

Изобретение относится к технологии получения соединений внедрения графита с серной кислотой, способных значительно увеличивать свой кажущийся объем при нагревании в режиме теплового удара, и может быть использовано в металлургии при производстве теплоизолирующих смесей, а также в противопожарной обороне при изготовлении защитных вспучивающихся покрытий и составов и в производстве пено-графита и изделий на его основе.

Известен способ получения терморас-ширяющегося графита (вермикулярного графита - ВГ), включающий обработку порошка графита водным раствором хромового ангидрида, концентрированной серной кислотой, карбамидом и сухим нейтрализующим агентом, позволяющий получать продукт (ВГ) со способностью увеличивать свой кажущийся объем при нагревании в режиме теплового удара, достаточной для его использования в составе экзотермических противоусадочных смесей, используемых при разливе стали [1]. Вермикулярный графит, получаемый согласно указанному способу, представляет собой соединение внедрения графита с серной кислотой (бисульфат графита), капсулированное в оболочке из оксида и солей магния. Способ позволяет использовать в качестве исходного сырья природный мелкокристаллический графит (например, марок ГЛ), отличается низким расходом окислительной смеси (весовое отношение (графит/ОС)=1:0,4-1:0,5), отсутствием стадий промывки окисленного графита водой и сушки и, как следствие, отсутствием сточных вод и проблем, связанных с их обезвреживанием. Данный способ принят в качестве прототипа.

Однако указанный способ не эффективен при его использовании в крупномасштабном производстве, что выражается в снижении способности конечного продукта увеличивать свой кажущийся объем при нагревании в режиме теплового удара (выражаемой в виде коэффициента вспучивания K_v) при увеличении массы вовлекаемого в реакцию графита. Это связано с трудностью равномерного распределения порошка карбамида в реакционной массе. Кроме того, за время реакции карбамид не успевает полностью раствориться в окислительной смеси, адсорбированной на поверхности частиц графита (жидкая фаза в реакционной смеси отсушивается, весовое отношение (графит/ОС)=1:0,4-1:0,5; весовое отношение (графит/карбамид) М:0,02-1:0,1). Указанные причины вызывают снижение значений коэффициента вспучивания конечного продукта. Кроме того, при реализации указанного способа возникают трудности, связанные с введением порошка карбамида в реакционную массу. Карбамид гигроскопичен, слеживается при хранении и перед использованием требует предварительного измельчения.

В основу изобретения положена задача разработать способ получения терморасширяющегося графита, в котором путем создания условий, облегчающих равномерное распределение реагентов в реакционной массе, обеспечивается полнота протекания реакции и тем самым обеспечивается получение терморасширяющегося графита с повышенным коэффициентом вспучивания.

Поставленная задача решается путем введения карбамида, а реакционную массу в виде предварительно приготовленного раствора в концентрированной серной кислоте.

Предлагаемый способ введения карбамида в реакционную массу позволяет равномерно распределить его по поверхности частиц графита и полностью вовлечь в синтез за счет устранения стадии растворения твердого карбамида в окислительной смеси. Это приводит к увеличению коэффициента вспучивания терморасширяющегося графита в 1,2-1,7 раза. Кроме того, реализация заявляемого способа позволяет упростить технологию синтеза терморасширяющегося (вермикулярного) графита путем сокращения числа технологических стадий (за счет совмещения стадий обработки реакционной массы концентрированной серной кислотой и карбамидом) с одновременным уменьшением длительности технологического цикла.

Для синтеза вермикулярного графита использовали следующие материалы и реактивы. Природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина, ГОСТ 5279-74) с содержанием фракции - 0,05 мм 20 мас. %, зольностью 11,7 мас. %. Хромовый ангидрид технический марки А (ГОСТ 2548-77) в виде водного раствора (концентрация хромового ангидрида 50 мас.%, плотность раствора 1,5 г/см³. Серная кислота техническая (ГОСТ 2184-77, концентрация 93,3 мас.%). Карбамид (ГОСТ 6691-77) квалификации "ч". Оксид магния в виде порошка магнезитового каустического марки ПМК-87 (ГОСТ 1216-75) с содержанием оксида магния 87 мас.%. Растворы карбамида в серной кислоте готовили непосредственно перед осуществлением синтеза вермикулярного графита введением навесок карбамида в известные объемы серной кислоты. Специальными опытами было установлено, что после приготовления растворы карбамид-серная кислота можно хранить до использования в синтезе по крайней мере в течение 30 свой кажущийся объем нагревания в режиме теплового удара) оценивали по коэффициенту вспучивания K_v , который находили из соотношения $K_v = V/m$, см³/г, где m - навеска исходного образца В Г (г), V - объем этого образца после термообработки в режиме теплового удара (см³). Значения K_v определяли при 1280°C следующим образом. Навеску В Г ($m=5$ г) вводили в верхнюю часть вертикальной трубчатой печи фирмы "Фосеко Трей-динг АГ". Проходя через трубу за 2-3 с вермикулярный графит нагревался до 1280°C в восходящем потоке воздуха и в результате этого вспучивался. Полученный низкоплотный терморасщепленный графит (пенографит) собирали под нижним отверстием трубы и не уплотняя его измеряли занимаемый объем V . Для каждого образца ВГ значение K_v определяли как среднее арифметическое не менее трех параллельных измерений, средняя ошибка определения ± 5 отн. %.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1 (сравнительный, по прототипу). 100 г порошка природного графита загружают в реактор из нержавеющей стали, снабженный водоохлаждаемой рубашкой и титановой мешалкой, вращающейся со скоростью 100-120 мин⁻¹. Включают перемешивание и добавляют 5,5 см³ раствора хромового ангидрида. Через 10 мин вводят 21 см серной кислоты. Реакционную массу перемешивают 10 мин, после чего вводят в нее 2 г порошка карбамида. Через 10 мин после введения карбамида добавляют 42 г нейтрализующего агента (порошок ПМК-87 в два приема по 21 г, вторую порцию нейтрализующего агента добавляют через 5 мин после первой) и через 15 мин выключают перемешивание. Длительность процесса составляет 45 мин, число стадий - четыре. Получают вермикулярный графит в виде сухого сыпучего порошка черно-серого цвета с коэффициентом вспучивания 110 см³/г.

Пример 2. 100 г порошка природного графита окисляют так, как это описано в примере 1, за исключением того, что карба-мид вводят в реакционную массу в виде раствора 2 г карбамида в 21 см³ серной кислоты, который готовят непосредственно перед использованием. Длительность процесса составляет 35 мин, число стадий - три. Получают вермикулярный графит с коэффициентом вспучивания 140 см³/г.

Пример 3. 100 г порошка природного графита окисляют так, как это описано в примере 2, за исключением того, что раствор карбамида в серной кислоте готовят за 1 сут до его использования. Получают вермикулярный графит с коэффициентом вспучивания 140 см³/г.

Пример 4. 100 г порошка природного графита окисляют так, как это описано в примере 2, за исключением того, что раствор карбамида в серной кислоте готовят за 30 сут до использования. Получают вермикулярный графит с коэффициентом вспучивания 140 см³/г.

Пример 5 (сравнительный, по прототипу). В промышленный реактор обработки графита кислотами, снабженный водоох-лаждаемой рубашкой и горизонтальной ленточной мешалкой, вращающейся со скоростью 120 мин⁻¹, загружают 150 кг порошка природного графита, включают перемешивание и вводят 8,3 дм³ раствора хромового ангидрида через устройство, обеспечивающее равномерное распределение вводимого реагента по длине реактора. По истечении 10 мин через аналогичное устройство в реакционную массу вводят 31,5 дм³ серной кислоты и через 10 мин перемешивания добавляют 3 кг карбамида. Введение карбамида осуществляют путем его продавливания через металлическую сетку загрузочного устройства. При таком способе введения карбамид попадает в реактор главным образом в виде гранул (кусков) размером 0,3-0,5 см. После перемешивания реакционной массы с карбамидом в течение 10 мин содержимое реактора перемещают во второй аналогичный первому реактор с одновременной подачей туда 32 кг нейтрализующего агента (порошка ПМК-87) и через 5 мин перемешивания добавляют еще 32 кг нейтрализующего агента, после этого смесь перемешивают 10 мин. Затем начинают выгрузку конечного продукта из второго реактора (реактора нейтрализации). Технологический цикл от начала введения раствора окислителя до начала выгрузки конечного продукта длится 45 мин и включает четыре стадии. Получают вермикулярный графит в виде порошка черно-серого цвета с коэффициентом вспучивания 80 см³/г.

Пример 6. 150 кг порошка природного графита окисляют так, как это описано в примере 5, за исключением того, что карбамид в реакционную массу вводят в виде раствора 3 кг карбамида в 31,5 дм³ серной кислоты, который готовят непосредственно перед использованием. Получают вермикулярный графит в виде сухого сыпучего порошка черно-серого цвета с коэффициентом вспучивания 140 см³/г. Технологический цикл длится 35 мин и включает три стадии.

Пример 7. 150 кг порошка природного графита окисляют так, как это описано в примере 6, за исключением того, что раствор карбамида в серной кислоте готовят за 1 сут до использования. Получают вермикулярный графит с коэффициентом вспучивания 140 см³/г.

Наиболее наглядно заявляемый способ получения вермикулярного графита иллюстрируется данными, приведенными в таблице.

Из приведенных примеров и данных таблицы следует, что при использовании заявляемого решения происходит увеличение коэффициента вспучивания конечного продукта в 1,2-1,7 раза и достигается упрощение технологии его получения, что обеспечивает достижение технического эффекта изобретения.

Преимущество заявляемого способа по сравнению с прототипом заключается в повышении коэффициента вспучивания вермикулярного графита (терморасширяющегося графита) в 1,2-1,7 раза и упрощении технологии его получения.

Положительный эффект от использования заявляемого решения состоит в улучшении качества вермикулярного графита, сокращении длительности его получения за счет уменьшения количества технологических операций.

Коэффициенты вспучивания вермикулярного графита (1280°С), полученного по заявляемому способу и по прототипу

Способ введения карбомида в реакционную массу	Количество технологиче- ских стадий	Длительность процесса, мин	Коэффициент вспучивания ВГ, см ³ /г	
			Загрузка графита	
			0,1 кг	150 кг
Прототип				
После обработки реакцион- ной массы серной кислотой, в виде порошка	4	45	110	80
Заявляемый способ				
В виде сернокислотного раствора	3	35	140	140