

На правах рукописи

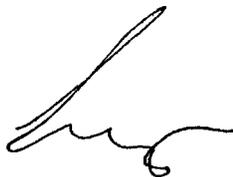
СЕЗЕМИН АЛЕКСЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПЕРЕОКИСЛЕННОГО
БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА

Специальность 02.00.05 - Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Саратов 2005

Работа выполнена в Технологическом институте ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Финаенов Александр Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шпак Игорь Евгеньевич
кандидат технических наук
Петухов Анатолий Васильевич

Ведущая организация: Вятский государственный университет, г. Киров

Защита состоится « 01 » июля 2005 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет» по адресу: 413100, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17, ауд. 237.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет».

Автореферат разослан « 01 » июня 2005 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.В. Ефанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В связи с постоянно растущим спросом на высококачественные углеродные материалы, способные безотказно, длительное время работать в самых ответственных узлах промышленного оборудования, необходима отработка новых подходов в технологии их получения. В настоящее время на рынке уплотнительных материалов одно из лидирующих мест занимают изделия, полученные на основе терморасширенного графита (ТРГ). Промышленное получение ТРГ осуществляется через стадию получения соединений внедрения графита (СВГ), последующий гидролиз и термообработка которых приводит к образованию чисто углеродных пеноподобных структур - ТРГ. Современные технологии получения СВГ базируются на химическом окислении графита в концентрированной азотной или серной кислоте. Получение СВГ в тех же кислотах возможно и анодным окислением. Электрохимический способ имеет ряд преимуществ (управляемый синтез, получение сверхчистых СВГ с заданными свойствами, применение менее концентрированных растворов кислот и др.), главное из которых - возможность дозированно интеркалировать и переокислять графитовую матрицу. Это позволяет синтезировать соединения с новыми свойствами. Технологические аспекты получения переокисленных СВГ как для химического метода, так и для электрохимического способа системно не изучались.

Существенной проблемой реализации электрохимической технологии является отсутствие необходимого оборудования. Известные электролизеры барабанного типа, использующие принцип непрерывной анодной обработки подпрессованного слоя графита, низкопроизводительны и конструктивно сложны. Коаксиальные электролизеры, основанные на продавливании графитовой суспензии через кольцевой межэлектродный зазор, рассчитаны на применение концентрированной серной кислоты и не позволяют синтезировать переокисленные СВГ. В связи с этим возникает потребность в разработке нового варианта конструкции электрохимического реактора, сочетающей использование суспензий (повышенная производительность), возможность использования неконцентрированных кислот и сообщения высоких удельных емкостей (переокисления СВГ). Таким образом, работа, направленная на разработку основ технологии и оборудования электрохимического синтеза переокисленного бисульфата графита (ПБГ), является актуальной.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей анодного синтеза и последующего переокисления бисульфата графита на основе суспензий, поиск оптимальных условий его получения, разработка и апробирование электрохимического реактора, обеспечивающего использование неконцентрированной серной кислоты и сообщения высоких

удельных емкостей графиту. Поставленная цель требует решения следующих задач:

- выявление режима анодной обработки суспензий графит - H_2SO_4 для получения переоксисленного бисульфата графита;
- оценка влияния концентрации серной кислоты и температуры синтеза на динамику образования и свойства полученных соединений;
- разработка конструкции электрохимического реактора для непрерывной анодной обработки суспензий;
- изготовление и испытание реактора в составе технологической линии;
- наработка опытных партий переоксисленного бисульфата графита, оценка их свойств в виде материалов и изделий.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что на суспензионных электродах проведено системное изучение процесса переоксисления бисульфата графита, установлено, что снижение концентрации серной кислоты до 60-85% и увеличение температуры до 60-80°C ускоряет образование переоксисленных фаз внедрения. Последние, согласно результатам дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и изучению термолита образцов, обладают пониженной температурой термообработки и наиболее низкими плотностями терморасширенного графита.

Научно обоснована и разработана принципиально новая конструкция электролизера для непрерывной анодной обработки суспензий графит - H_2SO_4 с целью синтеза терморасширяющихся соединений.

Практическая значимость работы. Определены режимы получения переоксисленного бисульфата графита на основе суспензий графит - серная кислота в различных экспериментальных условиях, тем самым разработаны основы технологии электрохимического получения терморасширяющихся соединений с новыми свойствами.

Изготовлен и успешно апробирован в непрерывном режиме, в составе опытной линии электрохимический реактор карусельного типа, показана возможность его стабильной эксплуатации и полной автоматизации. Нарботаны опытные партии бисульфата графита с различной степенью терморасширения, на основании которых были изготовлены образцы графитовой фольги и огнезащитных композитов. При испытаниях фольги на основе переоксисленного бисульфата графита получены физико - механические показатели (прочность, упругость), превышающие почти в 2 раза показатели лучших отечественных и зарубежных материалов.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались на 11-м Международном симпозиуме по соединениям внедрения (Москва, 2001); Международной конференции «Композит - 2001» (Саратов, 2001); Всероссийской конференции СЭХТ - 2002 (Саратов, 2002); II Всероссийской конференции молодых ученых (Саратов, 2005).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 11 публикациях: 2 статьи в центральной печати, 6 статей в научных сборниках, 1 патент, 2 положительных решения о выдаче патентов на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложений. Содержит 124 страницы машинописного текста, включая 35 рисунков, 18 таблиц и список использованной литературы из 129 наименований.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Основные закономерности электрохимического получения перекисленного бисульфата графита на основе графитовых суспензий.
2. Данные по влиянию режимов анодной обработки, концентрации серной кислоты и температуры на состав и свойства синтезируемых соединений.
3. Новая конструкция электрохимического реактора для получения перекисленных терморасширяющихся соединений графита.
4. Результаты испытаний реактора в непрерывном режиме в составе опытной технологической линии.
5. Результаты испытаний материалов, полученных на основе перекисленного бисульфата графита.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведены существующие сведения о механизме образования бисульфата графита, описаны его структура и свойства. Показана зависимость свойств терморасширяющихся соединений графита с H_2SO_4 от условий электрохимической обработки исходного углеродного сырья. Дан анализ известных конструкций электролизеров для синтеза бисульфата графита, выявлены преимущества и перспективы внедрения электрохимической технологии. Освещены вопросы производства и области применения низкоплотных углеродных материалов и изделий на основе ТРГ.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследований. Электрохимические измерения в работе проведены с помощью гальваностатического, потенциостатического и потенциометрического методов. Приведены схемы специально разработанной ячейки и электролизеров для электрохимического синтеза БГ. Все значения потенциалов в работе даны относительно ртутно-сульфатного электрода сравнения (РСЭ). Приведены условия переработки СВГ в окисленный графит, пенографит и изделия из него. Описаны методики определения показателей качества окис-

ленного графита. Для определения структуры СВГ использовался рентгенофазовый анализ, термические свойства изучались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В третьей главе представлены результаты синтезов бисульфата графита и переокисленных соединений, полученных при потенциостатической или гальваностатической обработке суспензий графит - серная кислота в различных экспериментальных условиях. Исследования были проведены в стеклянных кюветках, суспензия помещалась между двумя платиновыми электродами, один из которых являлся токоотводом анода, второй, заключенный в диафрагменный чехол (полипропиленовая ткань), служил катодом. Свободный электролит в электролизере отсутствовал, массовое соотношение графит: серная кислота составляло 1 : 1,8. Свойства образцов бисульфата графита, полученных на основе суспензии, оценивали методом РФА. Установлено, что номер ступени внедрения СВГ, как и для подпрессованного электрода, зависит от сообщенной удельной емкости и коррелирует с расчетной кривой (рис.1).

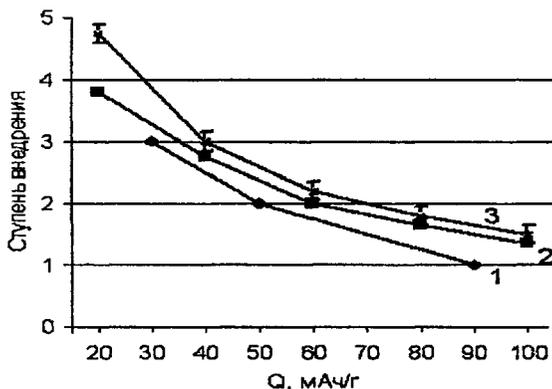


Рис. 1. Зависимость степени внедрения БГ при z/x синтезе от сообщенной удельной емкости: 1 – расчетная; 2 – для подпрессованного; 3 – для суспензионного электродов

Повышенная емкость для суспензионного электрода обусловлена большей долей тока, затраченной на поверхностные реакции. Согласно рис.1, состав БГ, а следовательно, степень терморасширения гидролизованых и просушенных образцов зависит в основном от сообщенной удельной емкости. При высоких емкостях ($> 200 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$) бисульфат графита первой ступи ($\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{SO}_4$) с л я е т с я с увеличением заряда графитовой матрицы ($\text{C}_{12}^+ \div \text{C}_8^+$) и возможной димеризацией внедренного слоя кислоты ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Процесс переокисления БГ, согласно литературным и авторским данным, сопровождается и частичным совнедрением H_2O в межслоевые пространства графита, а также накоплением на поверхности углерода кислородсодержащих функциональных групп (КФГ). В результате переокисления БГ может преобразоваться в соединения, близкие по составу к окиси графита ($\text{C}_x^+(\text{OH})_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$), относящейся также к СВГ,

но с ковалентной связью между углеродными слоями и кислородом в составе интеркачата.

Переоxygenный БГ, по полученным экспериментальным данным, приобретает способность к терморасширению при пониженных температурах. Традиционно ТРГ получают при температурах $600 \div 900^\circ\text{C}$ и более. Термообработка (~ 30 с) гидролизованых и высушенных образцов ПБГ выявляет, что сообщение емкости в $200 \div 300$ мА·ч/г графитовой суспензии на основе 94% H_2SO_4 позволяет при 250°C получать ТРГ с плотностью $20 \div 30$ г/дм³. Увеличение Q до 400 мА·ч/г дает $d_{\text{ТРГ}} \approx 5$ г/дм³, до 600 - 2,8. Обнаруженные свойства ПБГ связаны с накоплением КФГ на поверхности графита, которые не только блокируют устья каналов для выхода интеркалата при термоллизе, но и, отрываясь от поверхности углерода под действием температуры, вызывают первоначальную деформацию графитовой решетки, все это в целом способствует появлению эффекта низкотемпературного терморасширения.

Полученные данные подтверждаются результатами ДСК (рис.2)

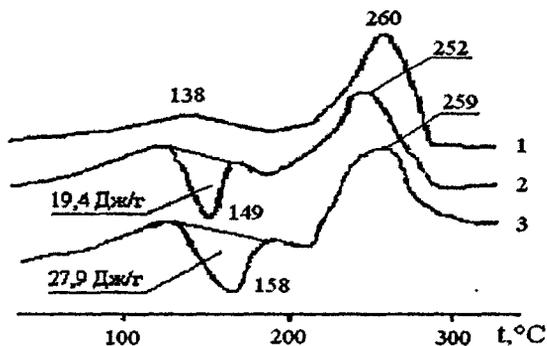


Рис.2. Термограммы ДСК образцов соединений, полученных анодной обработкой суспензий графит – 94% H_2SO_4 при сообщении емкости: 1 – 60; 2 – 200; 3 – 300 мА·ч/г графита

В отличие от бисульфата графита (60 мА·ч/г; РФА - II ступени) переоxygenение ($Q > 180$ мА·ч/г) приводит к появлению на термограммах при $150 \div 160^\circ\text{C}$ экзоэффекта, площадь которого с ростом Q возрастает. Наличие экзоэффекта свидетельствует об освобождении при термоллизе активного кислорода из состава ПБГ. Нельзя исключать, что именно наличие экзоэффекта приводит к росту скорости теплового потока (быстрому саморазогреву) при термообработке ПБГ и обеспечивает образование ТРГ при сравнительно низких температурах нагрева.

Накопление кислорода в составе ПБГ возможно лишь из H_2O , присутствующей в H_2SO_4 , поэтому снижение концентрации серной кислоты закономерно активизирует процесс образования переоxygenных соединений (рис.3). Степень расширения образцов в пределах $200 \div 400$ мА·ч/г выше в 70% H_2SO_4 , чем в более концентрированных электролитах, при дальнейшем переоxygenении $d_{\text{ург}}$ для всех растворов находится в пределах $2 \div 3$ г/дм³ (рис.3).

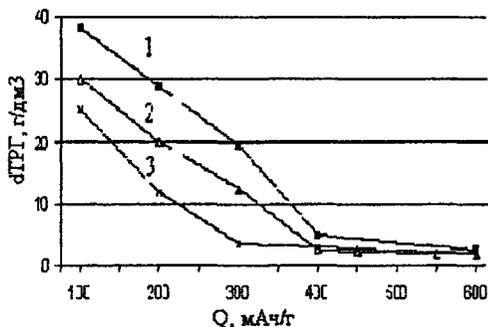


Рис.3. Зависимость насыпной плотности ТРГ (250°C, 30с) образцов переокисленного БГ, полученных анодной обработкой суспензии на основе H_2SO_4 концентрации: 1 – 94; 2 – 80; 3 – 70%

В суспензиях на основе 60% H_2SO_4 процессы интеркалирования заметно тормозятся из-за большой доли электрической емкости, идущей на выделение O_2 , CO и CO_2 . Полученные результаты свидетельствуют о том, что в менее концентрированных растворах H_2SO_4 , помимо накопления на поверхности графита КФГ, образование БГ сопровождается совнедрением воды, то есть при меньших Q идет образование ПБГ.

Увеличение температуры при анодной обработке суспензий (70÷94 H_2SO_4) также ускоряет процесс получения переокисленных СВГ. Это выражается в росте токов в 1,2÷2,0 р (60÷80°C)р и потенциостатической обработке суспензий, то есть в более быстром накоплении необходимого Q . При ведении синтеза в гальваностатическом режиме с сообщением образцам одинаковой емкости также фиксируется снижение $d_{ТРГ}$ (на 20÷30%) в случае повышения температуры электролита.

Использование стеклянных кювет и платиновых индикаторных электродов, расположенных по толщине межэлектродного зазора, позволило выявить следующее. Первоначальный разброс потенциала по слою суспензии (50 мм), при гальваностатической обработке (200 мА/г) составлял 500÷600 мВ, который по мере накопления Q нивелировался и полностью исчезал при $Q = 500÷600$ мА·ч/г. При этом суспензия за счет интеркалирования графитовых частиц самоуплотняется; это, согласно проведенным прямым измерениям и по вольтамперным характеристикам, сопровождается ростом электропроводности (\mathcal{K}) объемного углеродного анода. Образование БГ, судя по синей окраске (I ступень), начинается у катода, ширина «синей зоны» составляет 25÷30 мм, она постепенно смещается к токоотводу анода. После этого у катода возникает слой углеродного материала с черной окраской - переокисленное СВГ. Значение \mathcal{K} для первой ступени снижается и значительно падает при образовании ПБГ. Анализ образцов СВГ из зон с различной окраской методом РФА подтверждает, что в прианодном слое до появления синей окраски присутствует БГ II ступени внедрения, средняя зона, СВГ синей окраски, - смесь БГ I и II ступеней и прикатодный черный слой - ПБГ.

Таким образом, изучение физико-химических свойств суспензий в ходе анодной обработки выявило необходимость тщательного обоснования геометрических размеров реакционной камеры. Кроме того, для создания реактора, обеспечивающего получение ПБГ, обладающего низкотемпературным вспениванием (250°C), с образованием ТРГ высокого качества ($2+3 \text{ г/дм}^3$), требуется учитывать, что анодную обработку суспензий следует проводить при $70\div 80^{\circ}\text{C}$ с п р и м е $70\div 80\%$ и H_2SO_4 и сообщением емкости не менее $250\div 300 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ графита.

Глава 4 посвящена выбору и обоснованию принципиальной конструкции электролизера и необходимых материалов для непрерывной анодной обработки суспензий с целью синтеза переоxygenенного бисульфата графита. Известные конструкции электрохимических реакторов не позволяют использовать суспензии на основе неконцентрированной H_2SO_4 с сообщением высоких ($>100\div 150 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$) удельных емкостей.

В предыдущих работах по электрохимическому синтезу бисульфата графита в качестве электродных материалов успешно использовалась сталь 12Х18Н10Т. Для влияния факторов масштабирования, изучения однородности свойств получаемых соединений и обоснования выбора размеров реакционной камеры были изготовлены несколько электролизеров с плоско-параллельным расположением электродов, катоды заключались в диафрагменные чехлы, свободный электролит отсутствовал. Неоднородность степени терморасширения получаемых соединений по высоте слоя суспензии ($150\times 25\times 25 \text{ мм}$) у катода и токоотвода анодов в абсолютном значении ($\Delta d_{\text{ТРГ}} = d_{\text{ТРГ}}(\text{верх}) - d_{\text{ТРГ}}(\text{низ})$) для различных концентраций приведена на рис. 4. Причиной неоднородности является комплекс факторов: возможное расслоение суспензии (отсутствует в 94% H_2SO_4); различная степень самоуплотнения суспензии в нижней и верхней зонах; заполнение диафрагмы катодными газами (максимально в верхней зоне) - все это влияет на реальное распределение тока, удельную емкость и, соответственно, на свойства соединений. Периодическая подпитка суспензии дополнительными порциями кислоты (устраняет расслоение, смачивает диафрагму) в значительной мере устраняет неоднородность свойств продукта. Как следует из рис. 4, наименьшая неоднородность по степени терморасширения отмечается для 80% H_2SO_4 .

Неоднородность свойств по зонам межэлектродного зазора нивелируется и с увеличением сообщенной графиту емкости.

Полученные результаты позволяют обоснованно утверждать, что фронт образования и переоxygenения БГ продвигается не только от поверхности катода, но и снизу вверх. Проведенный эксперимент показал, что существенным фактором, определяющим скорость процесса и однородность свойств является соотношение площадей катода и токоотвода анода. Применение секционных катодов ($S_{\text{к}}/S_{\text{а}} \approx 2\div 4$) в малогабаритных и укрупненных реакторах подтвердило сделанный вывод.

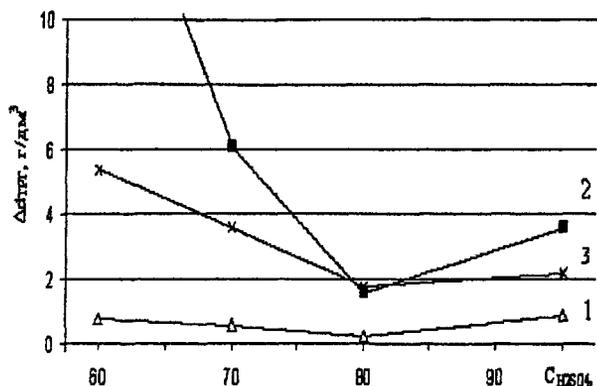


Рис. 4. Зависимость абсолютных расхождений d_{trg} образцов в нижней и верхней зонах межэлектродного зазора (150x25x25) у катода (1) и токоотвода анода (2) при гальваностатической анодной обработке суспензий ($Q = 80$ мА·ч/г) от концентрации H₂SO₄. Кривая 3 - усредненные значения d_{trg}

Были изготовлены и испытаны два лабораторных электролизера. Конвейерный электролизер, основанный на перемещении суспензии в дугообразной межэлектродной щели транспортером - диафрагмой, показал низкую надежность из-за изменения свойств и деформации полипропиленовой ткани. В дисковом электролизере, состоящем из двух перфорированных катодов (диски), суспензия перемещалась крыльчаткой - анодом. Такая конструкция обеспечивала регулирование соотношения S_k/S_a , но затрудняла организацию охлаждения электролизера и приводила к быстрому износу диафрагмы (внутренняя поверхность дисков) под воздействием крыльчатки.

Применение прямоугольного электролизера, в котором дно и боковые стенки являлись анодом, а 2-3 плоских катода (в чехлах) помещались в полость камеры, позволяло и менять соотношение площадей электродов, и обеспечить эффективное охлаждение применением внешней рубашки. Выборочные результаты испытаний подобного реактора с 3 катодами и, соответственно, с четырьмя реакционными камерами размером 140x110x16+18 мм, приведены в табл. 1, где камеры 1 и 4 образуются крайними катодами и стенками корпуса (анод), а 2 и 3 - двумя катодами, в которых площадь контакта суспензии с токоотводом анода значительно меньше (для камер 2 и 3 $S_k/S_a = 4,6$, для 1 и 4 - $S_k/S_a = 0,8$).

Таблица 1

Результаты синтезов терморасширяющихся соединений графита с гальваностатической анодной обработкой суспензий на основе 80% H₂SO₄ в прямоугольном электролизере с катодной секцией из трех электродов

№п/п	Q, мАч/г	di-pr, г/W			
		1 камера	2 камера	3 камера	4 камера
1	70	6,0	2,8	3,3	6,5
2	200	2,4	1,5	1,8	2,9

Как следует из табл.1, при прочих равных условиях соотношение площадей электродов определяет токораспределение в суспензии, накопление удельной емкости и степень терморасширения получаемых соединений.

На основании проведенного эксперимента предложена новая конструкция электролизера, в которой транспорт суспензии графит - H_2SO_4 осуществляется по кольцевому желобу - аноду лопатками - катодами. Особо следует отметить, что экспериментально показана возможность пассивации поверхности стали 12X18H10T при высоких емкостях ($> 300 \cdot 10^4$ мА·ч/г). Пассивация усиливается при повышенных температурах и разбавлении H_2SO_4 , так как за счет коррозии стали на ее поверхности образуются неэлектропроводные оксидно — солевые пленки. Надежный электронный контакт между токоотводом анода и графитовой суспензией обеспечивает 3ч-5 мкм платиновое покрытие.

В пятой главе описано изготовление опытного образца карусельного электролизера и технологической установки, в составе которой были проведены испытания реактора. Даны результаты испытаний, приведены физико-механические показатели графитовой фольги, полученной на основе бисульфата графита и переоксисленных соединений.

Принципиальная схема реактора приведена на рис.5. Использование принципа принудительного перемещения лопатками-катодами суспензии графит-кислота по кольцевому желобу (токоотвод анода) позволяет использовать растворы H_2SO_4 любой концентрации и проводить анодную обработку углеродного материала с сообщением высоких удельных емкостей. На первом этапе по схеме рис. 5 был изготовлен реактор, в котором основным конструкционным и электродным материалом служила сталь 12X18H10T, уплотнительным и электроизоляционным материалом - фторопласт, в качестве диафрагмы применяли полипропиленовое фильтр-полотно. Основные параметры реактора: внешний и внутренний диаметры желоба - 512 и 388 мм соответственно, высота желоба — 210 мм, количество катодов 26 или 52 с расстоянием между ними 50 или 25 мм, общий объем реакционной зоны $13,5 \text{ дм}^3$. Согласно вольт-амперным характеристикам, при различной степени загрузки камер токовая нагрузка для электролизера, без газонаполнения графита, составляет 250-400 А.

Испытания реактора проводились в непрерывном режиме в составе опытной установки (рис.6).

Согласно приведенной схеме, готовая суспензия плунжерным насосом подается в электролизер. После синтеза полученные соединения гидролизуются и промываются в пульсационной колонне, отфильтровываются и высушиваются. Выборочные результаты испытаний реактора приведены в табл. 2.

Таблица 2

Режим синтеза и свойства БГ для карусельного электролизера

№ партии	Скорость вращения катодной гребенки, об/ч	Производительность электролизера, кг(С)/ч	I, А	U _{ср} , В	W, Вт ч/кг	Q, А ч/кг	d _{ТРГ} , г/дм ³ 900°С
1	1,0	4,0	200	5,9	295	50	2,3
2	1,0	4,0	300	7,1	532,5	75	1,9

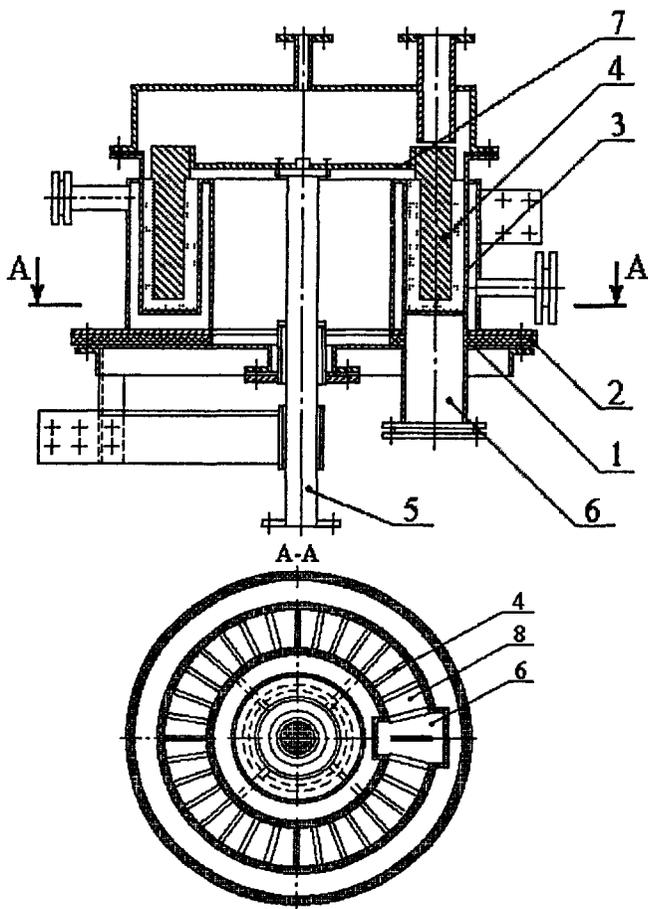


Рис 5 Принципиальная схема электролизера карусельного типа 1-станина электролизера, 2-электроизоляция анода, 3-анод в виде кольцевого желоба с рубашкой охлаждения, 4-плоские катоды в сепарационных чехлах и с окантовкой фторопластом, 5-вал привода вращения катодной "карусели", 6-узел удаления ТРСГ из электролизера, 7-кронштейн крепления катодов к валу, 8-камеры, заполняемые суспензией

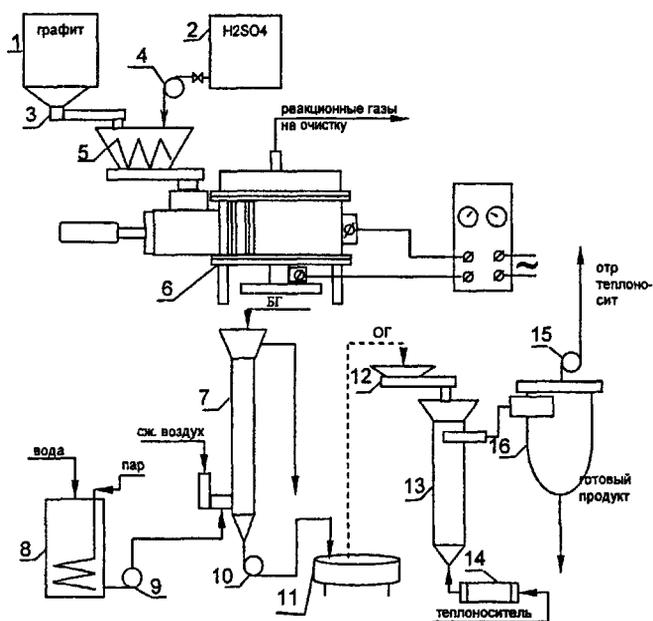


Рис. 6. Технологическая схема опытной установки непрерывного действия получения бисульфата графита электрохимическим способом: 1- бункер с графитом, 2 - емкость с кислотой, 3 - шнековый дозатор, 4 - насос - дозатор, 5 - смеситель, 6 - электрохимическая установка карусельного типа, 7 - пульсационная колонна, 8 - емкость с водой, 9 - насос- дозатор, 10 - перистальтический насос, 11 - вакуум - фильтр, 12 - питатель двухшнековый, 13 - фонтанирующая сушилка, 14 - паронагреватель, 15 - вентилятор, 16 - фильтр рукавный

Попытка получить перекисленные СВГ с использованием суспензий на основе менее концентрированной серной кислоты приводили к пассивации стального токоотвода анода, скачкам напряжения и нестабильной работе реактора. Поэтому для электролизера с указанными выше размерами был изготовлен титановый корпус с платинированной поверхностью (катодное осаждение - 3,0 мкм) желоба. Применение такого электропроводного покрытия позволило получить перекисленный БГ с использованием 80 и 70% H_2SO_4 (табл. 3).

Режим синтеза и свойства перекисленного БГ для
карусельного электролизера

№ партии	Скорость вращения катодной гребенки, об/ч	Производительность электролизера, кг(С)/ч	I, А	U _{ср} , В	W, Вт·ч/кг	Q, А·ч/кг	d _{трг} , г/дм ³	
							900°С	250°С
1	0,125	0,5	200	6,3	2520	400	1,4	2,3
2	0,125	0,5	300	7,4	4440	600	1,2	1,9

Результаты испытаний показали надежную работу реактора в непрерывном режиме (более 200 часов). Получены опытные партии (15÷30 кг) для переработки в графитовую фольгу и огнезащитные композиты. Испытания материалов показали, что прочность и упругость фольги на основе бисульфата графита (50÷60 А·ч/кг) соответственно составляют 5÷6 МПа и 8÷9%, для перекисленных соединений (400÷500 А·ч/кг) получены показатели: 10÷11 МПа и 18÷20%. Для огнезащитных композитов при испытаниях констатированы более высокие степень расширения и огнестойкость. Таким образом, проведенные испытания подтвердили перспективность внедрения электрохимической технологии получения перекисленного бисульфата графита.

Основные выводы

1. Выявлено влияние режима анодной обработки суспензий графит-серная кислота на состав и свойства полученных терморасширяющихся соединений графита. Рентгенофазовым анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией и оценкой степени терморасширения установлена возможность получения перекисленной формы бисульфата графита, характеризующейся низкими значениями насыпной плотности терморасширенного графита при термообработке (250°С).

2. Установлено, что перекисленный бисульфат графита образуется при высоких удельных значениях сообщаемой емкости (более 200÷250 мА·ч/г), процессы перекисления ускоряются при применении 60÷85% растворов серной кислоты и температуре 60-г-80°С. Выдвинуто предположение об изменении механизма перекисления с увеличением содержания воды в серноокислом электролите.

3. На основании изучения распределения тока, потенциала и свойств получаемых соединений в различных зонах объемного суспензионного графитового электрода, а также масштабирования различных типов лабораторных реакторов, применения секционных электродов, разработаны основы технологии синтеза перекисленного бисульфата графита, выработана

ны требования и принципы конструирования электрохимической установки для его синтеза на основе суспензий.

4. Предложена принципиально новая конструкция электролизера для непрерывной анодной обработки суспензий графит - серная кислота, принцип действия которой заключается в транспорте углеродного материала по кольцевому желобу - аноду лопатками - катодами в диафрагменных чехлах. По сравнению с известными, предлагаемая конструкция отличается высокой универсальностью и позволяет синтезировать терморасширяющиеся соединения графита с применением менее концентрированной кислоты и сообщением высоких значений удельной емкости.

5. Изготовлен электролизер карусельного типа, производительностью 2÷5 кг/ч по сухому графиту. Проведены его успешные испытания в составе линии непрерывного производства бисульфата графита, показана возможность синтеза переокисленного бисульфата графита, выявлена высокая надежность работы реактора в различных режимах. Даны рекомендации по конструктивному усовершенствованию и промышленному использованию нового типа электролизера.

6. Нарботаны опытные партии бисульфата графита в различных условиях электрохимического синтеза для изготовления образцов графитовой фольги и огнезащитных композитов. Испытания материалов показали, что переокисленный бисульфат графита обеспечивает рекордно высокие механические (прочность, упругость) показатели фольги и необходимую огнестойкость.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Сеземин А.В. Синтез соединений внедрения графита с HNO_3 / В.В. Авдеев, Н.Е. Сорокина, О.А. Тверезовская, И.Ю. Мартынов, А.В.Сеземин // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия,- 1999.- Т. 40, № 6. - С. 422-425.

2. Пат. №99114512/12(015070) РФ. Способ получения окисленного графита / В.В. Авдеев, В.А. Шкиров, А.В. Сеземин и др. Опубл. 01.07.99 // Изобретения.-1999.- №19.

3. Сеземин А.В. Синтез тройных соединений внедрения в системах графит- $\text{HNO}_3\text{-R}$, где $\text{R-H}_2\text{SO}_4$, H_3PO_4 , CH_3COOH / В.В. Авдеев, Н.Е. Сорокина, А.В. Сеземин и др. // Неорг. материалы.- Т.37, №4.- 2001.- С.448-453.

4. Sezemin A.V. Electrochemical obtaining of thermally expusioning graphite intercalated compounds with nitric acid / A.V. Sezemin, A.V. Yakovlev, A.I. Finaenov, V.V. Avdeev // 11th International Symposium on Intercalation Compounds: Program & Abstracts, Russia, Moscow, May 28-31,2001. P. 113.

5. Сеземин А.В. Электрохимическая обработка графита для получения углеродных пеноструктур и композитов / Е.В. Ляпина (Яковлева), А.В. Яковлев, А.И. Финаенов, А.В. Сеземин // Перспективные полимерные

композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: Материалы конф. «Композит-2001», 3-5 июля 2001.- Саратов, 2001. - С. 255-258.

6. Сеземин А.В. Синтез терморасширяющихся соединений графита в азотнокислых электролитах различных концентраций / Е.В. Яковлева, А.В. Яковлев, А.И. Финаенов, А.В. Сеземин // Современные электрохимические технологии: Сб. статей по материалам Всерос. конф. СЭХТ-2002 / Саратов. гос. техн. ун-т. - Саратов, 2002.-С.130-135.

7. Сеземин А.В. Влияние концентрации серной кислоты на кинетику образования и свойства бисульфата графита / А.И. Трифонов, А.В. Краснов, А.В. Сеземин и др. // Современные электрохимические технологии: Сб. статей молодых ученых / Саратов. гос. техн. ун-т. Саратов, 2002. С.135-140..

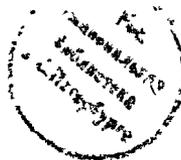
8. Международная заявка WO 2005/005309 A1. Способ получения окисленного графита / А.И. Финаенов, Н.Е. Сорокина, А.В. Сеземин и др. - № РСТ/RU 2004/000268; Оpubл. 20.01.2005.

9. Сеземин А.В. Выбор соотношения компонентов суспензии графит-серная кислота для синтеза бисульфата графита / А.В. Сеземин, А.В. Краснов, А.И. Финаенов // Актуальные проблемы ЭХТ: Сборник статей П Всерос. конф. молодых ученых, 26-29 апреля 2005. Саратов: СГТУ, 2005. С. 195-201.

10. Сеземин А.В. Электрохимическое получение бисульфата графита на основе суспензий / В.В. Краснов, А.В. Сеземин, А.И. Финаенов // Актуальные проблемы ЭХТ: Сборник статей П Всерос. конф. молодых ученых, 26-29 апреля 2005. Саратов: СГТУ, 2005. С. 202-203.

11. Заявка № 2003 121291 Способ получения окисленного графита и устройство для его осуществления / А.И. Финаенов, В.В. Авдеев, А.В. Сеземин и др. (Положительное решение о выдаче патента на изобретение от 27.04.2005).

14 ИЮЛ 2005



Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 31.05.05

Формат 60x84 1/16

Бум. тип.

Усл. печ.л. 0,93 (1,0)

Уч.-издл 0,9

Тираж 100 экз.

Заказ 230

Саратовский государственный технический университет

410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копиринтер СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77