

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.37.Lp, 71.20.Tx, 81.05.uf, 81.20.Hy, 81.70.Pg, 82.30.Hk

Разработка современных технологий повышения качества скрытокристаллического графита

Т. Р. Гильманшина¹, С. И. Лыткина¹, С. А. Худоногов¹,
Г. А. Королева¹, В. А. Борисюк¹, Д. Ю. Крицкий¹, В. Н. Амельченко²

¹*ФГАОУВО «Сибирский федеральный университет»,
просп. Свободный, 79,
660074 Красноярск, Россия*

²*АО «Красноярскграфит»,
ул. Затонская, 18,
660012 Красноярск, Россия*

Проанализированы различные технологические варианты химической активации скрытокристаллического графита Курейского месторождения. Показано, что в качестве активатора могут быть использованы серная и азотная кислоты. При этом наибольшая эффективность активации, оценённая по изменению элементного и фазового составов, энергии активации, межплоскостного расстояния и т.д., достигается при активации графита смесью серной кислоты с окислителем. В этом случае после химической активации в составе графита значительно снижается содержание железа, магния и кальция, а содержание серы увеличивается в 1,3–1,5 раза. Исследование фазового состава показало, что в составе химически активированного графита присутствуют кварц, оксид кальция, сульфат железа и комплексное соединение углерода, водорода, серы. Соединения типа пирита, халькопирита, пирротина, сульфита железа не наблюдались. Основная фракция у природного и химически активированного графита является размером от 10–50 мкм (средний размер природного графита ГЛС-2 составляет 14,8 мкм, а у химически активированного графита марки ГЛС-20 — 12,3 мкм). Энергия активации окисления графита по уравнению Аррениуса (по данным дифференциально-термического анализа) у природного графита составляет 42,51 кДж/моль, а у химически активированного — 48,8 кДж/моль. Отмечено, что химическая активация не меняет типа сингонии решётки, но из-за внедрения соединений серы в слои графита наблюдается незначительное увеличение межплоскостного расстояния (с 3,344 до 3,349 Å).

Проаналізовано різні технологічні варіанти хемічної активації прихованокристалічного графіту Курейського родовища. Показано, що в яко-

сті активатора можуть бути використані сірчана й азотна кислоти. При цьому найбільша ефективність активації, оцінена за зміною елементного та фазового складів, енергії активації, міжплщинної віддалі тощо, досягається при активації графіту сумішшю сірчаної кислоти з окиснювачем. У цьому випадку після хемічної активації в складі графіту значно понижується вміст Феруму, Магнію та Кальцію, а вміст Сульфуру збільшується у 1,3–1,5 рази. Дослідження фазового складу показало, що в складі хемічно активованого графіту присутні кварц, оксид кальцію, сульфат заліза та комплексна сполука Карбону, Гідрогену, Сульфуру. Сполуки типу піриту, халькопіриту, піротину, сульфату заліза не спостерігалися. Основна фракція у природного та хемічно активованого графіту є розміром від 10–50 мкм (середній розмір природного графіту ГЛС-2 становить 14,8 мкм, а у хемічно активованого графіту марки ГЛС-2ПРО — 12,3 мкм). Енергія активації окиснення графіту за Арреніусовим рівнянням (за даними диференційно-термічної аналізи) у природного графіту становить 42,51 кДж/моль, а у хемічно активованого — 48,8 кДж/моль. Зазначимо, що хемічна активація не змінює тип сингонії ґратниці, але через втілення сполук Сульфуру в шари графіту спостерігається незначне збільшення міжплщинної віддалі (з 3,344 до 3,349 Å).

This article analyses the various technological options for the chemical activation of the Kureika-coalfield cryptocrystalline graphite. As shown, the sulfuric and nitric acids can be used as activator. The most efficient activation estimated by the change of the elemental and phase compositions, activation energies, interlayer distance, etc., is achieved by activation of graphite with a mixture of sulfuric acid with an oxidizing agent. In this case, in the composition of the graphite after the chemical activation, the content of iron, magnesium and calcium is greatly reduced, and the sulphur content is increased in 1.3–1.5 times. The study of phase composition shows that the composition of chemically activated graphite consists of quartz, calcium oxide, ferric sulphate, and a complex compound of carbon, hydrogen, and sulphur. Compounds of pyrite, chalcopyrite, pyrrhotite, and iron sulphite are not observed. The main fraction of the natural and chemically activated graphite size is from 10–50 microns (the average size of natural graphite GLS-2 is 14.8 μm , and chemically activated graphite of GLS-2O brand is 12.3 μm). The activation energy of the oxidation of graphite according to the Arrhenius equation (according to differential-thermal analysis data) for the natural graphite is of 42.51 kJ/mole, and for the chemically activated graphite is of 48.8 kJ/mole. The chemical activation does not change the crystal-system type, but due to the introduction of sulphur compounds into the layers of graphite, there is a slight increase in interlayer distance (from 3.344 to 3.349 Å).

Ключевые слова: графит, Курейское месторождение, химическая активация.

Ключові слова: графіт, Курейське родовище, хемічна активація.

Key words: graphite, Kureika coalfield, chemical activation.

(Получено 24 апреля 2017 г.; после доработки — 29 мая 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие производительных сил общества сопровождается появлением технологий, позволяющих удовлетворить его растущие потребности в минеральном сырье. В результате теоретических и экспериментальных исследований, выполняемых в ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» на кафедре «Литейное производство», возникло научное направление, основанное д.т.н., проф. Л. И. Маминой, по механической активации противопопригарных и связующих материалов и была обоснована перспективность использования графитов Красноярских месторождений (ГКМ) в качестве наполнителя литейных материалов и изделий, в том числе и противопопригарных покрытий. Однако высокая зольность и тесное срастание его частиц с примесными минералами, являющееся основной причиной низкого качества ГКМ затрудняет применение традиционных технологий при его подготовке [1].

Как показали исследования, при механоактивации пластинки графита утоняются, но слоистость частиц при этом сохраняется. Кроме того, механоактивация способствует дополнительному перемешиванию частиц графита и примесных фаз, приводя к образованию примесных твёрдых растворов. Более сильную дифференциацию графита и примесных фаз, а значит, более полное разделение частиц будет обеспечивать химическая активация [2].

Таким образом, целью данной работы является разработка технологии химической активации и исследование свойств химически активированных графитов.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследований выбран графит Курейского месторождения. Графит этого месторождения относится к высокозольному, скрытокристаллического типа, основным минералом в котором является графит, второстепенными — нерудные минералы, сульфиды и углистое вещество [3]. Нерудные минералы представлены кварцем, полевым шпатом, кальцитом, хлоритом [3, 4]. В графите Курейского месторождения содержание минералов кальцита и кварца колеблется в широких пределах (5–50%) и составляет половину нерудных минералов, растворимой в серной кислоте формы железа — 3,62%. Общее количество примесей может достигать 60%, однако, в среднем, — 7–25%.

Графит Курейского месторождения представлен плотными тонкорассланцованными и массивными разностями графита.

Сланцеватость либо не выражена совершенно, либо едва заметно намечается немногочисленными участками одинаково ориентированных чешуек графита или параллельными друг другу линзами сульфидов и других зольных минералов [5–7].

Гранулометрический состав скрытокристаллического графита соответствует марке ГЛС-2 ГОСТ 17022-81.

Для изучения фазового состава природных и активированных графитов, а также параметров структуры использовали рентгеновский дифрактометр XRD-7000 [7].

Исследование эндо- и экзотермических эффектов графитов осуществляли на термоанализаторе Q600 SDT, который позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца (термогравиметрический анализ) и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (дифференциальная сканирующая калориметрия/дифференциальный термический анализ) [8].

Процессы стойкости графита к термоокислительной деструкции изучали в динамическом режиме в атмосфере воздуха со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 1000°C . Навеска образцов составляла 20 г.

Расчёт энергии активации процесса окисления графита осуществляли по уравнению Аррениуса по методике, описанной в работе [9].

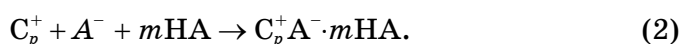
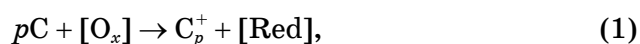
Форму и микрорельеф частиц определяли на электронном микроскопе просвечивающего типа УЭВМ-100К и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F [10].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В графите 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 слоёв и новых слоёв введённых атомов или молекул. Эти соединения получили название интеркалированные соединения внедрения, сам процесс введения дополнительных групп — интеркалированием, а вещества, внедрённые в межплоскостное пространство графита, — интеркалянтам [11].

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

Химическая модель образования интеркалированных соединений графита предполагает осуществление сопряжённых 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).

СВГ делятся на два широких класса: донорные и акцепторные.

Донорные соединения образуются при внедрении щелочных или щёлочноземельных 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 интеркалянта и атомами углерода в СВГ акцепторного типа приводит к появлению дополнительного количества делокализованных дырок в графитовых слоях.

Итак, определяющую роль в процессе получения окислённого графита играет интеркалирование и гидролиз, осуществляемые путём обработки графита без разрушения его матрицы [11–15].

Все существующие технологии получения интеркалированных графитов можно классифицировать на:

- а) химические, включающие обработку графита кислотой или смесью кислот, смесью окислителя и кислоты;
- б) анодные электрохимические, заключающиеся в обработке графита водным раствором электролита с окислителем или без него.

В данной работе окислённый (интеркалированный) графит получали химическим путём — жидкофазным интеркалированием.

Образование бинарных СВГ с кислотами зависит от их природы. Поэтому было исследовано влияние природы кислоты на свойства скрытокристаллического графита (рис. 1, 2).

Из представленных данных видно, что графит, окислённый азотной кислотой, имеет меньший рН, чем графит, обработанный серной кислотой. Коэффициент вспучивания не достигает значений, характерных для терморасширенного графита. Это можно объяснить тем, что для получения расширенного графита применяется кристаллический или искусственный графиты, обладающие высокой степенью совершенства кристаллической решётки. В курейском графите присутствует большое содержание аморф-



Рис. 1. Зависимость pH водной вытяжки графитов от типа кислоты.¹

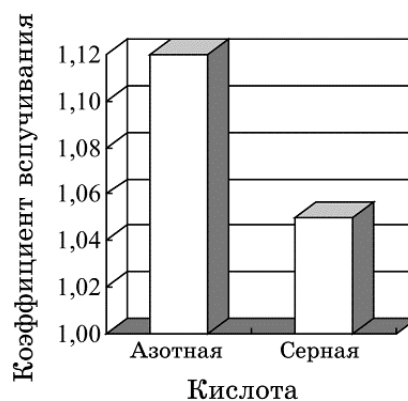
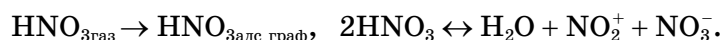


Рис. 2. Зависимость коэффициента вслучивания от типа кислоты.²

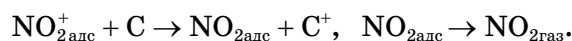
ной составляющей, а содержание кристаллической составляющей не превышает 5% [15]. Поэтому подвергать графит дальнейшей термической обработке нецелесообразно.

Таким образом, технология окисления включает в себя обработку графита окислителем различного состава, а технология получения химически активированного графита — дополнительную обработку окисленного графита водой.

Процессу внедрения концентрированной азотной кислоты в графит, согласно данным работы [16], предшествует образование иона нитрония и нитрат-ионов:

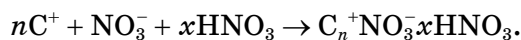


Образующиеся в системе ионы нитрония NO_2^+ выступают в роли окислителя графитовой матрицы:



В дальнейшем газ NO_2 десорбируется с поверхности графита.

В межслоевые пространства макрокатиона графита внедряются нитрат-ионы NO_3^- :



Следовательно, HNO_3 является и окислителем графитовой матрицы, и интеркалянтом, не требующим дополнительного агента для внедрения в графитовую матрицу.

В работе [16] показано, что в гидролизированных образцах практически всегда, независимо от номера ступени окисления и усло-

вий гидролиза, наряду с графитовой фазой присутствуют фазы высших ступеней нитрата графита. Причём их количество не зависит от номера ступени исходного СВГ и может колебаться в довольно широких пределах (от следовых количеств до 2–15%). Гравиметрическим методом анализа установлено, что увеличение веса графитового образца после внедрения HNO_3 и последующего гидролиза СВГ небольшое и составляет 10–15% (II ступень НГ), 6–8% (III ступень) и всего 2–3% (IV ступень).

На рисунке 3 и в таблице 1 представлены результаты исследо-

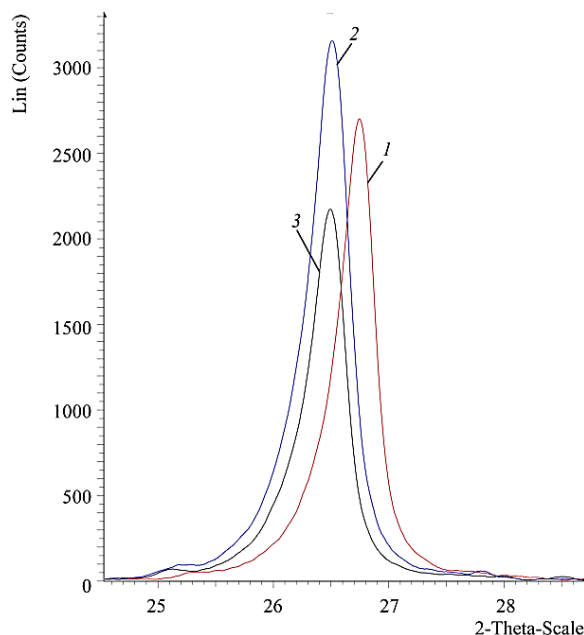


Рис. 3. Характерные пики графита ГЛС-2, окислённого азотной кислотой: 1 — исходный графит; 2 — окислённый графит; 3 — химически активированный графит.³

ТАБЛИЦА 1. Параметры структуры графита, химически активированного азотной кислотой.⁴

Графит	Параметры структуры					
	Межплоскостное расстояние, Å	Угол, °	Решётка			
			тип	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	объём, Å ³
природный	3,36171	26,746	$P6_3/mmc$	2,464	6,736	35,42
окислённый	3,36977	26,495				
химически активированный	3,36048	26,508	$P\bar{6}m2$	2,456	20,088	104,94

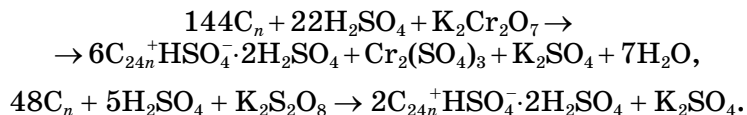
вания структуры природного, химически активированного и окислённого графитов.

После химической активации межплоскостное расстояние графита увеличивается с 3,36171 до 3,36977 Å, объем элементарной ячейки увеличивается в два раза (с 35,42 до 104,94 Å). Последующий гидролиз не приводит к изменению параметров решётки, межплоскостное расстояние при этом уменьшается. Это можно объяснить тем, что при многократной промывке кислого графита водой происходит разрушение соли (нитрата графита) из-за её гидролиза с удалением основной части азотной кислоты из межплоскостного пространства между кристаллитами и частицами и образование кислых промывных вод с переменным составом азотной кислотой и азотистой кислот.

Таким образом, азотная кислота является и окислителем графитовой матрицы и интеркалянтом, что обеспечивает спонтанное внедрение её нитрат-ионов в графитовую матрицу, не требуя дополнительного окислителя.

Главной особенностью процесса окисления графита серной кислотой является ступенчатость и обязательное присутствие окислителя. Серная кислота, как и большинство других интеркалируемых кислот, отличается низким окислительным потенциалом и не способна самостоятельно обеспечить отбор электронов с графитовой сетки. Поэтому возникает необходимость сопряжения реакций окисления и внедрения (наличие интеркалянта (кислоты) и окислителя [O_x]).

Взаимодействие графита с серной кислотой в присутствии химических окислителей в работе [17] описано следующими химическими реакциями



Как и в случае азотной кислоты, серная кислота находится в окислённом графите в растворенном состоянии.

Результаты исследований структуры показали, что при обработке графита серной кислотой, также наблюдается смещение характерного пика в сторону меньших углов, свидетельствующее об увеличении межплоскостного расстояния (табл. 2).

Таким образом, использование серной кислотой в качестве окислителя позволяет более эффективно окислять ГКМ.

На глубину протекания реакции (степень окисления графитовой матрицы) существенное влияние оказывает природа окислителя. Поэтому было исследовано влияние природы окислителя на свойства скрытокристаллического графита (табл. 3).

ТАБЛИЦА 2. Параметры структуры графита, активированного смесью серной кислоты и бихромата калия.⁵

Графит	Параметры структуры					
	Межплоскостное расстояние, Å	Угол, °	Решётка			
			тип	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	объём, Å ³
природный	3,36165	26,746	$R\bar{6}_3/mmc$	2,46400	6,7360	35,42
интеркалированный	3,36950			2,46400	6,7360	35,42
химически активированный	3,36965	26,501	$R\bar{6}_3/mmc$	2,46170	6,7106	35,22

ТАБЛИЦА 3. Окислители графита.⁶

Условное обозначение	Окислитель	Ссылка на источник
Серная кислота		
БК	Бихромат калия	18
БК + А	Бихромат калия с дополнительной обработкой окислённого графита аммиаком	19
П	Персульфат калия	20
Х	Хромовый ангидрид	21
Азотная кислота		
АК + УК	Без окислителя с дополнительной обработкой окислённого графита уксусной кислотой	22
АК + УК + Г	Без окислителя с дополнительной последовательной обработкой окислённого графита уксусной кислотой и глицерином	23

У природных и активированных графитов были изучены основность (рис. 4) и элементный состав (табл. 4).

Наибольшее окисление, равное 2,5 достигается при обработке графита по технологии БК и П.

Из представленных 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

Рис. 4. Основность (рН) окислённого графита ГЛС-2.⁷

кислотами, входящими в состав окислителей, с образованием водорастворимых соединений, удаляемых из графита при обработке его водой. Содержание кремния, магния и калия практически во всех случаях увеличивается, но в допустимых пределах. Эти элементы входят в состав силикатных пород и в состав полевых шпатов. Их количество существенно не изменяется в составе графита, но на фоне уменьшения содержания других примесей, их количество возрастает.

Из контролируемых элементов от типа окисления наиболее сильно зависит содержание серы. Так, содержание серы в графите, активированном с использованием окислителей БК и БК + А, возрастает в 4,5–5 раз по сравнению с окислённым графитом. После химической активации графита азотной кислотой с последующей обработкой графита ледяной уксусной кислотой и глицерином содержание серы в графите незначительно увеличивается.

Таким образом, по результатам проведённых исследований можно сделать вывод, что наиболее оптимальными способами окисления скрытокристаллического графита являются техноло-

ТАБЛИЦА 4. Элементный состав графитов.⁸

Состав окислителя	Элементы, %									
	Mn	Zn	Ti	Al	Fe	Ca	S	Si	K	Mg
—	0,08	0,02	0,17	2,6	2,10	2,4	0,75	4,5	0,65	0,55
Серная кислота										
П	0,06	0,04	0,16	2,50	0,90	0,40	1,90	4,40	0,80	0,30
БК	0,06	0,02	0,09	2,70	0,80	0,95	3,80	9,50	0,90	0,35
БК + А	0,05	0,04	0,10	2,30	0,76	0,96	3,5	9,20	0,92	0,36
Азотная кислота										
АК + УК	0,07	0,05	0,13	3,00	0,75	0,85	0,80	10,50	1,07	0,35
АК + УК + Г	0,06	0,02	0,12	2,80	0,77	0,80	0,83	9,4	1,05	0,90

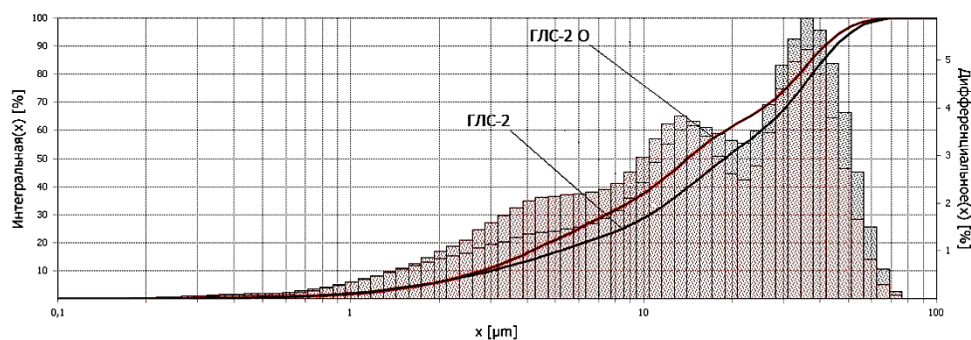


Рис. 5. Фракционные составы природного (ГЛС-2) и химически активированного (ГЛС-2О) графитов.⁹

гия активация графита по бихроматной технологии.

Результаты исследования фракционного состава и среднего размера частиц показаны на рис. 5.

Исследование геометрических параметров природных и активированных графитов показало, что у природного и химически активированного графита основной является фракция размером от 10–50 мкм (средний размер природного графита ГЛС-2 составляет 14,8 мкм, у химически активированного графита марки ГЛС-2О — 12,3 мкм). Такие геометрические параметры будут прогнозировать высокие свойства у противопригарных покрытий, как например высокую седиментационную устойчивость, хорошую кроющую способность [17–23].

Результаты исследования фазового состава показали, что основными фазами, присутствующими в природном графите ГЛС-2, являются кварц, кальцит, пирит и/или сульфит железа. После химической активации в графите ГЛС-2О присутствует кварц, оксид кальция, сульфат железа и комплексное соединение углерода, водорода и серы.

Анализ кривых ДТА показал, что при нагреве графита в области высоких температур наблюдается два экзотермических эффекта, связанных с окислением графита. При этом исследование структурных параметров показало, что в графите присутствуют только одна модификация. Первый эффект объясняется горением «свободного» графита, т.е. тех частиц, которые не связаны с примесными фазами. Появление второго эффекта объясняется тем, что в процессе высокотемпературного обжига часть примесей разлагается (пирит окисляется до оксида железа (III) в области 450–500°C, кальцит разлагается до оксида кальция в области 800–1000°C и т.д.), тем самым разрушая сростки и, высвобождая частицы графита для дальнейшего его окисления.

Расчёт энергии активации окисления графита по уравнению

Аррениуса свидетельствует, что по сравнению с природным графитом химически активированные графиты обладают большей энергией активации (у графита ГЛС-2 энергия активации составляет 42,51 кДж/моль, у химически активированного графита ГЛС-20 — 48,8 кДж/моль).

При исследовании структурных параметров (рис. 6, табл. 5) было отмечено, что для природного графита характерна гексагональная решётка. Химическая активация типа сингонии не меняет, но из-за внедрения соединений серы в слои графита наблюдается незначительное увеличение межплоскостного расстояния (с 3,344 до 3,349 Å).

Изменение параметров структуры графита в ходе активации сопровождается накоплением различного рода дефектов (уменьшение интенсивности пика с 1550 (у природного графита) до 1200 (у химически активированного)), приводящих к изменению адсорбционных процессов, происходящих на границе раздела твёрдое–жидкое и, как следствие процессов смачивания графита

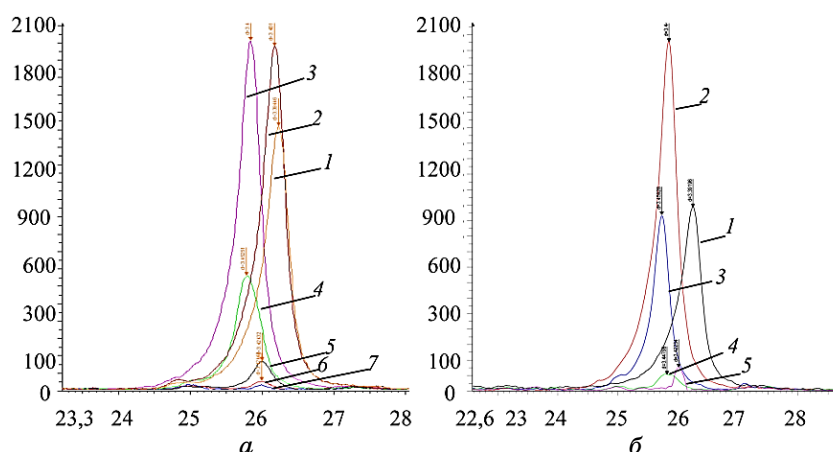


Рис. 6. Высокотемпературные дифрактограммы графитов: *a* — природного (при температурах [°C]: 1 — 25, 2 — 75, 3 — 517, 4 — 665, 5 — 760, 6 — 885, 7 — 925); *б* — химически активированного (при температурах [°C]: 1 — 25, 2 — 517, 3 — 705, 4 — 750, 5 — 818).¹⁰

ТАБЛИЦА 5. Параметры структуры химически и механохимически активированных ГКМ.¹¹

Параметр	Марка графита	
	ГЛС-2	ГЛС-20
Тип сингонии	$R\bar{6}_3/mmc$	$R\bar{6}_3/mmc$
Межплоскостное расстояние, Å	3,344	3,364

различными жидкими фазами (например, жидкими композициями красок).

В ходе активации также изменяется и состояние поверхности частиц графита (рис. 7).

На всех изображениях присутствуют тёмные фрагменты (графит), которые имеют явно выраженную слоистую структуру (2,5–5,0 мкм) и светлые фрагменты островного характера (до 20 мкм), которые представляют собой вмещающую породу.

Светлые фрагменты обладают хорошо огранённой формой в виде «пирамиды», вероятно, включения кварца. Также присутствуют слоистые фрагменты, «лежащие» на темных фрагментах (графите) по всей длине образца (рис. 7, б), — глинистые минералы. Слоистые тёмные и светлые фрагменты имеют тесное срастание. Слоистое строение хорошо наблюдается до увеличения 15000 крат. При увеличении более 15000 крат видно, что графит состоит из отдельных частиц, закрученных произвольным образом друг относительно друга, которые образуют микропористость

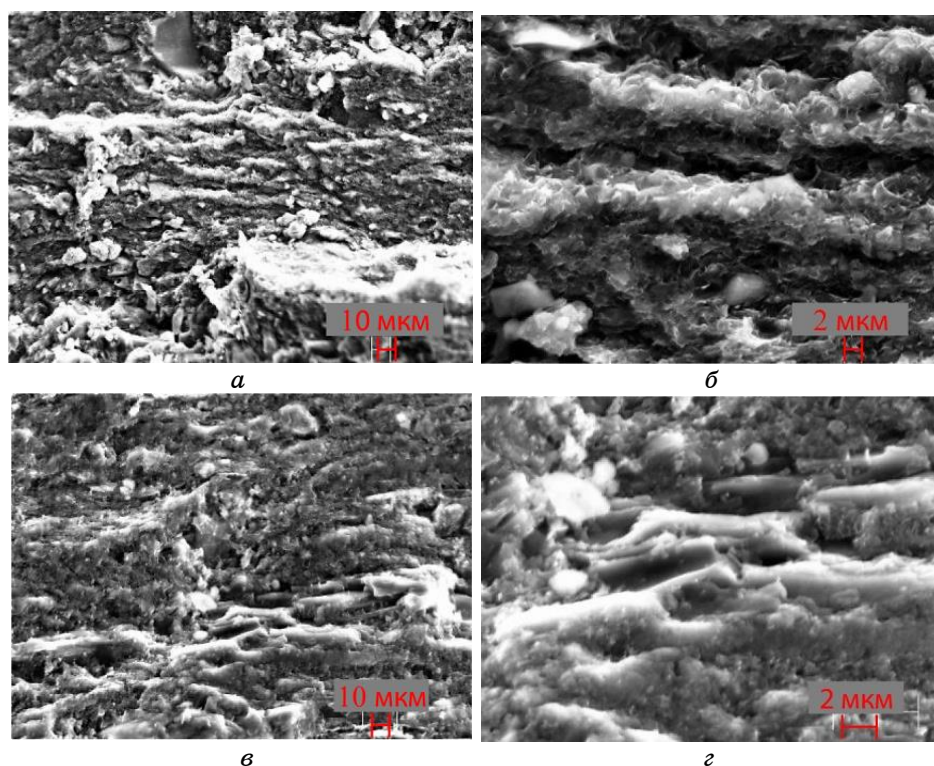


Рис. 7. Структура поверхности графита ГЛС-2 (а, б) и химически активированного графита ГЛС-2О (в, г).¹²

на поверхности.

Химическая активация будет обеспечивать более сильную дифференциацию графита и примесных фаз, следовательно, способствовать более полному разделению частиц. Серная кислота, входящая в состав окислителя, реагирует с некоторыми примесными фазами и изменяет состояние поверхности частиц графита.

На поверхности у химически активированного графита наблюдаются светлые и тёмные фрагменты. Эти фрагменты имеют тесное срастание между собой (рис. 7, *з*). Для поверхности частиц графита характерны два состояния.

Первое состояние аналогично состоянию природного графита, но поверхность частиц обильно покрыта атомами окислителя (рис. 8).

Второе состояние формируется на сколах частиц (рис. 9). Это

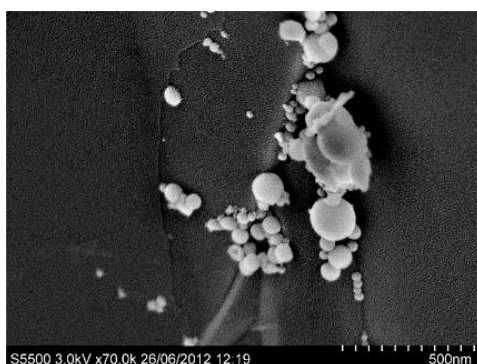


Рис. 8. Частицы окислителя на поверхности химически активированного графита.¹³

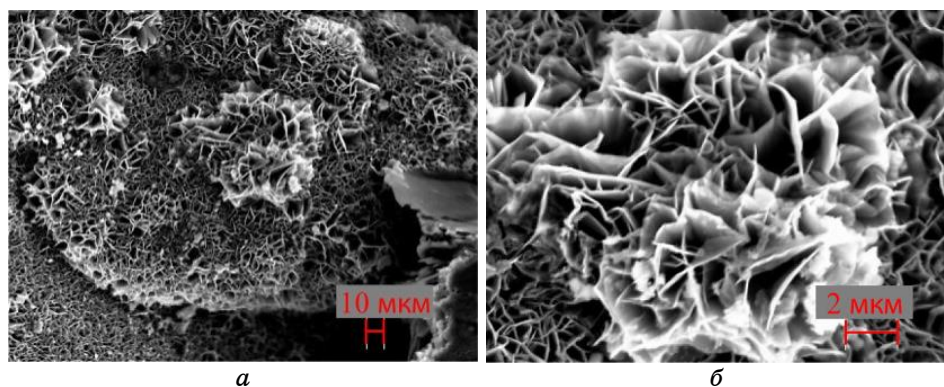


Рис. 9. Структура поверхности химически активированного графита, формирующаяся на сколах.¹⁴

состояние поверхности графита представляет собой полислоистую систему, состоящую из отдельных сложноструктурированных образований «розочек», в которых лепестки графита размещены вокруг элемента — армирующего стержня. При этом лепестки графита размещены под разными углами относительно друг друга и имеют различную толщину. Свободное пространство между этими образованиями заполнено частицами графита, лепесточки которых произвольно ориентированы.

Поры, образованные лепесточками графита, имеют различный размер и форму. По мере того как поры между лепесточками становятся все меньше, сопротивление проникновению расплава чугуна в них возрастает.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе работы была разработана технология химической активации скрытокристаллического графита, включающая обработку его окислителем с последующим гидролизом. В ходе химической активации в составе графита значительно снижается содержание железа, магния и кальция, содержание серы увеличивается в 1,3–1,5 раза, содержание других элементов существенно не меняется. Исследование фазового состава показало, что в составе химически активированного графита присутствуют кварц, оксид кальция, сульфат железа и комплексное соединение углерода, водорода, серы. Соединений типа пирит, халькопирит, пирротин, сульфит железа не наблюдалось. Основная фракция у природного и химически активированного графита размером является от 10–50 мкм (средний размер природного графита ГЛС-2 составляет 14,8 мкм, у химически активированного графита марки ГЛС-20 — 12,3 мкм). Энергия активации окисления графита по уравнению Аррениуса (по данным дифференциально-термического анализа) у графита ГЛС-2 составляет 42,51 кДж/моль, у химически активированного ГЛС-20 — 48,8 кДж/моль. Для природного графита характерна гексагональная решётка. Химическая активация типа сингонии не меняет, но из-за внедрения соединений серы в слои графита наблюдается незначительное увеличение межплоскостного расстояния (с 3,344 до 3,349 Å). Частицы природного графита состоят из слоёв самого графита и вмещающей породы слоистой (глинистые минералы) и хорошо огранённой в виде «пирамиды» (включения кварца) формы. Для поверхности частиц химически активированного графита характерны два состояния. Первое состояние аналогично состоянию природного графита, но поверхность частиц обильно покрыта атомами окислителя. Второе состояние формируется на сколах частиц и представляет собой полислоистую систему, со-

стоящую из отдельных сложноструктурированных образований типа «розочек», в которых лепестки графита размещены вокруг элемента — армирующего стержня. При этом лепестки графита размещены под разными углами относительно друг друга и имеют различную толщину. Свободное пространство между этими образованиями заполнено частицами графита, лепесточки которых произвольно ориентированы. Такие параметры будут прогнозировать высокие свойства у противополопригарных покрытий, как например высокую седиментационную устойчивость, хорошую кроющую способность.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках международного научного проекта № 16-48-243043.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Мамина, В. Н. Баранов, Т. Р. Гильманшина и др., *Наноструктурированные графитсодержащие изделия* (Красноярск: Сиб. федер. ун-т: 2013).
2. Т. Р. Гильманшина, С. И. Лыткина, А. А. Косович и др., *Обработка сплошных и слоистых материалов*, 1, № 40: 5 (2014).
3. И. И. Мельников, В. С. Веселовский, *Состояние и перспектива развития сырьевой базы графита СССР* (Москва: ВНИИМС: 1967), вып. 9.
4. М. А. Кавицкий, А. В. Поспелов, *Ногинское месторождение графита: Отчёт* (Красноярск: 1971–1977).
5. Т. Р. Гильманшина, *Разработка способов повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации* (Автореф. дис. ... кандидата техн. наук: 05.16.04) (Красноярск: 2004).
6. Л. И. Мамина, *Теоретические основы механоактивации формовочных материалов и разработка ресурсосберегающих технологических материалов процессов в литейном производстве* (Дис. ... доктора техн. наук) (Красноярск: 1989).
7. *Рентгеновский дифрактометр XRD-7000* [Электронный ресурс], <https://www.shimadzu.ru/xrd-7000>.
8. *Совмещённый ТГА/ДСК/ДТА анализатор Q600 SDT* [Электронный ресурс], <http://www.tainstruments.com/q600>.
9. *Изделия полимерные для строительства: метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов* (Минск: Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь: 2002).
10. *Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F* [Электронный ресурс], <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7001F.html>.
11. H. Zabel and S. A. Solin, *Graphite Intercalation Compounds II* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1992), p. 433.
12. J. H. Lee, D. W. Shin, V. G. Makotchenko, A. S. Nazarov, V. E. Fedorov, Y. H. Kim, J.-Y. Choi, J. M. Kim, and J.-B. Yoo, *Adv. Mater.*, 21: 1 (2009).
13. A. Celzard, J. F. Mareche, and G. Furdin, *Progress in Materials Science*, 50:

- 93 (2005).
14. G. Furdin, *Fuel*, **77**, No. 6: 479 (1998).
 15. Л. И. Мамина, Т. Р. Гильманшина, В. И. Новожинов и др., *Способы повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации* (Красноярск: Сиб. федер. ун-т: 2011).
 16. В. В. Авдеев, Н. Е. Сорокина, О. А. Тверезовская и др., *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, **40**, № 6: 422 (1999).
 17. Л. И. Мамина, Т. Р. Гильманшина, А. И. Безруких и др., *Противоприварное покрытие для литейных форм* (Пат. 2368450 Российская Федерация, МПК В 22 С 3/00./; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО «Сиб. федер. ун-т». № 2007149203; заявл. 29.12.07; опубл. 27.09.09. Бюл. № 27 (III ч.)).
 18. С. И. Лыткина, *Разработка и исследование противоприварных покрытий для чугунолития на основе химически и механохимически активированных графитов* (Автореф. дис. ... кандидата техн. наук: 05.16.04) (Красноярск: 2013).
 19. *Способ получения термически расщепленного графита* (Авторское свидетельство СССР № 1798303 кл. С 01 В 31/04).
 20. *Авторское свидетельство СССР № 1727338, МПК С01В31/04*. Заявитель и патентообладатель Мариупольский металлургический институт (RU). № 4471141/26; заявл. 01.07.1988; опубл. 27.08.1995.
 21. *Авторское свидетельство СССР № 1765114, МПК С01В31/04*. Заявитель и патентообладатель Институт химии поверхности АН УССР (RU). № 4767846; заявл. 08.12.1989; опубл. 30.09.1992.
 22. *Авторское свидетельство СССР № 1614350, МПК С01В31/04*. Заявитель и патентообладатель Институт физико-органической химии и углеродной химии АН УССР (RU). № 4729333/26; заявл. 19.05.1989; опубл. 20.02.1995.
 23. *Авторское свидетельство СССР № 1476785, МПК С01В31/04*. Заявитель и патентообладатель Институт физико-органической химии и углеродной химии АН УССР (RU). № 4121014/26; заявл. 02.07.1986; опубл. 20.02.1995.

REFERENCES

1. L. I. Mamina, V. N. Baranov, and T. R. Gil'manshina et al., *Nanostrukturirovannyye Grafitsoderzhashchie Izdeliya* (Krasnoyarsk: Sib. Feder. Un-t: 2013) (in Russian).
2. T. R. Gil'manshina, S. I. Lytkina, A. A. Kosovich et al., *Obrabotka Sploshnykh i Sloistykh Materialov*, **1**, No. 40: 5 (2014) (in Russian).
3. I. I. Mel'nikov and V. S. Veselovskiy, *Sostoyanie i Perspektiva Razvitiya Syr'evoy Bazy Grafita SSSR* (Moscow: VNIIMS: 1967), No. 9 (in Russian).
4. M. A. Kavickiy and A. V. Pospelov, *Noginskoe Mestorozhdenie Grafita: Otchyot* (Krasnoyarsk: 1971–1977) (in Russian).
5. T. R. Gil'manshina, *Razrabotka Sposobov Povychneniya Kachestva Liteynogo Grafita Otdel'nymi i Kompleksnymi Metodami Aktivatsii* (Autoref. Dis. ... Kandidata Tekhn. Nauk: 05.16.04) (Krasnoyarsk: 2004) (in Russian).
6. L. I. Mamina, *Teoreticheskie Osnovy Mekhanoaktivatsii Formovochnykh Materialov i Razrabotka Resursosberegayushchikh Tekhnologicheskikh Materialov Protssessov v Liteynom Proizvodstve* (Dis. ... Doktora Tekhn. Nauk) (Krasnoyarsk: 1989) (in Russian).

7. *Rentgenovskiy Difraktometr XRD-7000* [Ehlektronnyi Resurs], <https://www.shimadzu.ru/xrd-7000> (in Russian).
8. *Sovmeshchyonnyi TGA/DSK/DTA Analizator Q600 SDT* [Ehlektronnyi Resurs], <http://www.tainstruments.com/q600> (in Russian).
9. *Izdeliya Polimernyye dlya Stroitel'stva: Metod Opredeleniya Dolgovechnosti po Ehnergii Aktivatsii Termookislitel'noy Destruktsii Polimernykh Materialov* (Minsk: Ministerstvo Arkhitektury i Stroitel'stva Respubliki Belarus': 2002) (in Russian).
10. *Rastrovyyi Ehlektronnyi Mikroskop JEOL JSM-7001F* [Ehlektronnyi Resurs], <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7001F.html> (in Russian).
11. H. Zabel and S. A. Solin, *Graphite Intercalation Compounds II* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1992), p. 433.
12. J. H. Lee, D. W. Shin, V. G. Makotchenko, A. S. Nazarov, V. E. Fedorov, Y. H. Kim, J.-Y. Choi, J. M. Kim, and J.-B. Yoo, *Adv. Mater.*, **21**: 1 (2009).
13. A. Celzard, J. F. Mareche, and G. Furdin, *Progress in Materials Science*, **50**: 93 (2005).
14. G. Furdin, *Fuel*, **77**, No. 6: 479 (1998).
15. L. I. Mamina, T. R. Gil'manshina, V. I. Novozhonov et al., *Sposoby Povysheniya Kachestva Liteynogo Grafita Otdel'nymi i Kompleksnymi Metodami Aktivatsii* (Krasnoyarsk : Sib. Feder. Un-t: 2011) (in Russian).
16. V. V. Avdeev, N. E. Sorokina, O. A. Tverezovskaya et al., *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya.*, **40**, No. 6: 422 (1999) (in Russian).
17. L. I. Mamina, T. R. Gil'manshina, A. I. Bezrukih et al., *Protivoprigarnoe Pokrytie dlja Liteynykh Form* (Pat. 2368450 Rossiyskaya Federatsiya, MPK V 22 S 3/00./; Zayavitel' i Patentoobladatel' FGOU VPO «Sib. Feder. Un-t». No. 2007149203; Zayavl. 29.12.07; Opubl. 27.09.09. Bul. No. 27 (Ch. III) (in Russian).
18. S. I. Lytkina, *Razrabotka i Issledovanie Protivoprigarnykh Pokrytiy dlya Chugunnogo Lit'ya na Osnove Khimicheskoi i Mekhanokhimicheskoi Aktivirovannykh Grafitov* (Autoref. Dis. ... Kandidata. Tekhn. nauk: 05.16.04) (Krasnoyarsk: 2013) (in Russian).
19. *Sposob Polucheniya Termicheskoi Rasshcheplyonnogo Grafita* (Avtorskoe Svidetel'stvo SSSR No. 1798303 kl. S 01 V 31/04) (in Russian).
20. Avtorskoye Svidetel'stvo SSSR No. 1727338, MPK C01B31/04. Zayavitel' i Patentoobladatel' Mariupol'skiy Metallurgicheskiy Institut (RU). No. 4471141/26; Zayavl. 01.07.1988; Opubl. 27.08.1995 (in Russian).
21. Avtorskoye Svidetel'stvo SSSR No. 1765114, MPK C01B31/04. Zayavitel' i Patentoobladatel' Institut Khimii Poverkhnosti AN Ukr.SSR (RU). No. 4767846; Zayavl. 08.12.1989; Opubl. 30.09.1992 (in Russian).
22. Avtorskoye Svidetel'stvo SSSR No. 1614350, MPK C01B31/04. Zayavitel' i Patentoobladatel' Institut Fiziko-Organicheskoy Khimii i Uglekhemii AN Ukr.SSR (RU). No. 4729333/26; Zayavl. 19.05.1989; Opubl. 20.02.1995 (in Russian).
23. Avtorskoye Svidetel'stvo SSSR No. 1476785, MPK C01B31/04. Zayavitel' i Patentoobladatel' Institut Fiziko-Organicheskoy Khimii i Uglekhemii AN Ukr.SSR (RU). No. 4121014/26; Zayavl. 02.07.1986; Opubl. 20.02.1995 (in Russian).

¹FSAEI HE 'Siberian Federal University',
79 Svobodnyi Ave.,

660074 Krasnoyarsk, Russian Federation
²АО 'KrasnoyarskGrafit',
18 Zatonskaya Str.,
660012 Krasnoyarsk, Russian Federation

- ¹ Fig. 1. Dependence of the graphite aqueous-extract pH on the acid type.
² Fig. 2. Dependence of the bulking coefficient on the acid type.
³ Fig. 3. Characteristic peaks of the GLS-2 graphite oxidized by nitric acid: 1—initial graphite; 2—oxidized graphite; 3—chemically activated graphite.
⁴ TABLE 1. Parameters of the structure of graphite chemically activated with nitric acid.
⁵ TABLE 2. Parameters of the graphite structure activated by a mixture of sulphuric acid and potassium dichromate.
⁶ TABLE 3. Oxidizers for graphite.
⁷ Fig. 4. Basicity (pH) of the oxidized GLS-2 graphite.
⁸ TABLE 4. Elemental composition of graphites.
⁹ Fig. 5. Fractional compositions of the natural (GLS-2) and chemically activated (GLS-2O) graphites.
¹⁰ Fig. 6. High-temperature diffraction patterns of graphites: *a*—natural one (at temperatures of: 1—25°C; 2—75°C; 3—517°C; 4—665°C; 5—760°C; 6—885°C; 7—925°C); *б*—chemically activated one (at temperatures of: 1—25°C; 2—517°C; 3—705°C; 4—750°C; 5—818°C).
¹¹ TABLE 5. Structure parameters of the chemically and mechanochemically activated GCM.
¹² Fig. 7. Surface structure of graphite GLS-2 (*a*, *б*) and chemically activated graphite GLS-2O (*в*, *г*).
¹³ Fig. 8. Oxidizer particles on the chemically activated graphite surface.
¹⁴ Fig. 9. Structure of the surface of chemically activated graphite formed on the cleavages.