

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОРАСШИРЕНИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ГРАФИТА В ПЕЧИ С ЭЛЕКТРООБОГРЕВОМ

**А.Д. Ноздрюхин, М.В. Черепанова, И.С. Потапов**

*ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь*

Материалы из терморасширенного графита (ТРГ) применяются во многих областях промышленности. Изделия на его основе используются в качестве уплотнительного материала при повышенных температурах и высоком давлении. Сырьем для его получения является интеркалированный графит, который представляет собой чешуйки с металлическим блеском. Под действием высокой температуры интеркалянт вскипает, создается избыточное давление между слоями, и в результате образуется пухообразный терморасширенный графит, используемый для получения листового ТРГ.

Основной целью работы является определение условий терморасширения интеркалированного графита (ИГ) в печи и получение опытных образцов листового терморасширенного графита.

Объектом исследования является интеркалированный графит, произведенный в Китае, и листовый терморасширенный графит, полученный путем прессования пухообразного графита.

Полученные образцы листового терморасширенного графита направляли на анализ термостойкости, а также с использованием оптического микроскопа «Axio Imager» фирмы «Carl Zeiss» исследовали особенности поверхности листового ТРГ с целью выявления наличия непрореагировавшего интеркалированного графита.

При проведении анализа патентной и научной литературы выявили, что существует большое количество разнообразных технологий получения пухообразного терморасширенного графита из интеркалированного графита. В результате установлено, что температура оказывает значительное влияние на полноту протекания процесса, а именно с ее увеличением снижаются изменение массы образцов и количество частиц непрореагировавшего интеркалированного графита. Важным параметром является соотношение расход воздуха:расход интеркалированного графита. При увеличении расхода воздуха снижается количество частиц непрореагировавшего интеркалированного графита.

Ключевые слова: пухообразный терморасширенный графит, интеркалированный графит, анализ термостойкости, температура терморасширения, непрореагировавшие частицы

## ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития техники и технологии требует создания новых композиционных материалов со специальными свойствами, обеспечивающими высокие физико-механические показатели и эксплуатационную стойкость [1].

Одним из перспективных композиционных материалов является терморасширенный графит (далее ТРГ), который из-за широкого спектра эксплуатационных характеристик используется во многих областях промышленности.

К наиболее часто применяемым в качестве уплотнительного материала в соединительных элементах относится листовый ТРГ [2]. Он состоит из одного или нескольких слоев неармированной фольги ТРГ, которая изготавливается с применением связующего компонента либо без него.

Сырьем для получения листового ТРГ служит интеркалированный графит.

Интеркалированный графит – это графит с включением в него молекул или групп молекул между его углеродными слоями [3].

Из-за слоистой структуры графита возникает возможность внедрения веществ между углеродными слоями. В промышленных условиях основными компонентами для интеркалирования служат азотная

и серная кислоты [4]. Их используют как совместно, так и индивидуально. Интеркалированный графит направляют в зону терморасширения, где под действием высоких температур происходит испарение интеркалянта, в результате возникает неконтролируемое расширение чешуйчатого графита и образование пухообразного ТРГ. При сжатии частицы пухообразного ТРГ цепляются друг за друга и между ними возникают Ван-Дер-Вальсовы связи, в результате этого получается прочный и гибкий листовый материал или нить из пуха ТРГ [5]. При этом способ и условия терморасширения будут значительно влиять на качество получаемого ТРГ.

В связи с этим, основной целью работы является получение пухообразного ТРГ однородного состава.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

С целью определения способов и методов получения пухообразного ТРГ из ИГ проведен анализ патентной и научной литературы, в ходе которого выявлены наиболее перспективные разработки.

Существует способ получения пухообразного ТРГ из графита интеркалированного азотной и серной кислотами в присутствии окислителей. Терморасширение происходит в печи при

температуре до 1400 °С, температуру поддерживают путем сжигания газообразного топлива [6]. Преимуществами данного способа является простота конструкции установки для терморасширения.

Разработана технология получения пухообразного ТРГ, по которой графит подвергают микроволновой обработке в течение 0,1-0,5 с мощностью, обеспечивающей температуру 1500-1800 °С, а затем ее снижают для обеспечения температуры 500-1000 °С в течение 3-10 с [7]. По данной технологии получается терморасширенный графит с повышенной химической чистотой и увеличенной удельной поверхностью.

Разработана технологическая установка для получения пухообразного ТРГ из интеркалированного графита. По этой технологии интеркалированный графит подают в зону терморасширения, где поддерживается температура 1000 °С [8]. Основными преимуществами установки является простота конструкции, а также использование природного газа в качестве топлива для поддержания температуры в зоне терморасширения.

Разработан способ получения терморасширенного графита согласно которому, производят обработку графитсодержащего материала содержащими фторид-ион соединениями, а далее проводят терморасширение при температуре от 400 до 600 °С в замкнутом объеме [9]. Температуру в аппарате поддерживают путем сжигания жидкого или газообразного топлива. Достоинством технологии является снижение температуры терморасширения.

Известен способ получения терморасширенного графита. По данной технологии к ТРГ добавляют каменноугольный пек, а также вводят добавки ферросилиция и соединения железа, или кобальта, или никеля, или их смесей, а далее процесс терморасширения проводят в интервале температур от 600 до 1000 °С [10]. Температуру в зоне терморасширения поддерживают за счет топочных газов. Данный способ получения ТРГ позволяет снизить температуру терморасширения.

Предложен способ получения терморасширенного графита из ИГ. По данному способу температура в межфакельной зоне, где происходит процесс терморасширения, поддерживается выше 1000 °С [11]. Положительным аспектом является то, полученный ТРГ обладает повышенной плотностью, низкой зольностью, и имеет нейтральную реакцию.

Разработан способ получения терморасширенного графита из интеркалированного графита. По данному способу терморасширение проводят при температуре 1000 °С в среде топочных газов [12]. Преимуществом метода является то, что полученный материал без связующего компонента после прессования не расслаивается при нагреве.

Авторы [13] указывают, что процесс терморасширения интеркалированного графита

протекает при температуре от 1000 до 1600 °С, температуру поддерживают за счет сжигания газообразного топлива.

В результате проведенного обзора научной и патентной литературы установлено, что температура в печи оказывает значительное влияние на процесс терморасширения.

В связи с изложенным основной задачей работы является определение оптимальных параметров проведения процесса терморасширения с целью получения однородного состава пухообразного ТРГ из графита интеркалированного смесью азотной и серной кислоты, произведенного в Китае (рис .1).



Рис. 1. Интеркалированный графит

Интеркалированный графит имеет чешуйчатое строение, яркий металлический блеск. Для чешуек малых размеров характерна неоднородная форма.

С использованием данных патентной и научной литературы разработана лабораторная установка для терморасширения интеркалированного графита с получением пухообразного ТРГ, который используется для получения образцов листового ТРГ. Лабораторная установка включает в себя бункер для ИГ, электрическую печь для терморасширения, компрессор для подачи воздуха в систему и пневмотранспорта частиц ИГ в зону терморасширения, зону осаждения пухообразного ТРГ и гидравлический пресс для создания образцов листового ТРГ. По разработанной методике прессования пухообразный ТРГ помещали в кювету. Далее емкость с кюветой устанавливали в прибор для прессования, задавали необходимое усилие сжатия 150 кг/см<sup>2</sup>, длительность прессования составляла 1 мин. Для удаления воздуха из полученных образцов на дно пресс цилиндра помещали мешковину круглой формы.

Исследован процесс терморасширения интеркалированного графита (рис. 1) при различных температурах в печи для терморасширения. При этом расход интеркалированного графита составлял 0,1 г/сек, а расход воздуха 15 л/мин. После этого полученный пухообразный ТРГ прессовали для

получения образцов листового ТРГ (рис. 2) и проводили анализ термостойкости.



Рис. 2. Фотография листового ТРГ

В ходе анализа полученного изображения листового ТРГ установили, что материал имеет слоистую структуру, яркий металлический блеск.

Для проведения анализа термостойкости листового ТРГ исследуемые образцы размером 2x2 см, взвешивали на аналитических весах для определения исходной массы образца, точность измерения массы образцов составляет  $\pm 0,0001$  г. После этого исследуемые образцы направляли в муфельную печь и выдерживали в течение одного часа при температуре 670 °С в атмосфере воздуха. После окончания заданного времени исследуемые образцы извлекали из печи и взвешивали на аналитических весах. Процент изменения массы определяли как отношение разности массы образца до и после анализа к массе образца до анализа. Выбор условий для анализа основывается на общемировом стандарте изделий из терморасширенного графита ASTM F2191/F2191M-13 [14]. Результаты представлены в табл. 1.

Табл. 1. Анализ термостойкости листового ТРГ полученного при различных температурах в печи для терморасширения

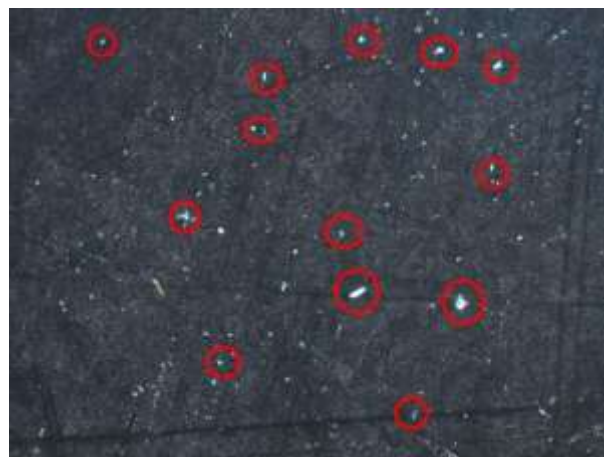
Температура в печи, °С	Изменение массы, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1050	76,8 ± 0,4	0,54
1150	76,4 ± 0,2	0,54
1250	76,1 ± 0,3	0,55

При анализе результатов табл. 1 установили, что термостойкость образцов с увеличением температуры терморасширения возрастает. Также с повышением температуры увеличивается плотность образцов, что свидетельствует о возрастании степени терморасширения. Фотография образца листового ТРГ после анализа термостойкости представлена на рис. 3.



Рис. 3 Образец листового ТРГ (вид сбоку) после анализа термостойкости

При сравнительном анализе образцов листового ТРГ до и после анализа термостойкости (см. рис. 2,3) установлено, что образцы начали расслаиваться, наблюдалось большое количество вновь образованного пухообразного ТРГ. Анализ поверхности листового ТРГ на оптическом микроскопе «Axio Imager», до проведения анализа термостойкости, показал, что на поверхности присутствует большое количество частиц непрореагировавшего ИГ (см.рис. 4).



○ — наиболее крупные частицы непрореагировавшего ИГ

Рис. 4 Микрофотография поверхности листового ТРГ при увеличении x100, полученного путем терморасширения при температуре 1250 °С, расход воздуха составлял 15 л/мин

Анализ рис. 4 свидетельствует о том, что в полученном пухообразном ТРГ присутствует большое количество частиц непрореагировавшего ИГ. По этой причине при проведении анализа термостойкости под действием высокой температуры интеркалят вскипал, создавалось повышенное давление между графитовыми слоями, что способствовало разрушению спрессованного материала и повышенной окисляемости.

Это подтверждается исследованиями, указанными в статье [15], и обуславливается тем, что в качестве

интеркалята используют серную кислоту, которая при температуре 327 °С начинает закипать, в результате это приводит к существенному росту давления (до сотен технических атмосфер) между графеновыми плоскостями, а, следовательно, и к внешнему расширению.

Помимо температуры на процесс терморасширения оказывает влияние и соотношение расход воздуха: расход ИГ, которое было установлено при проведении лабораторных испытаний.

Нами проведено исследование процесса получения пухообразного ТРГ при различных температурах с расходом воздуха 30 л/мин, а расход ИГ остался на прежнем уровне 0,1 г/сек. Результаты представлены в табл. 2.

**Табл. 2. Анализ термостойкости листового ТРГ, полученного при различных температурах при расходе воздуха 30 л/мин**

Температура в печи, °С	Изменение массы, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1050	73,7 ± 0,4	0,56
1150	73,4 ± 0,2	0,56
1250	73,1 ± 0,3	0,58

При анализе результатов табл. 2 установили, что происходит снижение изменения массы образцов листового ТРГ с увеличением температуры в печи для терморасширения ИГ. С повышением температуры возрастает плотность образцов листового ТРГ, следовательно, увеличивается степень терморасширения. Образец листового ТРГ после анализа термостойкости представлен на рис. 5.

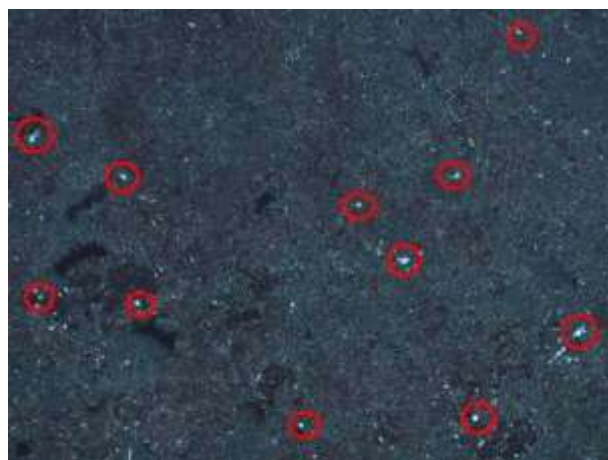


**Рис. 5 Образец листового ТРГ после анализа термостойкости**

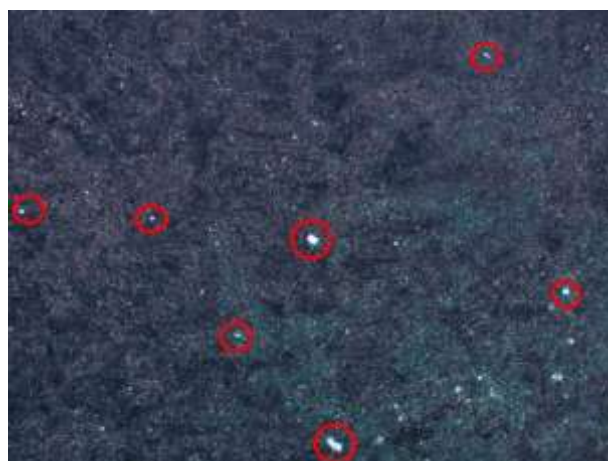
При сравнении образцов листового ТРГ до и после анализа термостойкости (см. рис 2,5) выявили, что при проведении анализа образцы стали хрупкими, на поверхности появились вздутия, края стали разрушаться. Однако, полученный материал не расслаивался, как это наблюдалось при проведении анализа термостойкости образца полученного при 1250 °С и расходе воздуха 15 л/мин (см. рис. 3).

Также был проведен анализ поверхности листового ТРГ на оптическом микроскопе для

определения количества непрореагировавших частиц ИГ (см. рис 6,7).



**Рис. 6 Микрофотография поверхности листового ТРГ при увеличении x100, полученного путем терморасширения ИГ при температуре 1050 °С**



**Рис. 7 Микрофотография поверхности листового ТРГ при увеличении x100, полученного путем терморасширения ИГ при температуре 1250 °С**

В ходе анализа на оптическом микроскопе установили, что с повышением температуры и увеличением расхода воздуха снижается количество частиц ИГ на поверхности листового ТРГ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) При проведении обзора патентной и научной литературы установили, что температура оказывает существенное влияние на процесс терморасширения. В результате проведенных лабораторных испытаний при различной температуре в печи для терморасширения установили, что с ее повышением от 1050 до 1250 °С снижается количество непрореагировавших частиц ИГ, увеличивается плотность образцов листового ТРГ, а также их термостойкость.

2) Доказано, что на процесс терморасширения оказывает влияние соотношение расход воздуха : расход ИГ. При увеличении расхода воздуха уменьшается количество непрореагировавших частиц ИГ на поверхности листового ТРГ, повышается термостойкость и плотность образцов листового ТРГ.

3) В ходе выполнения анализа термостойкости образцов листового ТРГ установили, что изменение массы образцов составляет 73,1%. В требованиях к изделиям из ТРГ, предъявляемыми стандартами [14], указано, что максимальное изменение массы образцов составляет 4%. Следовательно, полученные образцы листового ТРГ не соответствуют требованиям мирового стандарта.

Поэтому для данного интеркалированного графита следует рассмотреть возможность введения добавок, с целью увеличения термостойкости получаемых изделий.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Саидаминов М.И. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита [Текст] – Москва, 2010. – 50 с.
2. Ноздриухин А.Д., Черепанова М.В., Потапов И.С. Увеличение термостойкости листового терморасширенного графита [Текст] // Вестник ПНИПУ. – 2019. – № 1. – с. 83-92.
3. Графит, он и в Африке графит? [Текст] / Исаев О.Ю. // Химическая техника. – 2013. – №2. – С. 64-68.
4. Salvatore M. “Synthesis and characterization of expandable graphite using different oxidizing agents”, Ph.D. dissertation, Department of chemical, materials and production engineering, university of Naples Federico II, 2017.
5. Черныш И.Г. Исследование процесса окисления графита раствором бихромата калия в серной кислоте [Текст] / И.Г. Черныш, И.Д. Буряя // Химия твердого топлива. – 1990. № 1. – С. 123–127.
6. Пат. 2706103 Рос. Федерация, МПК С01В 32/225, Графитовая фольга, листовый материал на ее основе, уплотнение и способ получения / Иванов А.В., Максимова Н.В., Шорникова О.Н., Филимонов С.В., Малахо А.П., Авдеев В.В. – № 2018123804 заявл. 29.06.2018; опубл. 13.11.2019.
7. Пат. 2524993 Рос. Федерация, МПК С01В 31/04, Способ и установка для производства терморасширенного графита /

Захаров А.П., Захаров П.Ю. – № 2012157346/05 заявл. 26.12.2012; опубл. 10.08.2014.

8. Пат. 2240282 Рос. Федерация, МПК С01В 31/04, Способ получения пенографита и устройство для его осуществления / Ионов С.Г., Павлов А.А., Козлов А.В., Авдеев В.В. – № 2003134031/15 заявл. 25.11.2003; опубл. 20.11.2004.

9. Пат. 2580737 Рос. Федерация, МПК С01В 31/04, Способ получения терморасширенного фторированного графита / Галата А.А., Смолкин П.А., Ушаков О.С., Мартынов Е.В., Грачев С.Е. – № 2014131812/05, заявл. 31.07.2014; опубл. 20.02.2016.

10. Пат. 2456235 Рос. Федерация, МПК С01В 31/04, Способ получения пенографита / Барнаков Ч.Н., Козлов А.П., Сеит-Аблаева С.К., Малышева В.Ю., Исмагилов З.Р. – № 2010141343/05, заявл. 07.10.2010; опубл. 20.07.2012.

11. Пат. 2118942 Рос. Федерация, МПК С01В 31/04, Способ получения терморасширенного графита / Исаев О.Ю., Смирнов Д.В., Лепихин В.П., Захаров И.В. – № 97107964/25, заявл. 15.05.1997, опубл. 20.09.1998.

12. Пат. 2036137 Рос. Федерация, МПК С01В 31/04, Способ получения термически расширенного графита / Пустовалов Ю.П., Маслов В.А. – № 4942780/26, заявл. 12.03.1991; опубл. 27.05.1997.

13. От «черного мела» к уплотнениям из ТРГ [Текст] / М.Ю. Белова // Материалы в арматуростроении, 2008. – № 1(52). – С. 42-49.

14. ASTM F2191 / F2191M-13, Standard Specification for Packing Material, Graphitic or Carbon Braided Yarn, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

15. Маслов В.А., Пустовалов Ю.П., Трофимова Л.А., Дан Л.А. Динамика превращения соединений интеркалирования графита при термошоковом нагреве [Текст] / Вісник приазовського державного технічного університету – 2019. № 38. – с. 23-30.

*Ноздриухин Александр Дмитриевич – аспирант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: sasha.nozdruxin@gmail.com.*

*Черепанова Мария Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru.*

*Потапов Игорь Сергеевич – инженер кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: asp-potarov@mail.ru.*

# DETERMINING THE TERMS OF THERMAL EXPANSION OF INTERCALATED GRAPHITE IN ELECTRIC HEATING FURNACES

A.D. Nozdryukhin, M.V. Cherepanova, I.S. Potapov

*Perm National Research Polytechnic University, Perm*

Materials from thermally expanded graphite (TEG) are used in many industries. Products based on it are used as a sealing material at elevated temperatures and high pressures. The raw material for its production is intercalated graphite, which is a flake with a metallic sheen. Under the influence of high temperature, the intercalate boils, creates excess pressure between the layers, and as a result, a fluffy thermally expanded graphite is formed, which is used to obtain sheet TEG.

The main goal of the work is to determine the conditions for thermal expansion of intercalated graphite in a furnace and to obtain prototypes of thermally expanded graphite sheets.

The object of research is intercalated graphite produced in China, and thermally expanded sheet graphite obtained by pressing down-like graphite.

The obtained samples of thermally expanded graphite sheet were sent for analysis of heat resistance using a Tulyachka-3P furnace, and also using the «Carl Zeiss» optical microscope «Axio Imager», we studied the surface features of sheet TEG in order to detect the presence of unreacted intercalated graphite.

When analyzing patent and scientific literature, it was revealed that there are a large number of various technologies for producing fluffy thermally expanded graphite from intercalated graphite. As a result, it was found that temperature has a significant effect on the completeness of the process, namely, with its increase, the change in the mass of the samples and the number of particles of unreacted intercalated graphite decrease. An important parameter is the ratio of air flow: flow rate of intercalated graphite. With increasing air flow, the number of particles of unreacted intercalated graphite decreases.

*Index terms: fluffed thermo extended graphite, intercalated graphite, analysis of heat resistance, temperature of thermal expansion, unreacted particles*

## REFERENCES

1. Sorokina N.E., Avdeev V.V., Tikhomirov A.S., Lutfullin M.A., Saidaminov M.I. Composite nanomaterials based on intercalated graphite. [Text] / Moscow, 2010. – p. 50.
2. Nozdryukhin A.D., Cherepanova M.V., Potapov I.S. The increase in heat resistance of thermally expanded graphite sheet [Text] // Bulletin of PNIPU. - 2019. - № 1. – p. 83-92.
3. Graphite, is it graphite in Africa? [Text] / Isaev O.Yu. // Chemical technology. - 2013. - № 2. - p. 64-68.
4. Salvatore M. “Synthesis and characterization of expandable graphite using different oxidizing agents”, Ph.D. dissertation, Department of chemical, materials and production engineering, university of Naples Federico II, 2017.
5. Chernysh I.G. Investigation of the oxidation of graphite with a solution of potassium dichromate in sulfuric acid [Text] / Chernysh, I.G. Brown I.D. // Chemistry of solid fuels. - 1990. No. 1. - p. 123–127.
6. Pat. 2706103 Rus. Federation, IPC C01B 32/225, Graphite foil, sheet material based on it, compaction and production method / Ivanov A.V., Maksimova N.V., Shornikova O.N., Filimonov S.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. - №. 2018123804 declared. 06/29/2018; publ. 11/13/2019.
7. Pat. 2524993 Rus. Federation, IPC C01B 31/04, Method and installation for the production of thermally expanded graphite / Zakharov A.P., Zakharov P.Yu. - №. 2012157346/05 declared 12/26/2012; publ. 08/10/2014.
8. Pat. 2240282 Rus. Federation, IPC C01B 31/04, Method for producing penografit and device for its implementation / Ionov S.G., Pavlov A.A., Kozlov A.V., Avdeev V.V. - №. 2003134031/15 decl. 11/25/2003; publ. 11/20/2004.
9. Pat. 2580737 Rus. Federation, IPC C01B 31/04, Method for the production of thermally expanded fluorinated graphite / Galata A.A., Smolkin P.A., Ushakov O.S., Martynov E.V., Grachev S.E. - No. 2014131812/05, declared 07/31/2014; publ. 02/20/2016.
10. Pat. 2456235 Rus. Federation, IPC C01B 31/04, Method for producing penografit / Barnakov Ch.N., Kozlov A.P., Seit-Ablaeva S.K., Malysheva V.Yu., Ismagilov Z.R. – №. 2010141343/05, declared 10/07/2010; publ. 07/20/2012.
11. Pat. 2118942 Rus. Federation, IPC C01B 31/04, Method for the production of thermally split graphite / Isaev O.Yu., Smirnov D.V., Lepikhin V.P., Zakharov I.V. - №. 97107964/25, declared 05/15/1997, publ. 09/20/1998
12. Pat. 2036137 Rus. Federation, IPC C01B 31/04, Method for the production of thermally expanded graphite / Pustovalov Yu.P., Maslov V.A. - №. 4942780/26, declared 03/12/1991; publ. 05/27/1997.
13. From the "black chalk" to the seals from the TWG [Text] / M.Yu. Belova // Materials in valve manufacturing, 2008. - №. 1 (52). - p. 42-49.
14. ASTM F2191 / F2191M-13, Standard Specification for Packing Material, Graphitic or Carbon Braided Yarn, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
15. Maslov V.A., Pustovalov Yu.P., Trofimova L.A., Dan L.A. The dynamics of the conversion of graphite intercalation compounds during thermoshock heating [Text] / Visnik of the Azov State Power Technical University - 2019. №. 38. - p. 23-30.

*Alexander D. Nozdryukhin – postgraduate, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: sasha.nozdruxin@gmail.com.*

*Maria V. Cherepanova – Ph. D of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru.*

*Igor' S. Potapov – Engineer, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University e-mail: asp-potapov@mail.ru.*