

Мустяца О.Н., канд. хім. наук, Лисін В.І., канд. хім. наук,  
Коваленко І.В., канд. хім. наук

## ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ ДЛЯ ОДЕРЖАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ДОРОЖНО-БУДІВЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛІВ

**Анотація.** Розроблена методика хімічної очистки природних графітів з різною мінералізацією домішок в них. Були застосовані два варіанти методу очистки: чисто кислотний в суміші концентрованих нітратної, хлоридної і фторидної кислот і кислотно-лужний з послідовною обробкою графіту кислотою і лугом. Величина зольності очищеного графіту коливається в межах 0,01 – 0,03%. Показана перспективність хімічного методу очистки графіту і його застосування як електропровідної добавки при створенні композиційних дорожньо-будівельних матеріалів.

**Ключові слова:** графіт, хімічна очистка, зольність, композитні матеріали.

**Аннотация.** Разработана методика химической очистки природных графитов с различной минерализацией примесей в них. Были применены два варианта метода очистки: чисто кислотный в смеси концентрированных нитратной, хлоридной и фторидной кислот и кислотнo-щелочной с последовательной обработкой графита кислотой и щелочью. Величина зольности очищенного графита колеблется в пределах 0,01 – 0,03%. Показана перспективность химического метода очистки графита и его применения как электропроводной добавки при создании композиционных дорожно-строительных материалов.

**Ключевые слова:** графит, химическая очистка, зольность, композитные материалы.

**Annotation.** The chemical method of natural graphite with different mineralization of impurities in it was developed. Two variants of purification were applied: acidic in mixture of concentrated nitric, chloride and fluoride acids and acid-alkaline with

consequent graphite treatment by acid and alkali. The ash of purified graphite is in limits 0,01 – 0,03%. The perspective of chemical method for graphite purification and its implementation as electroconductive additive in creation of composite highway-constructive materials was shown.

**Key words:** graphite, chemical purification, ash, composite materials.

## Вступ

Унікальні властивості графіту і його сполук привертають увагу широкого кола науковців і інженерів – хіміків, фізиків, матеріалознавців. Зацікавленість обумовлена високою хімічною, електрохімічною і термічною стійкістю цих матеріалів, можливістю одержання їх в дисперсній і компактній формі, доступністю і низькою вартістю вихідної сировини.

На сьогоднішній день вирішені певні проблеми хімії поверхні завдяки чому графіт знаходить все більш широке застосування, зокрема при створенні нових композиційних матеріалів, що мають унікальні властивості.

В багатьох розвинутих країнах останнім часом графіт знаходить своє використання як електропровідна домішка в непровідних дорожньо-будівельних матеріалах. Пропускаючи невеликий електричний струм через подібні композитні системи, добиваються підвищення температури дорожніх покриттів з метою видалення надлишкової вологи з них. В зимовий період це дозволяє уникнути використання сольово-піщаних сумішей, які є дуже корозійно небезпечними для автомобільного транспорту.

Застосування графіту як компонента в дорожньо-будівельних композитах є актуальним для України, яка займає перше місце по покладах природних графітів в Європі (Заваллівське родовище Кіровоградської області).

Однією з проблем одержання високочистих (а, отже, з низьким питомим опором) графітів є розробка простих і дешевих методів їх очистки.

В США подібну проблему розв'язують випаленням домішок графітів при температурах 3000 – 3500 °С в інертному середовищі аргону. Така технологія є дуже енергоємною і тому високовартісною.

В зв'язку з викладеним вище актуальною є розробка хімічних низькотемпературних методів очистки природного графіту.

## Результати досліджень та їх обговорення

Дослідженнями стійкості графітів в кислих середовищах встановлено наступне:

- з підвищенням ступеню графітизації, підвищенням густини і дрібно зернистого графітового матеріалу міцнісні властивості його значно понижуються при дії 93% сульфатної кислоти з домішкою окиснювача ( $\text{HNO}_3$ );
- високою стійкістю в концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температурах до  $125\text{ }^\circ\text{C}$  відрізняються графіти з густиною нижче  $1,85\text{ г/см}^3$ , які не мають високого ступеню графітизації і містять великозернистий вуглецевий наповнювач;
- графітові матеріали з упорядкованою кристалічною структурою і густиною більше  $1,85\text{ г/см}^3$  розтріскуються під дією 93% сульфатної кислоти при  $125\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- вуглеграфітові матеріали на основі термореактивних полімерних наповнювачів і зв'язуючого відрізняються високою стійкістю до суміші сульфатної і нітратної кислот [1].

Корозійна стійкість графітів зменшується в ряду пірографіт, скловуглець, вуглеситал, графіт МПГ – 6, графіт ПГ – 50.

Основними домішками в природних графітах, як показали дослідження, проведені в даній роботі, складають сполуки кремнію, алюмінію, магнію, кальцію, заліза та інших важких металів. З метою їх вилучення в роботі здійснювались два підходи: 1) чисто кислотна обробка природних графітів з використанням суміші концентрованих кислот – 1 об.  $\text{HNO}_3$  : 3 об.  $\text{HF}$ ; 1 об.  $\text{HNO}_3$  : 1,5 об.  $\text{HF}$  : 1,5 об.  $\text{HCl}$ ; 2) послідовна кислотно-лужна обробка з використанням на першій стадії очистки концентрованої  $\text{HCl}$ , на другій –  $\text{NaOH}$ , на третій – 40% розчин  $\text{HNO}_3$ .

Кислотно-лужний метод очищення проводився з графітом марки ГЛ – 1, що мав початкову зольність приблизно 10%. Методами оптичної мікроскопії (в проникаючому та відбитому світлі), скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського аналізу проводилось дослідження структури мінеральних домішок на різних стадіях очистки графіту з використанням гідроксиду натрію. Обробка графіту гідроксидом натрію здійснювалась в 20% розчині  $\text{NaOH}$  і при

спіканні графіту з лугом (500 °C) після попередньої обробки зразків концентрованою хлоридною кислотою. Використання NaOH для очистки графіту обумовлене тим, що луг добре розчиняє діоксид кремнію, вилучення якого можна ще здійснювати лише фторидною кислотою, що суттєво погіршує екологію процесу.

Крім зразків графіту ГЛ – 1 аналогічним шляхом були очищені графіти марок ГП – 1, ГАК – 1 Заваллівського родовища.

Дані структурного аналізу неочищеного графіту дозволили зробити ряд висновків: 1) розмір частинок забруднювача знаходиться в діапазоні від часток мікрометра до сотень мікрометрів. Форма їх різноманітна (від трьохмірної до тонких пластин); 2) поверхня мінеральних частинок може бути як частково або повністю відкрита, так і закритою шарами графіту.

Дослідження графітів після кислотно-лужної обробки, а також дослідження їх зольних залишків показали: 1) у вивчених режимах обробки не вдається повністю перевести в розчинний стан великі мінеральні частинки домішок; 2) в зольному залишку присутні тонкі мінеральні пластинки, які, на наш погляд, знаходились між графітовими шарами і були недоступні для реагентів (кислоти, лугу); 3) в деяких випадках зольного залишку спостерігались дрібні кристали і частинки силікатів сферичної форми. Тому для зменшення зольності очищених графітів було здійснено попередній прогрів графіту (до 300 °C) перед кожною стадією обробки миючим реагентом. У випадку закапсульованої в графіті домішки за рахунок різного коефіцієнту термічного розширення домішки і графіту-капсули при різкому охолодженні після прогріву графіту відбувається розтріскування зерен і полегшується проникнення до забруднюючої домішки реагентів очистки. Крім того, для інтенсифікації процесу очистки перед кожною стадією здійснювалось вакуумування суспензії графіту в розчинах реагентів, що покращувало проникнення розчинів кислот і лугів в пори графітової матриці.

Чистота фільтрату після відмивки графіту від кислот і лугу контролювалась кондуктометрично.

Одержана зольність зразків коливалась від 0,01 до 0,03%, що суттєво менше зольності (0,05%), одержаної з використанням високотемпературного випалювання графіту в середовищі аргону.

Приблизний економічний розрахунок показав, що вартість очищеного хімічним шляхом графіту на порядок нижча вартості графіту, очищеного при високих температурах.

Попередні обнадійливі результати по хімічній очистці вітчизняних природних графітів привели до думки використати хімічну технологію очистки для графітів інших родовищ. З цією метою була проведена кислотна очистка графітів канадських родовищ, в яких присутня інша мінералізація домішок.

Як агресивне середовище для очистки була обрана суміш концентрованих нітратної і фторидної, а також суміш нітратної, хлоридної та фторидної кислот. Результати аналізу неочищеного та очищеного графітів наведені в табл. 1 і 2.

**Таблиця 1** -Результати аналізу неочищеного графіту

Забруднюючий елемент	Неочищений графіт		
	Марка “Drill composite + 48 mesh” (ppm)	Марка “Bulk composite + 48 mesh” (ppm)	Марка “Bulk composite - 200 mesh” (ppm)
Si	2200	2850	3800
Al	1150	1550	2100
K	500	550	850
Mg	700	850	910
Ca	650	800	1150
Ti	35	40	70
V	55	65	120
Cr	5	10	10
Mn	20	25	45
Fe	1650	2750	5450
Ni	10	5	10
Cu	80	75	160
Zn	60	70	155
Mo	550	500	550
W	5	10	10

Результати досліджень оформлені трьома патентами України на винахід [2-4].

**Таблиця 2 - Результати аналізу очищеного графіту**

Очищений графіт		Марка “Bulk composite + 48 mesh” оброблений двома кислотами	Марка “Drill composite + 48 mesh” оброблений двома кислотами	Марка “Bulk composite + 48 mesh” оброблений трьома кислотами	Марка “Bulk composite - 200 mesh” оброблений трьома кислотами
Графіт, %		99,97	99,94	99,98	99,91
Зольний залишок, %		0,03	0,06	0,02	0,09
Забруднюючий елемент, %	Si	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Al	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	K	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Mg	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
	Ca	3,73	4,22	4,31	1,41
	Ti	0,26	0,36	0,42	0,14
	V	0,12	0,12	0,31	0,12
	Cr	0,47	0,37	0,10	0,10
	Mn	0,06	0,08	0,03	0,03
	Fe	86,31	84,12	26,01	12,62
	Ni	0,15	0,18	0,05	0,04
	Cu	0,10	0,10	0,06	0,07
	Zn	0,45	0,47	0,75	0,51
	Mo	7,94	9,15	65,01	81,39
W	0,24	0,13	1,71	1,88	

### Висновки

1. Доведена перспективність хімічного методу очистки природних графітів.
2. Якість очистки не залежить від розміру зерна графіту і мінералізації домішок.
3. Очищені графіти можуть бути використані при створенні композиційних матеріалів в дорожньому будівництві як електропровідна домішка.

### Література

1. Черныш И.Г. Физико-химические свойства графита и его соединений / Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. – К.: Наукова думка, 1990. – 200 с.
2. Патент 56888 Україна. Спосіб хімічної очистки графіту. Від 25.01.2011 р.
3. Патент 96846 Україна. Спосіб хімічної очистки графіту. Від 12.12.2011 р.
4. Патент 98691 Україна. Спосіб хімічної очистки графіту. Від 11.06.2012 р.