

Настоящее изобретение относится к способам газификации графита, конкретно к концентрированию и выделению примесей, содержащихся в графите. Изобретение может быть использовано, например, при переработке конструкционных и других графитовых материалов, применяющихся на объектах ядерной энергетики, с целью выделения и последующего использования или захоронения содержащихся в таких графитовых материалах радиоактивных элементов; при отделении синтетических алмазов от компонентов шихты.

Известен способ мокрого сжигания графита [1] для концентрирования и выделения из него соединений урана, включающий обработку графита избытком кипящей смеси концентрированных хлорной, азотной и серной кислот до полной конверсии графита в окиси углерода. Известный способ характеризуется повышенной взрывоопасностью, высокой коррозионной активностью технологических растворов, значительным расходом кислот, необходимостью выделения концентрируемых примесей из большого объема агрессивных кислот и последующей утилизации кислотных растворов. Поэтому известный способ может быть использован только в аналитических целях.

Наиболее близким решением к предлагаемому по сути и достигаемому результату является способ газификации графита, включающий постепенное нагревание графита в атмосфере воздуха до 800 - 1000°C и выдерживание его при этой температуре не менее 1ч до постоянного веса [2]. Указанный известный способ [2] технологичен и прост, реализован в промышленных масштабах [3]; Однако он обладает существенным недостатком: при температуре < 900°C реакция протекает очень медленно, приемлемая скорость процесса достигается лишь при температуре 1000 - 1100°C. Так, по нашим данным при реализации известного способа газификации графита [2] в диапазоне температур 800 - 1100°C скорость процесса для природного чешуйчатого графита составляет ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) 30 - 50, 10 - 15 и 2 - 5 при 1100°C, 900°C и 800°C, соответственно. То есть для газификации 1г графита по известному способу при 1100, 900 и 800°C требуется 20 - 30, 65 - 100 и 200 - 500мин соответственно.

Задачей заявляемого способа является ускорение реакции газификации графита и снижение температуры, при которой достигается приемлемая скорость процесса. Достигается это тем, что в известном способе газификации графита, включающем нагревание графита в атмосфере воздуха до постоянного веса, графит предварительно или в процессе газификации обрабатывают известным вспучивающим агентом, например, азотной или хлорной кислотами, перхлоратом магния. В условиях газификации при высокой температуре обработанный вспучивающим агентом графит вспучивается, за счет чего многократно возрастает скорость и понижается температура газификации. Отличием заявляемого способа от прототипа [2] является то, что графит газифицируется во вспученном состоянии.

Реализация способа возможна в трех вариантах.

По первому варианту графит, подлежащий газификации, обрабатывают при обычной температуре (до 100°C) вспучивающим агентом, затем вспучивают при температуре 500 - 1000°C и

полученную графитовую пену газифицируют.

По второму варианту графит обрабатывают вспучивающим агентом как указано выше и вспучивают его при повышенной температуре уже в процессе газификации.

По третьему варианту графит сразу помещают в зону газификации и одновременно с газифицирующим агентом (непрерывно или периодически) подают вспучивающий агент. При этом обработка вспучивающим агентом, вспучивание и газификация графита происходит в одной технологической стадии.

Технический эффект изобретения достигается при осуществлении всех технологических стадий процесса (обработки графита вспучивающим агентом, получения вспученного графита и его газификации) в атмосфере воздуха. Аналогичный эффект может быть достигнут при газификации графита в атмосфере других газифицирующих агентов, таких как углекислый газ, водяной пар или их смеси.

При реализации способа приемлемая скорость процесса достигается при 800°C вместо 1000 - 1100°C по прототипу. При этом скорость газификации возрастает в 4 - 67 раз и составляет $20 - 135 \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ вместо $2 - 5 \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ по прототипу.

По нашему мнению механизм ускорения газификации графита заключается в следующем. Во-первых, при вспучивании многократно (до 100 раз) увеличивается удельная поверхность графита, то есть реакционная поверхность раздела фаз твердое тело - газ, что ведет к симбатному увеличению скорости газификации [4, 5].

Во-вторых, при вспучивании графит обогащается дефектами кристаллической решетки различной природы, которые являются активными центрами газификации, что приводит к возрастанию скорости газификации.

В-третьих, остающиеся во вспученном графите продукты разложения вспучивающих агентов, такие, как атомы азота, серы, металлов и др. (их конкретное содержание зависит от природы вспучивающего агента), обеспечивают, как правило, перенос кислорода на графитовую решетку. То есть, наряду с дефектами кристаллической решетки, такие примесные атомы являются потенциальными активными центрами процесса.

Кроме того существуют еще два менее значимых эффекта, повышающих скорость газификации.

Наличие на поверхности частиц вспученного графита термолабильных кислородсодержащих функциональных групп, ускоряющих процесс газификации.

При вспучивании графита, обработанного кислородсодержащими вспучивающими агентами, например, дымящей азотной кислотой, образуется структура вспученного графита, содержащая замкнутые газовые линзы (так называемые "карманы"), которые обогащены молекулярным кислородом - продуктом термолитиза азотной кислоты [6]. При нагревании такого графита процесс газификации идет не только по внешней, но и по внутренней поверхности частиц вспученного графита, что приводит к ее ускорению. Последнее происходит также и в ходе газификации за счет увеличения удельной поверхности вспученного графита в результате вскрытия первоначально замкнутых газовых линз [6, 7].

При осуществлении способа использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-2 по ГОСТ 4596

- 75 с размерами частиц 0,20 - 0,25мм, зольностью 8,1мас.%, влажностью не более 1,0мас.%. В качестве вспучивающих агентов использовали дымящую азотную кислоту с концентрацией 99,0 - 100,0мас.% (кислота техническая азотная, сорт высший, 1,2; ГОСТ 701 - 78); кислоту хлорную квалификации хч, плотностью 1,557г · см⁻³ с концентрацией 62мас.% (ТУ 6 - 09 - 2878 - 84); магний хлорнокислый безводный, ангидрон - перхлорат магния (ТУ 6 - 09 - 3880 - 75). Вспучивающийся при нагревании остаточный бисульфат графита (оксид графита) готовили по следующей методике [8]. 100г порошка графита обрабатывали при перемешивании в течение 10мин двадцатью граммами 50мас.% водного раствора хромового ангидрида технического марки А (ГОСТ 2548 - 77), а затем к перемешиваемой реакционной массе добавляли 78г концентрированной серной кислоты технической (ГОСТ 2184 - 77). Через 10мин после введения серной кислоты перемешивание прекращали, в реакционную массу приливали 1000см³ воды. Полученную суспензию усредняли перемешиванием и оставляли на сутки. Затем жидкую фазу декантировали, твердый остаток переносили на фильтр и непрерывно промывали водой до значения рН промывных вод 5 - 7. Конечный продукт сушили при 100 - 120°C до остаточной влажности не более 0,5мас.%. Получали 120 - 130г оксида графита с потерей массы при прокаливании (600°C, 3мин) 20 - 30мас.%. Вспучивающими агентами в случае оксида графита служат интернированные в матрицу графита бисульфатные анионы и термолабильные кислородсодержащие структурные фрагменты, образовавшиеся в ходе окислительно-гидролитических реакций бисульфата графита с водой.

Обработку графита другими вспучивающими агентами (азотной кислотой, хлорной кислотой и перхлоратом магния) осуществляли следующим образом. К 100г порошка графита добавляли 50см³ кислоты (азотной или хлорной) или 100г измельченного в ступе перхлората магния. Полученную смесь усредняли перемешиванием и далее вспучивали с последующим вовлечением вспученного графита в процесс газификации или вспучивали в ходе газификации.

Вспучивание оксида графита и смесей графита со вспучивающими агентами (азотной, хлорной кислотами и перхлоратом магния) осуществляли при 600°C в течение 3мин в режиме теплового удара в муфельной печи (тип СНОЛ 1,6.2.5.1/9-ИЗ) в атмосфере воздуха. Удельную поверхность (м² · г⁻¹) образцов исходного и вспученного графита определяли методом термической десорбции аргона с использованием газожидкостной хроматографии [9].

Газификацию образцов исходного графита, вспученного графита, оксида графита и смесей графита с указанными выше вспучивающими агентами осуществляли в муфельной печи СНОЛ-1,6.2.5.1/9-ИЗ в изотермическом режиме при различных температурах (в том числе и при температуре, максимальной скорости потери массы, определенной дериватографическим методом) при непрерывной подаче в печь воздуха со скоростью 20дм³ · ч⁻¹.

Температуру максимальной скорости потери массы газифицируемых образцов графита (T_{max} , °C), а также максимальную относительную скорость окисления - газификации (W_{max} , мг · г⁻¹ · мин⁻¹)

определяли методом дериватографического анализа. Использовали дериватограф фирмы MOM (Венгрия) марки OD-130. Условия определения: линейный подъем температуры от 25 до 1200°C со скоростью 10°C · мин⁻¹, скорость потока воздуха 20дм³ · ч⁻¹, открытые платиновые тарельчатые тигли диаметром 18мм с высотой борта 1мм, начальная масса газифицируемого образца $m_0 = 20-200$ мг. Значения T_{max} определяли из кривых ТГ и ДТГ, а значения $W_{max} = \Delta m / (m_0 \cdot \Delta t)$, где $\Delta m / \Delta t$ - скорость потери массы образца (скорость газификации) на прямолинейном участке кривой ТГ с центром, соответствующем максимуму на кривой ДТГ.

Конкретные примеры осуществления заявляемого способа иллюстрируют примеры.

Пример 1 (сравнительный, по прототипу). Навеску графита марки ГТ-2 массой 0,2г с удельной поверхностью 1,2м² · г⁻¹ помещают равномерным слоем в платиновом тигле дериватографа и начинают ее линейный нагрев со скоростью 10°C · мин⁻¹ с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДТГ, из которых рассчитывают значения T_{max} и W_{max} , равные 1100°C и 32мг · г⁻¹ · мин⁻¹. Значения скорости потери массы W при 800, 900 и 1000°C составляет 3, 15 и 28мг · г⁻¹ · мин⁻¹, соответственно.

Пример 2 (сравнительный, по прототипу). Навеску графита марки ГТ-2 массой 5г наносят слоем 2мм на пластину из огнеупорного керамического материала и помещают в муфельную печь, разогретую до 1100°C. Процесс газификации ведут в изотермических условиях. Время прекращения изменения массы газифицируемого образца равно 35мин.

Примеры 3 - 5 (сравнительные, по прототипу). Процесс ведут как в примере 2, но варьируя температуру изотермической газификации. Данные приведены в табл.1.

Пример 6. Навеску вспученного графита массой 0,08г с удельной поверхностью 54м² · г⁻¹, полученного термическим вспучиванием оксида графита при 600°C, размещают равномерным слоем в платиновом тигле дериватографа и начинают ее линейный нагрев со скоростью 10°C · мин⁻¹ с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДТГ, из которых рассчитывают значения T_{max} и W_{max} , равные 810°C и 115мг · г⁻¹ · мин⁻¹, соответственно.

Примеры 7 - 9. Процесс ведут как в примере 6, но варьируя природу вспучивающего агента, используемого при получении вспученного графита. Данные приведены в табл.2.

Пример 10. Навеску вспученного графита массой 5г, полученного нагреванием оксида графита при 600°C, наносят равномерным слоем толщиной 1см на пластину из керамического огнеупорного материала и помещают в муфельную печь, нагретую до 800°C. Процесс газификации ведут в изотермическом режиме. Время прекращения изменения массы газифицируемого материала равно 10мин.

Примеры 11 - 13. Процесс ведут как в примере 10, но варьируя природу вспучивающего агента, используемого для получения газифицируемого вспученного графита. Данные приведены в табл.3.

Пример 14. Навеску оксида графита массой 5г наносят равномерным слоем толщиной 2мм на пластину из керамического огнеупорного материала и газифицируют в муфельной печи, нагретой до 800°C. Образовавшийся из оксида графита

вспученный графит продолжают нагревать в изотермическом режиме. Время прекращения изменения массы газифицируемого материала равно 10 мин.

Пример 15. Процесс ведут как в примере 14, но в печь газификации вносят смесь 5 г графита с 5 г перхлората магния. Вспучивание и газификация графита заканчивается за 35 мин.

Для достижения технического эффекта изобретения (ускорения процесса газификации графита и снижения температуры, при которой достигается приемлемая скорость процесса) необходимо газифицируемый графит переводить во вспученное состояние и в процесс газификации вовлекать именно вспученный графит. При этом вспучивание графита может быть осуществлено перед процессом газификации или непосредственно в процессе газификации. В качестве вспучивающих агентов могут быть использованы внедренные в матрицу графита частицы-интеркалянты или агенты, которые образуют соединения интеркалирования и вспученный графит из этих соединений при температурах вспучивания и/или газификации графита. Вспучивающиеся при нагревании соединения интеркалирования графита, вовлекаемые в процесс газификации согласно настоящего изобретения, могут быть получены, например, путем химического (жидкофазного или газофазного) или электрохимического окисления или восстановления графита в присутствии частиц-интеркалтантов.

Положительный эффект от использования заявляемого технического решения состоит в осуществлении в промышленных масштабах процесса газификации графита воздухом с высокой скоростью при низкой температуре осуществления процесса. Предлагаемый способ прост и может быть реализован в промышленности.

Зависимость длительности процесса газификации графита от температуры осуществления процесса (по

№ примера	Температура печи, °C	Вре
2	1100	
3	1000	
4	900	
5	800	

Зависимость удельной поверхности и параметров процесса газификации графита в атмосфере воздуха от природы вспучивающего агента

№ примера	Вспучивающий агент	$S_{уд}, м^2 \cdot г^{-1}$	$T_{max}, °C$
1	отсутствует**	1,2	1100
6	HSO_4^- , OH, H_2O ***	54,0	810
7	HNO_3	31,0	870
8	$HClO_4$	44,0	810
9	$Mg(ClO_4)_2$	24,0	795

* Параметры T_{max} , W_{max} и W при 800°C определены по

** Прямая газификация графита по прототипу.

*** Частицы-интеркалтанты, внедренные в межслоевые пространства графита по способу [8].

Зависимость длительности процесса газификации вспученного графита от природы вспучивающего агента

№ примера	Вспучивающий агент	Вре
5	отсутствует*	
10	HSO_4^- , OH, H_2O **	
11	HNO_3	
12	$HClO_3$	
13	$Mg(ClO_4)_2$	

* Прямая газификация графита по прототипу.

** Частицы-интеркалтанты, внедренные в межслоевые пространства графита по способу [8].