Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 544.723; 661.183 DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17010

Исследование сорбции ароматических соединений из водных растворов терморасширенным графитом

***А. А. Войташ*[1,2], *Ю. В. Берестнева*[2], *Е. В. Ракша*[1], *А. А. Давыдова*[1], *М. В. Савоськин*[1]**

[1]Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, e-mail: anna.voytash@gmail.com
[2]Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук», г. Волгоград, Россия

Поступила в редакцию: 20.04.2020 г., после доработки: 30.05.2020 г., принята в печать: 05.06.2020 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования возможности использования в качестве сорбента для очистки воды от ароматических соединений терморасширенного графита (ТРГ) на основе нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. ТРГ, синтезированный и изученный ранее, представляет собой термостойкий, химически инертный высокопористый материал с большой удельной поверхностью, высокой способностью к регенерации, малой степенью расходования и относительно низкой стоимостью. Для проведения экспериментов в качестве адсорбатов использовали моноароматические углеводороды: бензол и фенол. Исследования статической сорбционной емкости ТРГ проводили при помощи метода УФ-спектроскопии при постоянной температуре 20°С. На основе экспериментальных значений сорбционной емкости были получены изотермы адсорбции, которые можно отнести к классу S по классификации Ч. Гильса. Определены значения максимальной сорбционной емкости ТРГ относительно бензола и фенола в исследуемом диапазоне концентраций токсикантов – 0,25 и 6,95 г/г сорбента, соответственно. Результаты показывают, что ТРГ проявляет хорошую сорбционную способность по отношению к исследуемым ароматическим соединениям и может быть рекомендован для очистки сточных вод и водоемов от загрязняющих веществ ароматического типа.

Ключевые слова: терморасширенный графит, сорбция, изотермы адсорбции, очистка воды, ароматические соединения, УФ спектроскопия.

Study of sorption of aromatic compounds from aqueous solutions by thermally expanded graphite

***Anna A. Voitash*[1,2], *Yulia V. Berestneva*[2], *Elena V. Raksha*[1], *Alina A. Davydova*[1], *and Mikhail V. Savoskin*[1]**

[1]Public Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk
e-mail: anna.voytash@gmail.com

[2]Federal State Budget Scientific Institution «Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences», Volgograd, Russia

Received: April 20, 2020, Revised: May 30, 2020, Accepted: June 5, 2020

Abstract – The paper presents results of studying a possibility of using thermally expanded graphite (TEG) derived from graphite nitrate co-intercalated with ethyl formate and acetic acid, as an adsorbent for water purification from aromatic compounds. The TEG synthesized and studied previously is a heat-resistant, chemically inert highly porous material with a significant specific surface value, high regeneration ability, low consumption rate and a relatively low cost. Monoaromatic hydrocarbons, i.e. benzene and phenol are used as adsorbates for the experiments as potentially toxic compounds. Studies of TEG static sorption capacity have been carried out using UV spectroscopy technique at a constant temperature of 20°C. Adsorption isotherms have been obtained from the experimental values of sorption capacity. The isotherms can be attributed to class S according to C.H. Giles classification. The values of the maximum sorption capacity of TEG relative to benzene and phenol are calculated as 0.25 and 6.95 g/g of sorbent, respectively, in the studied concentration range of the toxicants. The results show that TEG exhibits a good sorption capacity with respect to the aromatic compounds studied and thus can be recommended for the removal of aromatic pollutants from wastewater and water bodies.

Keywords: thermally expanded graphite, sorption, adsorption isotherms, water purification, aromatic compounds, UV spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем обеспечения безопасности окружающей среды является очистка сточных вод от техногенных загрязнителей, а также предотвращение попадания экотоксикантов в природные водные объекты. Особую опасность представляют моноароматические углеводороды, в частности, бензол, фенол и их производные [1–4], содержащиеся в стоках предприятий нефтехимической, химической, текстильной, металлургической и других отраслей промышленности [3–7]. Широкое применение этих соединений в промышленности и сельском хозяйстве значительно увеличивает вероятность их попадания в природные источники воды, что может привести к снижению качества воды для полива, а также питьевой воды, что, в свою очередь, приведет к серьезным, в том числе хроническим, заболеваниям населения [2, 8]. Эти вещества обладают токсичными и канцерогенными свойствами [6], а также хорошей миграционной способностью в природных средах, что обуславливает их потенциальную угрозу для водных источников [4]. Несмотря на широкий диапазон существующих методов утилизации ароматических углеводородов, большинство из них не обеспечивает полного удаления экотоксикантов из воды, а также требует значительных затрат на организацию процессов очистки [9].

Эффективным и наиболее часто используемым методом удаления ароматических соединений из водной среды является адсорбция [2, 10, 11]. Преимуществами данного способа является его доступность и возможность управления процессом очистки, отсутствие вторичных загрязнений. В качестве сорбентов применяются, главным образом, активированные угли [2, 7, 12], а также материалы, полученные на основе растительного сырья [4]. Однако

применение сорбционных методов очистки часто ограничивается дороговизной сорбентов. В этой связи перспективным направлением природоохранной деятельности в последние годы становится разработка эффективных и более доступных сорбентов различной природы.

Особый интерес для исследований представляют углеродные материалы, в частности, терморасширенный графит, [13–17] благодаря его структурным свойствам, низкой стоимости и экологической безопасности. Известно, что пористая структура терморасширенного графита (ТРГ) с размерами пор в диапазоне от нескольких нанометров до сотен микрометров позволяет ему адсорбировать органические соединения, содержащих в своей структуре фенильный фрагмент [10]. Актуальным направлением является синтез нового поколения сорбентов с улучшенными сорбционными свойствами, в том числе на основе ТРГ, для удаления нефтепродуктов из сточных вод и природных водоемов [18–22], а также очистки промышленных стоков, содержащих металлы [23–25].

Синтез терморасширенного графита, используемого в качестве сорбционного материала, и исследование его физико-химических свойств были выполнены нами ранее [13, 14, 26–28]. Выбор именно этого соинтеркалата был обусловлен тем, что нитрат графита, соинтеркалированный этилформиатом и уксусной кислотой, обладал наибольшим среди исследованных соинтеркалатов коэффициентом вспучивания (380 $см^3$/г), а насыпная плотность ТРГ на его основе составляла 1,5 г/$дм^3$. Это позволило сделать вывод о том, что удельная поверхность, а также сорбционная емкость полученного ТРГ выше по сравнению с другими исследованными соединениями. Морфологию поверхности частиц ТРГ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): частицы ТРГ представляют собой гранулы вермикулярной пористой структуры темно-серого цвета. Ширина видимых пор варьирует от 0,5 до 50 мкм.

Также ранее нами была показана перспективность использования ТРГ, полученного из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, в качестве сорбента нефтепродуктов, органических растворителей и металлов [13, 27, 29]. Величина сорбционной емкости полученного ТРГ сопоставима, а в ряде случаев превышает соответствующие значения для ТРГ на основе бисульфата графита, модифицированного пероксидом водорода [19, 27]. Наибольшую сорбционную емкость ТРГ проявляет к вакуумному маслу, бензолу и нефти: 88,1; 71,3 и 62,4 г/г сорбента соответственно.

Таким образом, терморасширенный графит представляет собой высокопористый материал с высокой способностью к регенерации, малой скоростью расходования и относительно низкой стоимостью. Он является химически инертным, термостойким, имеет большую удельную поверхность, а также проявляет хорошую сорбционную способность по отношению к различным токсикантам.

Расширение перечня токсикантов и дальнейшее исследование сорбционных свойств данного ТРГ по отношению к ароматическим

соединениям является целесообразным, так как ТРГ является перспективным сорбционным материалом.

В этой связи целью данной работы было исследование возможности использования ТРГ в качестве сорбента для очистки воды от ароматических соединений на примере фенола и бензола, для чего было необходимо провести исследование сорбционной способности материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали терморасширенный графит, полученный в режиме термоудара из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой. В качестве исходного материала для синтеза последнего 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 стадии: кипячение в HCl, обработка HF и повторное кипячение в HCl. Зольность графита после полного цикла очистки составила 0,01%. Методика получения ТРГ описана в [26, 27].

Определение сорбционной емкости терморасширенного графита относительно ароматических соединений из их водных растворов

Для исследования адсорбции ароматических соединений из их водных растворов готовили ряд модельных растворов с заданными концентрациями. Затем в конические колбы помещали навески ТРГ массой 0,05 г и добавляли 100 см^3 модельного раствора. Содержимое колб перемешивали в течение 10 мин для равномерного распределения сорбента на поверхности растворов и выдерживали в течение 24 ч. Затем ТРГ отфильтровывали через складчатый фильтр и определяли концентрацию исследуемых веществ в фильтрате методом УФ-спектроскопии. Для проведения экспериментов в качестве адсорбатов использовали моноароматические углеводороды: бензол и фенол марки «ч.д.а.». Изучение статической сорбционной емкости производилось при постоянной температуре 20°C.

Сорбционную емкость ТРГ (A, моль/г сорбента) определяли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V, \qquad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация раствора, моль/дм^3;
C – равновесная концентрация раствора, моль/дм^3;
m – масса навески ТРГ, г;
V – объем раствора, дм^3.

Исследования сорбционной емкости проводили на UV-VIS-NIR спектрометре Helios Gamma, (Thermo Electron Corp., USA). Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 1 см в диапазоне длин волн 200–300 нм.

Анализ экспериментальных изотерм адсорбции

Оценку сорбционной способности сорбента проводили с помощью изотерм адсорбции, которые определяют зависимость сорбционной емкости от концентрации адсорбата в равновесных условиях при постоянной температуре:

$$A = f(C). \quad (2)$$

В настоящее время единое уравнение для описания адсорбции из растворов отсутствует. Для обработки экспериментальных данных и выбора модели, наиболее адекватно описывающей адсорбционный процесс, использовали классификации изотерм адсорбции из растворов Ч. Гильса [30], а также IUPAC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционную способность ТРГ по отношению к ограниченно растворимым в воде ароматическим соединениям исследовали при температуре 20°C. В качестве адсорбтивов использовали модельные растворы бензола и фенола. Диапазон концентраций для бензола варьировали в пределах $(0{,}96–5{,}62)\cdot10^{-3}$ моль/дм^3, для фенола – 0,11–0,64 моль/дм^3. Концентрации бензола и фенола в модельных растворах контролировали при помощи метода УФ-спектроскопии. УФ-спектроскопия является одним из недорогих, быстрых и доступных методов идентификации и исследования органических соединений [31].

Ароматические соединения легко идентифицируются по УФ-спектрам поглощения [32, 33]. В УФ-спектре бензола наблюдается три полосы: E1 – при 180 нм, E2 – при 203–204 нм, B – самая длинноволновая с хорошо выраженной колебательной структурой в области 230–260 нм, являющаяся наиболее характерной, так называемой полосой бензольного поглощения. Две последние полосы являются запрещенными для высокосимметричных молекул, поэтому их интенсивность невелика (особенно длинноволновой B-полосы). Тем не менее, именно эта полоса наиболее характерна для бензольного хромофора. Отличительной чертой этой полосы является наличие тонкой структуры, обусловленной взаимодействием с колебательными уровнями энергии. Фрагмент УФ-спектра бензола представлен на рисунке 1*а*, с максимумом поглощения при 253 нм. Введение в бензольное кольцо заместителей [32, 33] приводит к смещению полос поглощения в батохромную область. Это связано со способностью атомов заместителей к p-π сопряжению (или сверхсопряжению) за счет взаимодействия электронной системы бензольного кольца со свободной парой гетероатома. При этом исчезает тонкая структура B-полосы, а ее интенсивность возрастает, что мы можем наблюдать в УФ-спектре фенола (рис. 1*б*). Максимум поглощения в УФ-части спектра для фенола смещен в сторону более длинных волн на 16 нм по сравнению с бензолом (батохромное смещение) благодаря делокализации π-электронов кольца и заместителей.

Положение и интенсивность характеристических полос поглощения бензола и фенола в УФ-спектре зависят от природы растворителя. В качестве

характеристических были выбраны полосы, отвечающие пикам поглощения 253 нм и 269 нм для водных растворов бензола и фенола, соответственно (рис. 1).

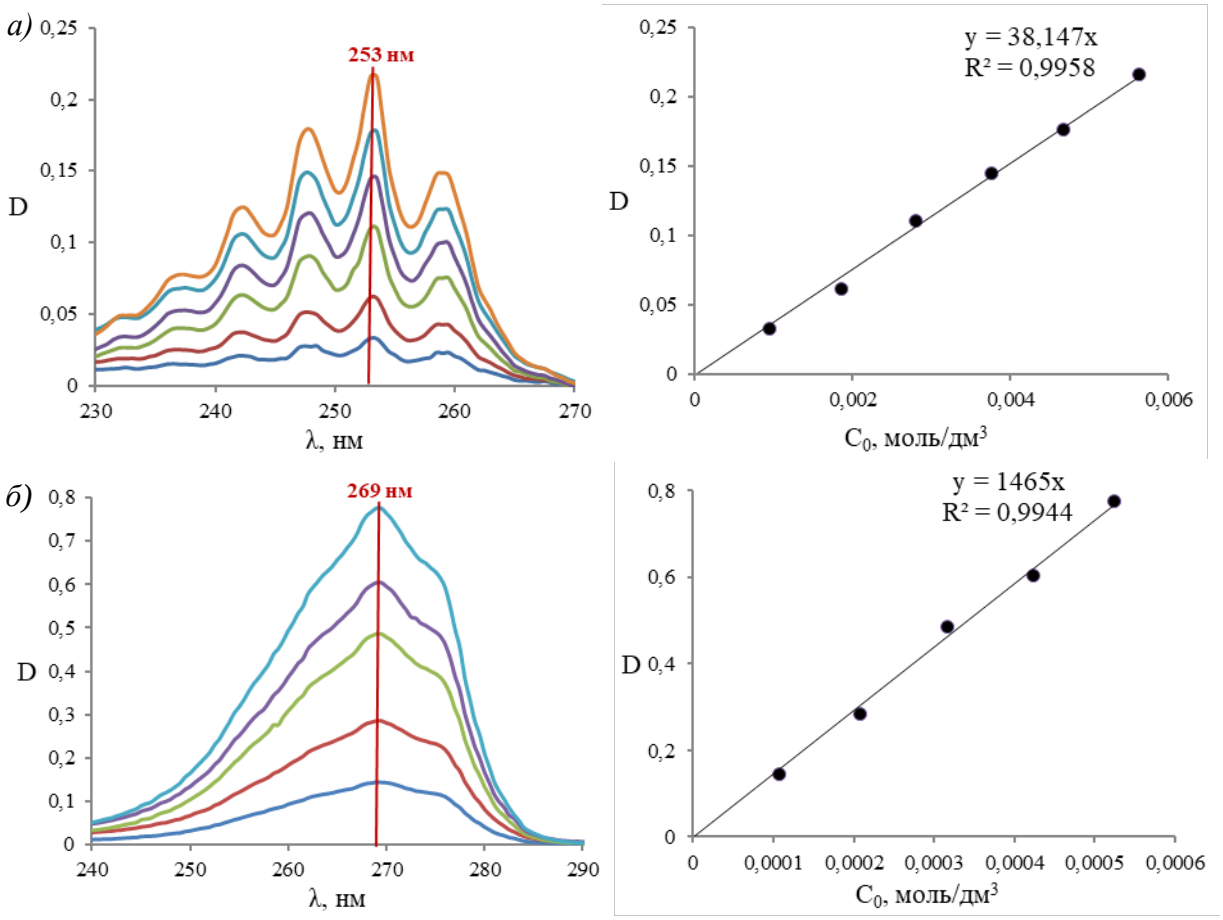

Рис. 1. УФ-спектры водных растворов бензола (*а*) и фенола (*б*) и их калибровочные графики ($C_0(C_6H_6)$ = (0,96–5,62)·10^{-3} моль/дм^3, $C_0(C_6H_5OH)$ = (0,11–0,64)·10^{-3} моль/дм^3, T = 20°C).
Fig. 1. UV absorption spectra of benzene (a) and phenol (b) aqueous solutions and their calibration curves (C_0 (C_6H_6) = (0.96–5.62)·10^{-3} mol/dm^3, $C_0(C_6H_5OH)$ = (0.11–0.64)·10^{-3} mol/dm^3, T = 20°C).

На основании полученных УФ-спектров для ряда концентраций водных растворов бензола и фенола были получены калибровочные графики (рис. 1), по которым, используя закона Бугера-Ламберта-Бера (3), определяли остаточную концентрацию ароматических соединений в их водных растворах после сорбции. Для количественного определения сорбционной емкости измеряли разность оптической плотности до и после сорбции на соответствующих характеристических полосах поглощения.

$$D = \varepsilon l c \,, \qquad (3)$$

где D – оптическая плотность;
ε – молярный коэффициент экстинкции, дм^3/моль·см;
l – толщина слоя, см;
c – концентрация исследуемого вещества, моль·дм$^{-3}$.

По тангенсу угла наклона калибровочных графиков определяли коэффициент молярной экстинкции, который для бензола составил 38,147 дм^3/моль·см, для фенола – 1465 дм^3/моль·см.

На основании полученных УФ-спектров исследуемых сорбционных систем (рис. 2) были построены изотермы адсорбции бензола и фенола из водных растворов терморасширенным графитом (рис. 3).

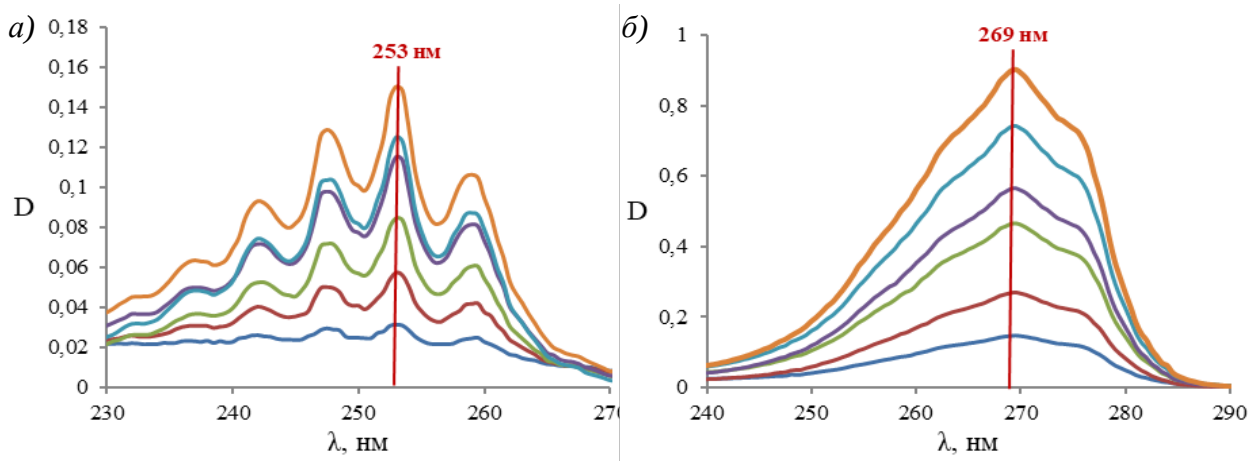

Рис. 2. УФ-спектры водных растворов бензола (*а*) и фенола (*б*) после процесса сорбции ($C(C_6H_6)$ = (0,82–3,94)·10^{-3} моль/дм^3, $C(C_6H_5OH)$ = (0,10–0,62)·10^{-3} моль/дм^3, T = 20°C).

Fig. 2. UV absorption spectra of benzene (a) and phenol (b) aqueous solutions after sorption ($C(C_6H_6)$ = (0.82–3.94)·10^{-3} mol/dm^3, $C(C_6H_5OH)$ = (0.10–0.62)·10^{-3} mol/dm^3, T = 20°C).

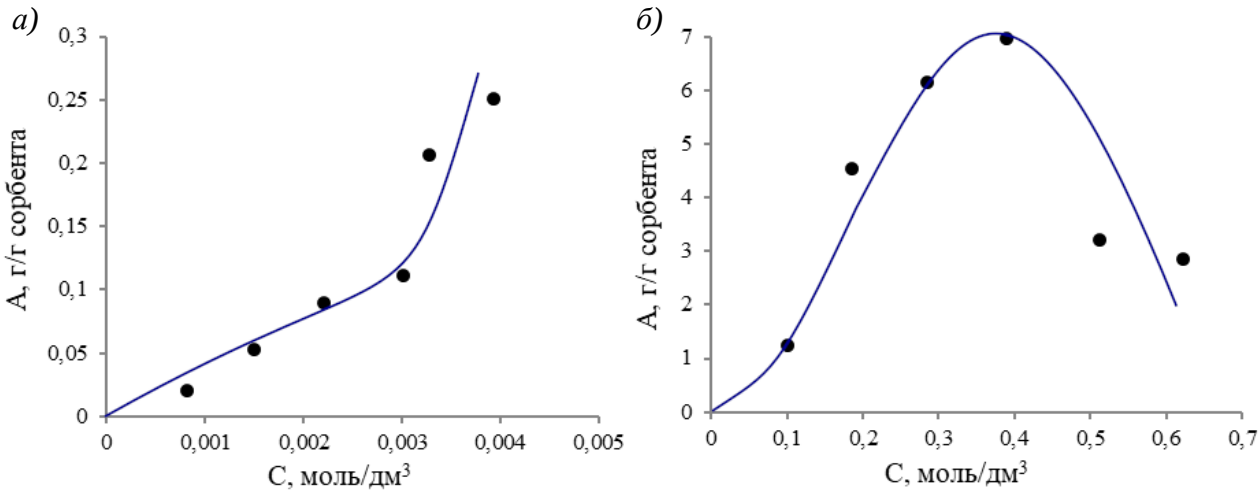

Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола (*а*) и фенола (*б*) из водных растворов терморасширенным графитом ($C(C_6H_6)$ = (0,82–3,94)·10^{-3} моль/дм^3, $C(C_6H_5OH)$ = 0,10–0,62 моль/дм^3, T = 20°C).

Fig. 3. Adsorption isotherms of benzene (a) and phenol (b) from aqueous solutions by thermally expanded graphite ($C(C_6H_6)$ = (0.82–3.94)·10^{-3} mol/dm^3, $C(C_6H_5OH)$ = (0.10–0.62)·10^{-3} mol/dm^3, T = 20°C).

Согласно рис. 3, изотермы адсорбции имеют S-образный вид по классификации Ч. Гильса [30]. Данный вид изотерм описывает адсорбцию ограниченно растворимых веществ из воды.

Изотерма адсорбции фенола (рис. 3б) имеет вогнутый начальный участок и максимум сорбционной емкости при 0,4 моль/дм^3, что характерно для

изотерм адсорбции класса S5. Предельное значение сорбционной емкости составляет 6,95 г/г сорбента. Наличие максимума, по-видимому, обусловлено сильным взаимодействием между молекулами адсорбтива с одновременным ослаблением взаимодействия «адсорбтив-адсорбент», а также изменением состояния растворенного вещества при увеличении его концентрации [30].

В случае адсорбции бензола полученную изотерму можно отнести к классу S, но уже 1 типа (рис. 3*а*). Однако ввиду слабой растворимости бензола в воде точно определить тип изотермы в исследуемом диапазоне концентраций невозможно. Максимальное значение сорбционной емкости в исследуемом диапазоне концентраций составило 0,25 г/г сорбента.

В исследовании [10] были показано, что адсорбция фенилсодержащих веществ на ТРГ, полученном из сульфата графита, модифицированным $KMnO_4$, является полимолекулярной. А сорбционная емкость увеличивается с увеличением концентрации фенилсодержащих веществ в водном растворе. Так, например, сорбционная емкость для указанного ТРГ по отношению к фенолу составляет 1,91; 5,60 и 8,05 мг/г сорбента для растворов с концентрацией фенола 100; 300 и 500 мг/дм^3, соответственно.

В работах [2, 3, 5, 10, 34] для описания изотерм адсорбции фенола на пористых углеродных материалах используются модели Ленгмюра и Фрейндлиха, а изотермы относят к I типу по классификации IUPAC и L-классу по классификации Ч. Гильса. При этом исследования адсорбции проводили при малых концентрациях фенола – от 0,1 до 100 ммоль/дм^3. Таким образом, исходя из наших результатов, а также литературных данных [2, 3, 5, 10, 34], можно сделать вывод о том, что тип изотерм адсорбции зависит от природы и концентрации исследуемого вещества в растворе, а также от природы и морфологии сорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность применения ТРГ для адсорбционной очистки воды от моноароматических соединений на примере бензола и фенола. Показано, что терморасширенный графит, полученный из нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, проявляет хорошую сорбционную способность по отношению к исследуемым ароматическим соединениям. Для определения равновесных концентраций ароматических соединений использовали метод УФ-спектроскопии. На основе экспериментальных значений сорбционной емкости были получены изотермы адсорбции, которые можно отнести к классу S по классификации Ч. Гильса. Изотермы класса S являются характерными для описания адсорбции ограниченно растворимых веществ из воды. Значения максимальной сорбционной емкости ТРГ относительно бензола и фенола для исследуемого диапазона концентраций токсикантов составляют 0,25 и 6,95 г/г сорбента, соответственно.

Полученные результаты дополнят имеющиеся знания для развития адсорбционного метода очистки вод от токсикантов различной природы.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-50154.

ACKNOWLEDGEMENT

The reported study was funded by RFBR according to the research project №19-33-50154.

Список литературы:

1. Савин А.В. Дисс. … канд. техн. наук. Казань: КФУ, 2014.
2. Hameed B.H., Rahman A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater., 160*(2-3), 576 - 581. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028
3. Котел Л.Ю., Бричка А.В., Чернявская Т.В., Терец М.И., Бричка С.Я. (2011). Адсорбция фенола модифицированными многослойными углеродными нанотрубками. *Вісник Харківського національного університету, 20*(43), 192 - 199.
4. Бетц С.А., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. (2014). Очистка воды от фенола и его производных на материалах из растительного сырья. *Ползуновский вестник, 3*, 243 - 245.
5. Polat H., Molva M., Polat M. (2006). Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *Inter. J. Miner. Proc., 79*(4), 264 - 273. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.03.003
6. Kumar A., Kumar Sh., Kumar S., Gupta Dh.V. (2007). Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater., 147*(1-2), 155 - 166. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.062
7. Cañizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M.A. (2006). Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Ibid, 131*(1-3), 243 - 248. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.037
8. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. (2011). *Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей*. М.: Бином.
9. Фатихова Н.И., Ягафарова Г.Г., Коржова Л.Ф., Леонтьева С.В., Ягафарова Д.И. (2016). Очистка сточных вод от фенольных соединений с использованием водорослей Cladophora aegagropila. *Вестник технологического университета, 19*(10), 152 - 153.
10. Pang X.Y., Lin R.N. (2010). Adsorption mechanism of expanded graphite for oil and phenyl organic molecules. *Asian Journal of Chemistry, 22*(6), 4469 - 4476.
11. Савин А.В., Денисова А.П., Хузиахметов Р.Х., Неклюдов С.А., Бреус В.А. (2012). Сорбционное связывание углеводородов и условно патогенных микроорганизмов неорганическими сорбентами (на примере бензола и E. coli). *Вестник Казанского технологического университета, 15*(19), 123 - 126.
12. László K., Tombácz E., Novák Cs. (2007). pH-dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon. *Coll. and Surf. A: Phys. Chem. Eng. Asp., 306*(1-3), 95 - 101. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.057
13. Voitash A.A., Vishnevsky V.Yu., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Muratov A.V., Eresko A.B., Glazunova V.A., Burhovetskiy V.V., Volkova G.K., Savoskin M.V. (2019). *Exfoliated graphite from graphite nitrate cointercalation compounds: production and some applications. In: Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering.* New York: Nova Science Publishers Inc. Vol. 1. (pp. 25 - 28).
14. Давыдова А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Глазунова В.А., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В. (2019). Получение малослойных графеновых частиц расслоением терморасширенного графита в трет-бутиловом спирте. *Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля, 25*(7), 169 - 174.

15. Хандорин Г.П., Дубов Г.И., Мазин В.И., Макотченко В.Г. (2010). Синтез и применение наноструктурированного графита. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 316*(3), 5 - 11.
16. Чесноков Н.В, Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А. (2006). Сорбционные свойства композитов на основе терморасширенных графитов. *Рос. хим. ж., L*(1), 75 - 78.
17. Сорокина Н.Е., Мудрецова С.Н., Майорова А.Ф., Авдеев В.В., Максимова Н.В. (2001). Термические свойства соединений внедрения HNO_3 в графит. *Неорг. материалы, 37*(2), 203 - 206.
18. Финаенов А.И., Кольченко А.С., Яковлев А.В., Финаенова Э.В., Колесникова М.А. (2011). Адсорбенты на основе терморасширенного графита. *Вестник СГТУ, 2*(1), 45 - 52.
19. Солдатов В.С., Коршунова Т.А. (2012). Физико-химические и сорбционные свойства терморасширенного графита. *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 3*, 82 - 86.
20. Темирханов Б.А., Султыгова З.Х., Саламов А.Х., Нальгиева А.М. (2012). Новые углеродные материалы для ликвидации разливов нефти. *Фундаментальные исследования, 6*(2), 471 - 745.
21. Яковлев А.В., Финаенов А.И., Яковлева Е.В., Финаенова Э.В. (2004). Применение терморасширенного графита в процессе водоочистки и водоподготовки. *Журнал прикладной химии, 11*, 1833 - 1835.
22. Власенко Е.В, Годунов И.А., Ланин С.Н., Никитин Ю.С., Хохлова Т.Д., Шония Н.К. (2005). Сравнительный анализ структурных и сорбционных характеристик терморасширенных графитов и активных углей в очистке воды от органических веществ. *Вестник Московского Университета. Химия, 46*(4), 231 - 235.
23. Никитина Т.В. Автореф. дис. … канд. хим. наук. Иваново: Энгельсский технологический институт, 2011.
24. Яковлев А.В. (2005). Применение терморасширенного графита для очистки воды от ионов Cr (VI), Ni (II), Fe (II). *Вестник СГТУ, 4*(9). 85 - 89.
25. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M., Zaikovskii V.I. (2003). Texture and catalytic properties of palladium supported on thermally expanded natural graphite. *React. Kinet. Catal. Lett, 80*, 345 - 350. https://doi.org/10.1023/B:REAC.0000006144.22936.ac
26. Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю., Майданик А.А., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н., Савоськин М.В. (2018). Тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита. *Вестник Луганского национального университета им. Владимира Даля, 11*(5) 191 - 197.
27. Давыдова А.А., Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Муратов А.В., Ересько 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*(5), 39 - 48. https://doi.org/10.25514//CHS.2019.Special.2
28. Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю., Майданик А.А., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Вдовиченко А.Н. Савоськин М.В. (2017). Углеродные наночастицы на основе новых тройных соединений соинтеркалирования графита. *Химическая физика и мезоскопия, 19*(3), 448 - 453.
29. Берестнева Ю.В., Войташ А.А., Ракша Е.В., Савоськин М.В. (2019). Очистка воды для орошения сельскохозяйственных объектов от нефтепродуктов сорбентом на основе терморасширенного графита. *Сборник научных статей по материалам международной научно-практической конференции «Итоги и перспективы развития агропромышленного комплекса»*. с. Соленое Займище: ФГБНУ «ПАФНЦ РАН». С. 413 - 415.
30. Нецкина О.В. (2015). *Адсорбция из растворов на твердой поверхности: методическое пособие*. Новосибирск: РИЦ НГУ.

31. Negrea P., Sidea F., Negrea A., Lupa L., Ciopec M., Muntean C. (2008). Studies regarding the benzene, toluene and o-xylene removal from waste water. *Chem. Bull. «POLITEHNICA», 53*(67), 144 - 146.
32. Анисимова Н.А. (2009). *Идентификация органических соединений: учебное пособие.* ГорноАлтайск: РИО ГАГУ.
33. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. (2011). *Электронная спектроскопия органических соединений: учебное пособие.* СПб.: СПбГЛТА.
34. Srihari V., Das Ash. (2008). Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf., 71*(1), 274 - 283. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.08.008

References:

1. Savin, A.V. (2014). *Organically modified sorbents for removal of light petroleum hydrocarbons from water and air* (Doctoral dissertation). Kazan: Kazan University (in Russ.).
2. Hameed, B.H., & Rahman, A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J. Hazard. Mater., 160*(2-3), 576 - 581. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028
3. Kotel, L.Yu., Brichka, A.V., Chernyavskaya, T.V., Terets, M.I., & Brichka, S.Y. (2011). Phenol adsorption by modified multi-walled carbon nanotubes. *Visnik Harkivs'kogo nacional'nogo universitetu = Kharkov University Bulletin, 20*(43), 192 - 199 (in Russ).
4. Bets, S.A., Somin, V.A., & Komarova, L.F. (2014). Water purification from phenol and its derivatives on materials from plant raw. *Polzunovskij vestnik = Polzunov Bulletin, 3,* 243- 245 (in Russ).
5. Polat, H., Molva, M., & Polat, M. (2006). Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. Inter. *J. Miner. Proc., 79*(4), 264 - 273. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.03.003
6. Kumar, A., Kumar, Sh., Kumar, S., & Gupta, Dh.V. (2007). Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater., 147*(1-2), 155 - 166. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.062
7. Cañizares, P., Carmona, M., Baraza, O., Delgado, A., & Rodrigo, M.A. (2006). Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *Ibid, 131*(1-3). 243 - 248. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.037
8. Maistrenko, V.N., & Klyuev, N.A. (2011). *Ecological and analytical monitoring of persistent organic pollutants*. M.: Binom (in Russ).
9. Fatikhova, N.I., Yagafarova, G.G., Korzhova, L.F., Leontiev, S.V., & Yagafarova D.I. (2016). Wastewater treatment of phenolic compounds using algae Saladophora aegagropila. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University, 19(*10), 152 - 153 (in Russ.).
10. Pang, X.Y., & Lin, R.N. (2010). Adsorption Mechanism of Expanded Graphite for Oil and Phenyl Organic Molecules. *Asian Journal of Chemistry, 22*(6), 4469 - 4476.
11. Savin, A.V., Denisova, A.P., Khuziahmetov, R.Kh., Neklyudov, S.A., & Breus, V.A. (2012). Sorption binding of hydrocarbons and conditionally pathogenic microorganisms with inorganic sorbents (on the example of benzene and e. coli). *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Kazan Technological University Bulletin, 15*(19), 123 - 126 (in Russ.).
12. László, K., Tombácz, E., & Novák, Cs. (2007). pH-dependent adsorption and desorption of phenol and aniline on basic activated carbon. Coll. and Surf. *A: Phys. Chem. Eng. Asp., 306*(1-3). 95 - 101. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.057
13. Voitash, A.A., Vishnevsky, V.Yu., Berestneva, Yu.V. Raksha, E.V., Muratov, A.V., Eresko, A.B. Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Volkova, G.K., & Savoskin, M.V. (2019). *Exfoliated graphite from graphite nitrate cointercalation compounds: production and some applications. In: Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering.* New York: Nova Science Publishers Inc. Vol. 1. (pp. 25 - 28).

14. Davydova, A.A., Berestneva, Yu.V., Raksha, E.V., Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2019). Production of the few-layer graphene particles from thermally expanded graphite in tert-butanol. *Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya = Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University, 25*(7), 169 - 174 (in Russ.).
15. Handorin, G.P., Dubov, G.I., Mazin, V.I., & Makotchenko, V.G. (2010). Synthesis and application of nanostructured graphite. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = News of Tomsk Polytechnic University. Geo-Resource Engineering, 316*(3), 5 - 11 (in Russ.).
16. Chesnokov, N.V., Kuznetsov, B.N., Mikova, N.M., & Drozdov, V.A. (2006). Sorption properties of composites based on thermally expanded graphites. *Russian Journal of General Chemistry, L*(1), 75 - 78 (in Russ.).
17. Sorokina, N.E. Mudretsova, S.N., & Mayorova, A.F., Avdeev, V.V., & Maksimova, N.V. (2001). Thermal properties of graphite intercalation compounds with HNO_3. *Inorganic Materials, 37*(2), 153 - 156. https://doi.org/10.1023/A:1004109711069
18. Finaenov, A.I., Kolchenko, A.S., Yakovlev, A.V., Finaenova, E.V., & Kolesnikova, M.A. (2011). Adsorbents based on thermally expanded graphite. *Vestnik SGTU = Bulletin of SSTU, 2*(1), 45 - 52 (in Russ.).
19. Soldatov, V.S., & Korshunova T.A. (2012). Physicochemical and sorption properties of thermally expanded graphite. *Vesci Nacyyanal'naj akademii navuk Belarusi. Seryya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series, 3,* 82 - 86 (in Russ.).
20. Temirkhanov, B.A., Sultygova, Z.H., Salamov, A.Kh., & Nalgieva, A.M. (2012). New carbon materials for liquidation of overflows of oil. *Fundamental'nye issledovaniya = Fundamental research, 6*(2), 471 - 475 (in Russ.).
21. Yakovlev, A.V., Finaenov, A.I., Yakovleva, E.V., & Finaenova, E.V. (2004). Use of thermally expanded graphite in water-purification and water-treatment systems. *Russian Journal of Applied Chemistry, 77,* 1815 - 1817. https://doi.org/10.1007/s11167-005-0166-6
22. Vlasenko, E.V., Godunov, I.A., Lanin, S.N., Nikitin, Yu.S., Khokhlova, T.D., & Shonia, N.K. (2005). Comparative analysis of structural and sorption characteristics of thermally expanded graphites and activated carbons in water purification from organic substances. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Khimiya = Moscow University Chemistry Bulletin, 46*(4), 231 - 235 (in Russ.).
23. Nikitina, T.V. (2011). *Water purification from oil products and heavy metal ions by sorbents based on fibrous materials waste and graphite* (Doctoral dissertation abstract). Ivanovo: Engels Institute of Technology (in Russ.).
24. Yakovlev, A.V. (2005). The use of thermally expanded graphite for water purification from Cr (VI), Ni (II), Fe (II) ions. *Vestnik SGTU = Bulletin of SSTU, 4*(9). 85 - 89 (in Russ.).
25. Kuznetsov, B.N., Chesnokov, N.V., Mikova, N.M., & Zaikovskii, V.I. (2003). Texture and catalytic properties of palladium supported on thermally expanded natural graphite. *React. Kinet. Catal. Lett, 80,* 345 - 350. https://doi.org/10.1023/B:REAC.0000006144.22936.ac
26. Raksha, E.V., Berestneva, Yu.V., Vishnevskij, V.Yu., Volkova, G.K., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2018). New triple graphite cointercalation compounds. *Vestnik Luganskogo nacional'nogo universiteta imeni Vladimira Dalya = Vestnik Lugansk Vladimir Dahl National University, 25*(7), 169 - 174 (in Russ.).
27. 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.). https://doi.org/10.25514//CHS.2019.Special.2
28. Raksha, E.V., Berestneva, Yu.V., Vishnevsky, V.Yu., Maydanik, A.A., Glazunova, V.A., Burhovetskiy, V.V., Vdovichenko, A.N., & Savoskin, M.V. (2017). Carbon nanoparticles based

on new triple graphite cointercalation compounds. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya = Chemical Physics and Mesoscopics, 19*(3), 448 - 453 (in Russ.).
29. Berestneva, Yu.V., Voitash, A.A., Raksha, E.V., & Savoskin, M.V. (2019). Water purification for irrigation of agricultural objects from oil products with a sorbent based on thermally expanded graphite. *Proceedings of International conference «*Results and prospects for development of agriculture». s. Solenoye Zaimishche: FGBNU «PAFNC RAN». P. 413 - 415 (in Russ.).
30. Netskina, O.V. (2015). *Adsorption from solutions on a solid surface: a training manual.* Novosibirsk: RIC NSU (in Russ.).
31. Negrea, P., Sidea, F., Negrea, A., Lupa, L., Ciopec, M., & Muntean, C. (2008). Studies regarding the benzene, toluene and o-xylene removal from waste water. *Chem. Bull. «POLITEHNICA», 53*(67), 144 - 146.
32. Anisimova, N.A. (2009). *Identification of Organic Compounds: a training manual*. GornoAltaysk: RIO GAGU (in Russ.).
33. Vyazmin, S.Yu., Ryabukhin, D.S., & Vasiliev, A.V. (2011). *Electronic spectroscopy of organic compounds: a training manual*. SPb .: SPbGLTA (in Russ.).
34. Srihari, V., & Das, Ash. (2008). Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf., 71*(1), 274 - 283. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.08.008