

## Исследование процесса термообработки окисленного графита

**Кожан А.П., Стративнов Е.В.,  
Дмитриев В.М., Рябчук В.С.**  
*Институт газа НАН Украины, Киев*

Исследован процесс получения терморасширенного графита. Показана возможность эффективной термообработки сухого окисленного сырья в восходящем потоке продуктов сгорания природного газа. На базе полученных результатов была создана и опробована автоматизированная установка производительностью 15 кг/ч по конечному продукту.

**Ключевые слова:** терморасширенный графит, термообработка, кипящий слой, продукты сгорания, пневмотранспорт.

Досліджено процес одержання терморозширеного графіту. Показано можливість ефективної термообробки сухої окисленої сировини у висхідному потоці продуктів згорання природного газу. На базі одержаних результатів було створено та випробувано автоматизовану установку продуктивністю 15 кг/г за кінцевим продуктом.

**Ключові слова:** терморозширений графіт, термообробка, киплячий шар, продукти згорання, пневмотранспорт.

Терморасширенный графит (ТРГ), или вспученный графит, термографенит, в последнее время получил широкое применение в различных областях науки и техники благодаря уникальным физико-химическим свойствам [1]. Отличительными особенностями ТРГ являются червеобразная форма частиц и хорошая прессуемость. В определенных условиях синтеза частицы ТРГ, объединяясь в хлопья, образуют рыхлую объемную массу. Насыпная плотность при этом может достигать низких значений (0,5 г/л).

Изделия из прессованного ТРГ сохраняют работоспособность при температуре до 400 °С в среде хлора, фосгена, паров соляной, серной, уксусной, хлоруксусной кислот, сероводорода, сернистого газа и аммиака. При сверхнизких температурах изделия из ТРГ не теряют своих упруго-пластических свойств, поэтому они могут использоваться в криогенных технологиях. Благодаря своим адсорбционным свойствам ТРГ широко применяется для ликвидации локальных загрязнений воды и почвы от органических соединений [2]. Применение ТРГ настолько обширно, что требует отдельного описания, выходящего за рамки данной работы.

В данной статье рассмотрены вопросы по оптимизации технологии получения ТРГ и факторы, влияющие на его насыпную плотность и сорбционные качества. Сорбционные свойства, удельная поверхность, насыпная плотность, химический состав термографенита в значитель-

ной мере зависят от состава исходного сырья и условий его термообработки [3].

Терморасширенный графит получают из кристаллического графита в результате химической обработки и последующего быстрого нагрева [4]. Целью химической обработки является получение в структуре графита интеркалированных соединений, которые при дальнейшей термообработке частиц графита способствуют их многократному расширению вдоль кристаллической оси С, при этом комплексы разлагаются и покидают структуру графита в виде газообразных продуктов. Наиболее эффективным и освоенным способом считается обработка графита в растворе сильных кислот с добавлением окислителей [5].

Термообработка графита предназначена для быстрого нагрева частиц графита и их вспучивания. Чем более интенсивным будет термудар, воздействующий на частицу, тем более высокого качества будет конечный продукт. Для обеспечения высокой скорости нагрева термообработку можно осуществлять несколькими способами: в СВЧ-печах, плазменным методом, в высокотемпературном кипящем слое зернистого теплоносителя [6, 7] и в факельном режиме восходящего потока продуктов горения. В качестве источников тепла для двух последних методов может быть использовано жидкое (дизельное) и газообразное (природный газ) топливо. На наш взгляд, наиболее экономически

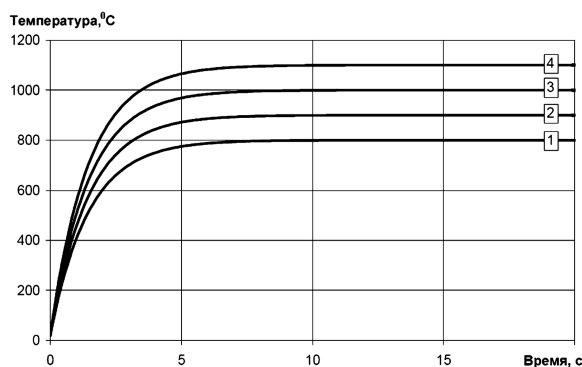


Рис.1. Зависимость температуры чешуйки графита от времени пребывания в восходящем потоке воздуха при разных температурах, °C: 1 – 800; 2 – 900; 3 – 1000; 4 – 1100.

обоснованными методами являются последние два способа. Причем вид топлива в данном случае не оказывает ощутимого влияния на производительность установки и качество продукта.

Существующая полупромышленная печь с кипящим слоем показала ряд недостатков данной технологии. В связи с этим было принято решение продолжить исследование в данной области и найти оптимальный метод термообработки. Исследования проводились на лабораторной установке. Изучались методы загрузки и технология термоудара (кипящий слой инертного теплоносителя и в факельном режиме).

Первые опыты по вспучиванию графита в псевдооживленном слое проведены в электрической печи. Она имела металлическую трубу внутренним диаметром 76 мм и высотой 330 мм. Слой псевдооживлялся воздухом или азотом, предварительно подогретым до 350–900 °C. Для прогрева до 950–1050 °C в установке сжигался природный газ. Каждые 1,5 мин на поверхность кипящего слоя загружались влажные окатыши окисленного графита массой по 5 г. При достижении температуры 100–120 °C окатыши раскалывались на осколки, которые рассыпались на чешуйки. Вспученные чешуйки выносились газом и отделялись в тканевом фильтре: газ удалялся в атмосферу, а вспученный графит осаждался в стеклянном сборнике. При температуре псевдооживленного слоя 900 °C первые вспученные частицы появлялись в сборнике через 25 с после загрузки. Процесс термообработки одного окатыша заканчивался за 80 с. Вспученные чешуйки благодаря червеобразной макроструктуре объединялись в хлопья. Графит вспучивался в окислительной и инертной средах одинаково: при 900 °C в атмосфере азота и воздуха выходы вспученного графита были одинаковыми. Объемная плотность составляла 3,3 г/л. Поверхностное окисление графита было ничтожным, поскольку вся операция осуществлялась быстро при относительно невысокой температуре материала.

Чешуйки начинали вспучиваться при их нагреве до 250–300 °C. При указанной температуре вспучивание частиц происходило скачкообразно, при этом их объем увеличивался на 1–2 порядка, а следовательно, и их парусность. Специально подобранная скорость газов обеспечивала автоматическое отделение вспучившихся частиц от еще не вспучившихся (вспученные частицы выносились из рабочей зоны за счет своей парусности). С повышением температуры кипящего слоя от 350 до 800 °C объемная плотность полученного продукта уменьшалась.

Наилучшие образцы получены при температуре кипящего слоя 800–900 °C. В расширенном графите остается некоторое количество серной кислоты, о чем свидетельствует пониженное значение pH водной вытяжки. Даже при 1000 °C во вспученном графите сохраняется некоторое количество серной кислоты. Повышенная кислотность вспученного графита объясняется малым временем пребывания чешуек в реакционной зоне.

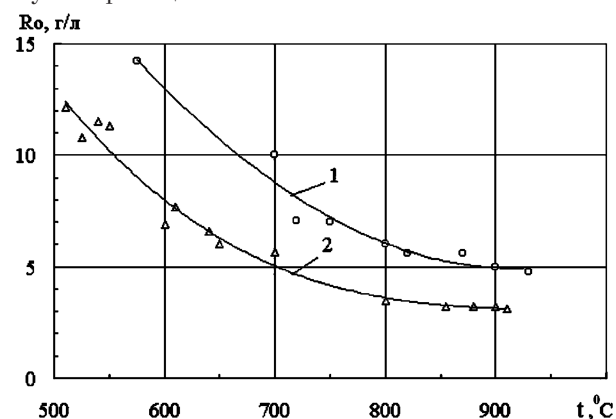


Рис.2. Зависимость насыпной плотности ТРГ от температуры вспучивания: 1 – факел; 2 – кипящий слой.

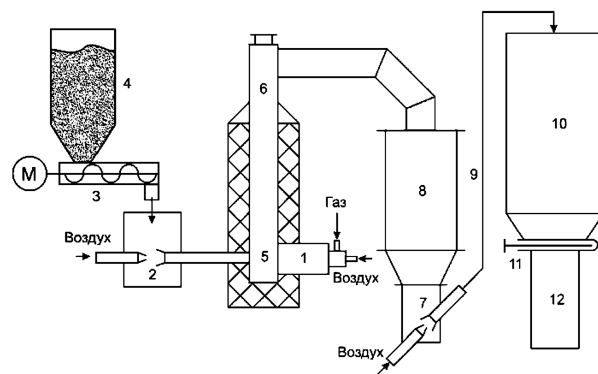


Рис.3. Схема установки термообработки графита: 1 – горелка; 2 – эжектор подачи; 3 – шнек; 4 – бункер сырья; 5 – камера вспучивания; 6 – газозход; 7 – эжектор; 8 – фильтр; 9 – труба пневмотранспорта; 10 – бункер накопитель; 11 – шибер; 12 – тара для готового продукта.

## Характеристики полученного ТРГ

Показатель	Марка ТРГ		Метод контроля
	4/5,0	8/10,0	
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	4	8	ГОСТ 50019.1-92
Содержимое зольных примесей, %	5,0	10,0	ГОСТ 17818.4
Влажность, % (мас.), не больше	1,0	1,0	ГОСТ 17818.1
pH водной вытяжки	5	5	ГОСТ 17818.6
Нефтепоглощающая способность, г нефти/г ТРГ	50	25	

Следующая серия экспериментов проведена в опытной газовой печи с кипящим слоем инертного теплоносителя. Диаметр реакционной камеры составлял 300 мм, высота — 800 мм. В качестве газа-теплоносителя использовались продукты сжигания природного газа. В тоннельной горелке сжигалось 3 м<sup>3</sup>/ч природного газа. Газовые выбросы через огнеупорный тканевый фильтр дымососом сбрасывались в атмосферу. При температуре реакционной камеры 900 °С газы охлаждались до 600 °С на входе в фильтр. Окисленный графит в форме влажных окатышей массой около 50 г подавался в печь вручную через загрузочное отверстие. Под сводом поддерживалось разрежение в пределах 1–3 мм вод. ст. При загрузке очередного окатыша температура в слое снижалась на 10–80 °С, а затем повышалась до первоначальной величины. Производительность опытной печи по вспученному графиту составила 1 кг/ч. Недостатками опытной установки были ручная загрузка материала, а также влажность подаваемого окисленного графита, на сушку которого требовался дополнительный расход тепла.

Для повышения производительности установки по конечному продукту и обеспечения возможности автоматизации процесса было принято решение изучить способ подачи окисленного графита в сухом виде. Для этого разработано загрузочное устройство, позволяющее подавать окисленный графит непосредственно в факел горелки. Таким образом, нагрев частиц осуществлялся в высокотемпературной зоне горелки, что позволило отказаться от кипящего слоя. В этих условиях каждая чешуйка окисленного графита омывается газом-теплоносителем и транспортируется по трубе-реактору. При постоянной температуре теплоносителя  $T$  температуру нагрева чешуйки за время полета можно приближенно рассчитать по уравнению:

$$\theta = T - (T - \theta_0) e^{-\alpha S \tau / (c m)},$$

где  $\theta$ ,  $\theta_0$  — поточная и начальная температуры частицы, °С;  $T$  — температура окружающего газа, °С;

$\alpha$  — коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S$  — площадь частицы, м<sup>2</sup>;  $\tau$  — время, с;  $c$  — теплоемкость графита, Дж/(кг·К);  $m$  — масса частицы, кг.

Уравнение получено без учета лучистой составляющей теплообмена между теплоносителем и чешуйкой окисленного графита, а также без учета потери тепла разложения интеркалированных в графит соединений.

Была рассчитана зависимость температуры чешуйки от продолжительности ее нагрева в восходящем потоке при разных температурах воздуха. Принималось, что чешуйка имеет форму диска диаметром 0,5 и толщиной 0,02 мм. Допускалось, что воздух и чешуйка перемещались с одинаковой скоростью, коэффициент теплообмена между ними составлял 3,5 Вт/м<sup>2</sup>.

Как видно из рис.1, температура частиц графита достигает температуры вспучивания (200–300 °С) менее, чем за 1 с, а уже через 10 с температуры частиц и воздуха уравниваются. Таким образом, следует ожидать, что графит можно эффективно вспучивать в потоке продуктов сгорания газообразного или жидкого топлива. Это предположение было проверено экспериментально на лабораторной установке.

Целью экспериментов было сравнение эффективности вспучивания окисленного графита в кипящем слое инертного теплоносителя и вспучивание непосредственно в потоке горячих дымовых газов. Для этого на первом этапе вспучивание проводилось в кипящем слое в широком диапазоне температур кипящего слоя теплоносителя. Эффективность технологии оценивалась по значению насыпной плотности полученного порошка вспученного графита. На втором этапе эксперименты осуществлялись таким же образом, но из установки был изъят теплоноситель. Полученные результаты показаны на рис.2, из которого видно, что во всем диапазоне температур имеет место более высокая эффективность вспучивания в газовом потоке.

Это можно объяснить тем, что частицы вспученного графита в период пребывания в слое теплоносителя частично деформируются и измельчаются, а это обуславливает повышение насыпной плотности порошка во время оседания частиц в сборнике. На практике можно ожидать более быстрого нагрева, поскольку в процессе пневмотранспорта графита существует некоторый градиент скоростей между частицами и воздухом.

Описанное выше комплексное исследование позволяет сделать следующие выводы: 1) процесс терморасширения следует осуществлять не в кипящем слое, а непосредственно в факеле горелки; 2) сырье необходимо подавать в печь

в сухом виде; 3) необходимо механизировать подачу сырья к печи; 4) выгрузку готового продукта следует осуществлять с помощью пневмотранспорта.

Разработана, создана и реализована высокоэффективная автоматическая установка, которая работает в непрерывном режиме (рис.3). Основной установкой является печь 5 на газовом горючем с оригинальным устройством для непрерывной загрузки сухого порошка окисленного графита непосредственно в факел горелки, которая состоит из эжектора 3, шнека 2 и бункера для сырья 1. Вспученный графит, который оседает в промежуточном бункере 13, непрерывно подается с помощью пневмотранспортной системы 8, 9 в бункер-накопитель 10 емкостью 4 м<sup>3</sup>. При этом мощность установки была 16 кг/ч, что соответствует 4–6 м<sup>3</sup>/ч порошка. Установка потребляет до 4 нм<sup>3</sup>/ч природного газа и 60 нм<sup>3</sup>/ч воздуха, проста в обслуживании, надежна и может быть рекомендована для промышленного внедрения. Разработан также вариант горелки на дизельном топливе, которая использует специальную пневматическую форсунку для распыления жидкого топлива. Потребление топлива в этом случае до 3 кг/ч. Удельные энергозатраты составляют 0,25 нм<sup>3</sup> природного газа и 0,5 кВт·ч электроэнергии на 1 кг терморасширенного графита.

Качество полученного продукта (матово-черный порошок) для двух марок графита, содержащих 5 и 10 % минеральных примесей, отображено в таблице.

В отечественной промышленности еще не освоены технология и техника вспучивания графита. Поэтому при выборе печных агрегатов

необходимо учитывать масштабы производства, требования к конечному продукту, расход энергии на производство, вопросы охраны окружающей среды. Полученный экспериментальный опыт может быть использован для создания полностью автоматизированных установок разных масштабов и степени автономности.

### Список литературы

1. Черныш И.Г., Карлов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. — Киев : Наук. думка, 1990. — 200 с.
2. Пат. 41857 А Укр., МПК<sup>7</sup> Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28, С 09 К 3/32, В 01 J 20/20, В 01 J 20/30. Спосіб очищення поверхні води від нафти та нафтопродуктів графітовим сорбентом / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан. — Оpubл. 17.09.01, Бюл. № 8.
3. Бондаренко Б.И., Кожан А.П., Сергиенко А.А., Семенюк Н.И. Новые возможности и перспективы использования графита // Экологические и ресурсосбережение. — 2004. — № 1. — С. 24–29.
4. А.с. 1664743 СССР. Способ получения терморасширенного графита и устройство для его осуществления / К.Е.Махорин, А.П.Кожан, А.С.Сидоренко. — Оpubл. 22.03.91, Бюл. №
5. Махорин К.Е., Кожан А.П. и др. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой // Хим. технология. — 1985. — № 2. — С. 3–6.
6. Махорин К.Е., Кожан А.П. Вспучивание графита в плотном и взвешенном слоях // Там же. — 1987. — № 2. — С. 43–49.
7. А.с. 1266103 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 01 В 34/04. Способ получения расширенного графита / Б.Е.Патон, А.П.Кожан, В.К.Пикалов, К.Е.Махорин. — Оpubл. 22.06.86, Бюл. № 14.

Поступила в редакцию 24.01.11

## The Investigation of Oxidized Graphite Thermal Treatment

*Kozhan A.P., Strativnov E.V., Dmitriev V.M., Ryabchuk V.S.*

*The Gas Institute of NASU, Kiev*

The process of thermal expanded graphite producing is investigated. The possibility of thermal treatment of dry oxidized raw materials in natural gas combustion products upstream is displayed. The automated unit with 15 kg/h of final product capacity on the obtained results basis is designed and employed.

**Key words:** thermal expanded graphite, thermal treatment, fluidized bed, combustion products, air transport.

Received January 24, 2011

## Механизм термического распада азотной кислоты

**Кравченко И.В., Дышловой В.И., Забирко Е.В.**

*Технологический институт Восточнoукраинского  
национального университета, Северодонецк*

Проведенными термодинамическими и кинетическими исследованиями подтверждено, что жидкофазное (в замкнутом объеме) и газофазное разложение азотной кислоты до температуры около 840 К проходит примерно по одному реакционному механизму. Показано, что выше указанной температуры в механизме участвуют и фотохимические реакции облучения длиной волны видимого спектра с образованием второго возбужденного состояния молекулы триоксида азота и третьего возбужденного состояния молекулы диоксида азота.

**Ключевые слова:** азотная кислота, реакционный механизм, триоксид азота, диоксид азота.

Проведеними термодинамічними й кінетичними дослідженнями підтверджено, що рідинoфазне (у замкненому об'ємі) та газофазне розкладання нітратної кислоти до температури близько 840 К проходить приблизно за одним реакційним механізмом. Показано, що вище зазначеної температури у механізмі беруть участь й фотохімічні реакції опромінення довжиною хвилі денного світла з утворенням другого збудженого стану молекули триоксида азоту та третього збудженого стану молекули диоксида азоту.

**Ключові слова:** нітратна кислота, реакційний механізм, триоксид азоту, диоксид азоту.

Известные технические методы связывания атмосферного азота с целью получения нитрозного газа для производства азотной кислоты обладают существенными недостатками (высокие температуры, большой расход энергии, использование дорогостоящего сырья), исключить которые возможно при установлении реакционного механизма процесса газофазного распада азотной кислоты при умеренных температурах.

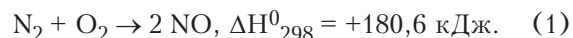
В статье анализируются известные варианты предполагаемых и доказанных механизмов, проводятся расчеты термодинамических и кинетических характеристик простых реакций, на основании которых авторы приходят к заключению, что в механизме имеют место фотохимические реакции с образованием возбужденных молекул диоксида и триоксида азота.

Цель работы — поиск новых более эффективных и экономичных методов фиксации атмосферного азота для разработки ресурсосберегающей технологии производства азотной кислоты без использования природного газа и аммиака при пониженных температурах.

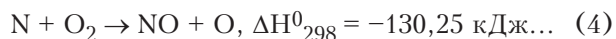
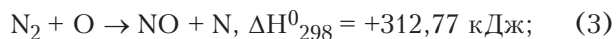
Природный (биологический) метод связывания азота проходит медленно и не обеспечивает растущую потребность сельского хозяйства в минеральных удобрениях. В техническом методе связывания азота для производства аммиака используют природный газ, запасы которого не возобновляются, что делает этот метод малоперспективным. Это обуславливает поиск новых эффективных и конкурентоспособных ме-

тодов фиксации молекулярного азота, например, в виде NO, на что направлена настоящая работа.

Одним из известных способов связывания азота в виде NO является термический метод окисления атмосферного азота кислородом воздуха в электрической дуге или плазме. Эндотермическую реакцию азота с кислородом проводят при высоких температурах (3273–4273 К):



Реакционный цепной механизм процесса (1) при повышенных температурах включает элементарные стадии взаимодействия реагентов в основном электронном состоянии [1]:



Кроме большого расхода электроэнергии, к числу негативных сторон данного метода относится низкая концентрация NO в выходящих газах (около 1,5–2 % (об.)) из-за невозможности сохранения равновесного газового состава реакции при переходе к умеренным температурам. В данном случае умеренными температурами считают температуры ниже 1800 К, при которых скорость разложения NO незначительна [1]. При успешной разработке метода окисления молекулярного азота в условиях умеренных темпе-