

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО НИТРАТА ГРАФИТА, СОИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ЭТИЛФОРМИАТОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

А. А. Давыдова^{1}, А. А. Войташ¹, Ю. В. Берестнева², Е. В. Ракша¹,
А. В. Муратов¹, А. Б. Ереско¹, В. В. Бурховецкий³, Г. К. Волкова³,
М. В. Савоскин¹*

¹Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, *e-mail: ww-52007@yandex.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук», г. Волгоград, Россия

³Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк

Поступила в редакцию 27.06.2019 г.

Аннотация – Терморасширенный графит (ТРГ) с улучшенными сорбционными свойствами получен путем термической обработки продукта соинтеркалирования нитрата графита с этилформиатом и уксусной кислотой. Морфология поверхности продукта соинтеркалирования и ТРГ исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что полученный ТРГ является перспективным сорбентом для удаления экотоксикантов из сточных вод и природных водоемов. Исследована сорбционная способность ТРГ при сорбции нефти и нефтепродуктов из водной среды. Показана возможность применения ТРГ в качестве сорбента палладиевых катализаторов из стоков гомогенных продуктов реакции Сузуки.

Ключевые слова: соединение соинтеркалирования нитрата графита, терморасширенный графит, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, сорбция, очистка воды.

SORPTION PROPERTIES OF THERMALLY EXPANDED GRAPHITE NITRATE CO-INTERCALATED WITH ETHYL FORMATE AND ACETIC ACID

A. A. Davydova^{1}, A. A. Voitash¹, Yu. V. Berestneva², E. V. Raksha¹,
A. V. Muratov¹, A. B. Eresko¹, V. V. Burkhovetskiy³, G. K. Volkova³,
and M. V. Savoskin¹*

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Donetsk,
*e-mail: ww-52007@yandex.ru

²Federal State Budget Scientific Institution “Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences”, Volgograd, Russia

³Donetsk institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Donetsk

Received June 27, 2019

Abstract – Thermally expanded graphite (TEG) with improved sorption properties was obtained by heat treatment of the product of co-intercalation of graphite nitrate with ethyl formate and acetic acid. The surface morphology of the co-intercalation product and TEG was studied by scanning electron microscopy. The obtained TEG was found to be an effective sorbent for removing environmentally toxic compounds from wastewater and natural water bodies. The TEG sorption capacity relating to sorption of oil and oil products from aqueous media was investigated. The TEG applicability as a sorbent for recovery of Pd-catalysts from effluents of homogeneous Suzuki cross-coupling reaction was demonstrated.

Keywords: graphite nitrate co-intercalation compound, thermally expanded graphite, XRD, scanning electron microscopy, adsorption, water purification.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные технологии широко применяются для очистки водных объектов от различных экотоксикантов и являются весьма эффективными. К одним из наиболее опасных загрязнителей водоемов относятся нефтепродукты, биodeградация которых в водных средах протекает достаточно медленно. Предельно допустимая концентрация нефтепродуктов в воде варьирует в диапазоне 0,05-0,3 мг·дм⁻³ [1]. Для сорбционной очистки применяют различные адсорбенты, которых в настоящее время в мире производится около 200 наименований [2]. Терморасширенный графит обладает рядом свойств (химическая инертность, термостойкость, высокая пористость и большая удельная поверхность), обеспечивающих перспективность разработки сорбционных материалов на его основе [3, 4]. В связи с этим особый интерес представляет синтез и исследование новых соединений интеркалирования графита, что позволит получать углеродные сорбенты с заданными свойствами.

В работе показана возможность получения терморасширенного графита из соединений соинтеркалирования нитрата графита с органическими веществами в режиме термоудара, а также изучена сорбционная способность ТРГ по отношению к нефтяным углеводородам и палладию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75, с исходной зольностью 4,56%. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами в 3 этапа: 1 – кипячение в HCl; 2 – обработка HF; 3 – повторное кипячение в HCl. Зольность графита после полного цикла очистки составила 0,01%.

Синтез соединения соинтеркалирования нитрата графита и получение терморасширенного графита на его основе

Синтез соединения соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) с этилформиатом и уксусной кислотой проводили в термостатируемом реакторе при 20°C. К навеске графита ГТ-1 добавляли 98%-ную азотную кислоту и перемешивали смесь в течение 10 мин. Полученный в результате свежий нитрат графита последовательно обрабатывали равными по объему количествами этилформиата и уксусной кислоты (соинтеркалянты). Продукт отфильтровывали и сушили до постоянной массы при 20°C. Расходы дымящей

азотной кислоты и соинтеркалянтов составляли $0,6 \text{ см}^3$ и 6 см^3 на 1 г исходного графита, соответственно.

Термическое расширение ССНГ проводили в предварительно разогретой до 900°C муфельной печи (Fisher Scientific Isotemp® Model 650 Programmable Muffle Furnace, Nabertherm, Германия). Навеску ССНГ массой 0,2 г в кювете из нержавеющей стали вносили и выдерживали в течение 120 с. Затем кювету со вспученным графитом извлекали из печи, содержимое переносили в мерный цилиндр и измеряли объем полученной графитовой пены. Коэффициент термического расширения для всех образцов определяли как среднее арифметическое трех параллельных измерений из соотношения:

$$K_v = \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где K_v – коэффициент термического расширения, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$;

V – объем графитовой пены, см^3 ;

m – масса исходного анализируемого образца, г.

Особенности структуры графита и конечных продуктов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра «ДРОН-3» (ЛНПО «Буревестник», СССР) с использованием CuK_α излучения, длина волны $\lambda_\alpha = 1,54181 \text{ \AA}$ ($U = 30 \text{ кВ}$, $I = 20 \text{ мА}$).

На основе угловых положений пиков на дифрактограммах ССНГ рассчитывали периоды идентичности ($I_c, \text{ \AA}$) в соответствии с уравнением:

$$I_c = l \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i}, \quad (2)$$

где λ – длина волны излучения, \AA ;

θ_i – угол скольжения, $^\circ$.

l – порядок отражения под углом θ_i .

Порядок отражения l максимальной интенсивности связан с номером стадии интеркалирования ССНГ n соотношением $l = n + 1$.

Высоту заполненного межслоевого пространства ($d_i, \text{ \AA}$) для нитрата графита и ССНГ определяли из соотношения:

$$d_i = I_c - (n - 1) \cdot 3,360, \quad (3)$$

где I_c – период идентичности, \AA ;

n – номер стадии интеркалирования (число графитовых плоскостей между соседними слоями интеркаланта);

$3,360 \text{ \AA}$ – межплоскостное расстояние в исходном графите.

Морфологию поверхности исходного графита, нитрата графита, ССНГ и терморасширенного графита (ТРГ) на его основе исследовали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM – 6490LV (Jeol, Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Великобритания). Режим работы микроскопа: ускоряющее напряжение – 10, 20 кВ, сила тока – $0,3 \dots 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ А}$, увеличение – $\times 40 \dots \times 20000$, контраст во вторичных (SEI) и отраженных (обратно рассеянных) (BEI)

электронах. Образцы наносились на специальную подложку из двустороннего углеродного скотча. Остатки порошка, не приклеившегося к подложке, удаляли при помощи струи воздуха. Затем образцы помещали в колонну микроскопа для проведения исследований.

Синтез 2-хлор-3-фенилпиридина и сорбция Pd-катализатора из постреакционной среды терморасширенным графитом

В колбу, снабженную мешалкой, помещали 3-бром-2-хлорпиридин (1,5 г, 7,8 моль), Na_2CO_3 (3,3 г, 31,2 ммоль), фенилбороновую кислоту (0,95 г, 7,8 ммоль), PdCl_2 (21 мг, 1,5 мол.%), лиганд трифенилфосфинмоносульфонат калия (TRPMS) (178 мг, 6 мол.%). Колбу герметизировали и продували аргоном. Затем через шприц добавляли воду (10 мл) и диоксан (2 мл). Реакционную смесь перемешивали при нагревании (105°C, в бане) в течение 24 ч. Затем реакционную смесь разбавляли водой (20 мл) и экстрагировали хлороформом (10 мл \times 3). Объединенные органические экстракты промывали водой (10 мл \times 2), сушили с помощью CaCl_2 , фильтровали и концентрировали в вакууме. Оставшийся маслянистый остаток растворяли в концентрированной соляной кислоте (6 мл) при нагревании на водяной бане, добавляли активированный уголь и нагревали 10 мин. Затем смесь отфильтровывали, разбавляли водой (25 мл) и охлаждали. Осадок отфильтровывали и промывали водой (3 мл \times 2) с получением 2-хлор-3-фенилпиридина в виде белого твердого вещества.

Выход продукта составил 77%, температура плавления полученного соединения – 33–35°C. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3): δ 7,28 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H, H-5), 7,42 (с, 4H, Ph), 7,64 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H, H-4), 8,37 (уширенный синглет, 1H, H-6).

После выделения 2-хлор-3-фенилпиридина, водную фазу использовали для исследования сорбции Pd. Фильтрат обрабатывали терморасширенным графитом (100 мг) в течение 20 мин. Терморасширенный графит отделяли фильтрованием, промывали водой (5 мл \times 2) и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Морфологию поверхности ТРГ после сорбции исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Определение сорбционной емкости

Для определения сорбционной емкости ТРГ по отношению к нефти и нефтепродуктам в стакан с 200 см³ дистиллированной воды вводили определенное количество исследуемого вещества – нефтяного углеводорода. Затем при умеренном перемешивании содержимого стакана порциями по 0,01 г добавляли ТРГ до момента полного поглощения углеводорода и образования плотных агрегатов, укрупняющихся при перемешивании. После этого насыщенный углеводородом ТРГ отфильтровывали и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Сорбционную емкость ТРГ (А, г/г) определяли по формуле:

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0}, \quad (4)$$

где m_1 – масса ТРГ с поглощенным углеводородом, г;
 m_0 – исходная масса ТРГ, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные особенности нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой

Известно, что графиты являются инертными материалами со слабой адсорбционной способностью, однако они взаимодействуют с различными химическими веществами с образованием соединений интеркалирования, которые в свою очередь обладают способностью при термической обработке многократно расширяться в объеме с образованием терморасширенного графита (ТРГ) [5]. Модификация графита азотной кислотой и органическими соединениями ведет к дополнительной стабилизации нитрата графита и способствует значительному увеличению способности к термическому расширению [6, 7].

Синтез ССНГ проводили путем обработки графита концентрированной азотной кислотой с последующим добавлением соинтеркалянтов (этилформиата и уксусной кислоты).

Методом рентгенофазового анализа (РФА) были изучены структурные изменения графита при его взаимодействии с азотной кислотой и последующей обработке этилформиатом и уксусной кислотой, а также стабильность во времени полученного ССНГ. Дифрактограммы исходного графита и нитрата графита представлены на рисунке 1а. Рисунок 1б демонстрирует дифрактограммы, записанные через разные промежутки времени (1 ч, 20, 90 и 200 сут) после синтеза ССНГ. Анализ дифрактограммы нитрата графита показывает, что в образце присутствуют соединения II и IV стадий интеркалирования (рис. 1а), что согласуется с данными предыдущих исследований для графита марки ГСМ-1 [2, 7]. Номер стадии интеркалирования соответствует числу углеродных слоев между двумя соседними слоями внедренных частиц. Для нитрата графита характерно наличие α и β фазы, которые отличаются пространственным расположением нитрат-ионов относительно углеродных слоев.

Дифрактограмма свежеприготовленного образца ССНГ (рисунок 1б) по своему виду мало отличается от дифрактограммы нитрата графита, но основные рефлексы смещаются в сторону меньших углов отражения, что свидетельствует об ослаблении связи между графитовыми слоями. При хранении ССНГ при комнатной температуре через 20 сут после синтеза наблюдается структурная реорганизация ССНГ, которая сопровождается переходом менее стабильной α -формы ССНГ в более стабильное соединение β -формы.

На основе дифрактограмм для ССНГ определены значения периода идентичности (I_c , Å) и высоты заполненного межслоевого пространства (d_i , Å) (таблица 1). При хранении образцов ССНГ наблюдается уменьшение d_i для IV стадии интеркалирования, что связано, по-видимому, с переходом менее стабильной α -формы в более стабильную β -форму, которая характеризуется

более компактным расположением внедренных частиц и, соответственно, меньшими межплоскостными расстояниями.

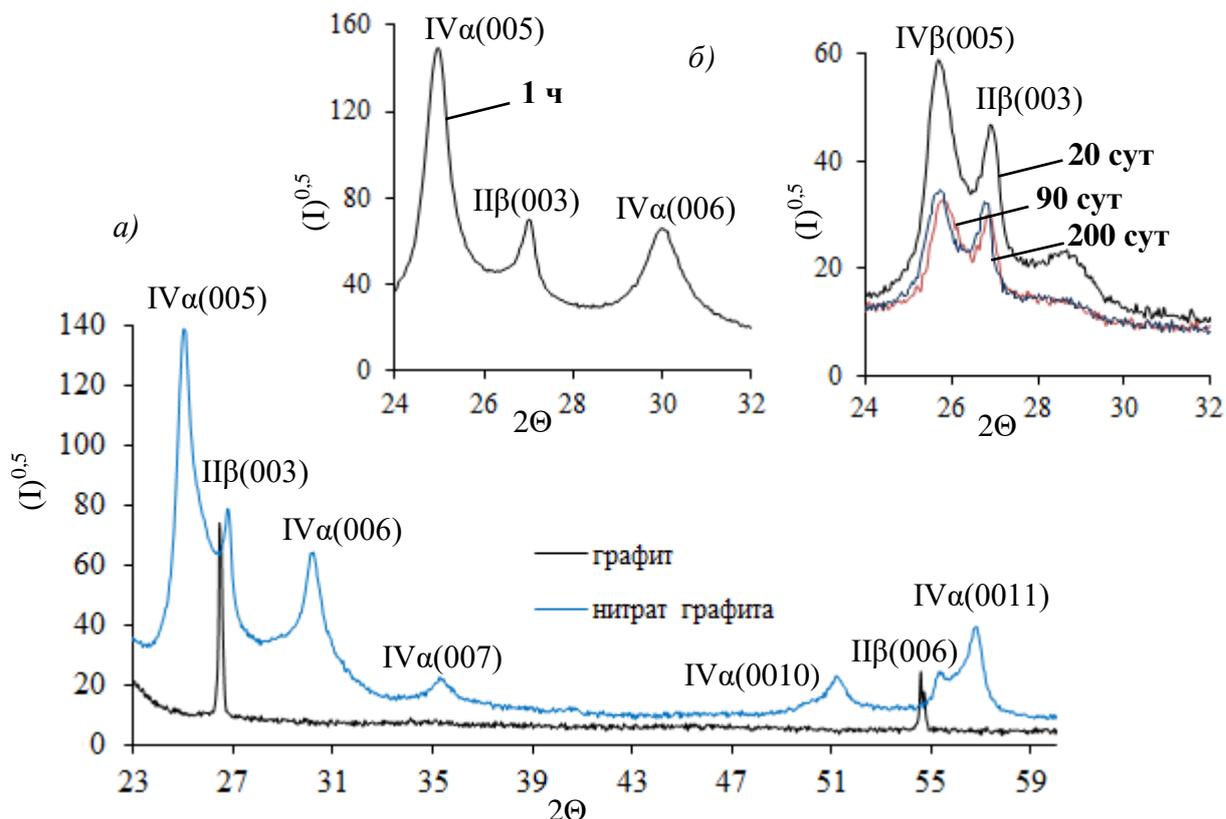


Рис. 1. Дифрактограммы исходного и обработанного азотной кислотой графита (а); фрагменты дифрактограмм нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой (б).

Межплоскостное расстояние, соответствующее рефлексу 003 для II стадии интеркалирования, увеличивается, вероятно, вследствие поглощения образцом ССНГ дополнительной влаги из воздуха и структурной реорганизации слоя интеркалянта. Внешний вид дифрактограмм, записанных через 90 и 200 сут после синтеза ССНГ, практически совпадает с дифрактограммой, записанной через 20 сут после синтеза, в течение которых, по-видимому, и происходят основные структурные изменения ССНГ. Это указывает на стабильность полученного ССНГ во времени.

Таблица 1. Структурные параметры ССНГ на основе этилформиата и уксусной кислоты по данным рентгенофазового анализа

Время после синтеза	IV стадия		II стадия	
	$I_c, \text{Å}$	$d_i, \text{Å}$	$I_c, \text{Å}$	$d_i, \text{Å}$
1 ч	17,837	7,757	9,907	6,547
20 сут	17,345	7,265	9,936	6,576
90 сут	17,292	7,212	9,950	6,590
200 сут	17,318	7,238	9,994	6,634

Получение терморасширенного графита и изучение его сорбционной емкости

Полученный трехкомпонентный продукт ССНГ на основе этилформиата и уксусной кислоты демонстрирует хорошую способность к термическому расширению: коэффициент термического расширения для него составляет $380 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, тогда как для нитрата графита – $250 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Морфология поверхности частиц исходного графита, нитрата графита, а также полученных ССНГ и ТРГ исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все образцы обладают слоистой структурой. Частицы исходного графита (рис. 2а) так же, как частицы нитрата графита (рис. 2б) – гладкие и компактные. Частицы ССНГ, высушенные на воздухе при комнатной температуре, демонстрируют подвспученную структуру даже без дополнительной термообработки (рис. 2в). По-видимому, в процессе синтеза такого ССНГ и его высушивания при 20°C происходит так называемое химическое или реагентное вспучивание. Терморасширенный графит представляет собой гранулы вермикулярной формы, обладающие пористой структурой (рис. 2г). Ширина видимых пор варьируется от 0,5 до 50 мкм.

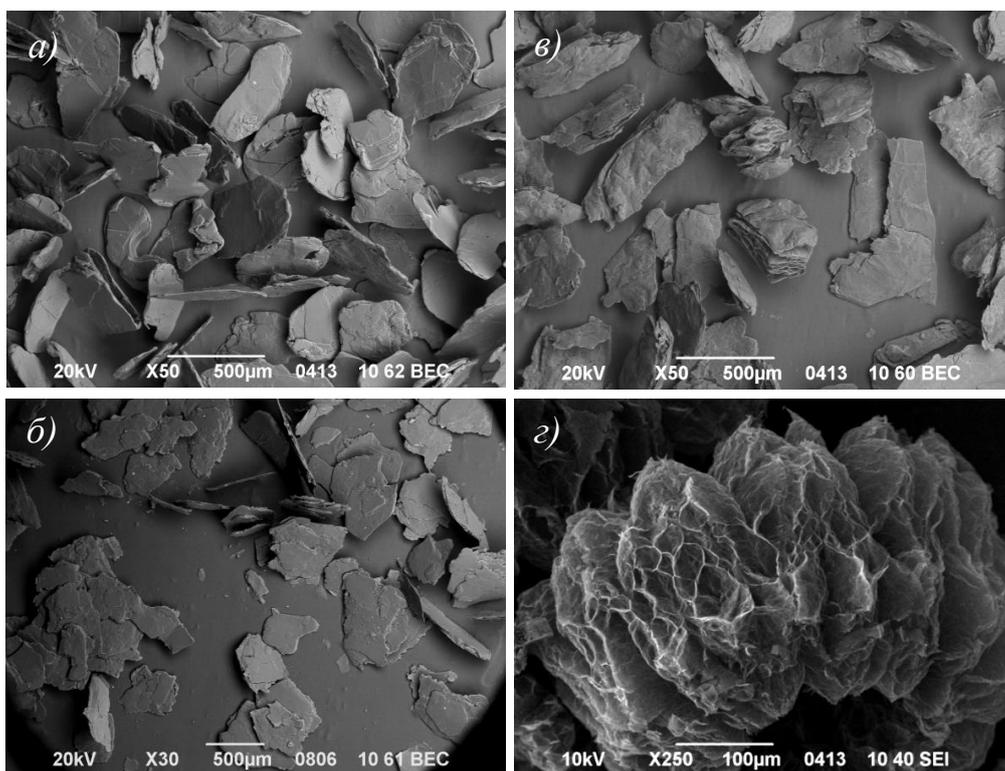


Рис. 2. Типичные СЭМ-микрофотографии исходного графита (а), нитрата графита (б), ССНГ (в) и терморасширенного графита на его основе (г).

Сорбционную емкость полученного ТРГ по отношению к не растворимым в воде нефтяным углеводородам определяли гравиметрическим методом при комнатной температуре. Для исследования были использованы: нефть месторождения Субботина ГУП РК «Черноморнефтегаз», масло машинное М-8В, бензол (х.ч.), бензин марки АИ-095, топливо дизельное, керосин очищенный, масло вакуумное марки ВМ-5.

Значение сорбционной емкости рассчитывали по формуле (4) как среднее арифметическое трех параллельных опытов. Величины сорбционной емкости для исследуемого ТРГ соответствуют, а в ряде случаев и несколько превышают соответствующие значения для ТРГ на основе бисульфата графита, модифицированного пероксидом водорода [8] (таблица 2).

Таблица 2. Сорбционная емкость термически расширенного графита относительно нефтепродуктов

Наименование вещества	Сорбционная емкость, г/г сорбента	
	ТРГ на основе бисульфата графита, модифицированного пероксидом водорода [8]	ТРГ на основе нитрата графита, модифицированного этилформиатом и уксусной кислотой
Нефть	55,0	62,4
Бензол	35,0	71,3*
Масло машинное	50,0	43,4
Бензин	43,3	52,5*
Керосин	39,0	44,1*
Топливо дизельное	43,0	49,6
Масло вакуумное	-	88,1

* – данные могут быть занижены за счет летучести сорбата.

ТРГ может быть перспективным материалом для сорбции тяжелых металлов, в частности, для очистки содержащих металлы промышленных стоков [9]. Для полученного ТРГ изучена сорбция Pd-катализатора, использованного в реакции кросс-сочетания (реакция Сузуки) после экстракции целевого продукта. В качестве модельной реакции кросс-сочетания в работе использовали синтез 2-хлор-3-фенилпиридина (рис. 3), который используется в крупном масштабе в фармацевтической промышленности [10]:

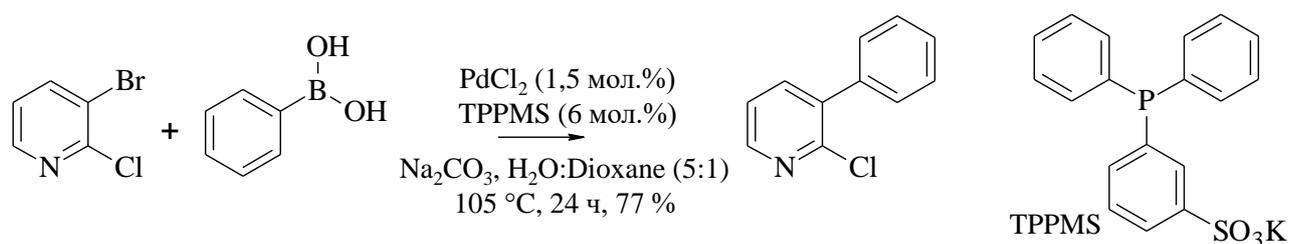


Рис. 3. Схема модельной реакции синтеза 2-хлор-3-фенилпиридина (реакция Сузуки).

На рисунке 4 представлены СЭМ-микрофотографии ТРГ после сорбции палладия из раствора. Предварительный анализ, проведенный методом СЭМ с рентгеноспектральным микроанализатором, показал, что данный образец терморасширенного графита содержит около 12% Pd по массе.

Равномерный контраст поверхности исходного ТРГ и образца после сорбции Pd, регистрируемый в режиме обратно рассеянных электронов, свидетельствует об однородности их поверхности (рис. 5а, г).

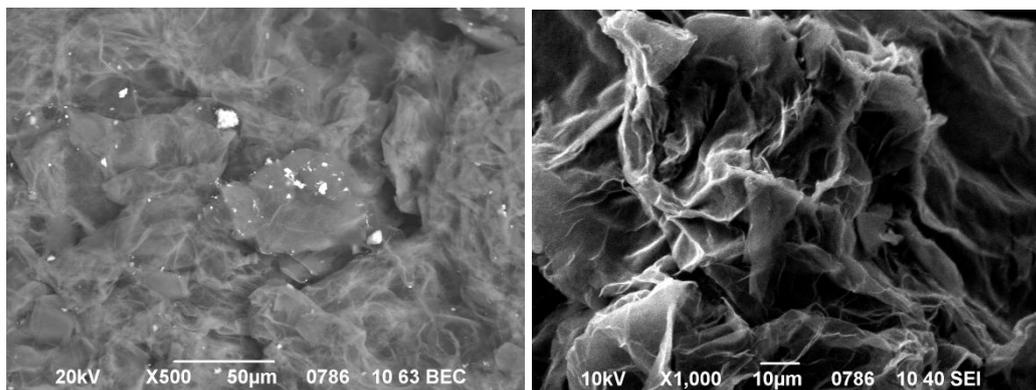


Рис. 4. Типичные СЭМ-микротографии терморасширенного графита после сорбции Pd.

Подтверждением этого является равномерное распределение элементов по поверхности, а также отсутствие сегрегаций и ликваций на микротографиях, сделанных в характеристическом рентгеновском излучении (рис. 5б, в, д, е). Палладий после сорбции распределяется в образце ТРГ равномерно, что подтверждается микротографиями поверхности в характеристическом рентгеновском излучении (рис. 5ж).

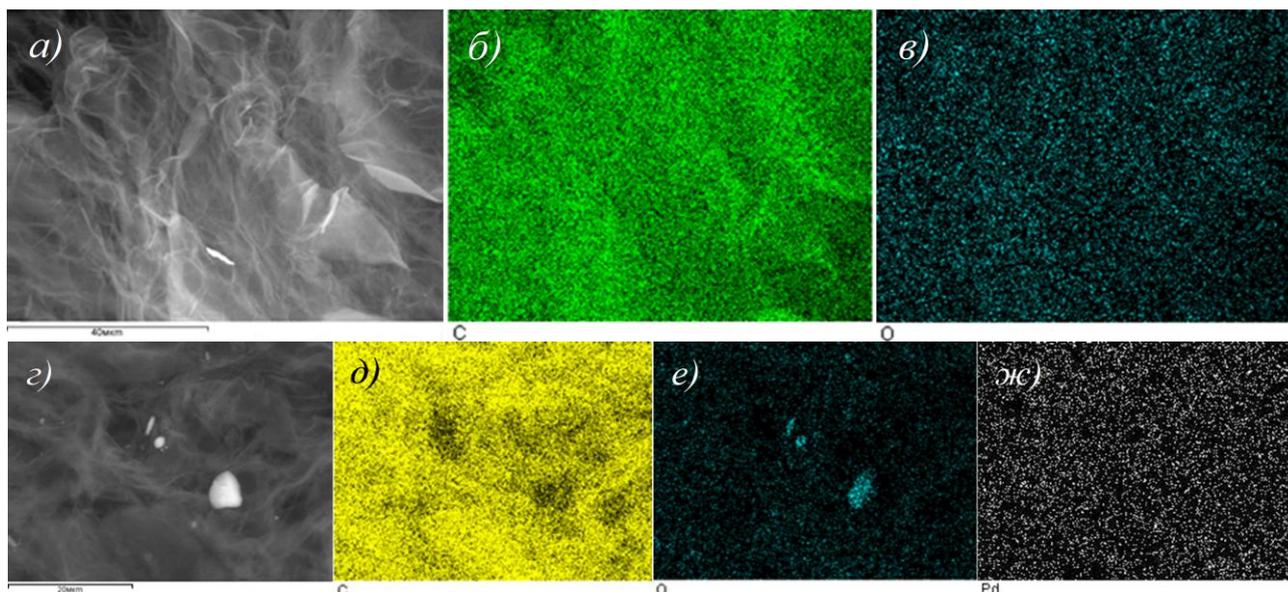


Рис. 5. Контраст поверхности исходного ТРГ (а) и ТРГ после сорбции Pd (з) в режиме обратно рассеянных электронов. Микротографии поверхности в характеристическом рентгеновском излучении (б, в, д-ж).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что терморасширенный графит, полученный из термически обработанного нитрата графита, предварительно последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, может быть использован для извлечения палладиевого катализатора, использованного в синтезе биарильных соединений по реакции кросс-сочетания Сузуки, которая применяется в крупном масштабе в фармацевтической промышленности. Из полученных данных по сорбционной емкости ТРГ по отношению к нефтяным

углеводородам можно сделать вывод о целесообразности использования такого сорбента для очистки промышленных сточных вод и природных водоемов в случае аварийных разливов нефтяных углеводородов.

Список литературы:

1. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И. и др. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. М.: Наука, 2001. 125 с.
2. Аренс В.Ж., Гридин О.М. // Экология и промышленность России. 1997. № 3. С. 32.
3. Рахша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневецкий В.Ю. и др. // Вестник Луганского нац. Универ. им. Владимира Даля. 2018. Т. 11. № 5. С. 191.
4. Никитина Т.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 03.02.08. Иваново, 2011.
5. Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Саидаминов М.И. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита. М., 2010. 50 с.
6. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mysyk R.D. // J. Phys. Chem. Sol. 2006. V. 67. P. 1127. DOI: 10.1016/j.jpics.2006.01.034.
7. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Mysyk R.D. et al. // Theor. and Exper. Chem. 2004. V. 40. P. 92. DOI: 10.1023/B:THEC.0000028903.49247.e9.
8. Темердашев З.А., Мусорина З.А., Киселева Н.В. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 3. С. 3.
9. Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. // Известия академии наук. Серия химическая. 2005. Т. 54. №. 8. С. 1699. DOI: 10.1007/s11172-006-0034-4.
10. Crawley M.L., Trost B.M. Applications of transition metal catalysis in drug discovery and development: an industrial perspective. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2012. 368 p. DOI: 10.1002/9781118309872.

References:

1. Gol'dberg V.M., Zverev V.P., Arbuzov A.I. et al. Technogenic Hydrocarbon Pollution of Natural Waters and its Environmental Consequences. M.: Nauka, 2001. 125 p. [in Russian].
2. Arens V.Zh., Gridin O.M. // Ekologiya i promyshlennost' Rossii [Ecology and Industry of Russia]. 1997. No. 3. P. 32 [in Russian].
3. Raksha E.V., Berestneva Yu.V., Vishnevsky V.Yu. et al. // Vestnik Luganskogo Nats. Univ. im. V. Dahlya [Bulletin of V. Dahl Lugansk Nat.Univer.]. 2018. V. 11. No 5. P. 191 [in Russian].
4. Nikitina T.V. Ph. D. Abst. Thesis (Chemistry). Ivanovo, 2011 [in Russian].
5. Sorokina N.E., Avdeev V.V., Tikhomirov A.S. et al. Intercalated Graphite Composite Nanomaterials. M., 2010. 50 p. [in Russian].
6. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 2006. V. 67. P. 1127. DOI: 10.1016/j.jpics.2006.01.034.
7. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Mysyk R.D. et al. // Theor. and Exper. Chem. 2004. V. 40. P. 92. DOI: 10.1023/B:THEC.0000028903.49247.e9.
8. 8. Temerdashev Z.A., Musorina Z.A., Kiseleva N.V. // Zashchita okruzhayushchey sredy v neftegazovom komplekse [Environmental protection in the oil and gas complex]. 2007. No. 3. P. 3 [in Russian].
9. Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. // Russian Chemical Bulletin. 2005. V. 54. Iss. 8. P. 1749. DOI: 10.1007/s11172-006-0034-4.
10. Crawley M.L., Trost B.M. Applications of transition metal catalysis in drug discovery and development: an industrial perspective. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2012. 368 p. DOI: 10.1002/9781118309872.