

УДК 661.183.122

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ

**М.Л. Щипко, Л.В. Сафонова,
О.Ю. Фетисова, Б.Н. Кузнецов***

Предложен и описан новый способ терморасширения интеркалированных природных графитов, использующий транспорт частиц графита сквозь нагретый псевдооживленный слой более крупных частиц термически стабильного материала (твердого теплоносителя).

Для получения из природных графитов углеродных материалов на основе т.н. терморасширенного графита используют интеркаляцию природных графитов в присутствии минеральных кислот с последующей их термообработкой (терморасширением) [1, 2]. При терморасширении объем интеркалированного графита возрастает в десятки и сотни раз.

Существует большое число вариантов технического воплощения процесса термообработки. Для получения терморасширенного графита наиболее широкое применение нашли процессы, в которых пылевидное сырье нагревается в спутном потоке газообразного теплоносителя. Однако при очевидных достоинствах данный метод имеет существенный недостаток – низкие значения коэффициента конвективного теплообмена между сырьем и теплоносителем. Для решения этой проблемы движение потока сырья и теплоносителя стараются сделать криволинейным, например, используя циклонные реакторы [3]. Как было показано ранее, для ископаемых топлив хороший эффект дает технологический процесс, при котором сырьё пропускают в спутном потоке сквозь реактор, заполненный слоем более крупных частиц термически устойчивого материала [4, 5]. Целью данной работы являлось изучение возможности интенсификации процесса термообработки интеркалированных графитов за счет использования аналогичного приема.

Методика эксперимента

В работе использовались следующие образцы графита.

Графит марки ГСМ-1 (графит специальный малозольный, ГОСТ 18191-78, производства Завальевского графитового комбината, Украина) крупночешуйчатый природный графит, подвергнутый химическому обеззоливанию.

Графит Курейского месторождения (ГК) – пластовая проба, куски с размером 100-500 мм. Данный образец имел тонкозернистую структуру со значительными диспергированными включениями примесей слоистого характера (слюда и хлорит) и округленной формы (пирит и кальцит) со средней длиной частиц 20-40 мкм и шириной 2-4 мкм. Содержание углерода – 90 %, водорода – 1,5 %, серы – 0,3 %, золы около 8 %.

Графит Ногинского месторождения (ГН) – пластовая проба, куски размером 100-500 мм. Содержание золы – 16,5 %. В золе идентифицированы следующие минералы: кварц SiO_2 , каолинит $\text{Al}_2[\text{OH}]_4\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$, иллит $\text{KAl}_2[\text{OH}]_2\{\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\}n\text{H}_2\text{O}$, кальцит CaCO_3 , кристаллический CaO .

Образец ГСМ-1 перед интеркаляцией сушили до постоянного веса при 105 °С. Подготовку образцов ГК и ГН проводили следующим образом. Вначале дробили в шнековой дробилке до крупности приблизительно 2 мм, затем с помощью дезинтегратора измельчали до крупности 0-0,315 мм. Полученный продукт просеивали. На сите с размером ячеек 0,315 мм оставался остаток (0,5-1,0 %), состоящий в основном из минеральных компонентов. Производили отмывку образца дистиллированной водой с последующей сушкой. Затем обрабатывали образцы концентрированной соляной кислотой. Эта стадия обеспечила снижение концентрации золы до 5,0-5,2 % и повышение содержания углерода до 88,0 – 89,2 %. Последующая обработка царской водкой ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ - 1:3) в объемном соотношении с графитом, равном 1:1, позволила снизить содержание золы до $4,0\pm 0,1$ % и повысить содержание углерода до $90\pm 0,5$ %. И, наконец, в результате обработки фтористоводородной кислотой содержание углерода было увеличено до 93,9 %, а содержание золы снижено до 1,4 %.

Значения общей пористости и удельной поверхности по БЭТ для деминерализованных образцов оказались близки и в среднем составили $0,12\text{ см}^3/\text{г}$ и $85\text{ м}^2/\text{г}$.

Для проведения интеркаляции в реактор загружали графит, включали перемешивание и добавляли 10 см^3 смесь азотной и серной кислот, взятых в отношении 9:1. Реакционную массу перемешивали 10 мин в условиях, обеспечивающих удаление из нее побочных газообразных продуктов (диоксида азота). Затем в реактор добавляли примерно 200 см^3 дистиллированной воды, полученную массу переносили в воронку Бюхнера и промывали твердую фазу двумя литрами дистиллированной воды. Промытый сырой продукт переносили в кристаллизатор и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса.

* © М.Л. Щипко, Л.В. Сафонова, О.Ю. Фетисова, Институт химии и химической технологии СО РАН, Б.Н. Кузнецов, Красноярский государственный университет, 2006.

Результаты и обсуждение

Для термообработки интеркалированного графита была создана лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 1.

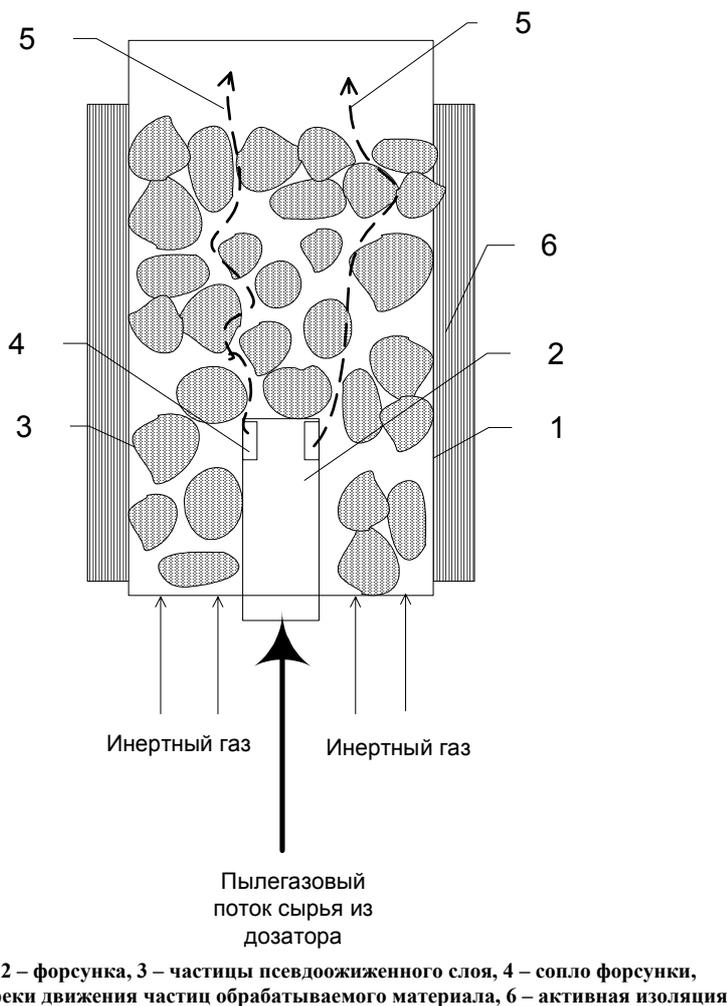


Рис. 1. Принципиальная схема установки для термообработки интеркалированного графита

Основной особенностью данной установки является наличие в нижней части реактора псевдооживленного слоя твердого теплоносителя. Порции предварительно взвешенного интеркалированного графита импульсным дозатором подавались в нижнюю часть реактора, как показано на рис. 1. Выбор конструкции реактора обусловлен следующими соображениями. Крупные частицы псевдооживленного слоя играют роль аккумулятора тепла. Благодаря их сравнительно большой массе при подаче относительно холодного реагирующего материала температура в реакторе меняется незначительно. Кроме того, частицы графита двигаются между более крупными частицами материала псевдооживленного слоя (например, мартеновского шлака) по криволинейным траекториям, что увеличивает продолжительность их пребывания в реакторе и коэффициенты теплообмена. Форсунка, через которую реагенты подаются в реактор, представляет собой трубку, наглухо закрытую по верхнему торцу и с отверстиями в боковой стенке, расположенными вблизи от верхнего торца и направленными горизонтально. Благодаря такой конструкции частицы графита, попадающие в реактор вначале двигаются горизонтально – от центра к стенке реактора, что также способствует увеличению продолжительности их обработки и улучшению условий теплообмена.

В экспериментах с прозрачной моделью при нормальных условиях установлено, что оптимальная линейная скорость газов в реакторе должна находиться в диапазоне от 2 до 7 критических скоростей псевдооживления для частиц слоя. При более низких значениях этого параметра наблюдалось образование застойных зон – прекращение псевдооживления в нижней части реактора. При более высоких – псевдооживленный слой переходил в поршневой режим, что, как известно, резко ухудшает характеристики теплообмена [6].

При оптимальных условиях в данной установке расчетная скорость нагрева сырья достигает 10^4 °C/с, а продолжительность процесса термообработки, как правило, не превышает 0,1 с. В этих условиях частицы графита нагреваются не от стенок камеры, как в аналогичных устройствах, а от частиц псевдооживленного

слоя. Благодаря этому поверхность нагрева увеличивается в десятки раз, что приводит к соответствующему увеличению интенсивности процесса. В свою очередь, интенсификация теплообмена за счёт гидродинамических факторов позволяет снизить требования к температуре процесса. В частности, хорошие результаты по терморасширению природного графита Завальевского месторождения (Украина), интеркалированного смесью азотной и серной кислот, были получены при температуре псевдооживленного слоя в диапазоне 600-800 °С. Плотность полученного материала составила около 2,5 г/л.

Результаты терморасширения образцов графита Ногинского и Курейского месторождений оказались существенно хуже, что, вероятно, обусловлено их мелкозернистой структурой [7]. Различия в форме образцов разных месторождений хорошо видны на фотографиях, выполненных с помощью электронного микроскопа при 100-кратном увеличении (рис. 2-3). Фотографии образцов ГК и ГН аналогичны.

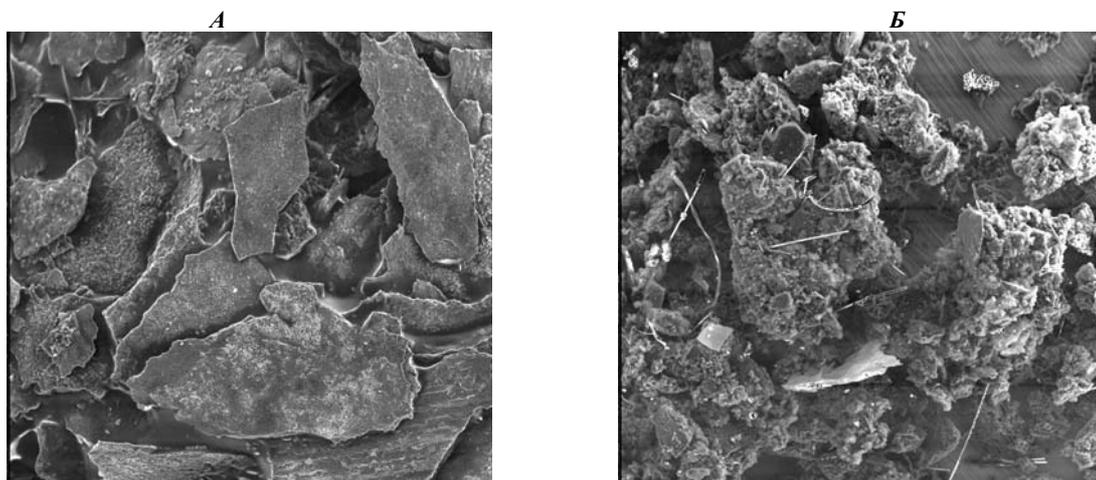


Рис. 2. Образцы графита Курейского месторождения: А – исходный, Б – терморасширенный

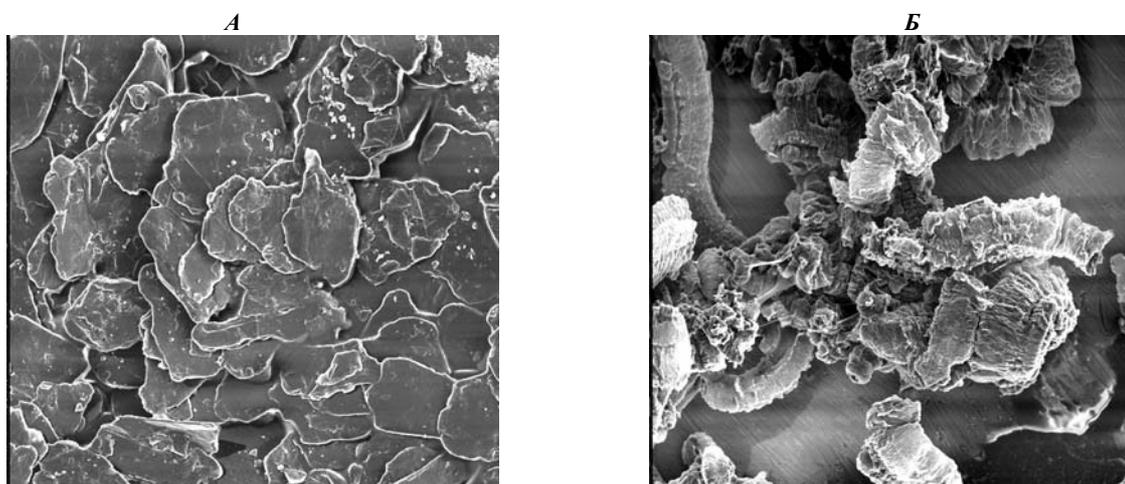


Рис. 3. Образцы графита Завальевского месторождения: А – исходный, Б – терморасширенный

Видно, что в образце ГК частицы после терморасширения приобрели более округлую форму и внешне напоминают агломераты, состоящие из мелких фрагментов. Частицы в образце ГСМ-1 изменились после терморасширения более существенно и представляют собой слоистые спирали. Как уже упоминалось, плотность терморасширенного материала в последнем случае составила 2,5 г/л, что соответствует лучшим показателям, описанным в литературе [8].

Таким образом, исследуемый метод термообработки при использовании в качестве сырья крупнозернистого природного графита, обеспечивает его эффективное терморасширение при температуре 600-800°С и продолжительности обработки не более 0,1 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reynolds III R.A. Influence of expansion volume of intercalated graphite on tensile properties of flexible graphite / R.A. Reynolds III, R.A. Greinke //Carbon.- 2001.- V.39.- P. 479-481.
2. Tanaike O. Degradation of carbon materials by intercalation / O. Tanaike, M. Inagaki //Carbon.- 1999.- 37.- P. 1759-1769.
3. Fomin A.P. Production of env-ly safe solid fuel from low rank coals / A.P. Fomin, O.G. Rotapenko // Coal Science: Book of Proc. 11th Int. Conf. 30 Oct. 2001.- S. Francisco, CA.- 2001.- Pr. ABS108.
4. Kuznetsov B. N. Thermal conversion of lignite in fluidized bed of catalyst / B.N. Kuznetsov, M. L. Shchipko, N.A. Azhishev, S. L. Gritsko //Fuel.- 1987.-V. 66.- P. 412.
5. Shchipko M.L. Catalytic pyrolysis of Kansk-Achinsk lignite for production of porous carbon materials / M.L. Shchipko, B.N. Kuznetsov // Fuel.- 1995.- V. 74.- P. 751-755.
6. Расчёты аппаратов кипящего слоя / под ред. И.П.Мухлёнова, Б.С. Сажина, В.Ф.Фролова. – Л.: Химия, 1986. – 352 с.
7. Смирнов О.М. Обогащение графитовой руды Курейского месторождения / О.М. Смирнов, Г.Г. Крушенко, М.Л. Шипко, О.О. Смирнов, Ю.В. Махрова //Обогащение руд. – 1999. - № 1-2. – С. 19-22.
8. Beata Tryba. Preparation of exfoliated graphite by microwave radiation method / Tryba Beata, Przepiórski Jacek, J. Kaleńczuk Ryszard, W. Morawski Antoni. //Carbon'02: Book of Proc. Int. Conf. Sept. 15-20, 2002.- Beijing, China. – Poster F003. – 3 p.

IMPROVED METHOD OF THERMALLY EXPANDED GRAPHITES PRODUCING

**M.L. Shchipko, L.V. Saphonova,
O.Yu. Phetisova, B.N. Kuznetsov**

The new method of intercalated graphites thermal expansion based on the powdery graphite transportation through the fluidized bed of bigger particles of thermally stable material was suggested and described.