

DOI: 10.15593/2224-9400/2019.1.8

УДК 66.018.4

А.Д. Ноздрихин, М.В. Черепанова, И.С. ПотаповПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**УВЕЛИЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ
ЛИСТОВОГО ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА**

В настоящее время изделия на основе терморасширенного графита нашли широкое применение в химической промышленности. Их применяют при повышенном давлении и высоких температурах. Активное использование данного материала также связано с большим количеством сырья и возможностью придания готовой товарной продукции любой необходимой формы. Однако существенным недостатком служит то, что рабочий температурный диапазон эксплуатации ограничен температурой горения графита.

Сырьем для получения терморасширенного графита служит интеркалированный графит, который представляет собой чешуйки с металлическим блеском. После термоудара образуется пухообразный терморасширенный графит, который прессуется в листы различных размеров и формы.

Поскольку полученный листовый терморасширенный графит используется при высоких температурах, то целью данной работы является проведение анализа патентной литературы на предмет увеличения возможного температурного предела работы готовых изделий.

После проведения патентного поиска установлено, что имеется большое количество технологий и методов получения терморасширенного графита (ТРГ) с увеличенной термостойкостью. Были выявлены патенты, имеющие высокий технический и изобретательский уровень. В представленных патентах выявлены основные технологические аспекты. Проведен анализ достоинств и недостатков.

По данным патентной информации установлено, что свойства терморасширенного графита существенно зависят от технологии получения ТРГ, методов интеркаляции и терморасширения, вводимых компонентов, повышающих термостойкость ТРГ.

Однако найденные технические решения невозможно использовать в получении терморасширенного графита без проведения лабораторных и опытно-промышленных испытаний.

Исследования и разработки в данной области являются перспективным направлением в виду широкого использования готовой товарной продукции во многих областях промышленности.

Ключевые слова: листовый терморасширенный графит, термостойкость, теплозащита, интеркалирование, огнестойкие материалы, теплопроводность.

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

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

INCREASE THERMAL RESISTANCE OF SHEET EXTENDED GRAPHITE

At the present time products based on expanded graphite are widely used in the chemical industry. They are used at high pressure and high temperatures. The widespread use of this material is also associated with a large number of raw materials and the possibility of giving the finished product any desired shape. However, a significant disadvantage is that the operating temperature range of operation is limited by the burning temperature of graphite.

The raw material for obtaining thermally expanded graphite is intercalated graphite, which is a flake with a metallic sheen. After thermal shock, downy thermally expanded graphite is formed, which is pressed into sheets of various sizes and shapes.

Since the obtained thermally expanded graphite sheet is used at high temperatures, the purpose of this work is to analyze the patent literature for an increase in the possible temperature limit for the operation of finished products.

After conducting a patent search, it was found that there are a large number of technologies and methods for producing thermally expanded graphite with increased heat resistance. Were identified patents with high technical and inventive step. In the submitted patents revealed the main technological aspects. The analysis of the advantages and disadvantages.

According to the patent information, it has been established that the properties of thermally expanded graphite substantially depend on the technology for producing TEG, methods of intercalation and thermal expansion, of the components introduced that increase the thermal stability of TEG.

However, the found technical solutions cannot be used to obtain thermally expanded graphite without laboratory and pilot tests.

Research and development in this area is a promising direction in view of the widespread use of finished commodity products in many industries.

Keywords: *sheet thermally expanded graphite, heat resistance, heat protection, intercalation, fire-resistant materials, heat conduction.*

Терморасширенный графит (ТРГ) является перспективным наноматериалом. Уникальное сочетание эксплуатационных свойств терморасширенного графита, таких как широкий диапазон рабочих температур, определяющийся исходя из марки выпускаемого продукта, высокая химическая стойкость, прекрасная уплотняющая способность, способствует устойчивому росту потребления уплотнений на его основе многими отраслями промышленности [1].

Основным видом выпускаемой товарной продукции служит листовой ТРГ. Листовой графит состоит из одного или более слоев неар-

мированной фольги ТРГ, изготовленной либо с применением связующего, либо без него. На рис. 1, 2 представлены изображения поверхности листового терморасширенного графита, полученного в лабораторных условиях из интеркалированного графита, произведенного в Китае.

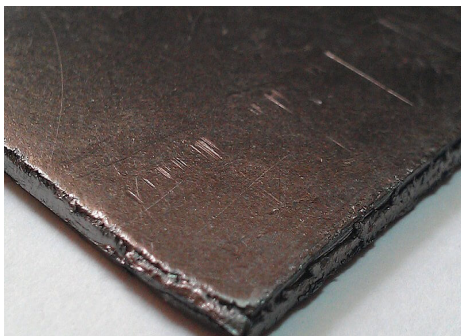


Рис. 1. Листовой ТРГ

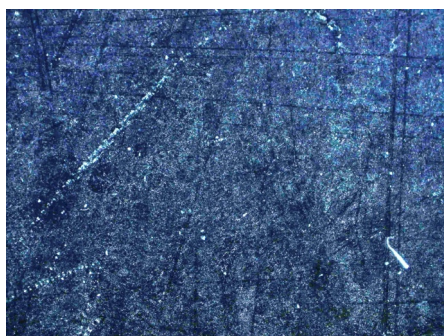


Рис. 2. Микрофотография поверхности листового ТРГ. $\times 100$

Листовой терморасширенный графит имеет слоистую структуру, яркий металлический блеск (см. рис. 1). На рис. 2 видно, что на поверхности присутствуют блестящие частицы непрореагировавшего интеркалированного графита.

Сырьем для получения листового терморасширенного графита служит интеркалированный графит. Интеркалированный графит – это графит с включением в него молекул или групп молекул между его молекулами или группами. В зависимости от назначения конечного продукта в качестве реагентов для интеркалирования графита могут быть использованы [2]:

- щелочные металлы;
- хлориды и фториды некоторых металлов;
- фтор;
- серная кислота;
- азотная кислота;
- смесь серной и азотной кислот и т.д.

На рис. 3, 4 изображен интеркалированный графит, произведенный в Китае. Видно, что интеркалированный графит имеет чешуйчатое строение, металлический блеск. Чешуйки имеют очень маленькие размеры и неоднородную форму.



Рис. 3. Интеркалированный графит

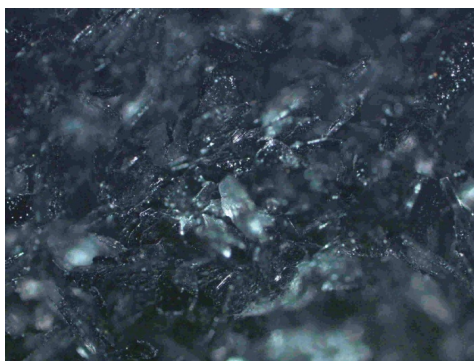


Рис. 4. Микрофотография поверхности интеркалированного графита. $\times 100$

Одной из основных характеристик выпускаемого листового терморасширенного графита является его термостойкость. Термостойкость – это способность химических веществ и материалов сохранять неизменным химическое строение и физические свойства при повышении температуры [3].

Для получения листового терморасширенного графита, обладающего высокими термостойкими свойствами, был проведен анализ патентной литературы и установлено большое разнообразие технологий получения ТРГ с увеличенными термостойкими свойствами и составов, позволяющих повысить эти свойства.

Разработан способ получения ТРГ и фольги на его основе, который применяют для изготовления теплозащитных и электропроводящих изделий. На первой стадии проводят интеркалирование графита путем взаимодействия с азотной кислотой. На следующей стадии нейтрализуют азотную кислоту, обработкой безводными аммонийпроизводными угольной кислоты, затем проводят нагрев получившейся смеси в режиме термоудара с получением терморасширенного графита [4]. Преимущества данного способа в том, что в результате образуется ТРГ с увеличенной прочностью 8–13 МПа, а также высокой упругостью 12–18 %. Данный метод прост в применении и не является энергоемким.

Известен способ получения низкоплотного терморасширенного графита, который используется для получения теплоизоляционного материала, применяемого в высокотемпературных вакуумных печах. Формуют заготовку с плотностью $0,07 \text{ г/см}^3$, после этого происходит насыщение пористой заготовки пиролитическим углеродом. На одну из сторон наклеивают графитовую фольгу и проводят карбонизацию

получившегося материала. Основным преимуществом является то, что в результате получается материал с низкой теплопроводностью и высокими прочностными свойствами [5].

Предложен способ получения терморасширенного графита для изготовления теплозащитных и огнезащитных материалов. Исходное сырье обрабатывают растворами азотной и серной кислоты, далее отмывают и сушат. После сушки добавляют нефтяной битум в количестве 5–20 мас.%. Использование битума повышает коэффициент терморасширения, а также упрощает технологию получения ТРГ [6].

Существует технология получения терморасширенного графита, который можно использовать для футеровки высокотемпературных печей и высокотемпературной теплоизоляции. Формируют материал, состоящий из гибкой графитовой фольги, содержащей интеркалированный графит (ИГ) и связующее. Материал нагревают до температуры перехода связующего в вязкое состояние, проводят термообработку при температуре терморасширения ИГ. Полученный материал содержит в своем составе один слой графитовой фольги и один низкоплотный слой. Преимущества данной технологии в том, что можно получать готовые изделия заданной формы с низким коэффициентом теплопроводности [7].

Разработан метод получения огнезащитного материала из терморасширенного графита. Графитовый порошок подвергают обработке окислительным раствором, который содержит в своем составе серную кислоту, карбамид и азотнокислый аммоний. После смешения всех компонентов графит окисляют, а затем осуществляют гидролиз водяным паром. Данный метод позволяет получать терморасширенный графит с низкой насыпной плотностью [8].

Известен метод изготовления теплоотражающего экрана на основе ТРГ. Метод отличается от известных тем, что в состав фольги на основе терморасширенного графита входит пиролитический углерод, в результате его добавления фольга имеет низкую плотность. Преимущества данного метода в том, что из-за плотности получившейся фольги 1–1,2 г/см³ коэффициент теплопроводности фольги снижается на 20–25 % [9].

Существует технология получения огнестойкой композиции методом пропитывания пористого материала. Пористый материал пропитывают огнестойким реагентом, состоящим из фосфорорганического соединения. Преимущества данной технологии в том, что данный со-

став придает материалам огнестойкость и не оказывает воздействия на другие их свойства [10].

Разработан способ интеркалирования графита, включающий в свой состав додекагидроклозо-додекаборную кислоту и ее соли. Применяют полученную смесь в качестве полимерного покрытия на основе данных соединений. Преимущество этого способа в том, что в результате использования данного соединения на стадии интеркалирования графита повышается термическая и химическая устойчивость получаемого листового терморасширенного графита [11].

Разработан способ получения графитовой фольги для использования в качестве прокладочного материала и футеровки высокотемпературных печей. Способ отличается от известных тем, что листовый терморасширенный графит имеет в своем составе армирующий элемент, содержащий плетеный жгут из углеродных волокон. На жгут может быть нанесено клеевое покрытие. Преимущество этого способа в том, что в результате армирования листового ТРГ улучшаются его герметизирующие свойства, а также повышается термостойкость [12].

Известен метод получения терморасширенного графита для уплотнительных материалов. Нитрат графита смешивают с гранулированным карбамидом, а затем получившуюся смесь нагревают до температуры термического расширения. Преимущества данного метода получения ТРГ в том, что он позволяет снизить трудоемкость процесса, а также снизить количество вредных газообразных выбросов [13].

Предложен способ получения терморасширенного графита для изготовления графитовой фольги и огнезащитных материалов. В электролизер помещают дисперсный графит и раствор нитрата меди. После этого проводят анодное окисление, далее полученный графит сушат и проводят термообработку для получения ТРГ. Преимущества данного способа в том, что получается ТРГ с низкой насыпной плотностью, а также повышается экологическая безопасность проведения процесса [14].

Разработан состав для огнезащитного покрытия с применением терморасширенного графита. В состав входят поливинилхлорид, пластификатор, стабилизатор, азодикабонамид, терморасширенный графит и оксид ванадия. Преимуществом данного термозащитного состава служит то, что он не имеет в своем составе токсичных веществ [15].

На основании проведенного анализа патентов научно-технической литературы установили, что имеется большое количество техноло-

гий и методов, позволяющих получать листовый терморасширенный графит с различными свойствами и характеристиками.

В проанализированных патентах представлены различные технологические решения в процессе получения листового терморасширенного графита, которые приводят к увеличению термостойких свойств готовой продукции:

- использование азотной серной кислоты, а также карбамида на стадии интеркалирования;
- получение материала с низкой насыпной плотностью, что приводит к снижению его теплопроводности;
- получение многослойного материала, содержащего ТРГ в качестве защитного слоя.

Полученные в ходе патентного поиска данные невозможно использовать в разрабатываемой технологии получения листового терморасширенного графита без проведения лабораторных испытаний для конкретного исходного сырья. Но возможно использование этих данных для разработки технологии получения термостойкого графита с увеличенной термостойкостью.

Исследования и разработки в данной области являются перспективными вследствие того, что данный материал находит широкое применение в новых областях народного хозяйства.

Список литературы

1. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов // Хим. технология. – 1985. – № 2. – С. 3–6.
2. Исаев О.Ю. Графит, он и в Африке графит? // Химическая техника. – 2013. – № 2. – С. 64–68.
3. Химическая энциклопедия: в 5 т./ под ред. И.Л. Кнунянца [до 1992 г.], Н.С. Зефирова [с 1995 г.]. – Т. 3. – М.: Сов. энцикл.; Большая Рос. энцикл., 1992. – 639 с.
4. Пат. 2480406 Рос. Федерация, МПК C01B 31/04. Способ получения терморасширенного графита и фольга на его основе / Сорокина Н.Е., Малахо А.П., Филимонов С.В., Годунов И.А., Павлов А.А., Авдеев В.В. – № 2011132964/05; заявл. 08.08.2011; опубл. 27.04.2013.
5. Пат. 2398738 Рос. Федерация, МПК C01B 31/04. Высокотемпературный углеграфитовый теплоизоляционный материал и способ его получения / Сорокина Н.Е., Свиридов А.А., Селезнев А.Н., Матвеев А.Т., Авдеев В.В., Годунов И.А., Ионов С.Г. – № 2009106482/15 заявл. 26.02.2009; опубл. 10.09.2010.

6. Пат. 2355632 Рос. Федерация, МПК C01B 31/04. Способ получения терморасширенного графита / Милошенко Т.П., Фетисова О.Ю., Щипко М.Л. – № 2007143209/15; заявл. 21.11.2007; опубл. 20.05.2009.

7. Пат. 2427530 Рос. Федерация, МПК C01B 31/02. Способ получения многослойного углеродного теплоизоляционного материала и многослойный материал / Афанасов И.М., Селезнев А.Н., Авдеев В.В. – № 2010104531/05; заявл. 10.02.2010; опубл. 27.08.2011.

8. Пат. 2561074 Рос. Федерация, МПК C01B 31/04. Способ получения окисленного графита / Юдина Т.Ф., Смирнов Н.Н., Братков И.В., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П., Елизаров П.Г. – № 2014111679/05; заявл. 26.03.2014; опубл. 20.08.2015.

9. Пат. 77674 Рос. Федерация, МПК F27D 1/00. Теплоотражающий экран / Авдеев В.В., Селезнев А.Н., Афанасов И.М., Годунов И.А., Сорокина Н.Е., Савченко Д.В. – № 2008115399/22; заявл. 23.04.2008; опубл. 27.10.2008.

10. Пат. 2292376 Рос. Федерация, МПК C09K 21/12. Огнестойкая композиция, способ ее получения и применение / Лейт Л., Занетто Ж., Поннураджу А., Ламбер А. – № 2005105694/15; заявл. 01.08.2003; опубл. 27.01.2007.

11. Пат. 2165884 Рос. Федерация, МПК C01B 31/04. Интеркалированные соединения оксида графита с додекагидроклозо-додекаборной кислотой и ее солями, их применение в качестве пленкообразователя вододисперсионных красок и способ получения полимерных покрытий / Салдин В.И., Цветников А.К. – № 99121082/04; заявл. 05.10.1999; опубл. 27.04.2001.

12. Пат. 2410359 Рос. Федерация, МПК C04B 35/536. Армированная графитовая фольга / Свиридов А.А., Сорокина Н.Е., Кепман А.В., Тихомиров А.С., Селезнев А.Н., Годунов И.А., Козлов А.В., Павлов А.А., Авдеев В.В. – № 2009130905/03; заявл. 14.08.2009; опубл. 27.01.2011.

13. Пат. 2610596 Рос. Федерация, МПК C01B 31/04. Способ получения терморасширенного графита / Филимонов С.В., Иванов А.В., Шорникова О.Н., Малахо А.П., Авдеев В.В. – № 2015144358; заявл. 15.10.2015; опубл. 14.02.2017.

14. Пат. 2417160 Рос. Федерация, МПК C01B 31/04. Способ получения терморасширенного графита / Финаенов А.И., Яковлев А.В., Настасин В.А., Забудьков С.Л., Саканова М.В., Колесникова М.В. – № 2009119604/05; заявл. 25.05.2009; опубл. 27.04.2011.

15. Пат. 2393281 Рос. Федерация, МПК D06M 15/248. Состав для огнезащитного дискретного покрытия текстильного материала / Хелевина О.Г., Тимофеева С.В., Чеснокова Л.Н. – № 2008146952/04; заявл. 27.11.2008; опубл. 27.06.2010.

References

1. Makhorin K.E., Kozhan A.P., Veselov V.V. Vspuchivanie prirodnogo grafita, obrabotannogo sernoi kislotoi [Swelling of natural graphite treated with sulfuric acid]. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 1985 no. 2, pp. 3-6.

2. Isaev O.Ju. Grafit, on i v Afrike grafit? [Graphite, is it graphite in Africa?]. *Himicheskaja tehnika*, 2013, no. 2, pp. 64-68.
3. Knunians I.L., Zefirov N.S. *Khimicheskaja entsiklopediia: v 5 t.* [Chemical encyclopedia in 5 volume]. Moscow, Sovetskaja entsiklopediia; Bol'shaia Rossiiskaja entsiklopediia, 1988 – 1998, 623 p.
4. Sorokina N.E., Malakho A.P., Filimonov S.V., Godunov I.A., Pavlov A.A., Avdeev V.V. Sposob polucheniia termorasshirennogo grafita i fol'ga na ego osnove [Method for producing thermally expanded graphite and foil based on it]. Patent Rossiiskaja Federatsiia no. 2480406 (2013).
5. Sorokina N.E., Sviridov A.A., Seleznev A.N., Matveev A.T., Avdeev V.V., Godunov I.A., Ionov S.G. Vysokotemperaturnyi uglegrafitovyi teploizolatsionnyi material i sposob ego polucheniia [High-temperature carbon-graphite thermal insulation material and method of its production]. Patent Rossiiskaja Federatsiia no. 2398738 (2010).
6. Miloshenko T.P., Fetisova O.Iu., Shchipko M.L. Sposob polucheniia termorasshirennogo grafita [Method for producing thermally expanded graphite]. Patent Rossiiskaja Federatsiia no 2355632 (2009).
7. Afanasov I.M., Seleznev A.N., Avdeev V.V. Sposob polucheniia mnogosloinogo uglerodnogo teploizolatsionnogo materiala i mnogosloinyi material [Method for producing multi-layer carbon thermal insulation material and multi-layer material]. Patent Rossiiskaja Federatsiia no. 2427530 (2011).
8. Iudina T.F. Smirnov N.N. Bratkov I.V. Ershova T.V. Beilina N.Iu., Maianov E.P., Elizarov P.G. Sposob polucheniia okislennogo grafita [Method for producing oxidized graphite]. Patent Rossiiskaja Federatsiia no. 2561074 (2015).
9. Avdeev V.V., Seleznev A.N., Afanasov I.M., Godunov I.A., Sorokina N.E., Savchenko D.V. Teplootrazhaiushchii ekran [Heat-reflecting screen]. Patent Rossiiskaja Federatsiia no. 77674 (2008).
10. Leit L., Zanetto Zh., Ponnuradzu A., Lamber A. Ognestoikaia kompozitsiia, sposob ee polucheniia i primenenie [Fire-resistant composition, method of its production and application]. Patent Rossiiskaja Federatsiia no.2292376 (2007).
11. Saldin V.I., Tsvetnikov A.K. Interkalirovannye soedineniia oksida grafita s dodekagidro-klozo-dodekabornoj kislotoj i ee soliami, ikh primenenie v kachestve plenkoobrazovatelja vodoemul'sionnykh krasok i sposob polucheniia polimernykh pokrytii [Intercalated compounds of graphite oxide with dodecahydro-closo-dodecaboric acid and its salts, their use as a film former for water-borne paints and a method for producing polymer coatings] Patent Rossiiskaja Federatsiia no. 2165884 (2001).
12. Sviridov A.A., Sorokina N.E., Kepman A.V., Tikhomirov A.S., Seleznev A.N., Godunov I.A., Kozlov A.V., Pavlov A.A., Avdeev V.V. Armirovannaia grafitovaia fol'ga [Reinforced graphite foil] Patent Rossiiskaja Federatsiia no. 2410359 (2011).
13. Filimonov C.V., Ivanov A.V., Shornikova O.N., Malakho A.P., Avdeev V.V. Sposob polucheniia termorasshirennogo grafita [Method for producing thermally expanded graphite] Patent Rossiiskaja Federatsiia no. 2610596 (2017).
14. Finaenov A.I., Iakovlev A.V., Nastasin V.A., Zabud'kov S.L., Sakanova M.V., Kolesnikova M.V. Sposob polucheniia termorasshirennogo grafita [Method for producing thermally expanded graphite] Patent Rossiiskaja Federatsiia no. 2417160 (2011).

15. Khelevina O.G., Timofeeva S.V., Chesnokova L.N. Sostav dlia ognе-zashchitnogo diskretnogo pokrytiia tekstil'nogo materiala [Composition for flame retardant discrete coating of textile material] Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2393281 (2010).

Получено 04.02.2019

Об авторах

Ноздрюхин Александр Дмитриевич (Пермь, Россия) – магистр кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: sasha.nozdruxin@gmail.com).

Черепанова Мария Владимировна (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru).

Потапов Игорь Сергеевич (Пермь, Россия) – инженер кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: asp-potapov@mail.ru).

About the authors

Alexander D. Nozdryukhin (Perm, Russian Federation) – Undergraduate Student, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: sasha.nozdruxin@gmail.com).

Maria V. Cherepanova (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: syromyatnikova.maria@yandex.ru).

Igor' S. Potapov (Perm, Russian Federation) – Engineer, Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., 614990, Perm, e-mail: asp-potapov@mail.ru).