

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 669.054.8

© Маслов В.А.¹, Пустовалов Ю.П.², Трофимова Л.А.³, Дан Л.А.⁴

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВЫХ ОТХОДОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА

Исследованы параметры окисления и термошокового расширения графита. В результате работы получены соединения интеркалирования графита и термографенита – материал с малой объемной массой.

Ключевые слова: графит, интеркалирование, окисление, термографенит.

Маслов В.О., Пустовалов Ю.П., Трофимова Л.О., Дан Л.О. Дослідження процесу окислення дисперсних залізографітових відходів з ціллю отримання сполук інтеркалювання графіту. Досліджені параметри окислення та термошокового розширення графіту. В результаті роботи отримані сполуки інтеркалювання графіту і термографеніт – матеріал з малою об'ємною масою.

Ключові слова: графіт, інтеркалювання, окислення, термографеніт.

V.O. Maslov, Y.P. Pustovalov, L.O. Trofimova, L.O. Dan. Study of the oxidation process of disperse Fe-C containing waste in order to obtain graphite intercalation compounds. Graphite processing into intercalation compounds followed by thermoshock heating is known in literature. The result is an ultra-light dispersed graphite (thermographenit) used in lots of industries. Graphite intercalation compounds are formed as a result of the introduction of atomic and molecular layers of different chemical particles between the layers of graphite plates. The object of this work is to obtain a new material by intercalation of graphite followed by thermoshock heating, which could be used for products protecting biological and technical facilities from electromagnetic and thermal radiation. In the present work the parameters of oxidation and of graphite thermoshock expansion in order to obtain graphite intercalation compounds and thermographenit were investigated. The experiments were performed under laboratory non-isothermal conditions. Graphite GAK-2 obtained from metallurgical wastes was used. First the fraction of +0,16 mm with the ash content of 0,3% was extracted by scattering. The oxidation of graphite was carried out by potassium bichromate dissolved in concentrated sulphuric acid. The original sample of graphite was mixed with finely grounded potassium bichromate. Then this mass was poured over with 98% concentrated sulphuric acid when being actively stirred and kept. Then the capacitance for oxidation was filled with distilled water. Decantation was carried out until pH=7 in the waste water was got. Separation of the oxidized graphite from the main mass of water was carried out by means of a suction filter until pH=7 was got. Experiments were performed at different ratios of potassium bichromate, sulphuric acid and graphite. The optimum ratio of the components (sulphuric acid) : (dichromate of potash) : (graphite) = 2,8 : 0,15 : 1 was found. The oxidation time was 4–5 minutes. The oxidized graphite turned into thermographenit with bulk density of

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, maslov_v_o@pstu.edu

² науч. сотр. ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, leonid-dan@mail.ru

⁴ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, leonid-dan@mail.ru

2,7–9,5 kg/m³. upon subsequent heating up to 1000°C within the regime of gravity-falling layer. Taking into account the unique structure and low bulk density of thermographenit it can be used as radio shielding, heat insulating, special sealing material.

Keywords: graphite, intercalation, oxidation, thermographenit.

Постановка проблеми. Унікальні свойства графіта і його сполучень приваковують увагу широкого кола наукових і інженерних працівників – фізиків, хіміків, матеріалознавців. Інтерес обумовлений високою хімічною, електрохімічною і термічною стійкістю цих матеріалів, можливістю отримання їх в дисперсній і компактній формі. Розв'язано багато проблем хімії поверхні, завдяки чому ці сполучення знаходять все більш широке застосування, зокрема, при створенні композиційних матеріалів [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В літературі відомо напрямлення переробки графіта в сполучення інтеркалювання (СИГ) з наступним термошоковим нагрівом, що дозволяє отримати сверхлегкий дисперсний графіт (термографеніт) для застосування в ряду галузей промисловості [2].

Авторами запропоновано використовувати в якості сировини дисперсні залізографітові отходи металургії (ЖГО) або інших галузей промисловості [3] для отримання СИГ і термографеніта.

Дисперсні ЖГО металургічного виробництва з'являються во всіх випадках, коли є рідкий чугун. При охолодженні рідкого чугуна (розливка, транспортування, переливи, десульфуріяція) розчинність вуглецю зменшується і утворюються дисперсні ЖГО [3], що складаються, в основному, з чешуйчатих частинок графіта (10–60%), сферических частинок оксидів заліза і шлакових частинок. Тому можуть бути отримані цікаві матеріали з унікальним комплексом властивостей, можливо навіть з магнітними властивостями.

Характерною особливістю структури графіта є наявність витягнутих гексагональних плоских графенових сіток атомів вуглецю в двохмерному просторі і слабого притягання типу ван-дер-Ваальсового між шарами [1]. Завдяки шаровидій структурі графіт здатний утворювати сполучення інтеркалювання з кислотами, галогенами, галогенідами металів, оксидами, які розташовані між сітками гексагонально зв'язаних атомів вуглецю в графіті [2].

Сполучення інтеркалювання графіта утворюються в результаті введення атомних і молекулярних шарів різних хімічних частинок між шарами пластинок графіта. Процес інтеркалювання зазвичай відбувається в сильно анізотропних шаровидій структурах, всередині яких плоскі зв'язки значно перевищують міжшаровиді [1, 4].

Вважають, що здатність утворювати СИГ має тільки графіт [2].

Ціль статті. Метою нинішньої роботи було отримання нового матеріалу шляхом інтеркалювання графіта з наступним термошоковим нагрівом, який можна було б використовувати для виробів, що забезпечують захист біологічних і технічних об'єктів від електромагнітних і теплових випромінювань.

Изложение основного материала. Дослідженнями Рюдорфа, Гофмана, Тиле було встановлено, що утворення СИГ з серної кислотою відбувається при дії багаточисленних окислюючих засобів [1, 2].

Найбільш поширеним є окислення графіта в розчині бихромату калію (перманганату калію) в 98% серній кислоті [2]. З цією метою спочатку здійснюється розчинення бихромату калію в серній кислоті, а потім графіт суспендується в цьому розчині. Процес здійснюється при інтенсивному перемішуванні [1, 2].

В літературі наведено різні види СИГ [1, 2], а саме:



Найбільш окисленим є бисульфат графіта $C_{48}^{+} + HSO_4^{-} \cdot 2,5H_2SO_4$. При кон-

такте графита с концентрированной серной кислотой и бихроматом калия происходит реакция:



$$M_C : M_{H_2SO_4} : M_{K_2Cr_2O_7} = 3256 : 2450 : 294 \approx 1 : 0,75 : 0,09$$

При промывке водой свободная серная кислота в графите замещается водой, в СИГ остается только бисульфат-ион. При термошоковом нагреве и термическом расширении СИГ количество кислоты, которое должно выделиться при получении одной массовой части термографенита, в котором остаются лишь бисульфат ионы и нет свободной серной кислоты, составляет: 17% масс.

После отмытки окисленного графита до pH=7 при термообработке должно выделиться 170 г остатков серной кислоты (HSO₄) и продуктов их разложения на каждый килограмм термографенита.

Поскольку для получения СИГ необходимо привести в контакт три вещества – графит, серную кислоту и бихромат калия, то было предложено три варианта этих процессов:

- 1) размол бихромата калия, его тщательное смешение с графитом, суспендирование полученной смеси в серной кислоте;
- 2) размол бихромата калия, увлажнение графита небольшим количеством воды, смешение графита и бихромата калия, суспендирование полученной смеси в серной кислоте;
- 3) размол бихромата калия, его смешение с графитом, увлажнение небольшим количеством воды, суспендирование полученной смеси в серной кислоте.

Эти три варианта проведения процесса рассмотрены в данной работе. Анализ литературных источников показал отсутствие подобного подхода к процессу интеркалирования графита [5-8].

Исследование окислительного интеркалирования проводилось на лабораторной установке в неизотермических условиях. В качестве исходного материала вначале были использован стандартный графит аккумуляторный марки ГАК-2 с зольностью до 1%, полученный из металлургического скрапа и дисперсных ЖГО в промышленных условиях.

Реальная зольность исходного графита составляла 0,4%, однако зольность фракции -0,16 мм составляла 0,96%, а фракции +0,16 мм – 0,3%. Так как минимальную зольность имеет фракция +0,16 мм, то на ней и были проведены первичные исследования.

Исходный образец графита 100 г смешивался с мелкоизмельченным бихроматом калия в течение 5 мин. Затем эта масса заливалась концентрированной 98%-ной серной кислотой при интенсивном перемешивании и выдерживалась в течение 10 мин. Затем в емкость для окисления заливалась дистиллированная вода 3-6 л. Декантация осуществлялась 1-8 раз до получения pH=7 в отходящей воде. Отделение окисленного графита осуществлялось от основной массы воды на нутч-филт্রে до pH=7.

По приведенной методике было проведено шесть экспериментов при варьировании соотношений бихромат калия-графит в пределах 0,1-0,2. Рецептúra этих составов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Рецептúra составов окислителя

№№ опыта	Масса графита, г	Масса бихромата калия, г	Объем серной кислоты, мл	Масса серной кислоты, г	Время окисления, мин	Насыпная плотность СИГ, кг/м ³
1	100	10,0	100	55,5	10	276
2	100	12,5	125	69,5	10	296
3	100	15,0	150	83,0	10	288
4	100	17,5	175	92,3	10	261
5	100	20,0	200	111	10	272
6	100	15,0	225	125	10	270

Так как конечной целью эксперимента является получение термографенита, то высушенные образцы окисленного графита подвергались вспучиванию при термошоковом нагреве в гравитационно-падающем слое при температуре 1000°C.

Полученные результаты исследования (см. рис.) показали очень сильное термическое расширение и, соответственно, весьма низкие значения объемной плотности полученного термографенита – менее 10 кг/м³, а в одном из опытов был получен термографенит с объемной плотностью 2,7 кг/м³. При этом отмечены весьма высокие коэффициенты расширения: от 29 до 104.

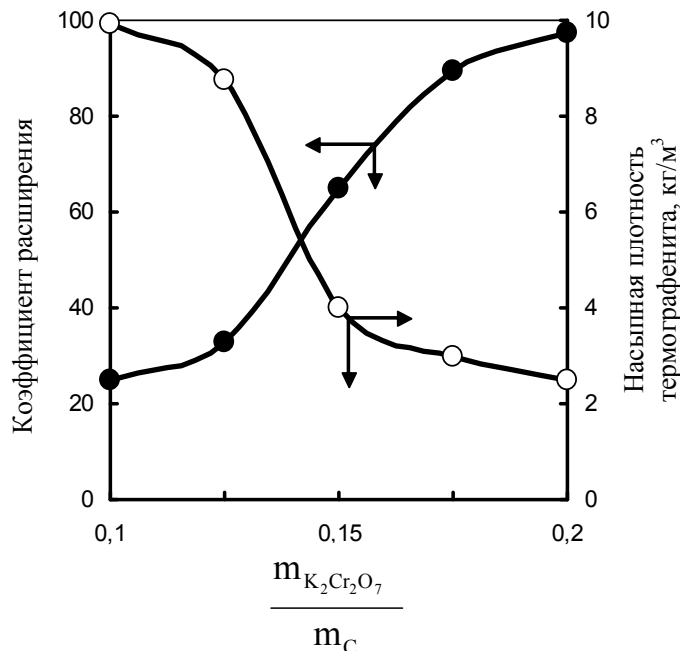


Рисунок – Зависимость результатов расширения термографенита от отношения $\frac{m_{K_2Cr_2O_7}}{m_C}$

Использование фракции -0,16 мм графита марки ГАК с повышенной зольностью для окисления показало, что при всех прочих равных условиях объемная плотность термографенита получается более высокой. При соотношении бихромат калия : графит = 0,14 объемная плотность термографенита, полученного при 1000°С, составляет 13,7 кг/м³. СИГ и термографенит получаются более мелкими. Сам СИГ получается скользким, схватывающимся в комки, плохо отмываемым.

При использовании в качестве сырья графита ГАК-2 (отходы карбидкремниевого производства) и при следующем соотношении компонентов – (серная кислота) : (бихромат калия) : (графит) = 2,8 : 0,15 : 1 был получен окисленный графит, термическое расширение которого позволило получить термографенит с объемной плотностью 12,5 кг/м³. При этом время смешения графита с бихроматом калия составляет 10 мин, а время окисления – 4-5 мин. СИГ из этого графита не комковался, легко отмывался и хорошо отжимался на нутч-филт্রে.

Результаты исследования окисления графита ГАК-2 обобщены в таблице 2.

Полученные данные показывают, что оптимальное соотношение $\frac{M_{ок}}{M_C} = 0,125 \div 0,150$. Насыпная плотность термографенита в этих условиях составляет 2,4–4,2 кг/м³. Характерным является снижение насыпной плотности с 4,2 до 2,4 кг/м³ при снижении соотношения $\frac{M_{ок}}{M_K}$ с 5 до 2.

Приведенный выше стехиометрический расчет соотношения $\frac{M_{ок}}{M_{гр}} = 0,09$ дает в конечном итоге более высокую объемную плотность термографенита. Так, при этом соотношении, равном 0,100, величина объемной плотности велика – 9,5 кг/м³. Этот факт говорит о том, что расход бихромата калия более высокий, что связано, очевидно, с тем, что идут параллельные реакции дальнейшего окисления графита. Поэтому для перевода всего графита в бисульфат графита необходим избыток окислителя 10–30% по отношению к стехиометрическому количеству.

Таблица 2

Режимы окисления графита и свойства образующегося термографенита

№№	Исходный материал, взятый для окисления	Режим окисления				Насыпная плотность термографенита, кг/м ³	Степень расширения
		$\frac{M_{ок}}{M_c}$	$\frac{M_{ок}}{M_k}$	$\tau_{ок},$ мин	$t, ^\circ C$		
1	ГАК-2, +0,16 мм A=0,3%	0,150	5	10	30	4,2	67
2	ГАК-2, +0,16 мм A=0,3%	0,150	2	10	30	2,4	117
3	ГАК-2, +0,16 мм A=0,3%	0,100	5	10	30	9,5	29
4	ГАК-2, +0,16 мм A=0,3%	0,125	5	10	30	3,0	93
5	ГАК-2, +0,16 мм A=0,3%	0,150	5	10	30	4,2	67
6	ГАК-2, +0,16 мм A=0,3%	0,175	5	10	30	3,7	76
7	ГАК-2, +0,16 мм A=0,3%	0,200	5	10	30	2,7	104
8	ГАК-2, полидисперсный	0,150	5	5	30	13,7	25
9	ГАК-2, +0,16 мм из скрапа	0,150	5	5	30	12,5	27
10	ГАК-2, +0,16 мм из скрапа	0,150	5	10	30	4,2	67

Характерным является и тот факт, что окисление скрапового ГАКа полидисперсного приводит к получению, в конечном итоге, более высокой плотности, чем окисление крупной фракции +0,16 мм. В связи с тем, что в технологическом регламенте графит марки ГАК получают с влажностью 25–38%, а затем сушат, был предложен вариант возможного использования этого фактора, а именно, введение бихромата калия в мокрый графит. С этой целью в серии экспериментов было проведено исследование влияния добавки воды при сухом смешении графита с бихроматом калия на образование СИГ и ТРГ. В этом случае сухой графит смешивался с дисперсным бихроматом калия, а затем при перемешивании добавляли дистиллированную воду. Пробу на вспучивание осуществляли как в насыпном слое, так и в гравитационно-падающем слое. Результаты этого исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Состав, соотношение и свойства материалов при окислении и вспучивании графита

Исходное сырье	Масса графита, г	Масса бихромата калия, г	Масса воды, г	Объем серной кислоты, мл	Объемная плотность термографенита, кг/м ³
ГАК, +0,1 мм	10,0	1,25	3	20	9,0
ГАК, +0,16 мм	9,8	1,25	1	20	9,1
ГАК, +0,1 мм	10,0	1,25	1	20	5,5
ГАК, +0,16 мм	10,0	1,25	-	20	6,3

Полученные результаты показывают, что данный технологический прием может быть использован при разработке технологического регламента получения термически расширенного графита. При этом упрощается технологический процесс (отсутствует сушка графита), а, следовательно, снижается и стоимость последующей продукции.

Выводы

1. Путем окисления графита раствором бихромата калия в серной кислоте и последующего вспучивания при 1000°C получен термически расширенный графит с объемной плотностью 2,7–9,5 кг/м³.

2. Рассмотрено влияние режимов окисления графита на свойство термически расширенного графита, получено минимальное значение объемной плотности в 2,4 кг/м³.

3. Предложен технологический регламент получения термически расширенного графита с исключением сушки используемого сырья.

Список использованных источников:

1. Уббеладе А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббеладе, Ф.А. Льюис. – М. : Мир, 1965. – 256 с.
2. Физико-химические свойства графита и его соединений / Черныш И.Г. [и др.]. – К. : Наукова думка, 1990. – 200 с.
3. Маслов В.О. Композиційні матеріали на основі залізграфітних відходів металургійного виробництва // Хімічна промисловість України. – 1994. – № 4. – С. 54-60.
4. Новый метод получения слоистых соединений графита с переходными металлами / Ю.П. Новиков, Ю.А. Постников, А.В. Мефедьев, М.Е. Вольпин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1975. – № 10. – С. 2381-2382.
5. Технологические аспекты интеркалирования графита серной кислоты / С.Г. Бондаренко, Л.А. Рыкова, Г.А. Статюха, И.Г. Черныш // Химия твердого топлива, 1988. – № 4. – С. 141-143.
6. Механизм реакции окисления углеродных материалов сернокислотным раствором бихромата калия / А.П. Чиркина, А.В. Южанина, Л.Е. Машкович, А.Ф. Кутейников // Конструкционные материалы на основе углерода. – М. : Metallurgiya, 1963. – № 17. – С. 82.
7. Махорин К.Е. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов // Химическая технология. – 1985. – № 2. – С. 3-6.
8. Вспучивание графита в плотном и взвешенном слоях / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов, В.Н. Александров // Химическая технология. – 1987. – № 2. – С. 43-49.

Bibliography:

1. Ubbelode R.A. Graphite and its crystal compounds / A.R. Ubbelode, F.A. Lewis. – M. : Mir, 1965. – 256 p. (Rus.)
2. Physico-chemical properties of graphite and its compounds / Chernysh I.G. [et al.]. – K. : Naukova dumka, 1990. – 200 p. (Rus.)
3. Maslov V.O. Composite materials based on iron-graphite wastes of metallurgical industry // Khimichna promyslovist' Ukrayiny. – 1994. – № 4. – P. 54-60. (Ukr.)
4. A new method of obtaining layered compounds of graphite with transition metals / Yu.P. Novikov, Yu.A. Postnikov, A.V. Nefediev, M.E. Volpin // Izv. Academy of sciences of the USSR. Ser. chem. – 1975. – № 10. – P. 2381-2382. (Rus.)
5. Technological aspects of internal revenue graphite sulfuric acid / S.G. Bondarenko, L.A. Rykov, G.A. Statyukha, I.G. Chernysh // Chemistry of solid fuels, 1988. – № 4. – P. 141-143. (Rus.)
6. The mechanism of the oxidation reaction of carbon materials by sulfuric acid solution of bichromate of potassium / A.P. Chirkin, A.V. Southerner, L.E. Mashkovich, A.F. Kuteinikov // Construction-insulation materials based on carbon. – M. : Metallurgiya, 1963. – № 17. – P. 82. (Rus.)
7. Makhorin K.E. Swelling natural graphite treated with sulfuric acid / K.E. Makhorin, A.P. Kozhan, V.V. Veselov // Chemical technology. – 1985. – № 2. – P. 3-6. (Rus.)
8. Swelling of graphite in dense and weighted layers / K.E. Makhorin, A.P. Kozhan, V.V. Veselov, V.N. Alexandrov // Chemical technology. – 1987. – № 2. – P. 43-49. (Rus.)

Рецензент: А.М. Скребцов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 27.04.2016