

Изобретение относится к технологии химической обработки графита, в частности к способу получения термически расширяющегося при огневом или тепловом воздействии, стабильного при хранении в эксплуатационных условиях модифицированного водой остаточного бисульфата графита. Получаемый согласно настоящего изобретения продукт - терморасширяющийся графит (ТРГ), предназначен для использования в первую очередь в составе композиционных материалов, эксплуатация которых ориентирована на их способность вспучиваться при термическом воздействии (тепловом и/или огневом), продукт может быть также использован для получения терморасщепленного графита и изделий из него.

Известен способ получения терморасширяющегося графита [1], включающий обработку порошка графита избытком интеркалирующего раствора (раствора бихромата калия в концентрированной серной кислоте) в течение 20-40 мин, отделение отработанного интеркалирующего раствора от окисленного графита, промывку последнего водой до pH промывных вод 7 и сушку конечного продукта при 100-150 °C. Недостатком известного способа [1] является низкая технологичность и экономичность, заключающиеся в использовании большого избытка серной кислоты и бихромата калия, необходимость осуществления стадии отделения отработанного интеркалирующего раствора от окисленного графита и последующей утилизации этого раствора.

Известен также способ получения терморасширяющегося графита [2], включающий последовательную обработку порошка графита водным (50-62% мае.) раствором хромового ангидрида, концентрированной серной кислотой, водой на фильтре в динамическом режиме под вакуумом и сушку конечного продукта. Указанный способ [2] по сравнению со способом [1] более технологичен и экономичен: позволяет сократить расход интеркалирующего раствора в 20-40 раз, в Юм числе окислителя в 8-30 раз, исключить из технологической схемы стадии отделения отработанного интеркалирующего раствора от окисленного графита и утилизации этого раствора. Получаемые по известным способам [1,2] конечные продукты стабильны при хранении в эксплуатационных условиях, в том числе в составе огнезащитных, огнетушащих, огнезащитных и теплоизоляционных материалов, а также при контакте с атмосферной влагой, однако они имеют коэффициент вспучивания при 500°C не более 100 см³/г. Последнее не удовлетворяет требованиям противопожарной обороны, так как не обеспечивает требуемый уровень огнезащиты горючих и негорючих материалов при использовании огнезащитных и иных материалов, содержащих в своем составе указанный терморасширяющийся графит.

Наиболее близким решением к заявляемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения терморасширяющегося графита [3], включающий последовательную обработку графита водным (50-62% мае.) раствором хромового ангидрида в количестве 0,1-0,3 кг на 1 кг графита, концентрированной серной кислотой в количестве 0,4-0,8 кг на 1 кг графита, последующую последовательную обработку окисленного графита водой в стационарном режиме в течение 10-28 ч при массовом соотношении вода/окисленный графит 1-5, водой в динамическом режиме до значений pH промывных вод 6-7 и сушку конечного продукта при 100-120°C до постоянного веса. Получаемый по указанному способу [3] (прототипу) конечный продукт по сравнению с известным способом [2] имеет коэффициент вспучивания в 1,1-2 раза выше (110-200 см³/г против 100 см³/г при 500°C) при одновременном сохранении высокой технологичности и экономичности и удовлетворяет требованиям противопожарной обороны. Однако наряду с очевидными преимуществами указанный способ [3] (прототип) обладает существенным недостатком - невоспроизводимостью свойств конечного продукта (коэффициента вспучивания ТРГ при 500°C) при варьировании условий осуществления обработки реакционной массы концентрированной серной кислотой и количества вовлекаемых в процесс реагентов при сохранении их относительного соотношения в заявленном диапазоне (вес. ч.: графит/водный раствор CrO₃/концентрированная серная кислота -1/(0,1-0,3)/(0,4-0,8) и окисленный графит/вода (в стационарном режиме)/Y(1-5)) при прочих равных условиях синтеза. Нестабильность значений коэффициента вспучивания ТРГ особенно сильно проявляется при масштабировании процесса (при увеличении разовой загрузки графита до 100 кг и выше против 0,1 кг по способу-прототипу) и быстром введении концентрированной серной кислоты в реактор синтеза. При этом происходит уменьшение коэффициента вспучивания до 40-100 см³/г, что не удовлетворяет требованиям противопожарной обороны.

Задача настоящего изобретения - получение терморасширяющегося графита со стабильными значениями коэффициента вспучивания (110-200 см³/г при 500°C) при одновременном сохранении высокой технологичности способа.

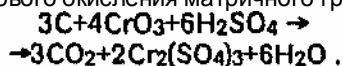
Технический эффект достигается за счет того, что в известном способе получения терморасширяющегося графита, включающем последовательную обработку порошка графита водным раствором хромового ангидрида, концентрированной серной кислотой, водой в стационарном, а затем в динамическом режимах и сушку конечного продукта [3], температуру реакционной массы на стадии ее обработки концентрированной серной кислотой поддерживают в интервале 30-70°C.

Реализация заявляемого способа позволяет получать терморасширяющийся графит со стабильными значениями коэффициента вспучивания при 500°C в интервале 110-200 см³/г, соответствующими требованиями противопожарной обороны. Причем при этом не происходит снижения высоких показателей технологичности процесса, поскольку технологические стадии получения терморасширяющегося графита совпадают с тактовыми по способу-прототипу.

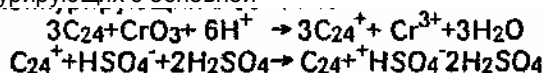
Достигнутый эффект, по нашему мнению, обусловлен следующим. Особенностью принятой схемы получения терморасширяющегося графита является отдельное введение окислителя (водного раствора хромового ангидрида) и концентрированной серной кислоты в реакционную массу, а также отсутствие визуальной регистрируемой жидкой фазы в системе графит-интеркалирующий раствор. При такой обработке графита компонентами интеркалирующего раствора после введения в реакционную массу серной кислоты одновременно с окислением матрицы графита хромом (VI) происходит совместное с сольватированными молекулами серной кислоты анионами HCO₃ внедрение соединений хрома (VI) в матрицу графита. Часто введенного в систему графит - CrO₃-H₂SO₄ хромового ангидрида выступает как окислитель, генерирующий макрокатионы и далее бисульфат графита, а другая его часть играет роль интеркаланта и в окислительно-

восстановительных реакциях на этой стадии получения ТРГ не участвует, но активно включается в них на стадии обработки окисленного графита водой в стационарном и затем динамическом режимах. Участие интеркалированных в матрицу графита соединений хрома (VI) в окислительно-гидролитических процессах приводит к фиксации в графите термолабильных структурных фрагментов, характерных для оксида графита. Наличие последних обуславливает высокие значения коэффициента вспучивания ТРГ при относительно низких температурах (<500°C) и высокую стабильность ТРГ в эксплуатационных условиях. Расположенные по периферии графеновых слоев стабильнее структурные фрагменты оксида графита придают ТРГ стабильность на воздухе и при контакте с водой, а также генерируют при термическом воздействии большое количество газообразных продуктов, что вызывает разделение графеновых слоев и ведет к терморасщепленному графиту с большим коэффициентом вспучивания. ТРГ с такими характеристиками при использовании в противопожарной обороне (в качестве компонентов вспучивающихся при огневом воздействии огнетушащих порошков, красок, покрытий, герметиков, уплотнительных материалов) и в огнезащитных материалах (в качестве добавки в резинах, смолах, полиэтилене, полипропилене, пенополиуретанах, бумаге, картоне и в других горючих материалах) обеспечивает эффективную огнетушащую способность и придает изделиям огнестойкость, особенно на ранних этапах пожара, что помогает локализации и быстрой ликвидации очага горения.

Реакция образования бисульфата графита является экзотермической и сопровождается разогревом реакционной массы. Дополнительно к этому тепло выделяется на первой стадии синтеза - смешении графита с водным раствором хромового ангидрида - в результате окисления поверхности частиц графита и его минеральных компонентов, а также при введении серной кислоты в реакционную массу в результате гидратации концентрированной серной кислоты водой, введенной в систему совместно с хромовым ангидридом. С другой стороны, теплоемкость системы графит - CrO₃-H₂SO₄-H₂O, вследствие отсутствия в ней визуальной регистрируемой жидкой фазы, мала и выделяющееся в результате перечисленных процессов тепло ведет к ее разогреву до температур выше 100°C. Однако уже при 60°C становится значимой реакция фазового окисления матричного графита хромовым ангидридом.



Одновременно с этим при повышении температуры ускоряются реакции окисления хромовым ангидридом минеральных компонентов-восстановителей графита и воды [4]. В указанных побочных реакциях, конкурирующих с основной



расходуется существенное количество введенного в реакционную массу окислителя - хромового ангидрида. В результате этого снижается выход бисульфата графита, степень окисления графита в нем и количество внедренных в матрицу графита совместно с сольватированными молекулами серной кислоты бисульфатными анионами соединений хрома (VI), что блокирует окислительно-гидролитические реакции на стадии обработки окисленного графита водой, препятствует появлению в ТРГ структурных фрагментов, характерных для оксида графита, и, в конечном итоге, вызывает снижение значений коэффициента вспучивания ТРГ до уровня 40-100 см /г, что недопустимо.

Опытным путем установлен температурный диапазон осуществления стадии обработки реакционной массы концентрированной серной кислотой. Заявляемый температурный диапазон осуществления обработки реакционной массы концентрированной серной кислотой составляет 30-70°C. При температуре реакционной массы на указанной стадии выше 70°C (верхний заявляемый предел) конечный продукт имеет коэффициент вспучивания не более 100 см /г при 500°C, что не обеспечивает достижения технического эффекта изобретения по параметру коэффициента вспучивания при 500°C. Понижение температуры реакционной массы ниже 30°C (нижний заявляемый предел) экономически нецелесообразно, так как к существенному увеличению значений коэффициента вспучивания конечного продукта против достигнутого не ведет и требует для реализации специальных технологических приемов, понижающих экономичность и технологичность процесса, что не обеспечивает достижения технического эффекта изобретения по этому параметру.

Поддержание температуры механически перемешиваемой реакционной массы на указанном этапе синтеза терморасширяющегося графита в заявляемом диапазоне температур может быть осуществлено с использованием любых известных технологических приемов. Например, отводом тепла от реакционной массы через стенку реактора, снабженного рубашкой с циркулирующей в ней охлаждающей жидкостью; варьированием температуры и скорости циркулирования охлаждающей жидкости в рубашке реактора при одновременном варьировании скорости перемешивания реакционной массы; варьированием скорости удаления газовой фазы из реактора; варьированием количества тепла, выделяющегося в ходе синтеза, путем изменения количеств вовлекаемых в синтез окисленного графита компонентов; варьированием скорости подачи концентрированной серной кислоты с одновременным отводом тепла через охлаждаемую стенку реактора; введением в* реакционную массу одновременно с подачей туда серной кислоты инертных по отношению к окисленному графиту и компонентами интеркалирующего раствора расходуемых охлаждающих агентов, например, сухого льда, или нерасходуемых охлаждающих агентов, например, предварительно охлажденных металлических или полимерных шариков, причем нерасходуемые охлаждающие агенты могут быть отделены от окисленного графита на стадии его обработки водой или из конечного продукта после его сушки. Возможно использование каждого из этих приемов в отдельности или их использования в любой комбинации.

При осуществлении способа использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75 с содержанием фракции - 0,05мм 1-4 мас.%, зольностью 6-7 мас.%, влажностью не более 1% мае. Концентрированную серную кислоту техническую с концентрацией 93,0-93,8 мас.%. (ГОСТ 2184-77). Водный 50 мас.% раствор хромового ангидрида готовили растворением навески

хромового ангидрида технического марки А (ГОСТ 2548-77) в технической воде. Концентрацию хромового ангидрида в растворах $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{O}$ определяли по плотности раствора и калориметрически дифенилкарбазидным методом. Обработку окисленного графита водой вели с использованием воды из сети технического водоснабжения с температурой 20-25°C. Конечный продукт сушили в тоннельной печи до остаточной влажности не более 1 мас.% при температуре 100-150°C при непрерывной подаче в печь потока горячего воздуха, подогреваемого факелом природного газа.

Коэффициент вспучивания конечного продукта (K_v , $\text{см}^3/\text{г}$) определяли по следующей методике. Навеску образца терморасширяющегося графита массой m (обычно 0,2-0,3 г) помещали на 10-15 с в фарфоровую чашку, предварительно установленную в разогретую до 500°C муфельную печь (тип СНОЛ 1,6. 2.5.1/9-ИЗ). Полученный из образца в результате теплового воздействия вспененный графит извлекали из печи и переносили в мерный цилиндр. Не уплотняя вспененную графитовую массу измеряли занимаемый ею объем V в условиях свободного падения под действием силы тяжести. Значения коэффициента вспучивания рассчитывали из соотношения $K_v=V/m$. Для каждого образца значение коэффициента вспучивания определяли как среднее арифметическое не менее трех параллельных измерений. Средняя ошибка измерения $\pm 5\%$ отн.

Синтез окисленного графита осуществляли в промышленном реакторе обработки графита кислотами производства фирмы "Foseco Trading AG" (Великобритания), снабженном горизонтальной ленточной мешалкой, вращающейся со скоростью 120 мин⁻¹, водоохлаждаемой рубашкой и системой, обеспечивающей интенсивный газообмен реактора с окружающей средой. Во всех опытах весовое соотношение между вовлекаемыми в синтез компонентами реакционной массы было постоянным и составляло: графит/водный раствор хромового ангидрида/концентрированная серная кислота = 100/20/80. В реактор засыпали графит, включали перемешивание и систему аспирации и в течение 1,0-1,5 мин вводили водный раствор хромового ангидрида. Через 10 мин после окончания подачи раствора CrO_3 в течение 1,5-120 мин вводили серную кислоту и через 15 мин после окончания схода серной кислоты в реактор осуществляли выгрузку окисленного графита через разгрузочный клапан. Введение раствора CrO_3 и серной кислоты осуществляли через автономные устройства, обеспечивающие равномерное распределение вводимых компонентов по длине реактора, снабженные приспособлениями, позволяющими регулировать скорость подачи указанных компонентов.

За изменением температуры реакционной массы в ходе синтеза окисленного графита следили путем непрерывной автоматической регистрации (двухкоординатный потенциометр ЛКД-4) термо-ЭДС, возникающей между горячим и холодным концами хромель-копелевой термопары. Горячий конец термопары, помещенный в стальной защитный чехол, погружали в реакционную массу, а холодный - в сосуд Дьюара, заполненный водой со льдом. Значения термо-ЭДС пересчитывали в градусы Цельсия с использованием метода калибровочной прямой [5]. Термопару калибровали по воде с известными значениями температуры. Калибровочный график совпал с описанным в литературе [5] с удовлетворительной точностью ($\pm 0,5^\circ\text{C}$).

Через 1,5-2,0 мин после введения водного раствора CrO_3 в реактор наблюдали увеличение температуры реакционной массы на 1-2°C, которая падала к моменту введения серной кислоты до исходного значения. Одновременно с началом введения серной кислоты наблюдали резкое увеличение температуры реакционной массы в реакторе. Подъем температуры прекращался через 1-2 мин после завершения схода серной кислоты в реактор, после этого начиналось плавное монотонное понижение температуры реакционной массы. Обычно к началу выгрузки окисленный графит имея температуру, превышающую температуру исходного графита не более чем на 15°C.

Используемые в описании, примерах и формуле изобретения значения температуры реакционной массы являются пиковыми значениями - то есть максимальными значениями реакционной массы в ходе синтеза окисленного графита.

Выгрузку окисленного графита из реактора синтеза осуществляли в стальные контейнеры вместимостью 1,5 м³ каждый. Сразу после выгрузки в контейнер добавляли воду при весовом соотношении окисленный графит/вода - 1/5. Полученную смесь усредняли перемешиванием и оставляли в стационарном состоянии на 24 ч, затем жидкую фазу удаляли декантацией, остаток переносили на нутч-фильтр и промывали водой в динамическом режиме до значений pH промывных вод 5-7. Продукт, полученный по завершении обработки окисленного графита водой, сушили до остаточной влажности не более 1% мае.

Пример 1. В водоохлаждаемый реактор обработки графита кислотами загружают 150 кг природного чешуйчатого графита марки ГТ-1, добавляют 30 кг 50% мае. водного раствора CrO_3 и через 10 мин после завершения введения водного раствора окислителя импульсно (в течение 1,5 мин) вводят 120 кг концентрированной серной кислоты. Через 2 мин после введения серной кислоты реакционная масса имеет максимальную температуру, равную 115°C. Через 15 мин после завершения введения серной кислоты реакционную массу, имеющую температуру 80°C, выгружают из реактора в контейнер и обрабатывают водой в стационарном, а затем в динамическом режимах и сушат до остаточной влажности не более 1 мас.%. Получают 162 кг терморасширяющегося графита с коэффициентом вспучивания при 500°C 40 $\text{см}^3/\text{г}$.

Пример 2. Процесс ведут как в примере 1, но варьируя температуру реакционной массы на стадии ее обработки концентрированной серной кислотой путем изменения скорости подачи серной кислоты в реактор. Данные приведены в табл. 1.

Пример 3. Процесс ведут как в примере 1, но варьируя загрузку исходного графита в реактор синтеза при введении серной кислоты в реакционную массу в течение 40 мин. Данные приведены в табл. 2.

для достижения технического эффекта изобретения - получения терморасширяющегося графита (ТРГ) со стабильными значениями коэффициента вспучивания при 500°C, равными 110-200 $\text{см}^3/\text{г}$, при одновременном сохранении высокой технологичности способа необходимо поддерживать температуру реакционной массы на стадии ее обработки концентрированной серной кислотой в интервале 30-70°C. Повышение температуры выше 70°C ведет к ТГР с коэффициентом вспучивания при 500°C менее 100 $\text{см}^3/\text{г}$, что не удовлетворяет требованиям противопожарной обороны, понижение температуры ниже 30°C нецелесообразно, так как к

увеличению значений коэффициента вспучивания ТРГ против достигнутого не ведет и понижает технологичность и экономичность процесса за счет существенного увеличения длительности процесса окисления графита и понижения производительности установки.

Положительный эффект от использования заявляемого технического решения состоит в получении в промышленных условиях терморасширяющегося графита со стабильными показателями качества (коэффициента вспучивания), удовлетворяющего требованиям противопожарной обороны. Предлагаемый способ обладает высокой технологичностью и может быть реализован в промышленности.

Таблица 1

Зависимость коэффициента вспучивания ТРГ от температуры реакционной массы на стадии ее обработки концентрированной серной кислотой при варьировании длительности схода (скорости подачи) серной кислоты в реактор

№ образца	Время схода H ₂ SO ₄ в реактор, мин	Максимальная температура реакционной массы, °C	Коэффициент вспучивания ТРГ при 500°C, см ³ /г
1	1,5	115	40
2	10	90	50
3	15	80	75
4	20	75	90
5	25	70	110
6	30	60	140
7	35	55	160
8	40	50	190
9	45	45	200
10	50	40	210
11	60	30	200
12	120	25	200

Примечание: температура исходных реагентов (графита, водного раствора CrO₃ и H₂SO₄) 20°C; температура воды в системе охлаждения реактора 20°C; загрузка компонентов в реактор синтеза (кг): графит - 150, водный раствор CrO₃-30, серная кислота - 120.

Таблица 2

Зависимость коэффициента вспучивания ТРГ от температуры реакционной массы на стадии ее обработки концентрированной серной кислотой при варьировании загрузки исходного графита (время схода серной кислоты в реактор постоянно и составляет 40 мин)

№ образца	Загрузка графита ГТ-1, кг	Максимальная температура реакционной массы, °C	Коэффициент вспучивания ТРГ при 500°C, см ³ /г
13	300	110	38
14	250	90	60
15	200	75	90
16	180	65	120
17	150	50	190
18	100	45	200
19	80	40	210

Продолжение табл.2

№ образца	Загрузка графита ГТ-1, кг	Максимальная температура реакционной массы, °C	Коэффициент вспучивания ТРГ при 500°C, см ³ /г
20	50	35	200
21	40	29	200

Примечание: температура исходных реагентов (графита, водного раствора CrO₃ и H₂SO₄) 20°C; температура воды в системе охлаждения реактора 20°C; весовое соотношение графит/водный раствор CrO₃/H₂SO₄ постоянно и составляет 100/20/80.