

СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА

Партыко Е.Г.

Научные руководители: д-р техн. наук, проф. кафедры ЛП Мамина Л.И.,

канд. техн. наук, доцент кафедры ЛП Гильманшина Т.Р.,

канд. хим. наук, доцент кафедры Химии Королева Г.А.

Сибирский федеральный университет

В литейном производстве кристаллический и скрытокристаллический природный и искусственный графиты используют в составах формовочных смесей и красок, футеровочных, электродных и тигельных масс, антифрикционных смазок, сорбентов и т.д.

Для литейного производства, а также для некоторых других металлургических и химических отраслей промышленности является наиболее предпочтительным применение скрытокристаллического графита, запасы которого в России сконцентрированы в Красноярском крае; однако он не получил широкого применения из-за высокой зольности и низкой активности его частиц. Очевидно, что с повышением качества скрытокристаллического графита, разработки и внедрения современных способов его подготовки возможно освоение новых видов материалов и изделий на его основе с частичной или полной заменой в их составе кристаллического и искусственного графитов.

Для исследований были выбраны скрытокристаллический графит марки ГЛС-2 Курейского месторождения и кристаллический графит марки ГЛ-1 Завальевского месторождения.

Графит марки ГЛС-2, относящийся к высокозольным графитам скрытокристаллического типа, выпускается ОАО «Красноярскграфит». Основным минералом в руде данного месторождения является графит, второстепенными – нерудные минералы, сульфиды и углистое вещество. Нерудные минералы представлены кварцем, полевым шпатом, кальцитом, хлоритом. Содержание минералов кальцита и кварца колеблется в пределах 5–50 % и может составлять половину нерудных минералов. Растворенная в серной кислоте форма железа составляет 3,62 %. Содержание зольных примесей, в среднем, для графита составляет 7–25 %.

Пробы графита Курейского месторождения представлены плотными тонко рассленцованными и массивными разностями графита черно-серого цвета. Сланцеватость обусловлена чередованием матовых слоев скрытокристаллического графита с прослоями мелко и крупночешуйчатого графита, которые выглядят более блестящими. Порода легко раскалывается по плоскостям сланцеватости на плитки, поверхность которых имеет довольно яркий полиметаллический блеск. Большую часть пробы составляет разновидность руд массивной или почти массивной текстуры. Сланцеватость в ней либо не выражена совершенно, либо едва заметно намечается немногочисленными участками одинаково ориентированных чешуек графита или параллельными друг другу линзами сульфидов и других зольных минералов. Распределяются эти минералы по всем классам крупности. Содержание сростков графита с примесями уменьшается только для класса –0,08 мм.

Графит Завальевского месторождения относится к крупночешуйчатым и обладает совершенной кристаллической структурой с размером чешуек около 1–2 мм.

Одним из перспективных направлений получения высококачественного графита является его окисление и расширение. Ранее проведенные работы показали

эффективность применения новых его форм в составах противопригарных покрытий и в коагуляционно-сорбционных составах для очистки отработанных технических вод.

В графите, как и в ряде других кристаллических структур, прочная связь атомов внутри слоя, но сами слои связаны более слабыми силами, ван-дер-ваальсовыми. В такие слоистые кристаллы можно ввести дополнительные атомы или молекулы, которые раздвигают слои исходного кристалла. В результате образуются структуры, состоящие из чередующихся исходных слоев и новых слоев введенных атомов или молекул. Эти соединения получили название интеркалированные соединения внедрения, сам процесс введения дополнительных групп – интеркалированием, вещества, внедренные в межплоскостное пространство графита, – интеркалатом.

Соединения внедрения графита (СВГ) – это своеобразный класс неорганических соединений, обладающий регулярной слоистой структурой, высокой анизотропией свойств и необычным характером связи между интеркалятом и графитовой матрицей.

Химическая модель образования интеркалированных соединений графита предполагает осуществление сопряженных реакций окисления и внедрения



В процессе окисления происходит перенос электронов с графитовых сеток, что приводит к снижению уровня Ферми графитовых энергетических зон и образованию макрокатиона C_p^+ (1). При достижении некоторого потенциала на графитовой сетке, определяемого как пороговый потенциал интеркалирования, начинается процесс внедрения анионов, сольватированных молекулами кислоты (2).

При интеркалировании всегда происходит значительное (в 2–3 раза) увеличение расстояния между графитовыми слоями и может нарушиться порядок чередования слоев, характерный для монокристаллического графита. Образуется новая периодическая структура в направлении тригональной оси – ступень (номер ступени n равен количеству монослоев между ближайшими моноатомными или мономолекулярными слоями интеркалата (рис. 3.1)).

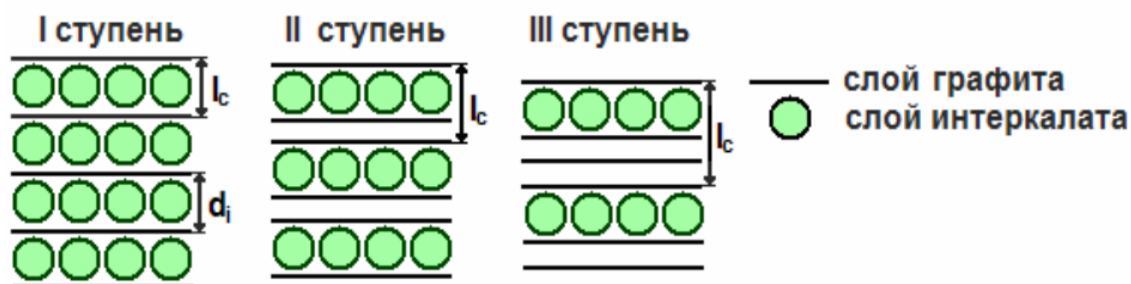


Рис. 3.1. Строение интеркалированных соединений графита

Новая сверхрешетка характеризуется периодом идентичности, который варьируется в пределах 0,8–3 нм. Меняя период идентичности интеркалированных соединений можно управлять их составом и физико-химическими свойствами, что позволяет получать материалы с заданными характеристиками. Говоря языком супрамолекулярной химии, графит является гостеприимным «хозяином», и кроме моно-интеркалированных соединений графита, в которых находится один тип интеркалята в межплоскостном пространстве матрицы, возможно получение гетероинтеркалированных (два разных интеркалята располагаются в разных

межплоскостных пространствах) и ко-интеркалированных (два интеркалята располагаются в одном межслоевом пространстве).

СВГ делятся на два широких класса: донорные и акцепторные.

Донорные соединения образуются при внедрении щелочных или щелочноземельных металлов в графитовую матрицу. В донорных соединениях внедрения вещества отдают валентные электроны, и проводимость осуществляется избыточными электронами в углеродных слоях.

Акцепторные соединения образуются при внедрении таких веществ, как галогены, галогениды металлов, кислоты. Перераспределение электронной плотности между молекулами интеркалята и атомами углерода в СВГ акцепторного типа приводит к появлению дополнительного количества делокализованных дырок в графитовых слоях.

Таким образом, определяющую роль в процессе получения окисленного графита играет интеркалирование и гидролиз, осуществляемые путем обработки графита без разрушения его матрицы.