

УДК 661.182

А.Г. Старостин, Е.О. КузинаПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
КОЛЛОИДНОГО ГРАФИТА НА ОСНОВЕ ГРАФИТА ГЛ-1**

Ультрадисперсный природный графит с размерами частиц менее 1 мкм используют в качестве наполнителей для углеродных композиционных материалов, получения сверхпрочных термо- и коррозионно-стойких деталей, в технологии электронных компонентов, а также основного компонента в производстве автомобильных шин. В связи с высокой стоимостью коллоидного графита зарубежного производства существует потребность в получении ультрадисперсных порошков графита на основе отечественных марок графита.

В работе исследован способ получения графита с размерами частиц 0,5–1,5 мкм из отечественного графита марки ГЛ-1. Способ включает в себя механическое измельчение в планетарной мельнице, ультразвуковую диспергацию и химическую обработку раствором серной кислоты. Исследован размер частиц полученного графита после каждой стадии измельчения, проанализирована форма полученных частиц с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что применение только механического воздействия на прекурсор не приводит к получению ультрадисперсных частиц. Однако после химической обработки получают мелкие частицы с размерами около 0,5–1,5 мкм и агломераты с размерами около 25 мкм, состоящие из первичных частиц с размерами 0,5–1,5 мкм. С помощью гравиметрического метода можно классифицировать и выделить нужную фракцию коллоидного графита. Для устранения агломерации коллоидных частиц при хранении необходимо вводить противокоагулирующую добавку. В качестве такой добавки можно использовать гидроксид аммония.

В результате совмещения механической и химической диспергации графита марки ГЛ-1 можно получить коллоидный графит с размерами от 0,5 до 1,5 мкм.

Ключевые слова: ультрадисперсный графит, коллоидный раствор, размер частиц, измельчение, ультразвуковая диспергация, химическая обработка.

A.G. Starostin, E.O. Kuzina

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

RESEARCH OF PRODUCING COLLOIDAL GRAPHITE FROM GRAPHITE GL-1

Ultrafine natural graphite having a particle size less than 1 micron are used as fillers for carbon composite materials, for production of ultra high heat- and corrosion-resistant details and a main component in the manufacture of automobile tires. Because of the high cost of colloidal graphite foreign production there is a need to obtain ultrafine powders of graphite-based graphite Russian brands.

We have studied a method for producing graphite with a particle size of 0,5–1,5 micron graphite Russian brand GL-1. The method includes mechanically grinding in a planetary mill, ultrasonic dispersion and chemical treatment with sulfuric acid. Studied the size of the graphite particles after each grinding step, analyzed the shape of the resulting particles by optical and scanning electron microscopy. It is found that the use of only a mechanical action on the precursor does not produce ultrafine particles. However, after the chemical treatment of graphite are obtained fine particles with sizes of about 0.5–1.5 microns and the agglomerates with dimensions of about 25 microns, consisting of primary particles with a size of 0.5–1.5 microns. With the gravimetric method can classify and select the desired fraction of colloidal graphite. To eliminate the agglomeration of colloidal particles during storage is necessary to introduce anticoagulant agents. Ammonium hydroxide can be used as an additive.

Thus, the combination of mechanical and chemical dispersion graphite GL-1 provides a colloidal graphite with sizes ranging from 0,5 to 1,5 microns.

Keywords: *ultrafine graphite, colloidal solution, particle size, grind, ultrasonic dispersion, chemical treatment.*

Графит различных марок находит широкое применение в металлургии, в производстве огнеупорных изделий. Ультрадисперсный природный графит с размерами частиц менее 1 мкм используют в качестве наполнителей для углеродных композиционных материалов, получения сверхпрочных термо- и коррозионно-стойких деталей, а также основного компонента в производстве автомобильных шин [1–4].

Отечественный рынок порошков графита представлен широко, но порошки с гранулометрическим составом менее 1 мкм в России не производят. В то же время за рубежом выпускают много марок про-

дуктов, содержащих ультрадисперсный графит, например, «Аквадаг Е» (марка Е, производство Германия), используемый в отечественных высокотехнологичных производствах [5].

Стоимость коллоидного графита составляет от 1660 руб. за 0,5 л водного раствора 18 %. Стоимость продукта «Аквадаг Е» производства Acheson за 1 кварту (0,94 л) составляет \$168,95 по данным «LAAD geasech industries» [5]. Ультрадисперсный сухой графит: от 1300 руб. за 0,5 кг порошка при среднем размере частиц 3–5 мкм, до 5000 руб. при среднем размере 1 мкм и менее. В связи с высокой стоимостью коллоидного графита зарубежного производства существует потребность в получении ультрадисперсных порошков графита на основе отечественных марок графита.

Один из способов получения ультрадисперсного графита – механический – предполагает тонкое измельчение природного графита в мельницах-истирателях с последующей физико-химической обработкой, классификацией по фракциям и приготовлением суспензии. Также существует пиролитический способ – бескислородное окисление углеводородных газов, отходов нефтепереработки, каменноугольного пека с последующей стадией графитизации при температуре 1200–2400 °С и приготовлением суспензии [6–10].

Для получения водного коллоидного раствора из графита (основа продукта «Аквадаг Е») апробировали способ механической обработки графита марки ГЛ-1 с размером частиц от 30 до 400 мкм, широко используемого в различных композиционных материалах. Внешний вид частиц исходного порошка графита ГЛ-1 представлен на рис. 1.

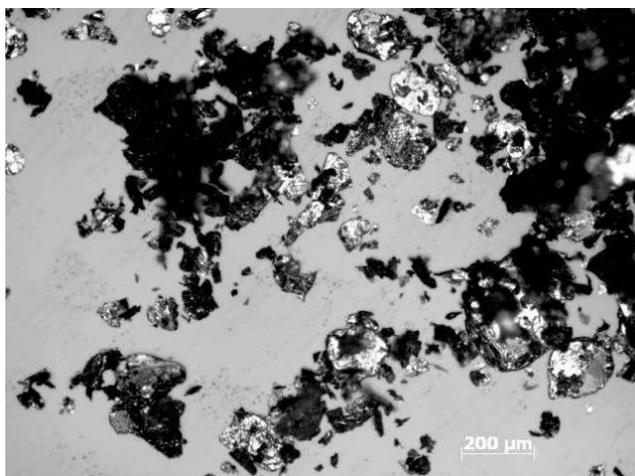


Рис. 1. Порошок графита марки ГЛ-1, увеличение $\times 10$

На первом этапе исследовали возможность измельчения графита механическим путем при помощи планетарной мельницы «Активатор 2SL». Результаты измельчения полученных образцов графита с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) приведены на рис. 2.

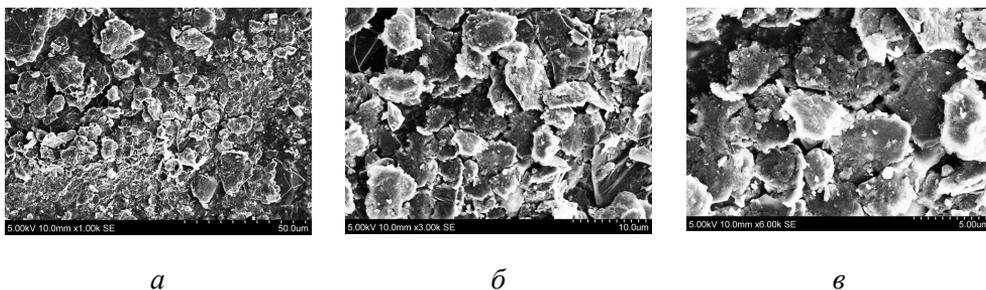


Рис. 2. Графит марки ГЛ-1 после измельчения в планетарной мельнице, увеличение: *a* – $\times 1000$; *б* – $\times 3000$; *в* – $\times 6000$

На фотографиях СЭМ видно, что частицы графита имеют вид пластинок с обломленными краями. Размер частиц графита составляет ≈ 10 мкм, что значительно превышает размер частиц ультрадисперсного графита.

Для дальнейшего измельчения полученных частиц графита и удаления посторонних примесей апробирован способ ультразвукового диспергирования с частотой ультразвука 22 кГц при мощности 0,2–0,5 Вт/см². В результате проведенной механической и ультразвуковой обработки размер частиц графита в объеме составил примерно 0,8–1,1 мкм, основная часть частиц с размером более 2 мкм оседает на дно и не определяется методом лазерной дифракции. Результаты анализа размеров частиц графита в объеме представлены на рис. 3.

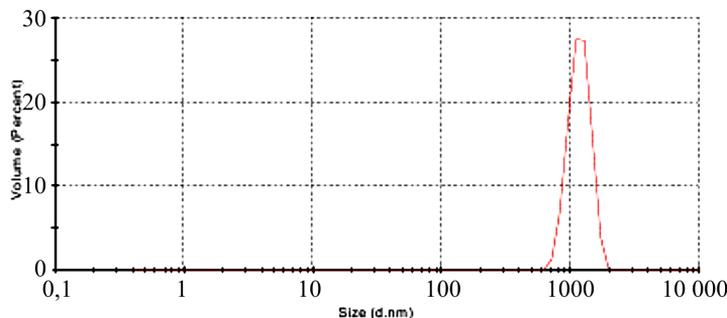


Рис. 3. Результаты анализа размеров частиц графита после ультразвуковой обработки в водной среде

Для увеличения количества частиц с размером менее 1 мкм апробирован способ получения интеркалированного графита в мягких условиях. Для этого полученный после механической и ультразвуковой активации графит кипятили в течение 2 ч в растворе серной кислоты с концентрацией 50 % с последующей промывкой. Для отделения крупных частиц от мелких раствор подвергали УЗ-диспергации в течение 30 с. Полученный коллоидный раствор использовали для анализа.

Анализ коллоидных частиц проводили методами лазерной дифракции, оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты представлены на рис. 4, 5. Анализ размеров частиц осадка провели методом СЭМ (рис. 6).

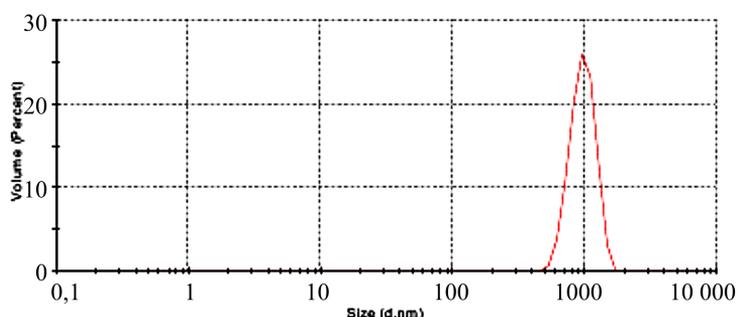


Рис. 4. Результаты анализа размеров частиц графита после кислотной обработки

По результатам гранулометрического состава частиц графита прошедших кислотную обработку видно, что кривая распределения частиц по размерам мономодальная, а частицы имеют размеры от 0,5 до 1,5 мкм (основная доля 0,9 мкм).

На фотографиях СЭМ (см. рис. 5) можно увидеть как отдельные крупные (≈ 20 мкм) частицы графита, так и агломераты из мелких (≈ 1 мкм) частиц.

Анализ частиц из коллоидного раствора показал большое скопление отдельных частиц графита с размерами около 1–1,5 мкм и агломератов из более мелких частиц. Фотоснимки агломератов графита представлены на рис. 5, з, д.

Анализ размеров частиц измельченного графита после механической и химической обработки показал наличие большого числа мелких частиц с размерами около 1–2 мкм и агломератов с размерами около 25 мкм, состоящих также из частиц с размерами 1–2 мкм.

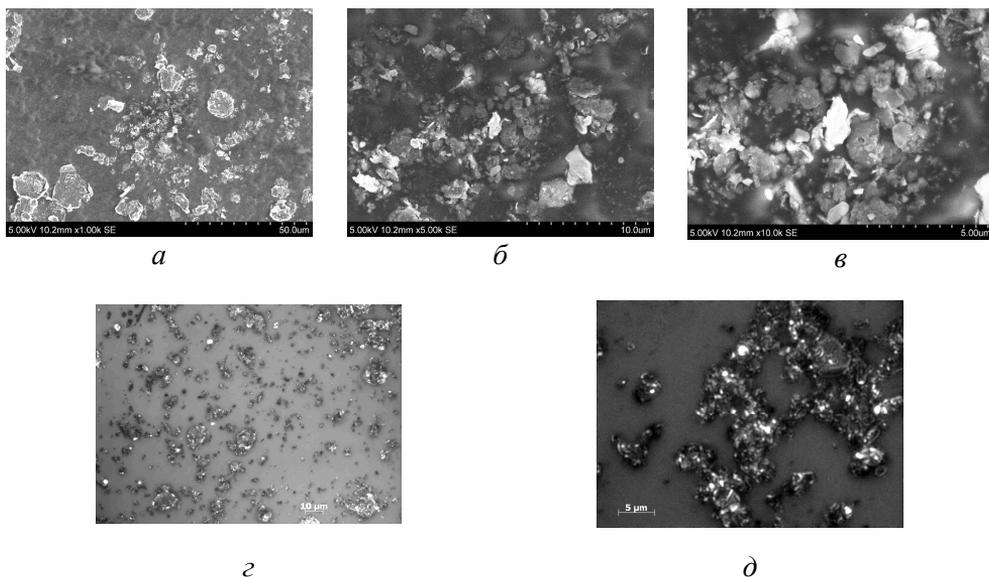


Рис. 5. Интеркалированный графит после сушки, увеличение: $a - \times 1000$; $b - \times 5000$; $v - \times 10000$; $z - \times 20$; $d - \times 40$;

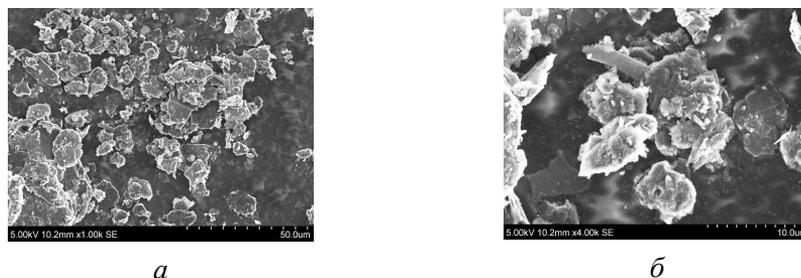


Рис. 6. Внешний вид частиц осадка после ультразвуковой и кислотной обработки: $a - \times 1000$; $b - \times 4000$

На рис. 5, d можно отчетливо увидеть, что агломераты представляют собой слипшиеся частицы графита неправильной формы.

Для устранения агломерации коллоидных частиц при хранении необходимо ввести противосвертывающую добавку. Исходя из химического состава импортного продукта «Аквадага Е» (по данным производителя), такой добавкой является гидроксид аммония, который вводят в суспензию коллоидного графита в количестве 2,0 мас. % [5].

При седиментации за 10 мин на дно стакана с измельченным графитом оседают частицы с размерами до 20 мкм, более мелкие частицы остаются в виде коллоидной суспензии. С помощью гравиметрического метода можно классифицировать и выделить нужную фракцию кол-

лоидного графита, а для повышения устойчивости – ввести стабилизирующую добавку – гидроксид аммония.

Таким образом, совмещение механической и химической диспергации товарного графита марки ГЛ-1 позволяет получить коллоидный графит с размерами от 0,5 до 1,5 мкм.

Список литературы

1. Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф. Справочник по углеграфитовым материалам. – Л.: Химия, 1974. – 208 с.
2. Гильманшина Т.Р. Разработка технологий получения активированного окисленного и расширенного графитов // Журнал Сибирского федерального университета. – 2015. – № 8 (4). – С. 647–657.
3. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий / В.И. Костиков, В.М. Самойлов, Н.Ю. Бейлина, Б.Г. Остронов // Рос. хим. журнал. – 2004. – № 25 (5). – С. 64–75.
4. Графит в науке и ядерной технике / Е.И. Жмуриков, И.А. Бубенков, В.В. Дрёмов, С.И. Самарин, А.С. Покровский, Д.В. Харьков. – Новосибирск, 2013. – 193 с.
5. Variance of graphite import-export volume and price in China for 2003–2012: A time-series analysis / Bai Qian, Zhang Shou Ting, Wang Wen Li, Wang Zhang Jun. – 2015. – Vol. 44, no. 1. – P. 65–70.
6. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы: моногр. / Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2009. – 342 с.
7. Получение и строение ультрадисперсного нанографита / Ю.В. Ионии, С.В. Ткачев, Н.А. Булычев, С.П. Губин // Тр. Ежегод. науч. конф.-конкурса ИОНХ РАН. – М., 2010. – С. 26–29.
8. Тимощук Е.И. Применение метода лазерной дифракции для контроля размеров частиц наполнителей и пресспорошков в производстве тонкодисперсных графитов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. – М., 2015. – 148 с.
9. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. – М.: Энергия, 1979. – 319 с.
10. Самойлов В.М. Получение тонкодисперсных углеродных наполнителей и разработка технологии производства тонкозернистых графитов на их основе: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17. 11. – М., 2006. – 358 с.

References

1. Rogaylin M.I., Chalyh E.F. Spravochnik po uglegrafitovym materialam [Handbook of carbon materials]. Leningrad: Khimiya, 1974. 208 p.
2. Gilmanshina T.R. Razrabotka tekhnologiy polucheniya aktivirovannogo okislennogo i rasshirennogo grafitov [Development of technologies for the production of oxidized activated and expanded graphites]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta*, 2015, no. 8 (4), pp. 647–657.
3. Kostikov V.I., Samoylov V.M., Beylina N.Yu., Ostronov B.G. Novye vysokoprochnye uglerodnye materialy dlja tradicionnykh tekhnologij [New high-strength carbon materials for traditional technologies]. *Rossiyskij khimicheskij zhurnal*, 2004, no. 25 (5), pp. 64–75.
4. Zhmurikov E.I., Bubnenkov I.A., Dremov V.V., Samarin S.I., Pokrovskij A.S., Harkov D.V. Grafit v nauke i jadernoj tekhnike [Graphite in science and nuclear engineering]. Novosibirsk, 2013. 193 p.
5. Bai Qian, Zhang Shou Ting, Wang Wen Li, Wang Zhang Jun. Variance of graphite import-export volume and price in China for 2003–2012: A time-series analysis, 2015, vol. 44, no. 1, pp. 65–70.
6. Shchurik A.G. Iskusstvennye uglerodnye materialy [Synthetic carbon materials]. Perm, 2009. 342 p.
7. Ioni Yu.V., Tkachev S.V., Bulychev N.A., Gubin S.P. Poluchenie i stroenie ul'tradispersnogo nanografita [Production and structure of ultrafine nanographite]. *Proceedings for the Annual Scientific Conference-Contest of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Science*, 2010, pp. 26–29.
8. Timoschuk E.I. Primenenie metoda lazernoj difrakcii dlja kontrolja razmerov chastic napolnitelej i pressporoshkov v proizvodstve tonkodispersnykh grafitov [The use of laser diffraction method for controlling the particle size of the fillers and press powders in the production of fine graphite]. Thesis of Doctor's of Technical Sciences. Moscow, 2015. 148 p.
9. Fialkov A.S. Uglegrafitovye materialy [Carbon and graphite materials]. Moscow: Energy, 1979. 319 p.
10. Samojlov V.M. Poluchenie tonkodispersnykh uglerodnykh napolnitelej i razrabotka tekhnologii proizvodstva tonkozernistykh grafitov na ikh osnove [Fine carbon fillers production and development of production technology of fine-grained graphite based on them]: Thesis of Doctor's of Technical Sciences. Moscow, 2006. 358 p.

Получено 19.05.2016

Об авторах

Старостин Андрей Георгиевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: starostin26@yandex.ru).

Кузина Евгения Олеговна (Пермь, Россия) – старший преподаватель кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: zena322myname@mail.ru).

About the authors

Andrej G. Starostin (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Senior Lecturer, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: starostin26@yandex.ru).

Evgeniya O. Kuzina (Perm, Russian Federation) – Senior Lecturer, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: zena322myname@mail.ru).