

*В. В. Янченко, ООО «Украинские передовые технологии»,  
Ю. И. Семенцов, Институт химии поверхности НАН Украины*

# УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

## Введение

Производственное оборудование современных предприятий — это сложная инженерно-техническая система, в состав которой входят десятки тысяч метров коммуникаций, имеющих разъемные соединения, десятки тысяч единиц трубопроводной арматуры, центробежных насосов, компрессоров и другого оборудования, требующего использования различного вида уплотнений.

Недостаточная герметичность разъемных соединений или узлов трения в оборудовании является одной из наиболее частых причин отказов в работе оборудования, возрастания затрат на его ремонт и обслуживание, потерь тепла и энергии, потерь энергоносителей, возникновения аварийных ситуаций, загрязнений окружающей среды [1].

Поэтому задача повышения надежности механических уплотнений является актуальной.

## 1. Опыт применения уплотнений из терморасширенного графита (ТРГ) за рубежом

Современные уплотнительные материалы, нашедшие широкое применение в оборудовании промышленно развитых стран — это материалы из так называемого терморасширенного графита (ТРГ) [2-13].

Объем производства уплотнений нового поколения на основе ТРГ составляет по некоторым расчетам от 20 до 25 тыс. тонн в год и непрерывно расширяется.

Наиболее широкое применение материалы из терморасширенного графита нашли в качестве сальниковых уплотнений узлов трения и фланцевых прокладок энергетической трубопроводной арматуры, трубопроводной арматуры общепромышленного применения, центробежных и вихревых насосов, трубопроводов, теплообменных сосудов и другого оборудования тепловых и атомных электростанций, предприятий нефтехимического комплекса и т. д. [4-13]. Это обусловлено тем, что общая надежность и безопасность эксплуатации основного оборудования предприятий топливно-энергетического комплекса (ТЭК), в значительной степени, определяется надежностью запорной, предохранительной и регулирующей арматуры. Как показывает анализ, около половины всех отказов арматуры в той или иной степени связаны с неудовлетворительной работой системы уплотнений.

Наибольший опыт применения уплотнений из ТРГ имеют американские фирмы, в частности UCAR Carbon Company, торговая марка изделий из ТРГ — Grafoil существует на рынке уплотнений уже более 30 лет [13].

**Таблица 1. Средние сроки службы уплотнений для различных типов арматуры, полученные на основании опыта эксплуатации арматуры высокого давления на тепловых электростанциях России за последние десять лет при использовании терморасширенного графита [12]**

Характеристики	Срок службы уплотнения, месяцев		Увеличение срока межремонтной эксплуатации, раз
	асбест	терморасширенный графит	
Запорная арматура			
Клапаны запорные	6-12	24-48	4
Задвижки для пара	4-6	24-48	6-8
Задвижки для воды	до 12	до 48	4
Регулирующая арматура			
Регулирующие клапаны	5-8	12-24	2,4-3
Клапаны впрыска	3-4	12	3-4

Доступный для анализа опыт использования уплотнений из ТРГ приобретен российскими фирмами [5-12]. Использование материалов на основе ТРГ вместо асбеста и паронита началось в 90-х годах прошлого столетия на электростанциях Мосэнерго, Челябинэнерго, Ленэнерго, а также на атомных электростанциях — Ленинградской, Игналинской, Курской, Смоленской. Накопленный опыт позволил получить статистически средние сроки службы уплотнений в различном оборудовании, представленные в таблицах 1 и 2, из которых следует, что переход на уплотнения из ТРГ взамен традиционно исполь-

**Таблица 2. Средние сроки службы уплотнений сальников центробежных и плунжерных насосов и арматуры, полученные на основании опыта эксплуатации оборудования на предприятиях ТЭК России за последние десять лет при использовании терморасширенного графита [12]**

Тип оборудования	Среда	Температура среды, °С	Тип уплотнения	Срок службы уплотнений		Увеличение срока межремонтной эксплуатации, раз
				ТРГ	ранее применявшихся	
Центробежный насос	Нефтепродукты (тяжелый газойль)	400	Комплект колец	60 час	8-12 часов	5
Центробежный насос	Растворители и органические вещества	60-80	Комплект колец	120 суток	21 сутки	6
Центробежный насос	Битум	450	Комплект колец	180 суток	14-21 сутки	8-13
Центробежный насос	Растворители и органические вещества	120	Набивка из ТРГ	180 суток	14 суток	13
Плунжерный насос	Нефтепродукты (парафин)	150	Комплект колец	120 суток	20 суток	6
Арматура	Раствор экстрактов (фенол, масло, смола)	250	Комплект колец	365 суток	30 суток	12

**Таблица 3. Эффективность применения колец уплотнительных графитовых из терморасширенного графита «Термографенит» (ТУ У 26.8-30969031-003-2003), набивки плетеной графитовой «Термографенит» (ТУ У 26.8-30969031-005-2003) в составе трубопроводной арматуры [14].**

Тип арматуры	Суммарная стоимость ремонта [14], грн**	Стоимость традиционной набивки [14], грн	Стоимость набивки «Термографенит», грн	Суммарная стоимость ремонта с использованием набивки «Термографенит», грн	Экономия средств без учета стоимости простоя оборудования, грн	
					Продление межремонтного срока эксплуатации в 2 раза (- 1 ремонт), грн	Продление межремонтного срока эксплуатации в 3 раза (- 2 ремонта), грн
Арматура предохранительная для воды, PN = 50 МПа, DN = 400 мм; *03-04125-1 ... 03-04125-4	585,8	16,1	209,3	779,0	392,6	978,4
Арматура предохранительная для пара, PN = 40 МПа, DN = 175 мм 03-04115-1 ... 03-4116-4	245,78	2,34	30,42	273,86	217,7	463,48
Арматура запорная, регулирующая, дроссельная для пара, PN = 40 МПа, DN = 200 мм 03-04066-1 ... 03-040067-4	326,0	2,66	34,58	357,92	294,08	620,08

\* Номенклатура согласно [14]; \*\* грн – гривны

зующих позволяет увеличить средние сроки межремонтной эксплуатации арматуры в 2,5-8 раз, а центробежных насосов в 5-13 раз. Полученные данные позволяют провести оценку экономической эффективности применения уплотнений из ТРГ в соответствии с нормативной документацией Госкомитета промышленной политики Украины (Таблица 3).

Как видно из данных, представленных в таблице 3, увеличение межремонтного периода в 2 раза, то есть исключение одного ремонта, приводит к заметному экономическому эффекту в размере от 200 до 400 грн на единицу арматуры, причем только за счет экономии затрат на ремонт, без учета затрат, связанных с простоем оборудования, потерь теплоэнергоносителей и т.д.

## 2. Терморасширенный графит: технология получения, структура, физико-химические свойства

Исходным сырьем для производства ТРГ является чешуйчатый кристаллический природный графит. Соединения интеркалирования графита (СИГ), образующиеся в результате окислительного интеркалирования, т.е. включения веществ акцепторного типа между графеновыми слоями, приобре-

тают необычное свойство – вспениваться во время термодеструкции. В результате быстрого нагревания СИГ до 100 -110 °С получается порошок терморасширенного графита нанокластерной структуры, с размерами фрагментов от единиц нанометров до десятков микрометров и удельной поверхностью 35-70 м<sup>2</sup>/г (Рис.1.) [15]. При этом удаляются практически все продукты деструкции интеркаланта. В отличие от природного графита, который не прессуется, терморасширенный графит приобретает способность к прессованию и прокатке, т.е. формованию в сплошной материал [16]. Зависимость величины плотности материала от давления прессования представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, зависимость плотности от давления носит существенно нелинейный характер: плотность материала 1,25 г/см<sup>3</sup> достигается при давлении 10 МПа, а плотность 1,8 г/см<sup>3</sup> – только при 80 МПа.

Как видно из рис. 3, где представлена диаграмма сжатия терморасширенного графита при повторно-статическом нагружении, прокатанный или спрессованный ТРГ – это упруго-пластичный материал, имеющий области пластической и упругой дефор-

**Рис 1 а, б, в. Структура терморасширенного графита: а - РЭМ, б, в - ТЭМ**

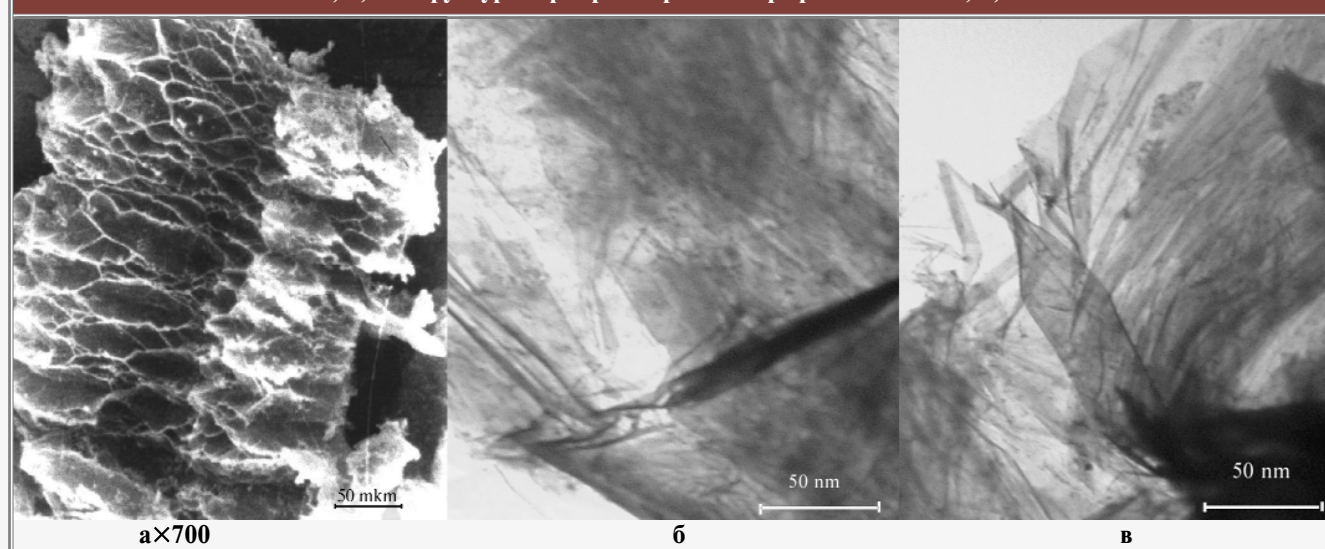
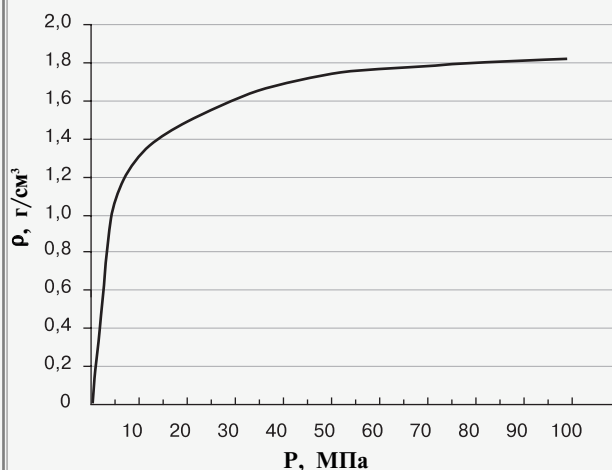
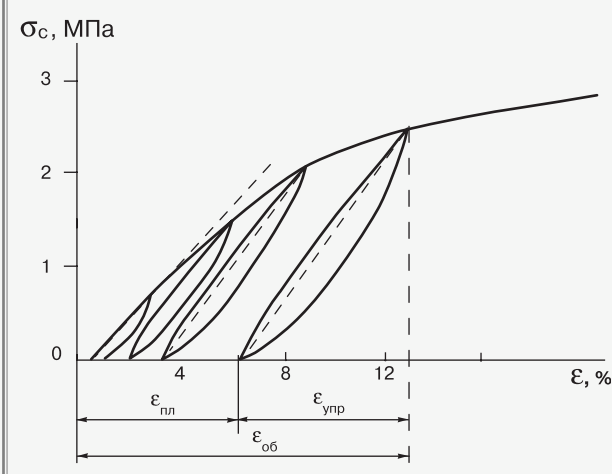


Рис. 2. Зависимость плотности уплотняющих материалов из терморасширенного графита от давления прессования



мации. Причем, упругая составляющая деформации лежит в пределах 8-12% во всем диапазоне измене-

Рис. 3. Диаграмма сжатия терморасширенного графита при повторностатическом нагружении



ний плотности от 1,2 г/см<sup>3</sup> до 1,8 г/см<sup>3</sup>, т.е. в диапазоне давлений от 10 до 80 МПа.

Уплотняющие материалы на основе ТРГ воспроизводят весь комплекс уникальных свойств, характерных для графита: **термическую и радиационную стойкость, химическую и биологическую инертность, антифрикционность, высокие тепло- и электропроводность, отсутствие старения.** При сохранении всех полезных для применения свойств, материалы из ТРГ приобретают уникальный набор характеристик по показателям сжимаемости, восстанавливаемости (Рис. 3).

### 3. Об украинском производителе уплотнительных материалов из терморасширенного графита

Полный цикл отечественной технологии производства терморасширенного графита реализован на заводе «ТМСпецмаш» (Рис. 4.), номенклатура основной его продукции представлена на рис. 5.

На двух станах 500 и 1000 прокатывается фольга шириной, соответственно, 500 и 1000 мм, толщиной 0,2-1,0 мм. Из фольги методом холодного прессования изготавливаются сальниковые кольца, гладкая и гофрированная лента для уплотнения сальника «по месту». Лента используется в составе спирально-навитых прокладок, изготавливаемых по коопера-

Рис. 3 а. Зависимость сжимаемости (1, 3) и восстанавливаемости (2, 4) от напряжения сжатия: 1, 2 - картон из ТРГ производства «ТМСпецмаш» (Украина), бесклеевое соединение, толщина 3,4 мм, плотность 0,87 г/см<sup>3</sup>; 3, 4 - картон из ТРГ производства «Унихимтек» (Россия), клеевое соединение, толщина 3,05 мм, плотность 1,0 г/см<sup>3</sup>

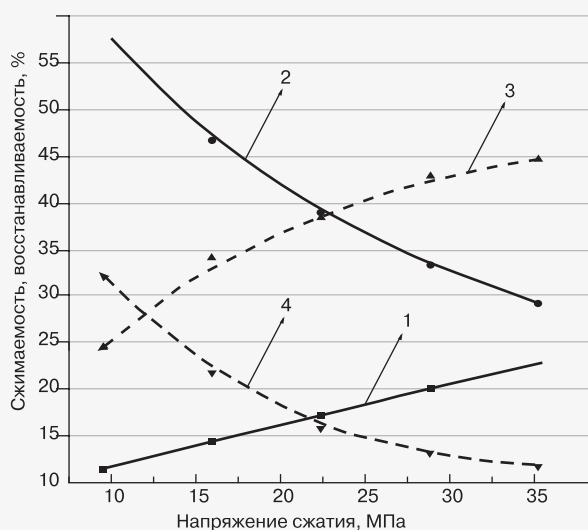
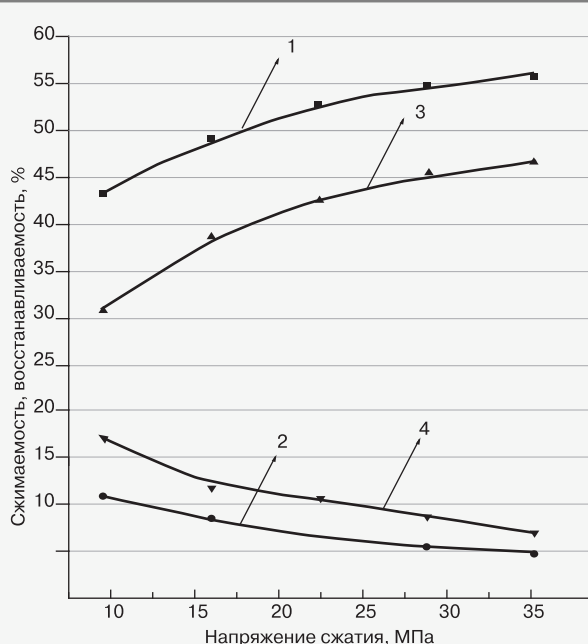


Рис. 3 б. Зависимость сжимаемости (1, 3) и восстанавливаемости (2, 4) от напряжения сжатия: 1, 2 - фольга из ТРГ, толщина 0,45 мм, плотность 1,5 г/см<sup>3</sup>; 3, 4 - фольга из ТРГ, толщина 0,6 мм, плотность 1,2 г/см<sup>3</sup>, производство «ТМСпецмаш» (Украина)

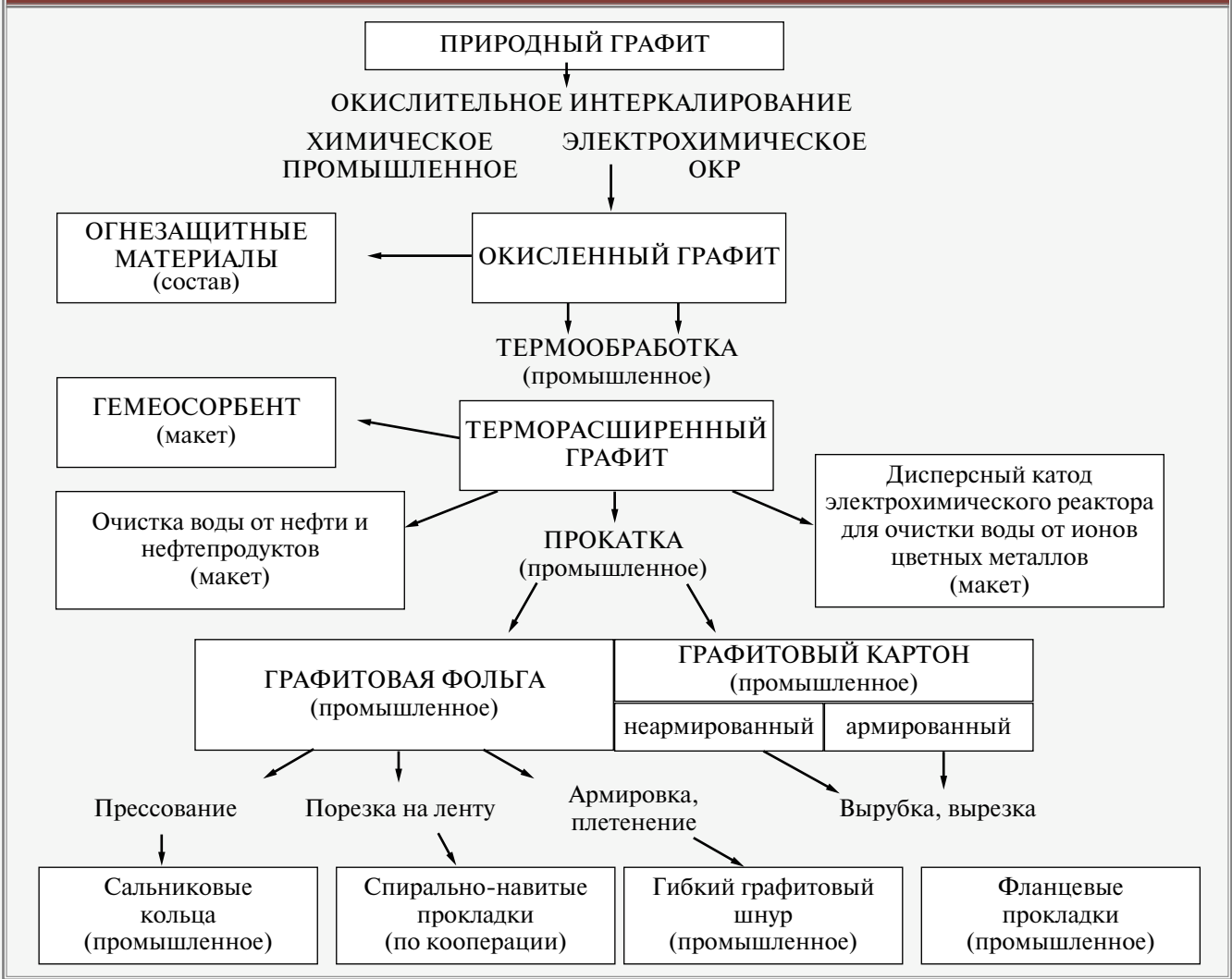


ции с НПО им. Фрунзе, г. Сумы. Фольга, армированная хлопчатобумажной или стеклянной нитью, металлической проволокой, используется для формирования нитки и плетения гибких графитовых набивок.

Прокатывается лист из ТРГ шириной 1000 мм и толщиной 1-3 мм, из которого вырезкой или вырубкой изготавливают фланцевые прокладки.

Сравнительные характеристики изделий из ТРГ и традиционных, наиболее широко используемых уплотняющих асбестовых материалов, приведены в таблицах 4, 5.

**Рис. 4. Упрощенная блок-схема технологического процесса получения терморасширенного графита и изделий из него, реализованная на заводе уплотнительных материалов ООО «ТМСпецмаш»**



Недостатком асбеста является прежде всего то, что он не является сплошным материалом, представляя собой нетканое волокно. Во время эксплуатации, например, в трубопроводной арматуре, протекание через тело сальника может произойти в любой точке сальникового асбестового кольца, а не только вдоль штока, и его интенсивность не поддается прогнозированию. Асбест непластичный, упругая деформация составляет 1,5-3,0%; для обеспечения герметичности узла уплотнения требуется большая высота сальниковой камеры. Асбест – абразивный материал, вызывающий интенсивный износ штоков и валов. Большой коэффициент трения и низкая теплопроводность ограничивают возможности его эксплуатации в узлах трения. Обязательным является протечка охлаждающей среды через узел уплотнения. Асбест способствует коррозии, особенно в статических условиях запорной арматуры. Недостаточно стоек в окислительной среде – «выгорание» компонентов уплотнительного материала вызывает ослабление затяжки уплотнения и, как следствие, потерю герметичности узла уплотнения.

Кроме того, в промышленно развитых странах Европы и США асбест признан канцерогенно опасным; в странах Европейского Союза запрещено его производство и применение с 1 января 2005 г. В связи с этим, уже в настоящее время многие страны запрещают ввозить оборудование, в котором

**Рис. 5. Номенклатура продукции из терморасширенного графита, производимой научно-производственным предприятием «ТМСпецмаш», г. Киев, Украина [17-20]**

Таблица 4. Сравнительные характеристики изделий из асбеста и терморасширенного графита

Характеристика	Асбест	Изделия из ТРГ	Примечание
Плотность, г /см <sup>3</sup>	0,5-1,4	1,0-1,8	Плотность изделий из ТРГ задается условиями эксплуатации
Термостойкость - на воздухе, °С - пар-вода, °С	400 565	450 750	В вакууме или инертной атмосфере ТРГ устойчив до 3000 °С
Химическая стойкость в агрессивных средах	Взаимодействует с сильными кислотами и щелочами	Химически инертны, устойчивы в средах с рН 0-14	Асбест вызывает коррозию металлических изделий
Пластичность	Непластичный	Пластичный, сжимаемость до 60%	ТРГ формируется без вяжущих веществ
Упругие деформации, %	1,5-3,5	8-12	Изделия из ТРГ восстанавливают свою форму после снятия нагрузки
Коэффициент трения по стали	0,3	0,08-0,12	Асбест вызывает интенсивный износ деталей в узлах трения. ТРГ может эксплуатироваться в режиме сухого трения
Теплопроводность	Низкая	Высокая, 100-200 Вт/м·К	Возможность эксплуатации ТРГ в центробежных насосах без протечки
Электрическое сопротивление, Ом·м	Не проводит	6-10·10 <sup>6</sup>	При использовании ТРГ не возникает статический заряд в узлах трения
Количество колец в сальниковой камере	8-18	4-6*	Уменьшает высоту сальниковой камеры, снижает металлоемкость, мощность электропривода
Кратность использования	1	3-4	Изделия из ТРГ имеют возможность многократного использования
Экологичность	Токсичный, канцероген	Нетоксичные экологически безопасные	Высокодисперсный асбест вызывает рак легких
Гарантийный срок	Отсутствует	1-4 года	Композиционные материалы на основе асбеста (парониты) подвержены старению

\*Для: P ≤ 10 МПа – 4 кольца; P ≥ 10 МПа – 6 колец, в том числе два замыкающих армированных или с обтуратором.

используются асбестосодержащие уплотнительные материалы и изделия (сальниковые кольца и набивки трубопроводной арматуры и насосов, фланцевые уплотнения, автомобильные прокладки и т. д.). Россия, имея порядка 30% мирового производства асбеста, активно проводит программу перехода на безасбестовые уплотнения, в частности из терморасширенного графита, прежде всего, на предприятия топливно-энергетического комплекса. НПО «Унихимтек» – основной российский производитель продукции из ТРГ, с объемом реализации 10-12 тонн в месяц, в марте 2003 года подписал государственный контракт на выполнение проекта «Разработка технологий и освоение серийного производства нового поколения уплотнительных и огнезащитных материалов» с объемом финансирования 400 млн российских рублей. Основная задача данного проекта – увеличение объемов производства в 5 раз до 2005 г. [21].

Широкий класс асбестонаполненных материалов представляют собой парониты. Кроме перечис-

ленных выше недостатков, характерных для асбестовых материалов, основной причиной потери функциональных характеристик паронита, как и других полимерных материалов, является быстрое старение полимерного связующего вещества (резины), особенно в условиях повышенных температур и даже умеренно агрессивных сред (10% водные растворы серной и азотной кислот, нефтепродукты).

Особую экологическую проблему представляет собой утилизация асбестонаполненных материалов и асбеста. Высыхание и старение связующих или пропитывающих веществ заканчивается естественным диспергированием асбеста, т.е. превращением его в канцерогенную пыль.

Как видно из данных, представленных в таблице 5, листовые прокладочные материалы из ТРГ превосходят парониты по всем характеристикам.

Сравнительные физико-химические характеристики отечественных и зарубежных материалов из ТРГ приведены в таблице 6.

Таблица 5. Результаты сравнительных испытаний уплотнительных материалов из терморасширенного графита марки «Термографенит» и паронита по ГОСТ 481-80

Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Изменение массы образцов при взаимодействии с жидкими средами, %								Механические характеристики, давление испытаний 35 МПа	
		вода дистиллированная, питьевая, морская, 100 °С, 5 час	керосин, 23 °С, 5 час	масло МС 20, или МК-22, 150 °С, 5 час	масло МК 8, 100 °С, 5 час	топливо ТС-1, 200 °С, 5 час	раствор КОН, 450 г/дм <sup>3</sup> , 100 °С, 5 час	10% азотная кислота, 100 °С, 5 час	10% серная кислота, 100 °С, 5 час	сжимаемость, %	восстановимость, %
Паронит (различных марок)	1,6-2,5	10-14	8-45	15-28	13-15	12-14	19	30	30	2-18 h ≤ 2 мм	30-40 h ≤ 2 мм
Листовой материал из ТРГ марки «Термографенит»	1,5-1,6	10	8	5	12	15	15	±0	+3	23	30

Таблица 6. Характеристики фольги из терморасширенного графита разных производителей

Характеристики	«Графлекс», Россия				«Grafoil», USA		«Термографенит» Украина	
	$\rho = 0,6-1,1$				$\rho = 1,1$		$\rho = 0,6-1,2$	
Плотность, г/см <sup>3</sup>								
Область применения	Общепром.		Атом.		Общепром.	Атом.	Общепром.	Атом.
Содержание углерода, %	99,5	99,6	99,8	99,9	95,0	99,5	99,0; 99,5	99,85
Содержание серы, %	< 0,12	< 0,01	< 0,10	< 0,01	0,1	0,07	≤ 0,15; ≤ 0,10	≤ 0,05
Хлор-ионы, ppm	< 50	< 30	< 30	< 20	100	700	< 40	< 20
Сжимаемость P = 35 МПа, %	35-40				40		45-20 $\rho = 1,2-1,5$ г/см <sup>3</sup>	
Восстанавливаемость P = 35 МПа, %	10-20				20		12-30 $\rho = 1,2-1,5$ г/см <sup>3</sup>	
Теплопроводность, Вт/м·К:								
Вдоль плоскости листа	130-200				140		130-200	
Поперк плоскости листа	3-5				5		-	
Прочность на растяжение, МПа	3,5-7,0				4,4	6,9	5,0 $\rho = 1,0$ г/см <sup>3</sup>	6,0 $\rho = 1,0$ г/см <sup>3</sup>

### Литература

1. Погодин В.К. О герметичности промышленного оборудования. Арматуростроение. 2003, №2 (24), с.21-24.
2. Chang D.D.L. Review. Exfoliation Graphite, J.Mater Sci. 1987, 22 (12): 4190-4199.
3. Дебора Хейстрон. Уплотнительные системы из различных материалов. Арматуростроение. 2003, №2 (24), с.41-42.
4. Лаховский А.Б. Современные высокотехнологичные уплотняющие материалы. Арматуростроение. 2003, №2 (24), с.50-53.
5. Исаев О.Ю., Розовский А.С., Смирнов В.М. Новые разработки и сферы применения уплотнений из терморасширенного графита «Новомет». Арматуростроение. 2003, №2 (24), с.28-30.
6. Авдеев В.В. Новое поколение высокоэффективных уплотнений: опыт применения в нефтехимии и арматуростроении. Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2002, №1, с.7-8.
7. Ильин Е. Применение уплотнений ГРАФЛЕКС для повышения безопасности АЭС. Вестник концерна «РОСЭНЕРГОАТОМ». 2002, №4, с.5.
8. Исаев О.Ю. Современные отечественные уплотнительные материалы на основе терморасширенного графита производства ЗАО «Новомет». Химическая техника. 2002, №10, с.13-15.
9. Авдеев В.В., Уланов Г.А. Фланцевые прокладки из материала нового поколения ГРАФЛЕКС на основе терморасширенного графита. Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2002, №5, с.38-40.
10. Авдеев В.В., Ильин Е.Т., Уланов Г.А. Комплекты из мягкой сальниковой набивки для уплотнения центробежных насосов. Химическая техника. 2003, №10, с.41-42.
11. Андреев А.П., Бурмистров Б.В., Ермолаев В.В. Справочник «Спирально-навитые прокладки с графитовым наполнителем производства ЗАО «Фирма Союз-01» для фланцев арматуры, соединительных частей и трубопроводов по ГОСТ 12815-80 — ГОСТ 12822-80». Арматуростроение. 2003, №2 (24), с.18.
12. Ильин Е.Т. Новое поколение высокоэффективных уплотнений. Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2003. №1.
13. <http://www.usseal.com/grafailspecs.htm>
14. Ведомственные ремонтные нормы. Ресурсные сметные нормы и расценки. Сборник 03. Ремонт запорной арматуры. Издание официальное. Государственный комитет промышленной политики Украины. Киев. 2000: 228 с.
15. Synthesis and Structural Peculiarities of the Expanded Graphite Modified by Carbon Nanostructures/ Sementsov Yu.I., Prikhod'ko G.P., Revo S.L., Melezhyk A.V., Pyatkovskiy M.L., Yanchenko V.V.// Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. ICHMS'2003. VIII International Conference; Sudak-Crimea. September 14-20, 2003: 488-489.
16. Some Aspects of Forming of Mechanical Characteristics of Carbon Materials Based on Exfoliated Graphite/ Sementsov Yu.I., Pyatkovskiy M.L., Prikhod'ko G.P., Ogenko V.M., Sidorenko I.G., Yanchenko V.V.// Chemistry, Physics and Technology of Surfaces/ Interdepartmental Digest of Scientific Papers. NAS of Ukraine, Institute of Surface Chemistry (Editor-in-Chief A.A. Chuiko).- Kyiv: 2002, iss 8.- P. 190-214.
17. ТУ У 26.8-30969031-002-2003. Фольга графитовая «Термографенит».
18. ТУ У 26.8-30969031-003-2003. Кольца уплотнительные графитовые.
19. ТУ У 26.8-30969031-005-2003. Набивки плетеные гафитовые.
20. ТУ У 26.8-30969031-006-2003. Прокладки уплотнительные графитовые.
21. <http://www.unichimtek.ru>
22. Ильин Е.Т., Колдаева И.Л. Уплотнения нового поколения из терморасширенного графита. Химическая техника. 2003, №5, с.28-30.
23. Ламбанд С.А., Терез В.Н. Использование уплотнительных материалов на основе терморасширенного графита. Энергетика и электрификация. 2001, №5, с.49-54.
24. Янченко В.В., Пятковский М.Л., Яцюк О.П., Рево С.Л., Семенцов Ю.І. Щодо використання терморозширеного графіту в обладнанні виробництв підвищеної небезпеки. Науковий вісник Укр НДІ пожежної безпеки. 2003, №1 (7), с.139-144.