials controlled by an external magnetic field for the purification of aqueous media from contamination

*Vladimir N. Gorshenyov<sup>1</sup>, Alexander E. Dontsov<sup>1</sup>, and Marina A. Yakovleva<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,  
e-mail: [lina.invers@gmail.com](mailto:lina.invers@gmail.com)

Received: May 17, 2021; Revised: October 9, 2021; Accepted: October 14, 2021

**Abstract** – Currently, as a result of accidents during production, transportation and other reasons, the environment and industrial facilities are polluted with various harmful chemicals, including oil

products. Therefore, to protect nature from pollution, the problem of developing new sorption materials for the localization and collection of pollution, especially effective for the purification of aqueous media, is still urgent. A new approach to solving this environmental problem consists in the use of magnetically controlled sorbents, as well as sorbents based on sawdust, lignin, husk, etc., which have a large raw material base. The paper presents the results of the development of a technology for obtaining modified carbon dispersed sorption materials by metal clusters and the manufacture of sorption structures for collecting and cleaning the water surface from oil pollution. The characteristics of dispersed carbon-containing sorbents obtained from wastes of forestry industries are given.

*Keywords:* sorbents, graphites, magnetically controlled sorbents, polymer compositions, ecology, sorption materials

---

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в результате аварий при добыче, транспортировке и другим причинам происходит загрязнение окружающей среды и промышленных объектов различными вредными химическими веществами [1–3]. Разработка новых сорбционных материалов эффективных для очистки различных природных объектов, по-прежнему, остается актуальной проблемой. [4–6]. Водные ресурсы всех видов нуждаются в защите от загрязнений, так как являются не только основными источниками питьевой воды, но и средой обитания живых организмов. Кроме проблемы очистки водных ресурсов от загрязнений нефтепродуктами и другими вредными химическими веществами, в том числе радионуклидами, существует также проблема очистки сточных вод промышленных и коммунальных хозяйств [7–10]. В этом направлении перспективным является создание дисперсных и нетканых волокнистых сорбционных материалов с высокой удельной поверхностью и структурной организацией макро, микро, мезо пор. Дисперсные и нетканые сорбционные материалы создают элементную базу для изготовления сорбционных конструкций различных видов. Экологическая задача по очистке водных сред от загрязнений, таким образом, включает создание и применение сорбционных материалов, конструкций на основе дисперсных, нетканых материалов и современные способы, технические средства локализации и сбора загрязнений. Не менее важной задачей остаётся задача по утилизации загрязнений, особенно в случае радионуклидов.

Для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов в акватории морей и портов в настоящее время используется широкий диапазон нефтесборщиков на основе скиммерных устройств, перекачивающих насосов для нефтепродуктов различной вязкости от дизельного топлива до мазута (Vikoma Interantional Ltd [11], ЭкоЛАРН [12] ). Большой интерес представляют отечественные пороговые нефтесборщики ПН-4 (ООО «ЛАРН32» г. Брянск) и катамараны-нефтесборщики типа КН-1.

Плавучие боновые заграждения из полиуретана, поливинилхлорида, надувные боновые заграждения (например, из неопрена) обеспечивают локализацию разливов загрязнений до начала работы нефтесборщиков. Весь комплекс оборудования, включающий скиммерную установку, боновые

заграждения, насосы, лодку, цистерны, установку отмывки грунта, загрязненного мазутом, позволяет эффективно проводить работы по ликвидации загрязнений больших масштабов. По данным компании ELASTEC Inc., США [13] скиммерная установка весом в 45 кг собирает 16 тонн необводненной нефти в час.

Технические решения по локализации и сбору загрязнений, которые применяются при больших разливах не могут быть применены при очистке загрязнений малых рек, озёр и в технологических помещениях ряда предприятий. Так, в результате эксплуатации оборудования в машинном зале атомной электростанции (АЭС) возникают протечки масла из маслопроводов, при ремонте насосных агрегатов, а также в результате переполнения дренажных систем. Всё это приводит к загрязнению полов, скоплению масляных загрязнений в прямках машинных залов. Отсутствие сорбционных средств, материалов для локализации и сбора масляных загрязнений, соответственно, ухудшает пожарную и эксплуатационную обстановку в технологических помещениях. Для защиты технологических помещений от загрязнений целесообразно применять нетканые сорбционные материалы.

Нетканые изделия в виде сорбционных матов, сорбирующих салфеток со связывающей способностью для нефти порядка 15–25 г/г сорбирующего материала, можно многократно до 10 раз применять для сбора нефтяных загрязнений после механической регенерации изделий путем отжима [5]. Такие нетканые материалы обеспечивают сбор разливов нефтепродуктов на объектах различных масштабов и позволяют значительно снизить концентрацию опасных для природы и человека загрязняющих веществ, в том числе, поступающих со стоками на ливневые очистные сооружения.

В отличие от известных способов очистки водных сред от загрязнений в этой работе рассматривается возможность, получения сорбентов, которыми можно управлять под действием внешнего магнитного поля. Для этого предлагаются пути модифицирования дисперсных и нетканых сорбционных материалов с целью получения магнитоуправляемых сорбционных материалов. Такой подход позволит оперативно локализовать разливы и обеспечить эффективный сбор загрязнений.

В настоящее время для связывания нефтепродуктов сорбентами и их удаления с применением неоднородного магнитного поля в патентной литературе предложено несколько типов сорбентов:

- сорбенты из ферромагнитных материалов, поверхность которых модифицирована углеродом, кремнием или полимерами [14–16];
- пористые сорбенты неорганического или органического происхождения, которым приданы магнитные свойства либо путем внедрения высокодисперсных ферромагнитных частиц [17–19], либо путем формирования на их поверхности физико-химическими методами магнитных кластеров [20].

Использование дисперсных сорбентов из опилок, лигнина, лузги и т. д. приводит к решению двух экологических задач: утилизации отходов лесотехнического производства и созданию сорбционных материалов для

очистки жидких сред от загрязнений различными химическими соединениями. Несмотря на постоянно возобновляемый источник этого сырья большая часть его практически не перерабатывается. Только в России более 1 млн. тонн древесины, либо её отходов находится в отвалах ссылка [21].

Основным способом переработки отходов лесотехнического производства, является пиролиз [21, 22]. В патенте [23] описан способ получения эффективного фитосорбента непосредственно из шелухи семечек путем кислотного гидролиза.

Цель настоящей работы состояла в разработке технологических способов получения модифицированных кластерами металлов углеродсодержащих дисперсных и нетканых сорбционных материалов и изготовлении конструкций на основе разработанных сорбентов для сбора и очистки водной поверхности от нефтезагрязнений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для очистки водной поверхности от загрязнений нефтепродуктами в качестве дисперсных сорбентов были выбраны графиты. Наиболее перспективным сорбентом для очистки водных объектов от нефтяных загрязнений оказался терморасширенный графит (ТРГ) [24–26]. Такие графиты получали интеркалированием малозольных графитов и синтезированных металлографитов (СИН), получаемых при термокаталитическом распаде СО-содержащих газов на оксидах металлов и киш-графитов ГМ-40К [3].

В работе использовался синтетический графит на оксиде никеля, содержащий 34,5% металлического никеля.

### Получение магнитных сорбентов путем модификации различных видов графитов

#### *Терморасширенный графит*

Магнитные сорбенты на основе графита (ГСМ-1) получали интеркалированием частиц графита смесью серной и азотной кислот с последующей обработкой водой, фильтрацией до pH=5,0–6,0 и сушкой до сыпучего состояния. В результате термообработки в течение 1 ч в атмосфере аргона при 800 или 1000°C интеркалированные частицы графита превращали в ТРГ.

Модифицирование ТРГ осуществляли прибавлением к навеске ТРГ раствора заданной соли металла:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне. Смесь перемешивали, упаривали на ротаторном испарителе и сушили до сыпучего состояния. Затем смесь подвергали термическому разложению, при котором соли превращались в соответствующие окислы. Термическую обработку модифицированных графитов проводили при температуре 800°C в восстановительной среде водорода. В результате были получены металлосодержащие сорбенты ТРГ–Со и ТРГ–Ni с содержанием этих металлов 30% вес.

### ***Синтетический графит***

В отличие от ТРГ, модифицированных солями металлов, синтетический графит СИН содержит большее количество металла. Оптимальные результаты были получены при использовании концентрированной (99,3%) азотной кислоты, которая окисляет углеродную часть материала, образуя нитраты графита, и существенно не растворяет металл. Терморасширение осуществлялось в атмосфере аргона при температуре 800°C.

### ***Окисленные кислотами графиты***

Синтез терморасширенных графитов, модифицированных металлами (ТРГ-М), с экономической и практической стороны целесообразно проводить с окисленными кислотами графитами (ОГ). В этом случае в реактор загружается определённое количество ОГ без предварительного терморасширения и добавляется раствор нитрата металла в ацетоне. После перемешивания, растворитель удаляли на роторном испарителе и сушили до сыпучего состояния.

Терморасширение модифицированных солями металлов ОГ графитов осуществляли нагреванием в термошкафу марки СНОЛ-3,5 и микроволновым нагревом в СВЧ печи на частоте 2,45 ГГц, мощностью  $\approx 800$  ватт в воздушной атмосфере.

В результате модифицирования нитратами металлов (Fe, Ni, Co) интеркалированного кислотами графита (ОГ) без предварительного терморасширения также были получены графитовые порошки, содержащие кластеры металлов. При загрузке в реактор 100 г графитового порошка (ОГ) вводили 7,2 г  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 200 мл ацетона. Смесь перемешивалась и в течение одного часа ацетон удалялся. Высушенный порошок подвергался термическому расщеплению при 800°C в течение 5 минут. Образующийся углеродный магнитный сорбент ТРГ- Fe содержал 1% железа и имел насыпную плотность 55 г/л. Удельная намагниченность насыщения для полученного образца материала равнялась 0,3–0,4 ед/г. С увеличением концентрации соли металла увеличивалась насыпная плотность графитового порошка и удельная намагниченность насыщения.

### **Получение магнитной графитовой суспензии и магнитной жидкости**

Для придания дисперсным и нетканым сорбционным образцам материалов свойства магнитоуправляемости была создана *магнитная графитовая суспензия* (МГС).

МГС была получена путем окисления вибромолотого графита с удельной поверхностью 250–300 м<sup>2</sup>/г (марка ТО-3) в среде серной кислоты (93%) из расчёта: на 1 г графита. Смесь загружали в растворе 1 г  $\text{NaNO}_3$  в 100 мл 93–94%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. При интенсивном перемешивании далее малыми порциями в суспензию вводили 6 г перманганата калия. По завершении введения перманганата температуру в реакторе повышали до 35–40°C и поддерживали ее на этом уровне в течение 30 мин. После разбавления водой и обработки перекисью водорода окисленный

графит многократно промывали дистиллированной водой до получения pH надосадочной жидкости на уровне 4,9–5,0. После смены воды над осажденным графитом в центрифуге при 8000 об/минуту в течение 15 минут вновь проводилась отмывка, которая повторялась до 10 раз. После отмывки водой графитовый порошок модифицировали солью нитрата кобальта в ацетоне и удаляли растворитель на роторном испарителе.

*Магнитную жидкость* (МЖ) получали при взаимодействии растворов солей двух- и трехвалентного железа воде с последующим осаждением аммиаком по схеме:



Стабилизация частиц магнетита с концентрацией 50 мг/мл осуществлялась в фосфат-цитратном буфере. Распределение частиц по размерам по светорассеянию (Zetasizer Nano Series, Malvern Instruments) показало, что максимум распределения соответствует 17 нм, а полуширина распределения составляет величину порядка 12 нм.

Обработка углеродсодержащих сорбентов из опилок и нетканых материалов МГС и магнитной жидкостью проводилась с применением роторного испарителя.

Модифицирование нетканых образцов материалов магнито-графитовой суспензией, магнитной жидкостью, химическим осаждением продуктов реакции образования частиц магнетита непосредственно в нетканом материале и расширение в нетканом материале окисленных графитов приводит к увеличению удельной поверхности образцов и приданию им свойства магнитоуправляемости.

### **Получение дисперсных углеродсодержащих сорбентов из отходов лесотехнических производств**

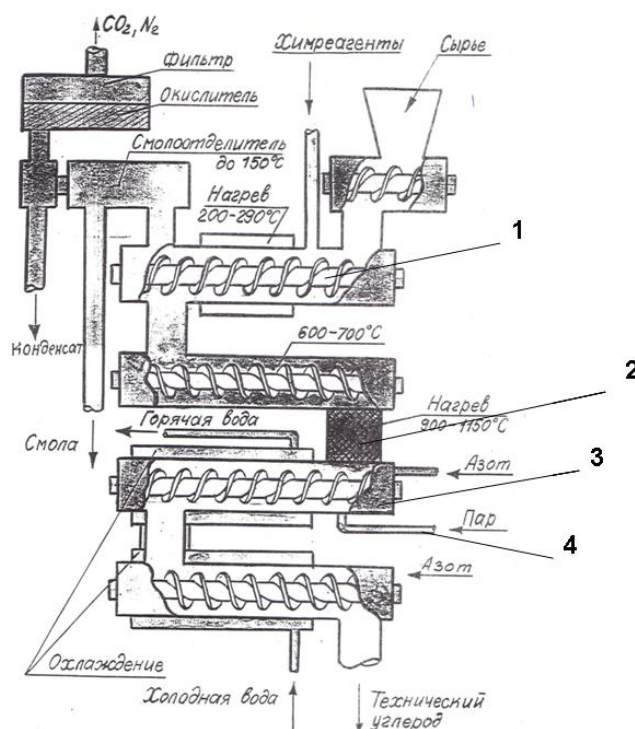
Важным дешевым и перспективным сырьем для получения дисперсных углеродсодержащих сорбентов являются отходы производств (опилки), отходы производства бумаги (лигнин); отходы производства растительного масла (лузга) и др. [21–23].

Превращение отходов лесотехнических производств в углеродсодержащие сорбенты проводили с учётом отделения ценных веществ из природных материалов: дигидрокверцетин (ДКВ), меланин и других. Превращение опилок в сорбционный материал осуществляли на разработанной авторами и изготовленной экспериментальной лабораторной установке (рис. 1, схема реактора) непрерывного действия [27]

В камере предварительного нагрева 1 при перемещении по шнеку сырье подвергают термохимической обработке при температуре 120–150°C с протеканием реакций дегидратации, дегидроксилирования и частично сульфирования. Обработанный и нагретый твердый продукт по патрубкам перемещается по шнекам и происходит процесс термохимической деструкции (каталитическое сульфирование, декарбоксилирование) в интервале температур от 150–250°C до 600–700°C. Твердый продукт карбонизации по переточному

патрубку 2 поступает в камеру активации 3, куда через штуцер 4 подают подогретый водяной пар [27].

Оценку нефтесвязывающих свойств магнитных сорбентов проводили по отношению к Самотлорской нефти с вязкостью 18–19 мПа·с.



**Рис. 1.** Схема реактора. 1- камера предварительного нагрева, 2 - патрубок, 3 - камера активации, 4- штуцер.

**Fig. 1.** Reactor diagram. 1- preheating chamber, 2 - nozzle, 3 - activation chamber, 4- nozzle.

Определение сорбционной емкости графитовых порошков осуществляли в разборном тefлоновом цилиндре. В открытую нижнюю часть цилиндра; помещали тонкий диск стеклоткани, который с помощью тefлоновой прокладки поджимали верхним вставным тefлоновым цилиндром. Порошок сорбента помещался на стеклоткань во внутреннюю часть тefлоновой конструкции. Нижняя часть конструкции соприкасалась с нефтью. В течение 10–15 с образец сорбента массой 0,20 г пропитывался нефтью. Общее время пропитки составляло 3 мин. Для образцов ТРГ с малой насыпной массой время пропитки нефтью увеличивалось до 10 мин. После пропитки образца часть нефти стекала, а порошок сорбента с нефтью взвешивался на электронных весах.

Микрофотографии расширенных графитовых частиц получены на сканирующем электронном микроскопе Neon 40 EsB-35-09.

Зависимости удельной намагниченности графитовых образцов, модифицированных солями металлов, от напряженности магнитного поля (H) определяли при 25°C на весах Фарадея "Bruker B-E15"

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение физико-химических свойств ТРГ-Со и ТРГ-Ni, полученных вышеуказанным способом, показало, что после модификации они в значительной степени изменяются. В таблице 1 представлены результаты измерений удельной поверхности по БЭТ и насыпной массы ТРГ до и после его модификации при содержании Со и Ni 30% вес.

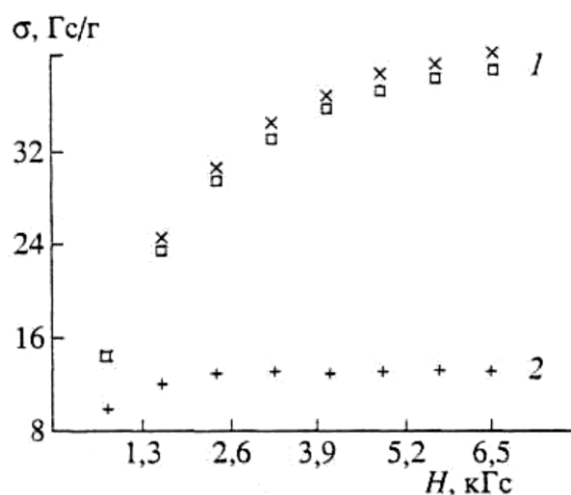
**Таблица 1.** Некоторые физико-химические свойства ТРГ и ТРГ, модифицированного Со и Ni

**Table 1.** Some physicochemical properties of exfoliated graphite and exfoliated graphite modified with Co and Ni

| До модификации                                 |                     | После модификации   |                            |
|------------------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
| Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г | Насыпная масса, г/л | Насыпная масса, г/л | Содержание металла, % вес. |
| 20                                             | 7,2                 | 25                  | 30 Со                      |
| 13                                             | 16                  | 59                  | 30 Ni                      |

Из таблицы видно, что введение в ТРГ 30% вес. Со или Ni увеличивает насыпную массу в 3,5–3,7 раза.

Для полученных сорбентов были определены зависимости удельной намагниченности от величины магнитного поля. Как видно из рис. 2, величина удельной намагниченности насыщения для ТРГ-Со (39 Гс/г, кривая 1) существенно превышает аналогичную величину для ТРГ-Ni (13 Гс/г, кривая 2), что преимущественно связано с большей величиной магнитной восприимчивости металлического кобальта по сравнению с металлическим никелем.



**Рис. 2.** Зависимости удельной намагниченности (а) от напряженности магнитного поля (H) для образцов ТРГ-Со (1) и ТРГ-Ni (2).

**Fig. 2.** Dependences of the specific magnetization (a) on the magnetic field strength (H) for the TRG-Co (1) and TRG-Ni (2) samples.

Электронно-микроскопическое исследование полученных сорбентов показало, что гранулы материалов ТРГ-Со и ТРГ-Ni аналогичны по своим размерам и форме и схожи с гранулами исходного ТРГ. В первом приближении это овальные частицы со средними размерами 0,8 x 0,4 x 0,4 мм, причем во всех



случаях при съемке с разрешением до 100 нм видна слоистая структура углеродного компонента. Металл на поверхности частиц распределен в виде кластеров и агрегатов. Размеры кластерных образований -100 нм, агрегатов до 1 мкм. Характер распределения Со и Ni на соответствующих образцах отличается. Так, если Ni распределен на поверхности ТРГ достаточно равномерно, то Со формирует на поверхности ТРГ характерные «декорирующие» поверхность структуры. [4].

Результаты измерений состава газов [28], выделяющихся при нагревании окисленных графитов (ОГ), показали, что СО, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О являются основными газовыми компонентами и количество газовых компонентов возрастает с увеличением температуры в интервале 180–350°С. В газовой атмосфере, которая выделяется при нагреве под действием микроволнового излучения, происходит восстановление солей металлов до оксидов металлов.

Результаты получения терморасширенных графитов из графитов других видов: киш-графитов (побочный продукт, который образуется в процессе производства стали), синтезированных металлографитов, получаемых при термokatалитическом распаде СО-содержащих газов на оксидах металлов показали возможность получения расширенных графитов, содержащих кластеры металлов. Такие графиты можно применять в качестве магнитоуправляемых сорбентов для очистки от нефтезагрязнений.

Нефтеcвязывающая способность расширенных после интеркалирования таких графитовых частиц возрастает с уменьшением насыпной плотности расширенных графитов (табл. 2).

**Таблица 2.** Характеристики емкости магнитоуглеродных сорбентов к нефти

**Table 2.** Characteristics of the capacity of magnetic carbon sorbents to oil

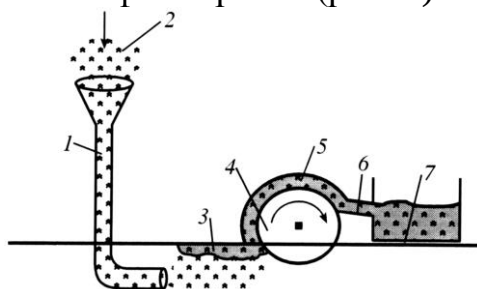
| Обозначение образца | Насыпной вес образца, г/л | Емкость сорбента к нефти, г нефти/г сорбента |
|---------------------|---------------------------|----------------------------------------------|
| ГМ-40К*             | 792,0                     | 1,2–1,4                                      |
| ГрFe-1**            | 176,0                     | 4,0–4,5                                      |
| ГрFe-3              | 111,0                     | 8,0–9,0                                      |
| ТРГ/Ni              | 59,0                      | 10,0–11,0                                    |
| ТРГ/Со              | 24,8                      | 18,5–19,5                                    |
| ТРГ                 | 4,0                       | 50,0–55,0                                    |

\*ГМ-40К – киш-графит (чугунный графит, СИН)

\*\*ГрFe-1 и ГрFe-2 – графит ГМ-40К после модифицирования азотной кислотой и терморасширения

Исследования условий сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности проводили на лабораторной установке [29], схема которой приведена на рисунке 2. Установка состоит из резервуара заполненного водой, устройства ввода гидрофобного сорбента с потоком воды 1, вращающего барабана (скиммера) и устройства для удаления собранной смеси нефть/сорбент 6, 7. Эксперименты по первой технологической схеме проводили

введением гидрофобных сорбентов под пленку нефти, разлитой на водной поверхности резервуара. Нефтесвязывающую способность сорбентов при таких условиях сбора определяли соотношением нефть/сорбент при исчезновении нефтяного пятна. Весовым методом контролировали это соотношение по смеси собранной в емкости 7 смеси нефть/сорбент (рис. 2).



**Рис. 2.** Схема лабораторной установки для сбора нефти с использованием гидрофобного сорбента: 1 – устройство для ввода порошка под нефтяную пленку; 2 – сорбент; 3 – смесь нефти с сорбентом; 4 – барабан, вращающийся и перемещающийся в направлении смеси нефти с сорбентом; 5 – нефть с сорбентом, фиксированная на барабане; 6 – скребок для удаления нефти с сорбентом с барабана; 7 – емкость для сбора смеси нефти с сорбентом.

**Fig. 2.** Diagram of a laboratory installation for collecting oil using a hydrophobic sorbent: 1 – a device for introducing powder under an oil film; 2 – sorbent; 3 – a mixture of oil with a sorbent; 4 – drum rotating and moving in the direction of the mixture of oil with sorbent; 5 – oil with sorbent, fixed on the drum; 6 – scraper for removing oil with sorbent from the drum; 7 – container for collecting a mixture of oil with sorbent.

Лабораторная установка скиммерного типа на рис. 2 отличается от известных устройств подобного типа наличием вставки из постоянного магнита во вращающемся цилиндрическом барабане, изготовленного из гидрофобного материала. Определено, что чем меньше насыпная плотность расширенных графитов, тем выше их нефтесвязывающая способность и для частиц ТРГ достигает значений 50 – 70 г нефти/г сорбента. Если применять расширенные графиты с кластерами металлов и дополнительно использовать магнитное поле при движении сорбционного материала к вращающемуся барабану, то нефтесвязывающая способность увеличивается до 80 – 100 г нефти/г сорбента.

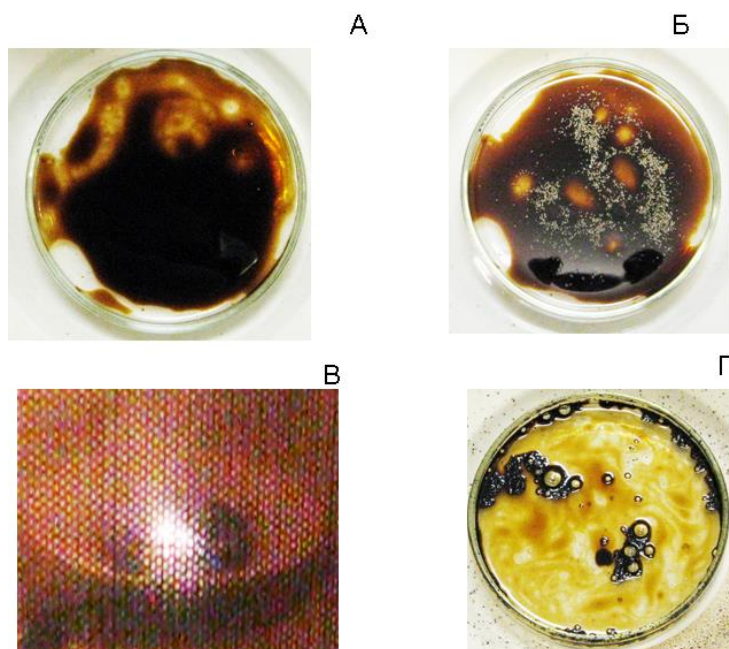
Возрастание нефтесвязывающей способности магнитоактивных сорбентов может быть объяснено тем, что при движении вращающегося барабана к нефтяному пятну с сорбентом на барабан попадает свободная нефть, не связанная с сорбентом, а также уменьшается количество стекающей с барабана нефти, расположенной между частицами сорбента. Аналогичные результаты увеличения нефтесвязывающей способности при динамических условиях сбора наблюдаются и для других гидрофобных сорбентов [29]

Для сбора нефти магнитоактивными сорбентами вокруг поверхности вращающегося барабана создавалось магнитное поле ~1500 Э. Изменения величины магнитного поля: 1500, 600, 200, 30, 10 Э соответствовали расстояниям до поверхности барабана – 0, 10, 20, 30, 40 мм соответственно, (диаметр барабана – 100, длина – 150 мм).

Вращающийся барабан в случае сбора нефтезагрязнений с применением магнитоуправляемых сорбентов может быть заменён на соленоидный рукав, в

котором направленно под действием магнитного поля перемещается нефтезагрязнение в ёмкость для сбора.

На рисунке 3 представлены результаты модельного эксперимента, который показывает перспективность применения модифицированных кислотами слоистых соединений графита (МГ) в конструкциях различных видов.



**Рис. 3.** Пример связывания нефти (нефтяное пятно – А), в которую были введены частицы модифицированного графита (Б), после чего, его подвергли микроволновому излучению (В) графитовые частицы расширились и в конечном счете произошло связывание нефти с частицами ТРГ (Г).

**Fig. 3.** An example of oil binding (oil slick – A), into which particles of modified graphite (B) were introduced, after which it was exposed to microwave radiation (C), the graphite particles expanded and eventually the oil was bound with TRG particles (D).

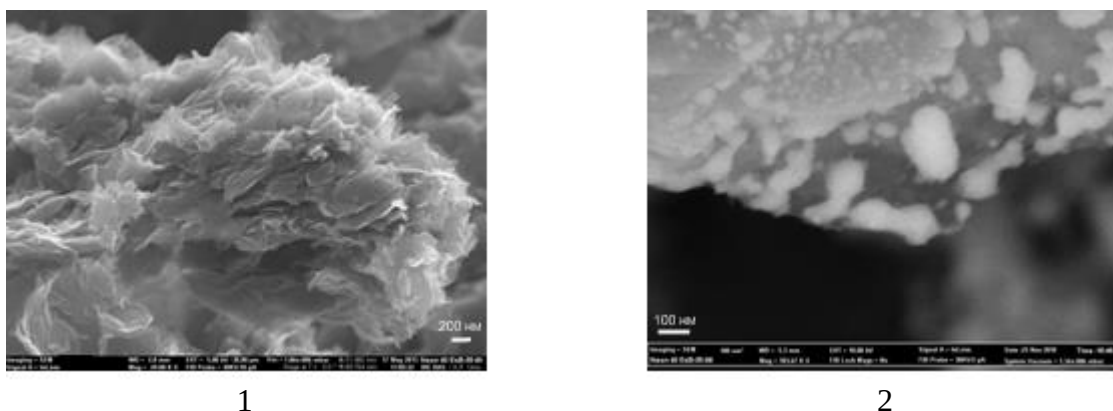
Возможны различные способы введения сорбентов из ТРГ в нефтяное пятно, в том числе и в виде терморасширенных гранул или проводить расширение полимерграфитовых композиций непосредственно в нефтяном слое.

При термостимулированном расширении модифицированных вибримолотых графитов происходит расщепление графитовых частиц с образованием графеноподобной структуры (рис. 4, 1) с удельной поверхностью по БЭТ более 1000 м<sup>2</sup>/г. Кластеры оксидов металла, образующиеся на поверхности графитовых частиц (рис. 4, 2) придают частицам свойство магнитоуправляемости.

### **Применение смесей МГ с термопластичными полимерами**

Модифицированный графит (МГ) применяли для смешения с термопластичными полимерными компонентами. В качестве полимерной матрицы применяли полиэтилен низкого давления (ПЭНД), имеющий низкую

температуру плавления. Смешение полимера и частиц МГ осуществляли в смесителе типа Брабендера при температуре 120–140°C. Полученные гранулы прогревали при температуре 230–300°C в течение 10 минут. При температуре выше 180°C происходит терморасширение частиц МГ в полиэтиленовой матрице с выделением газообразных продуктов. В результате происходит вспенивание ПЭНД, находящегося при таких температурах в вязкотекучем состоянии. Получающиеся гранулы имеют большие размеры и более низкую плотность по сравнению с исходным композиционным материалом. В частности, композиция ПЭ/МГ (50% мас., МГ) имеют насыпную плотность 250 г/дм<sup>3</sup>, а после терморасширения при 265°C – 24,6 г/дм<sup>3</sup>. Сорбционная способность образцов по отношению к алифатическим и ароматическим углеводородам, дизельному топливу и нефти после терморасширения резко возрастает (табл. 3).



**Рис. 4.** Микрофотографии частиц вибромолотого графита из графитовых суспензий для пропитки образцов нетканых материалов (200 нм/см). 1 – термостимулированное расширение; 2 – расширение графитовых частиц, после модифицирования солью металла, при термостимулированном нагреве до 350°C в течение 5 – 15 минут и расширение под действием СВЧ-нагрева до 30 секунд.

**Fig. 4.** Micrographs of vibro-milled graphite particles from graphite suspensions for impregnation of samples of nonwoven materials. 1 – thermally stimulated expansion; 2 – expansion of graphite particles, after modification with a metal salt, with thermally stimulated heating up to 350°C for 5 – 15 minutes and expansion under the action of microwave heating up to 30 seconds.

Преимущества, разрабатываемых сорбционных композиционных материалов обусловлены: низкой плотностью, не пылящей формой сорбентов в виде гранул и возможностью формировать сорбционные изделия и конструкции любой формы и размеров.

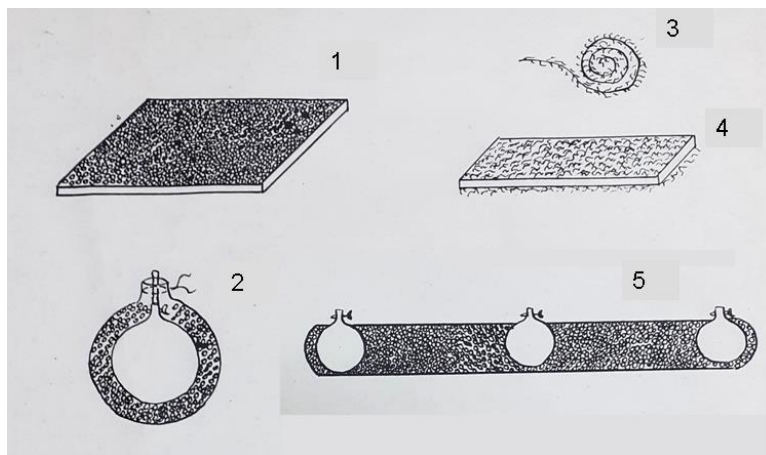
**Таблица 3.** Коэффициенты сорбции углеводородов и нефтепродуктов материалами на основе терморасширенных полиэтиленграфитовых композиций (50% мас. МГ)

**Table 3.** Coefficients of sorption of hydrocarbons and petroleum products by materials based on thermally expanded polyethylene graphite compositions (50% wt. MG)

| Углеводород или смесь углеводородов | Коэффициент сорбции ПЭНД/МГ, г/г |                  |
|-------------------------------------|----------------------------------|------------------|
|                                     | До терморасширения               | После расширения |
| Гептан                              | 0,82                             | 9,8              |
| Толуол                              | 1,54                             | 13,6             |
| Дизельное топливо                   | 1,33                             | 12,2             |

Кроме ПЭНД, в качестве полимерной матрицы для получения сорбентов можно использовать другие термопласты, а также каучуки. Применяя различные технологические схемы, можно получать терморасширенные полимерграфитовые сорбенты и сорбционные конструкции: лист, мат, рукав, цилиндр, сетка и т.д.

На рисунке 5 изображены некоторые виды сорбционных конструкций, в том числе и надувные, которые могут оказывать своевременную помощь при решении экологических задач.



**Рис. 5.** Некоторые виды сорбционных конструкций, в том числе и надувные, которые могут оказывать своевременную помощь при решении экологических задач. 1 – пластина, конструкция из полипропилена, 2 – надувной шар, 3 – рулонная конструкция, 4 – каучуковый ковер, 5 – пластина с надувными шарами, как ограждающая конструкция для локализации нефтезагрязнений.

**Fig. 5.** Some types of sorption structures, including inflatable ones, which can provide timely assistance in solving environmental problems. 1 – plate, structure made of polypropylene, 2 – inflatable ball, 3 – roll structure, 4 – rubber carpet, 5 – plate with inflatable balls as an enclosing structure for localizing oil pollution.

### **Характеристики дисперсных углеродсодержащих сорбентов, полученных из отходов лесотехнических производств**

В настоящее время ведутся работы по получению углерода, активированного угля и других углеродных материалов из такого практически неограниченного источника лигнин-углеводистого сырья как отходы лесотехнического производства, опилки, лузги, стеблей хлопчатника, кустарников и т.д.

Основной способ получения углеродного материала, существующий на действующих технологических схемах, основан на термическом разложении древесины. Для снижения энергозатрат были апробированы термохимические процессы разложения древесины без доступа воздуха. Так, на экспериментальной лабораторной установке непрерывного действия [24] были изготовлены опытные партии технического углерода – СУ из опилок. Пиролиз отходов древесины и другого лигнин содержащего сырья проводили в присутствии химических добавок путем последовательного прохождения массы через реактора при температуре не выше 250°C в течение двух часов. Неорганические добавки, такие как, например, серосодержащие соединения и



соли галогенов, оказывают каталитическое воздействие на процесс структурного упорядочения углеродного материала. Синтезированные материалы имеют неоднородную микроструктуру, в которой преобладают микропоры с объёмом 0,162 см<sup>3</sup>/г. Удельная поверхность синтезированного углеродного образца по методу БЭТ составляла 210 – 260 м<sup>2</sup>/г, а суммарный объём адсорбционного пространства микропор синтезированного СУ (0,238 см<sup>3</sup>/г) был сопоставим с объёмом углей марки БАУ и углей, получаемых из каменноугольной шихты АГС-4. Полученные в результате пиролиза гидрофобные сорбенты поглощали порядка 4 – 8 г нефти на 1 г сорбента.

Важным сырьём для получения углеродных сорбентов является лузга вызревших семян некоторых сельскохозяйственных культур, используемых в масличном производстве. Так лузга вызревших, черных семян подсолнечника содержит такие ценные материалы, как меланин, лигнин и целлюлоза. Способ получения сорбента (фитосорбент) из этого сырья, включает кислотный гидролиз измельченной лузги при температуре 110 – 130°C с последующим отмыванием от кислоты и продуктов гидролиза [30, 31]. Полученный фитосорбент представляет собой порошок от темно-коричневого до черного цвета, без вкуса, со слабым специфическим запахом.

Исследования физико-химических свойств фитосорбента показали, что: фитосорбент эффективно связывает и удаляет из воды и водных растворов многие радионуклиды и тяжелые металлы (табл. 4) Фитосорбент демонстрирует высокую сорбционную активность в отношении ртути, свинца, хрома и что особенно важно, эффективно связывает европий. Это позволяет предполагать высокую связывающую эффективность фитосорбента в отношении радиоактивного плутония, одного из наиболее токсичных элементов. Известно, что поведение европия в водных растворах очень сходно с плутонием. Поэтому методы очистки водных растворов от плутония отрабатываются (что общепринято) на менее токсичном европии.

**Таблица 4.** Связывающая способность фитосорбента в отношении тяжелых металлов и радионуклидов

**Table 4.** Binding capacity of phytosorbent in relation to heavy metals and radionuclides

| Метал              | Начальная концентрация, мг/л | Конечная концентрация, мг/л | Эффективность сорбции, S% |
|--------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Уран               | 500                          | 75                          | 85,0                      |
| Европий (плутоний) | 10                           | 0,3                         | 97,0                      |
| Цинк               | 5                            | 0,88                        | 82,4                      |
| Хром               | 5                            | 0,1                         | 98,0                      |
| Медь               | 5                            | 1,68                        | 66,4                      |
| Ртуть              | 5                            | 0,011                       | 99,8                      |
| Свинец             | 5                            | 0,20                        | 96,0                      |
| Цезий              | 10                           | 4,63                        | 54,0                      |
| Стронций           | 10                           | 2,5                         | 75,0                      |

Объем раствора равен 20 мл, количество добавленного фитосорбента – 500 мг для цинка, хрома, меди, ртути и свинца и 100 мг для урана, стронция, цезия и европия.

$$S = (C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{исх}}, \%$$

Кроме металлов и радионуклидов фитосорбент также связывает и удаляет из воды многие токсичные органические вещества (например, бензол, толуол, четыреххлористый углерод, 3,4-бензпирен), связывает нефть, нефтепродукты, масла и жиры. Связанная фитосорбентом нефть удерживается на поверхности воды без дополнительного использования поверхностно-активных веществ в течение длительного времени.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разрабатываемые сорбенты и сорбционные конструкции, обладающие свойством управляемости внешним магнитным полем, с помощью которых можно проводить очистку воды и поверхности земли от загрязнений в настоящее время представляют большой научный и практический интерес. Это связано с развитием новых технических средств, в частности, робототехники и радиоуправляемых устройств, которые повысят быстроту и эффективность очистки водных сред от загрязнений.

Полученные в работе результаты исследований позволяют заключить, что:

1. Разработанные в работе способы модифицирования графитов с целью формирования кластеров металлов и получения свойства магнитоуправляемости распространяются на модифицирование дисперсных сорбентов из углеводистого сырья и сорбентов различной природы, в том числе и нетканых сорбционных материалов.
2. Магнитоуправляемые сорбенты могут применяться в биологии и медицине для удаления эндо- и экзотоксинов из организма человека, для очистки, например, крови от токсинов без нарушения её реологических свойств, обеспечивают коррекцию ферментного и иммунного состава биологических жидкостей, а также для обеспечения уничтожения патогенной микрофлоры вирусов [32–34].
3. Новый подход получения вспененных полимерграфитовых композиций за счёт расширения модифицированных графитов позволяет создавать полимер сорбционные композиты различных конструкций.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Кормак Д. (1989). *Борьба с загрязнениями моря нефтью и химическими веществами*. М.: Транспорт.
2. Дмитриев М.Т., Казина Н.И., Пинигина И.А. (1989). *II Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник*. М.: Химия.
3. Мельников Н.Н. (1992). Пестициды в окружающей среде. *Успехи Химии*, 61(10), 1932–1966.

4. Горшенев В.Н., Овчинников А.А., Новиков Ю.Н. (2001). Магнитоактивные графиты для сорбции углеводородов нефти. *Журн. Физ. Химии*, 75(6), 1058–1061.
5. Есенкова Н.П., Бачерникова С.Г., Михалькова А.И. (2002). *ОАО «НИИ нетканых материалов»*, Стройпрофиль, 5.
6. Тимашев С.Ф. (1991). Роль химических факторов в эволюции природных систем (Химия и Экология). *Успехи химии*, 60 (11), 2292–2331.
7. Baby, R., Saifullah, B., Hussein, M.Z., (2019). Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Res Lett*, 14(341), 1–17. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8>
8. Wu, Y., Pang, H., Liu, Y., Wang, X., Yu, S., Fu, D., Chen, J., Wang, X. (2019). Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 246, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076>
9. Варезкин Ю.А., Михайлова А.Н. (1991). Проблема очистки промышленных сточных вод в Японии (обзор по материалам симпозиума). *Журнал Всесоюзного Химического Общества им. Д.И. Менделеева*, XXXVI (1), 79-83.
10. Душкин С.С. (1988). Улучшение технологии очистки природных и сточных вод магнитным полем. *Х: Высшая школа*.
11. <https://www.vikoma.com/> (accessed 01.04.2021)
12. <http://www.ecolarn.ru/glavnaya-top.html> (accessed 01.04.2021)
13. <https://www.elastec.com/> (accessed 01.04.2021)
14. Пат. 834085 СССР, 1981.
15. Пат. 1171585 СССР, 1985.
16. Пат. 1214595 СССР, 1986.
17. Пат. 5215407 США, 1993.
18. Пат. 5380431 США, 1995.
19. Пат. 5753108 США, 1998.
20. Gorshenev, V.N., Bibikov, S.B., Spector, V.N., (2001). Modifying of materials by counter-diffusion of reagent. *Mater. Chem. and Phys.*, 8898, 1-6.
21. Тимербаев Н.Ф., Сафина А.В., Хабибуллина А.Р., Мазаров И.Ю. (2017). Современное состояние производства древесного угля. *Проблемы энергетики*, 19(7-8), 13–20. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2017-19-7-8-13-20>
22. Минич М.И., Спицын А.А. (2020). Получение углеродсодержащих сорбентов в качестве альтернативного способа переработки лигнин-содержащих отходов. *Химическая безопасность*, 4(2), 240–249. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18017>
23. Пат. РФ 2060818, 1996.
24. Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В. (2020). Очистка воды от нефтепродуктов сорбентом на основе терморасширенного графита для орошения сельскохозяйственных угодий. *Научно-агрономический журнал*, 110(3), 4–8. <https://doi.org/10.34736/FNC.2020.110.3.001.4-8>
25. Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Voitash A.A., Arzumanyan G.M., & Savoskin M.V. (2020). Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethylformate and acetic acid: effect of the conditions of the intercalated compound obtaining. *Journal of Physics:Conference Series*, 1658, 012004: 1–10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012004>
26. Давыдова А.А., Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Муратов А.В., Ереско А.Б., Бурховецкий В.В., Волкова Г.К., Савоськин М.В. (2019). Сорбционные свойства терморасширенного графита нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. *Химическая безопасность*, 3(6), Спецвыпуск, 39–48
27. Пат. 2118291 РФ, 1998.
28. Горшенев В.Н., Мельников В.П. (2013). Термостимулированное расширение графитов с различной степенью окисления. *Химическая физика*, 32(1), 1–7.
29. Горшенев В.Н., Филиппов В.И. (2002). Сорбция углеводородов гидрофобными ферромагнитными частицами. *Физ. Химия*, 76(6), 1119–1123.
30. Пат. 2067328 РФ, 1996.



31. Коварский А. Л., Сорокина О.Н., Горшенев В.Н., Тихонов А.П. (2007). Исследование магнитных жидкостей с помощью парамагнитного индикатора. *Физическая химия*, 81(2), 364–371.
32. Филиппов В.И., Кузнецов А.А. (2002). Микросферы для биомедицинского применения. Области применения и способы получения. *Материалы симпозиума «Применение биомагнитных носителей в медицине»*. М: ИБХФ РАН, 15–20.
33. Сандуляк А.В. (1988). *Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов*. М: Химия.
34. Pat. 0015097, US, 2010.

## References:

1. Cormac, D. (1989). *Combating oil and chemical pollution of the sea*. M.: Transport.
2. Dmitriev, M.T., Kazina, N.I., Pinigina, I.A. (1989). *II Sanitary-chemical analysis of pollutants in the environment. Directory*. M.: Chemistry.
3. Melnikov, N.N. (1992). Pesticides in the environment. *Advances in Chemistry*, 61(10), 1932–1966.
4. Gorshenev, V.N., Ovchinnikov, A.A., Novikov, Yu.N. (2001). Magnetoactive graphites for the sorption of petroleum hydrocarbons. *Journal. Phys. Chemistry*, 75 (6), 1058.
5. Esenkova, N.P., Bachernikova, S.G., Mikhail'kova, A.I. (2002). JSC "Research Institute of Nonwovens", Stroyprofil, 5.
6. Timashev, S.F. (1991). The role of chemical factors in the evolution of natural systems (Chemistry and Ecology). *Advances in Chemistry*, 60 (11), 2292-2331.
7. Baby R., Saifullah, B. Hussein M.Z., (2019). Carbon Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal-Contaminated Water and Environmental Remediation. *Nanoscale Res Lett*, 14(341), 1–17. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3167-8>
8. Wu Y., Pang H., Liu, Y., Wang, X., Yu, S., Fu, D., Chen, J., Wang, X. (2019). Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 246, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.076>
9. Varezhkin, Yu.A., Mikhailova, A.N. (1991). The problem of industrial wastewater treatment in Japan (review based on the materials of the symposium). *Journal of the All-Union Chemical Society. DI. Mendeleev*, XXXV1 (1), 79–83.
10. Dushkin, S.S. (1988). *Improvement of technology for purification of natural and waste water by a magnetic field*. M.: High school
11. <https://www.vikoma.com/> (дата обращения 01.04.2021)
12. <http://www.ecolarn.ru/glavnaya-top.html> (дата обращения 01.04.2021)
13. <https://www.elastec.com/> (дата обращения 01.04.2021).
14. Pat. 834085, USSR, 1981.
15. Pat. 1171585, USSR, 1985.
16. Pat. 1214595, USSR, 1986.
17. Pat. 5215407, USA, 1993.
18. Pat. 5380431, USA, 1995.
19. Pat. 5753108, USA, 1998.
20. Gorshenev, V.N., Bibikov, S.B., Spector, V.N., (2001). Modifying of materials by counter-diffusion of reagent. *Mater. Chem. and Phys.*, 8898, 1–6.
21. Timerbaev, N.F., Safina, A.V., Khabibullina, A.R., Mazarov, I.Yu. (2017) Contemporary state of production of wood coal. *Power engineering: research, equipment, technology*, 19(7–8), 13–20. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2017-19-7-8-13-20> (in Russ.).
22. Minich, M.I. & Spitsyn, A.A. Production of carbon-based sorbents as an alternative method for utilization of lignin containing waste. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(2), 240–249. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.2.18017> (in Russ.).
23. Pat. 2060818, Russian Federation, 1996.

24. Voitash, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., & Savoskin, M.V. (2020). Water purification for agricultural grounds irrigation from petroleum products with a sorbent based on thermally expanded graphite. *Scientific Agronomy Journal*, 110(3), 4–8. (in Russ).  
<https://doi.org/10.34736/FNC.2020.110.3.001.4-8>
25. Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Voitash, A.A., Arzumanyan, G.M., & Savoskin, M.V. (2020). Thermally expanded graphite from graphite nitrate cointercalated with ethylformate and acetic acid: effect of the conditions of the intercalated compound obtaining. *Journal of Physics:Conference Series*, 1658, 012004: 1–10. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1658/1/012004>
26. Davydova, A.A., Voitash, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Muratov, A.V., Eresko, A.B., Burhovetskiy, V.V., Volkova, G.K., & Savoskin, M.V. (2019). Sorption properties of thermally expanded graphite nitrate cointercalated with ethyl formate and acetic acid. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 3(5), 39–48 (in Russ.).
27. Pat. 2118291, Russian Federation, 1998.
28. Gorshenyov, V.N., Melnikov, V.P. (2013). Thermally stimulated expansion of graphites with different oxidation states. *Chemical Physics*, 32(1), 1–7.
29. Gorshenev, V.N., Filippov, V.I. (2002). Sorption of hydrocarbons by hydrophobic ferromagnetic particles. *Phys. Chemistry*, 76 (6), 1119–1123.
30. Pat. 2067328, Russian Federation, 1996.
31. Kovarskiy, A.L., Sorokina, O.N., Gorshenev, V.N., Tikhonov, A.P. (2007). Study of magnetic fluids using a paramagnetic indicator. *Physical Chemistry*, 81(2), 364–371.
32. Filippov, V.I., Kuznetsov, A.A. (2002). Microspheres for biomedical applications. Applications and methods of obtaining. *Materials of the symposium "Application of biomagnetic carriers in medicine"*. Moscow: IBCP RAS 15–20.
33. Sandulyak, A.V. (1988). Magnetic filtration cleaning of liquids and gases. *M: Chemistry*.
34. Pat. 0015097, US, 2010.