

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОГРАФИТА В СРЕДСТВАХ ПОЖАРОТУШЕНИЯ И СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Е.В. Москалёв, кандидат технических наук.

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет).**

Г.К. Ивахнюк, доктор химических наук, профессор.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Установлено, что введение графена в полистирол меняет его свойства, при этом поперечная теплопроводность образца снижается

Ключевые слова: вспененный графит, графен, интеркалированный графит, полистирол

CHANGING THE PROPERTIES NANOGRAPHITE FOR FIRE FIGHTING EQUIPMENT AND DRINKING WATER CLEAN SYSTEM

E.V. Moskalev.

Saint-Petersburg state technological institute (technical university).

G.K. Ivakhnyuk.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Found that the introduction of graphene in polystyrene, changes its properties, and the transverse thermal conductivity of the sample decreases.

Keywords: expanded graphite, graphite-intercalated graphite, polystyrene

Кристаллическая решетка графита сформирована из шестиугольных колец, образующих сетку. Сетки располагаются друг над другом и образуют плоские слои, которые слабо связаны между собой. Большое расстояние между слоями (0,335 нм) позволяет графиту легко расслаиваться. Между слоями решетки могут быть внедрены различные атомы и молекулы (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2), такие соединения называются интеркалированными. При нагревании таких продуктов в результате взрыва происходит расслаивание графита на отдельные слои, называемые графенами. Первый графен был получен в 2004 г. в Манчестерском университете [1, 2] путем отслаивания липкой ленты от куска графита.

Интенсивное исследование графенов в последнее время обусловлено тем, что их структура лежит в основе формирования нанотрубок и фуллеренов. Технология получения графена из интерколятов состоит в обработке графита кислотами и специальными органическими растворителями [3].

Графены для исследования готовились в 2 этапа. На первой стадии порошок графита пропитывался смесью органических окислителей и быстро нагревался при температуре 600 °С или в СВЧ печи [4]. В результате взрыва проходило вспенивание графита с образованием слоистой структуры.

На рис. 1 представлена электронная фотография вспененного таким способом графита. При общей длине вспененной чешуйки графита около 1000 мкм видно, что толщина отдельных слоев вспененного графита с торца составляет от 10 до 20 нм. В результате выгорания органических окислителей вспененный графит не имеет посторонних включений и примесей, содержит только до 99,9 % углерода.



Рис. 1. Электронная фотография вспененного графита, увеличение в 1 см – 160 мкм

На втором этапе проводили обработку суспензии вспененного графита в среде органического окислителя с помощью ультразвука. Полученная таким образом суспензия содержала как графит, так и графеновые листы. После этого методом седиментации проводили отделение графена от не расслоившихся частиц. Фото листов графена представлено на рис. 2 (а, б). Как видно на фото (рис. 2), листы графена при большом увеличении абсолютно прозрачные, то есть их толщина не превышает 10–20 нм.

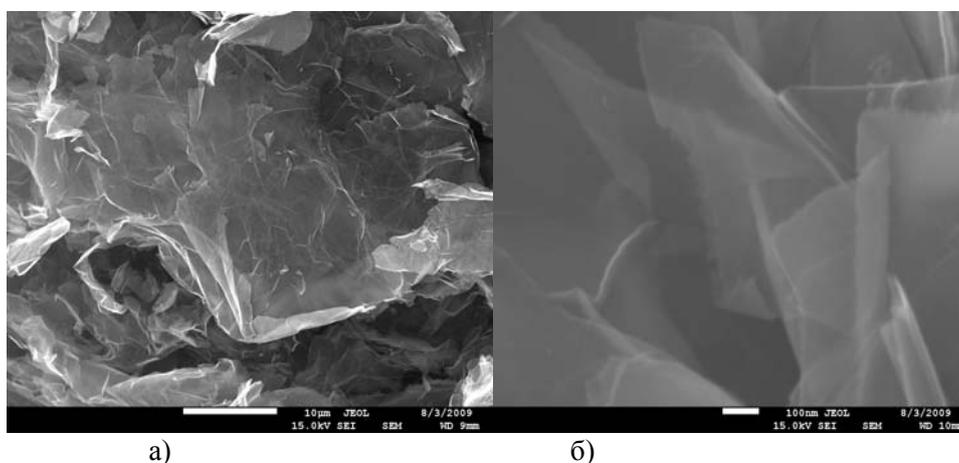


Рис. 2. Электронная фотография графена:
а) увеличение в 1 см – 8 мкм; б) увеличение в 1 см – 200 нм

Для механического воздействия использовался ультразвуковой генератор марки ИЛ110–0,63 с частотой 21 КГц, мощность излучателя составила до 500 Вт.

Состояние материала на всех стадиях эксперимента контролировалось по спектрам комбинационного рассеяния света. Для этих экспериментов использовался микрорамановский спектрометр HoribaJobin-Yvon, MRS320. Для возбуждения спектров использовался He-Ne лазер с длиной волны 632,8 нм. Свет лазера предварительно селективировался интерференционным фильтром. Исследование проводилось при комнатной температуре. Спектры различных образцов были идентичны друг другу, что позволяет сделать заключение о воспроизводимости технологии получения материала. Результаты рамановского исследования показывают, что стадия комбинированного механохимического

воздействия приводит к появлению дисперсной фракции графеноподобных кластеров – чешуек со средней толщиной порядка 5 углеродных слоев.

Как показали исследования, полученный материал, несмотря на значительное увеличение в объеме (около 1000 раз), обладает низкой сорбционной емкостью по азоту. Измеренная площадь поверхности по ВЕТ методу (Brunauer-Emmet-Teller method) составляет всего 12–15 м²/г, что свидетельствует о низкой пористости его поверхности. Расчетная площадь поверхности 1 г вспененного графита с толщиной 10 нм должна составлять около 800 м², что позволяет его использовать в качестве наполнителя для фильтров при очистке питьевой воды.

Возможной областью применения графенов и вспененного графита является использование их в качестве наполнителя для полимерных материалов. На основании работы «Графен: методы получения и физические свойства» [5] нами установлено, что введение графена в полистирол неожиданно меняет его свойства, при этом поперечная теплопроводность образца снижается. Даже при низком содержании такого наполнителя (от 1 до 2,5 %) в полимерной композиции происходит резкое увеличение поверхностной электрической проводимости, что позволит создавать антистатические полимерные пленки, которые не слипаются и не сорбируют на поверхности порошки и пыль, например при изготовлении солнечных батарей.

Интеркалированный графит и его применение в средствах пожаротушения

В настоящее время интеркалированный графит получают путем обработки природного графита сильными окислителями. При нагревании такого материала свыше 300 – 500 °С происходит разрыв межслоевых связей и наблюдается эффект вспенивания графита. Объем графита при этом увеличивается от 100 до 1000 раз. При совмещении такого наполнителя с полимерами и резинами получают композиции, которые при нагревании также увеличивают свой объем. Этот эффект используют при изготовлении негорючих и самозатухающих покрытий, полимерных уплотнителей в дверях и окнах зданий, для изготовления муфт при прокладке проводов и кабелей между помещениями.

При прохождении огня через муфту резина терморасширяется, материал перекрывает проходное отверстие, препятствуя тем самым проникновению огня на следующий этаж. Температура срабатывания противопожарной муфты – 170–200 °С. Время срабатывания противопожарной муфты – 2–5 мин. Начало срабатывания противопожарной муфты – на 15-й секунде (защищено патентом [6]) (рис. 3).



А



Б



В

Г

Рис. 3. Противопожарная муфта в исходном состоянии (А, В); после срабатывания (Б, Г)

Оценка ресурса работы магистрального фильтра

ОАО «Водотеплоснаб» (г. Всеволожск), в течение 1,5 лет проверяло воду по основным показателям до и после магистрального фильтра на основе вспененного графита «Геракл», установленного в школе № 1 г. Всеволожска. Расход воды составлял не менее 1 м³ в сутки. На основании протоколов результатов лабораторных исследований были построены графики зависимости показателей анализа воды от продолжительности эксплуатации фильтра, которые представлены на рис. 4–8. По показателю «Цветность» фильтрованная вода приблизилась к допустимому пределу 20 град. только через год работы фильтра.

По показателю «Мутность» срок работы фильтра составил не менее 460 сут. Норма «Окисляемость» выдерживалась на допустимом уровне немного меньше года (340 сут). Норма «Содержание ионов железа» так и не была превышена в течение всего срока испытаний – 583 сут, несмотря на большие скачки этого показателя для исходной воды в 1,5–3 раза выше нормы. Общее микробное число колоний в 1 мл исходной воды было достаточно низким и находилось на уровне от 0 до 3, за исключением весеннего выброса до 24. Этот показатель для фильтрованной воды был всегда стабильно низким в течение всего срока эксперимента и даже в дни выброса по этому параметру.



Рис. 4. Анализ воды «до» и «после» фильтра, «цветность»

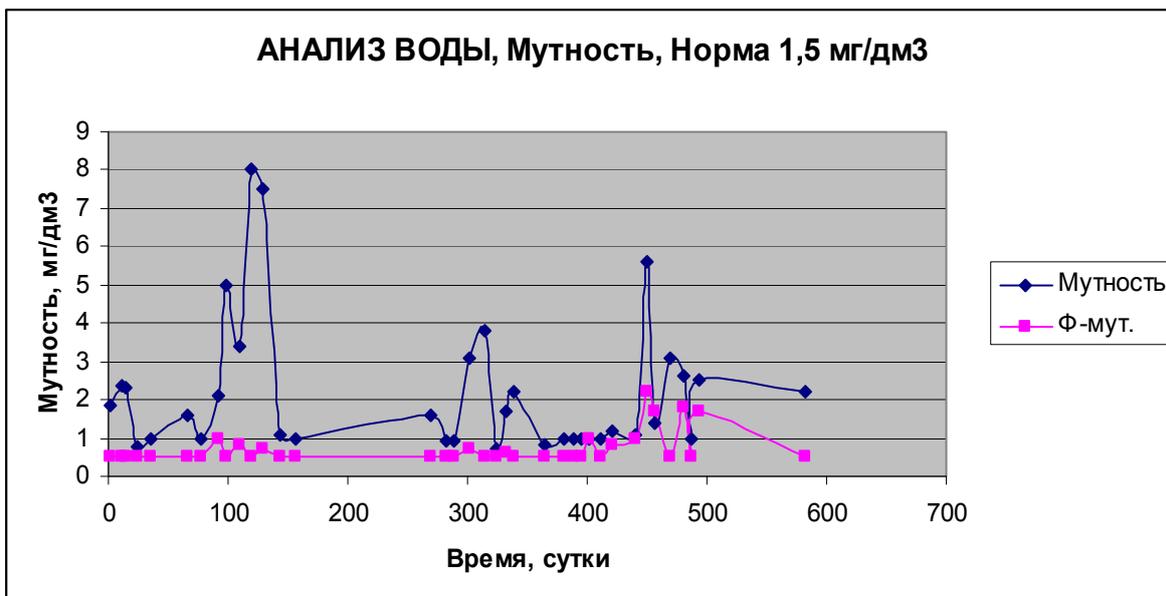


Рис. 5. Анализ воды «до» и «после» фильтра, «мутность»

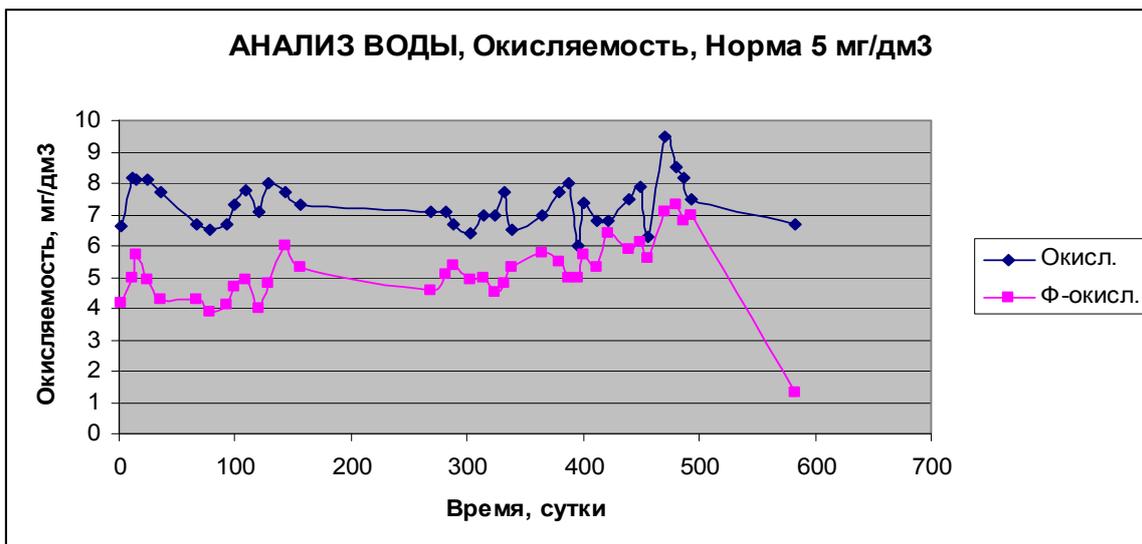


Рис. 6. Анализ воды «до» и «после» фильтра, «окисляемость»

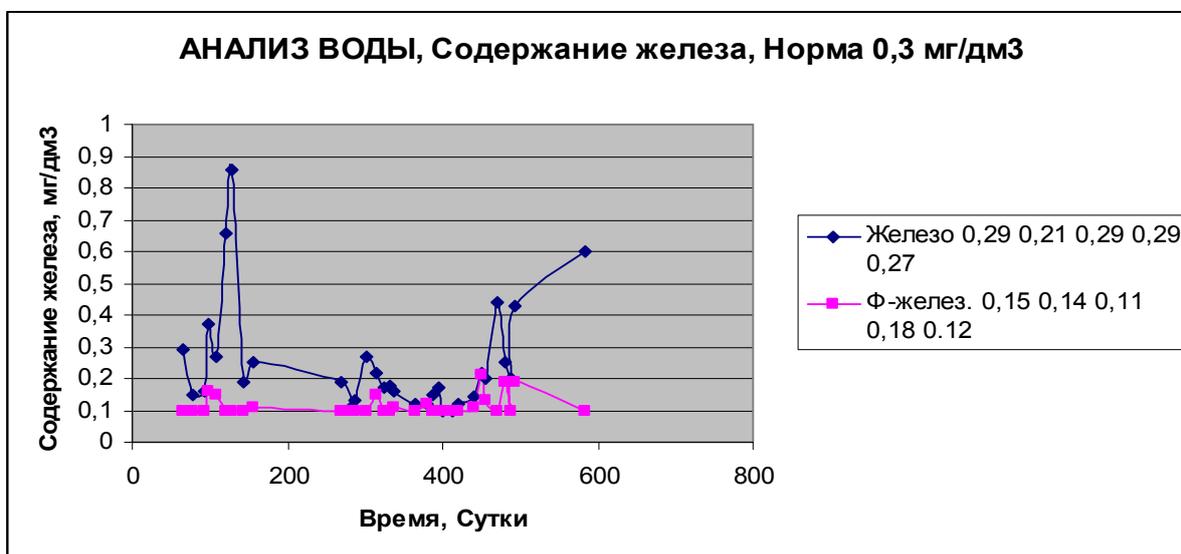


Рис. 7. Анализ воды «до» и «после» фильтра, «содержание железа»

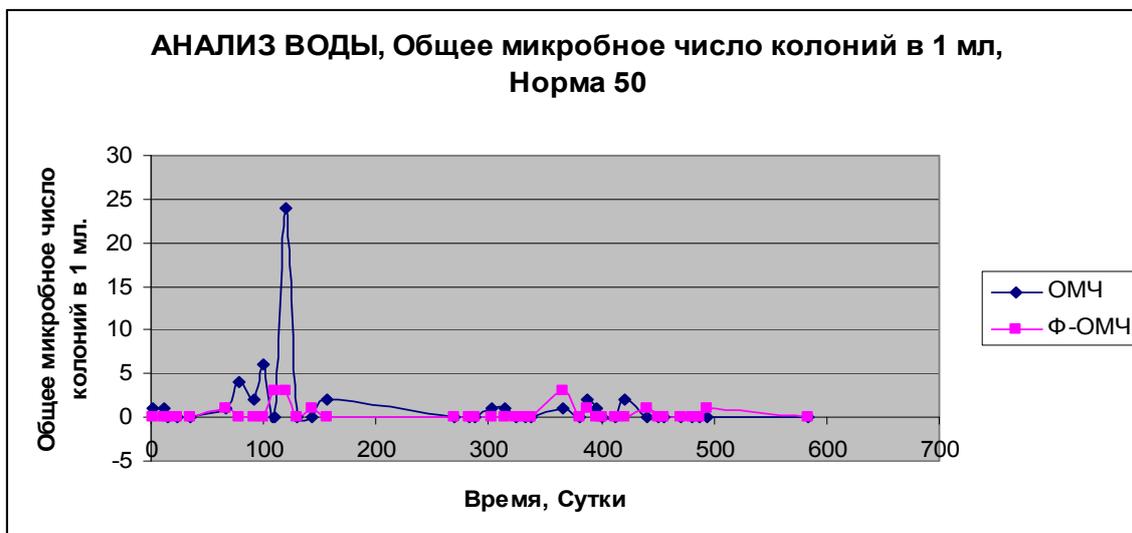


Рис. 8. Анализ воды «до» и «после» фильтра, «общее микробное число»

Рекомендованные области применения вспененного графита:

- обезвреживание токсичных отходов и деструкция боевых отравляющих веществ;
- высококачественная очистка питьевой воды;
- локализация и тушение пожаров токсичных и горючих жидкостей на суше и водной поверхности;
- ликвидация аварийных проливов нефти и нефтепродуктов на суше и водной поверхности, соответствующая рекультивация грунтов;
- создание медицинских препаратов;
- удаление из табачного дыма полиароматических углеводородов, которые являются сильнейшими канцерогенами;
- влагоудержание в песчаных и солонцовых почвах;
- тепловая и антикоррозийная защита тепловых магистралей и котлового оборудования;
- очистка сточных вод;
- графитовые фланцевые уплотнения для герметизации арматуры, трубопроводов, теплообменников, компрессоров и другого технологического оборудования.

Материалы вспененного графита легко регенерируются и не требуют утилизации в обычном понимании, поскольку после многократного использования могут прессоваться в брикеты и сжигаться как высококалорийное топливо, соответствующее по теплотворной способности лучшим образцам каменного угля.

Литература

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nat Mater.* 2007. N. 6 (3). P. 183–191.
2. Geim A.K., Novoselov K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science.* 2004. Vol. 306. N. 5696. P. 666.
3. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиции на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
4. Способ получения вспененного графита: пат. 2377177 Рос. Федерация: С01В 31/04 / Е.В. Москалев, А.Ф. Кудряшов, О.А. Калабеков. № 2007143456/15; заявл. 19.11.07; опубл. 27.12.09, Бюл. № 42.
5. Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А. Графен: методы получения и физические свойства // *Успехи физических наук.* 2011. Т. 181. № 3. С. 233–269.
6. Огнезащитная полимерная композиция: пат. 2425086 Рос. Федерация: С09К 21/14 / Е.В. Москалев, Е.В. Раскин. № 2010108094/05; заявл. 04.03.10; опубл. 27.07.11, Бюл. № 21.