

УДК 621.742.4

Разработка технологий получения активированного окисленного и расширенного графитов¹

Т.Р. Гильманшина*

*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 09.11.2012, received in revised form 16.11.2012, accepted 23.11.2012

Изучены физико-химические свойства кристаллического и скрытокристаллического графитов, активированные отдельными и комплексными способами активации.

Ключевые слова: графит, окисление, механоактивация, расширение, физико-химические свойства.

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 наиболее предпочтительно 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 кристаллического и искусственного графитов [1–3].

Одним из перспективных направлений получения высококачественного графита является его окисление и расширение. Ранее проведенные работы показали эффективность применения его новых форм в составах противопригарных покрытий и в коагуляционно-сорбционных составах для очистки отработанных технических вод [4, 5]. Поэтому целью работы стало исследование зависимости свойств окисленных и расширенных графитов от способа их подготовки.

В настоящее время существует достаточно большое количество технологий получения окисленных графитов, которые в зависимости от входящих в состав реагентов можно классифицировать:

а) на химическое окисление, включающее обработку графита кислотой или смесью кислот, смесью окислителя и кислоты;

* Corresponding author E-mail address: gtr1977@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

б) на анодное электрохимическое окисление, заключающееся в обработке графита водным раствором электролита с окислителем или без него.

Способы получения расширенного графита можно классифицировать следующим образом:

а) одностадийное или многостадийное прокаливание графита в режиме термоудара на воздухе или в среде инертного газа;

б) под действием токов высокой частоты.

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 7–25 %.

Пробы графита Курейского месторождения представлены плотными тонко рассланцованными 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 [6, 7].

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

Влияние способов окисления на качество графитов оценивали по следующим параметрам: эффективность расширения, элементный состав, основность графитов, кристалличность, форма и микрорельеф частиц.

Эффективность расширения графита определяли по коэффициенту вспучивания

$$\eta = m_{\text{до}} / m_{\text{пто}},$$

где $m_{\text{до}}$ – масса графита до термообработки, г; $m_{\text{пто}}$ – масса графита после термообработки, г.

Для получения окисленного скрытокристаллического графита были выбраны технологии, описание которых представлено в табл. 1.

Выбранные технологии наиболее распространены для окисления кристаллического графита, т.к. позволяют получать максимальную степень его расширения. Расширенный графит получали путем обработки окисленного графита в режиме термоудара при температуре 800 °С в течение 3–5 мин. Результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что

Таблица 1. Способы окисления графита

Условное обозначение	Суть способа
Б	Бихроматная технология окисления
БК+А	Бихромато-аммиачная технология окисления
АК+УК	Фзотно-уксусная технология окисления
АК+УК+Г	Глицерино-азотно-уксусная технология окисления
П	Персульфатная технология

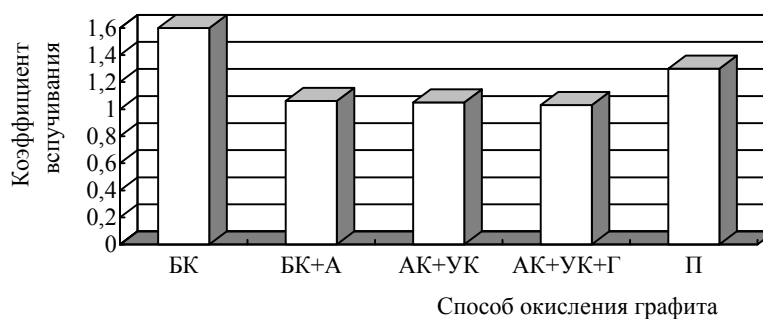


Рис. 1. Коэффициент вспучивания графита ГЛС-2, окисленного различными способами

наибольшим коэффициентом вспучивания обладают графиты, обработанные серной кислотой по персульфатной (П) и бихроматной (Б) технологиям.

Увеличение коэффициента вспучивания графита можно объяснить тем, что при повышении температуры происходит спиралевидный излом графитовых сеток, приводящий к увеличению объема в результате частичного выброса противоионов интеркалата из межплоскостных зон графитовой матрицы, ведущего к электростатическому отталкиванию одноименно заряженных плоскостей графита, перехода части углеродных атомов графитовой сетки из Sp^2 – гибридного состояния в Sp^3 – гибридное состояние.

Элементный состав окисленных и расширенных графитов представлен в табл. 2.

Из табличных данных видно, что элементный состав существенно зависит от технологии окисления графита. Однако для всех технологий наблюдаются общие тенденции. Содержание таких элементов, как цинк, марганец, титан и алюминий, в процессе обработки существенно не изменяется. Содержание кальция снижается в 2,5–6 раз в зависимости от способа обработки, железа – в 2–3 раза. Снижение содержания этих элементов можно объяснить тем, что они активно реагируют с серной и азотной кислотами, входящими в состав окислителей, с образованием водорастворимых соединений, которые удаляются из графита при промывке его водой. Содержание кремния, магния и калия практически во всех случаях увеличивается, но в допустимых пределах.

Из контролируемых элементов от типа окисления наиболее сильно зависит содержание серы. Так, содержание серы в графите, обработанном по технологиям БК и БК+А, после окисления возрастает в 4,5–5 раз, после термообработки графита снижается в 2–7,5 раза по сравнению

Таблица 2. Элементный состав графитов

Графит	Способ обработки графита	Элементы, %									
		Mn	Zn	Ti	Al	Fe	Ca	S	Si	K	Mg
ГЛС-2	--	0,08	0,02	0,17	2,6	2,10	2,4	0,75	4,5	0,65	≤ 0,05
ГЛС-О	БК	0,06	0,02	0,09	2,70	0,64	0,95	3,80	9,50	0,90	0,10
ГЛС-Р		0,07	0,04	0,13	2,40	0,80	0,78	0,50	10,0	0,85	0,45
ГЛС-О	П	0,06	0,05	0,16	0,02	0,90	0,40	1,90	4,40	0,75	0,30
ГЛС-Р		0,06	0,04	0,20	2,70	1,00	0,45	1,00	5,60	0,80	0,80
ГЛС-О	БК+А	0,05	0,05	0,11	2,30	0,76	0,96	3,5	9,20	0,88	0,16
ГЛС-Р		0,08	0,04	0,10	3,10	0,73	0,86	2,1	11,50	0,92	0,38
ГЛС-О	АК+УК	0,07	0,05	0,13	3,00	0,83	0,85	2,10	10,50	1,07	0,05
ГЛС-Р		0,08	0,07	0,13	3,10	0,65	0,94	0,50	9,40	0,97	0,30
ГЛС-О	АК+УК+Г	0,06	0,002	0,12	2,80	0,73	0,80	1,10	9,4	0,86	0,90
ГЛС-Р		0,06	0,10	0,14	3,30	0,77	0,95	0,80	9,3	1,05	0,90

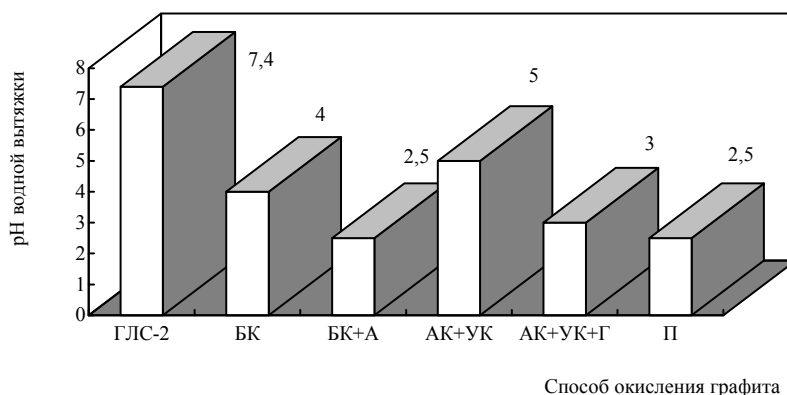


Рис. 2. Основность (pH) окисленного графита ГЛС-2

с окисленным графитом. Снижение содержания серы после термообработки можно объяснить тем, что при высоких температурах сера в виде SO_2 и SO_3 улетучивается, увеличивая межплоскостное расстояние графита. Использование дополнительной аммиачной обработки при окислении графита по технологии БК+А приводит к тому, что сера полностью не удаляется из графита, поэтому содержание серы в расширенном графите увеличивается в 2,5 раза по сравнению с исходным графитом.

После окисления графита по технологиями П и АК + УК + Г содержание серы в графите увеличивается в 2,5 раза, а после термообработки снижается в 1,5–2,0 раза. Содержание серы в графите, окисленном по технологии АК + УК, увеличивается в 3,0 раза, а после термообработки снижается в 4 раза.

Влияние способа окисления графита на pH водной вытяжки окисленного графита показано на рис. 2, из которого видно, что pH водной вытяжки существенно зависит от способа окисления графита и составляет 2,5–5,0, что соответствует кислой среде.

Наибольшая степень окисления достигается при обработке графита по технологии БК+А. Это можно объяснить следующим. По технологии графит сначала обрабатывается смесью серной кислоты и бихромата калия, а затем раствором аммиака. Известно, что аммиак способен в ничтожной степени диссоциировать на ионы: $\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$. Образующиеся атомы водорода сорбируются на поверхности графита, тем самым понижая рН водной вытяжки окисленного графита.

Так, рН водной вытяжки при всех способах получения расширенного графита равняется 6,0, что соответствует нейтральной среде. Исключение составляет графит, окисленный по технологии АК+УК, рН которого равен 5,0 (кислая среда). Это, вероятно, можно объяснить тем, что в процессе термообработки не происходит полного удаления атомов азотной и уксусной кислот. Увеличение температуры или времени термообработки в этом случае не приводит к повышению рН, т.к. наблюдается выгорание графита.

Частицы скрытокристаллического графита ГЛС-2 имеют самую разнообразную форму: сложную, удлинённую, неправильную. Поверхность частиц шероховатая с большим количеством микронеровностей и микротрещин. На поверхности крупных частиц присутствуют мелкие и ультрадисперсные частицы.

Способ окисления не оказывает существенного влияния на форму и микрорельеф частиц. Окисленные графиты – это равномерный материал, форма частиц которого сложная, неправильная. Поверхность частиц шероховатая.

В отличие от окисленного графита расширенный графит представляет собой неоднородный материал, что можно объяснить неравномерным расширением частиц графита в процессе его термической обработки. Частицы графита удлинённые: с уменьшением размера частиц разнообразие форм существенно увеличивается. Поверхность частиц шероховатая. У крупных частиц просматриваются отдельные пакеты слоев с повышенным межплоскостным расстоянием, т.к. крупные частицы, обладая более совершенной структурой, лучше подвергаются расширению, чем мелкие.

В структуре окисленного графита наблюдается увеличение ширины пика на рентгенограмме, но не происходит изменения его интенсивности (рис. 3, 4). Это свидетельствует об увеличении дефектности структуры, но степень аморфизации графита не изменяется (интенсивность пиков одинакова).

Увеличение дефектности можно объяснить тем, что в процессе окисления структура графита насыщается дефектами упаковки слоев за счет внедрения в нее атомов окислителя. Однако сами слои остаются без изменения, увеличения степени аморфизации графита не наблюдается. Смещение основного пика в сторону меньших углов свидетельствует об увеличении межпакетного расстояния. Наибольшее смещение пиков наблюдается у графитов, окисленных по технологиям П и БК, и составляет $0,5^\circ$.

Обработка графита в режиме термоудара (расширение графита) способствует еще большему увеличению ширины пика и смещению его положения в сторону малых углов, что свидетельствует о дальнейшем насыщении структуры графита дефектами и увеличении межплоскостного расстояния.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее оптимальными способами окисления скрытокристаллического графита являются разработанные технологии П и БК.

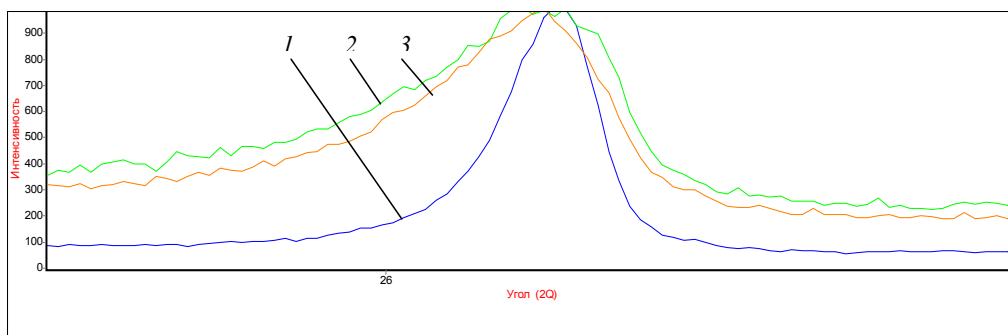


Рис. 3. Характерные пики на рентгенограммах исходного (1), окисленного по способу БК (2) и расширенного (3) графита ГЛС-2

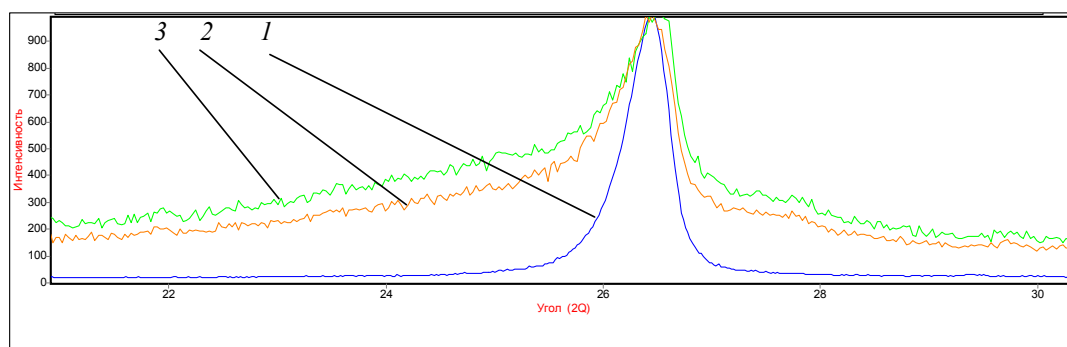


Рис. 4. Характерные пики на рентгенограммах исходного (1), окисленного по способу П (2) и расширенного (3) графита ГЛС-2

Для увеличения активности частиц окисленных и расширенных графитов их подвергали предварительной механоактивации в планетарно-центрифужной мельнице АГО-2 в оптимальных режимах (рис. 5).

Окисление графитов осуществляли по персульфатной технологии, расширение – в режиме термоудара. Результаты исследований показали, что эффективность расширения зависит от степени кристалличности графита (рис. 6). Кристаллический графит ГЛ-1, обладающий наиболее совершенной структурой, расширяется гораздо легче, чем скрытокристаллический графит ГЛС-2.

Использование предварительной активации не приводит к увеличению коэффициента вспучивания графита, что можно объяснить увеличением степени аморфизации механоактивированных графитов марок ГЛ-1А и ГЛС-2А, затрудняющей последующее расширение графита.

Элементный состав графитов представлен в табл. 3. Из полученных данных видно, что в процессе окисления и расширения элементный состав у кристаллических и скрытокристаллических графитов меняется одинаково. Содержание таких элементов, как Mn, Ti, Zn, Si, существенно не меняется. Содержание серы в окисленном графите превышает содержание серы в

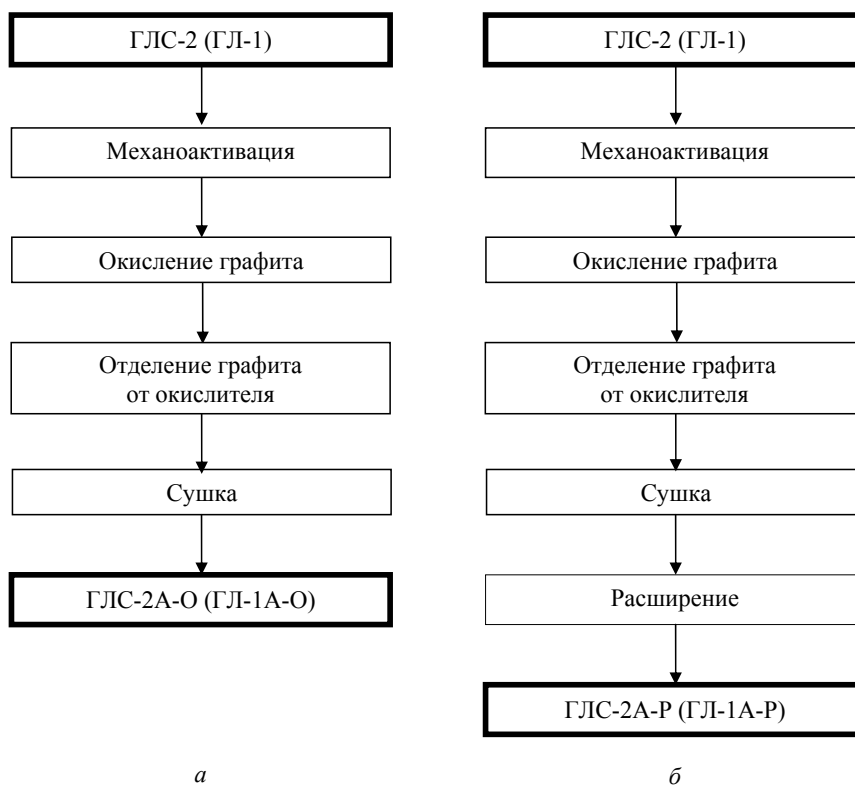


Рис. 5. Технологии получения активированного окисленного (а) и активированного расширенного (б) графитов

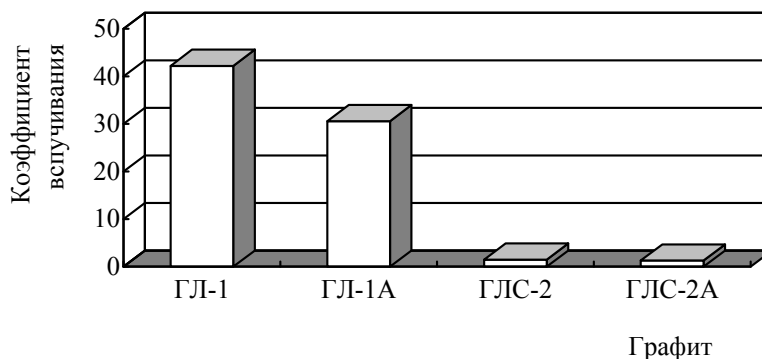


Рис. 6. Кoeffициент вспучивания графитов различного кристаллохимического строения

исходном графите в 6–8 раз. Это можно объяснить тем, что в процессе окисления графита смесью на основе серной кислоты графит насыщается серой. В расширенном графите содержится меньше серы, чем в окисленном, но больше, чем в исходном графите. Это объясняется тем, что в процессе расширения сера в виде соединений SO_2 и SO_3 улетучивается. Содержание таких элементов, как Fe, Ca, K, Al, Mg, изменяется в зависимости от кристаллохимического строения графита и способа его предварительной подготовки.

Таблица 3. Элементный состав графитов

Графит	Элементы, %									
	Fe	Mn	Ti	Zn	Ca	K	S	Si	Al	Mg
ГЛ-1	1,1	0,08	0,10	0,03	0,2	0,32	0,2	2,5	0,8	≤0,8
ГЛ-1-О	0,85	0,08	0,08	0,02	0,12	0,35	6,0	2,0	0,6	≤0,05
ГЛ-1-Р	0,45	0,06	0,09	0,03	0,12	0,15	0,7	1,6	0,36	≤0,05
ГЛ-1А	1,3	0,010	0,030	0,002	0,15	0,23	0,01	3,5	1,25	0,02
ГЛ-1А-О	1,0	0,005	0,025	0,001	0,01	0,2	~9,0	2,8	1,2	0,02
ГЛ-1А-Р	0,45	0,020	0,030	0,001	0,05	0,11	~0,5	1,6	0,65	0,01
ГЛС-2	2,1	0,08	0,17	0,02	2,4	0,65	0,75	4,5	2,6	≤0,05
ГЛС-2-О	0,9	0,06	0,16	0,05	0,4	0,75	1,9	4,4	0,02	0,3
ГЛС-2-Р	1,0	0,06	0,2	0,04	0,45	0,8	1,0	5,6	2,7	0,8
ГЛС-2А	2,5	0,09	0,16	0,02	2,6	0,7	0,7	3,6	2,5	0,8
ГЛС-2А-О	0,8	0,05	0,15	0,02	0,5	0,8	1,8	4,6	2,4	≤0,05
ГЛС-2А-Р	0,85	0,05	0,16	0,03	0,5	1,0	0,75	4,8	2,3	≤1,1

Так, рН водной вытяжки графитов показана на рис. 7, 8. У исходных (ГЛ-1 и ГЛС-2), активированных (ГЛ-1А, ГЛС-2А) и расширенных (ГЛ-1-Р, ГЛ-1А-Р, ГЛС-2-Р, ГЛС-2А-Р) рН меняется от 5,4 до 7,4, что соответствует нейтральной среде.

У окисленных графитов (ГЛ-1-О, ГЛ-1А-О, ГЛС-2-О и ГЛС-2А-О) рН меняется от 1,7 до 4,3, что соответствует кислой среде. Кислую среду водной вытяжки у окисленных графитов можно объяснить присутствием в его составе большого количества серы. Количество серы, удаленной при термообработке, определяет рН водной вытяжки расширенного графита.

Исследования формы, микрорельефа и наличия на поверхности графитовых частиц прилипших ультрадисперсных частиц проводили на электронном микроскопе при различном увеличении.

Результаты исследований показали, что в ГЛ-1 преобладает тонкопластинчатый графит с пластинками овальной формы и вогнутой поверхностью. Тонкие частицы имеют сложные удлинённые формы. Поверхность частиц гладкая, на ней практически отсутствуют мелкие и ультрадисперсные частицы. Форма частиц окисленного графита ГЛ-1-О не отличается от формы частиц ГЛ-1. Для частиц расширенного графита ГЛ-1-Р характерны овальные формы, напоминающие «раскрывшийся веер». Хорошо просматривается увеличенное расстояние между отдельными слоями графита.

Частицы активированного графита ГЛ-1А имеют самую разнообразную форму: от овальных до неправильных пластинок. На поверхности частиц видны налипшие ультрадисперсные частицы. В графите ГЛ-1А-О присутствуют частицы самых разнообразных форм, но по количеству и форме они подобны графиту ГЛ-1А. Частицы расширенного графита ГЛ-1А-Р имеют неправильную форму, напоминающую «вытянутый веер». Хорошо просматриваются отдельные слои графита.

Частицы активированного графита ГЛС-2А и ГЛС-2А-О имеют самые разнообразные формы, плохо различимые в общей массе графита. Частицы расширенного графита

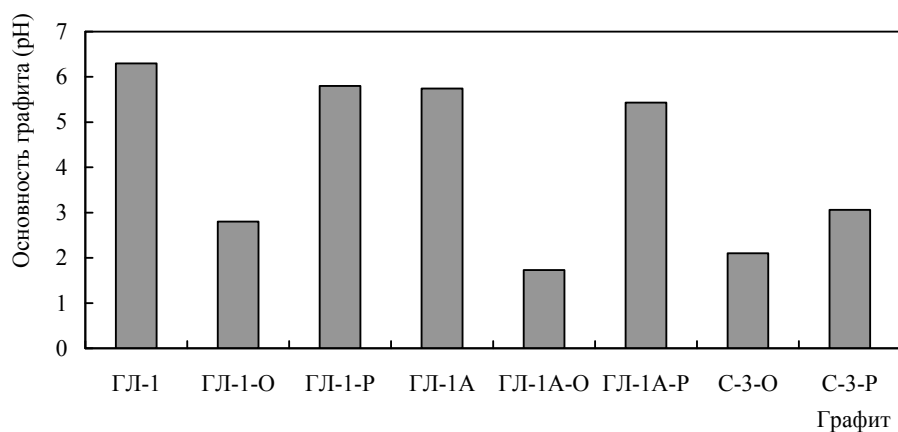


Рис. 7. Основность водной вытяжки кристаллических графитов

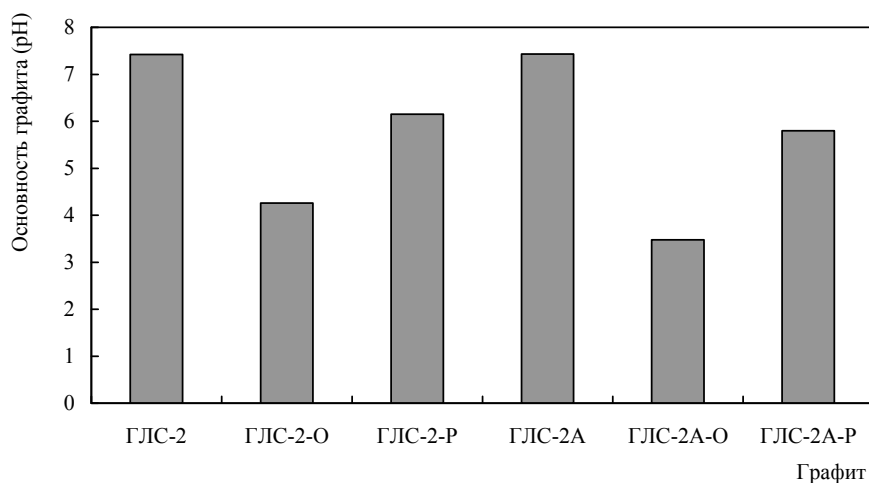


Рис. 8. Основность водной вытяжки скрытокристаллических графитов

ГЛС-2А-Р удлиненные. С уменьшением размера частиц разнообразие форм увеличивается. Отдельные слои графита просматриваются только на крупных частицах и при больших увеличениях.

Результаты изучения структуры активированных, окисленных и расширенных графитов показали, что у всех изученных графитов наблюдается смещение пика, что свидетельствует об увеличении межпакетного расстояния, и, как следствие, уменьшении насыпного веса графита. Для расширенного кристаллического графита такое смещение характерного пика по сравнению с исходным графитом составляет около $1,0^\circ$. Для графитов обоих типов характерно увеличение ширины основного пика, интенсивность практически не меняется. Вероятно, в процессе окисления и расширения структура графита насыщается дефектами за счет внедрения атомов окислителя в межпакетное расстояние. Несимметричность пика свидетельствует о том, что насыщение частиц графита атомами окислителя происходит неравномерно.

У активированных графитов ГЛ-1А и ГЛС-2А наблюдается увеличение ширины пиков и уменьшение их интенсивности, свидетельствующее об увеличении степени аморфизации графитов; смещение пиков в 2,5 раза меньше, чем для исходных графитов.

Выводы

Из полученных данных видно, что наиболее оптимальными способами окисления природного скрытокристаллического графита являются персульфатный и бихроматный. Использование механоактивации перед окислением и расширением графита не позволяет улучшить качество природных графитов.

¹ Научный консультант д-р техн. наук, проф. Л.И. Мамина.

Список литературы

[1] *Мамина Л.И.* Теоретические основы механоактивации формовочных материалов и разработка ресурсосберегающих технологических материалов процессов в литейном производстве: дис. ... д-ра техн. наук. Красноярск, 1989. 426 с.

[2] *Баранов В.Н.* Активация графита различного кристаллохимического строения для огнеупорных изделий и красок в литейном производстве: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2005. 131 с.

[3] *Гильманшина Т.Р.* Разработка способов повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации: дис. ... канд. тех. наук. Красноярск, 2004. 140 с.

[4] *Мамина Л.И., Безруких А.И., Гильманшина Т.Р. и др.* Разработка технологии получения новых марок литейного скрытокристаллического графита // Литейщик России. 2007. № 11. С. 43-47.

[5] *Гильманшина Т.Р., Мамина Л.И., Королева Г.А., Безруких А.И.* О возможности применения окисленных и расширенных кристаллических графитов в литейном производстве // Металлургия машиностроения. 2007. № 6. С. 22-25.

[6] *Мельников И.И., Веселовский В.С.* Состояние и перспектива развития сырьевой базы графита СССР. Вып. 9. М.: ВНИИМС, 1967.

[7] *Кавицкий М.А., Поспелов А.В.* Ногинское месторождение графита: отчет. Красноярск, 1971-1977. 50 с.

Development of Technologies for Producing Activated Oxidized and Expanded Graphite

Tatyana R. Gilmanshina

Siberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Studied the physicochemical properties of crystalline and cryptocrystalline graphites, activated by separate and complex methods of activation.

Keywords: graphite, oxidation, mechanical activation, expansion, physical and chemical properties.
