



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 49454

(13) A

(51) 6 C01B31/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГРАФІТУ, ЩО ТЕРМОРОЗШИРЮЄТЬСЯ

1

2

(21) 2001128523

(22) 11 12 2001

(24) 16 09 2002

(46) 16 09 2002, Бюл. № 9, 2002 р.

(72) Ярошенко Олександр Павлович, Савоськін Михайло Віталійович, Магазинський Олександр Миколайович, Савсуненко Олег Борисович, Жуковський Сергій Миколайович

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ ІМ. Л.М. ЛИТВИНЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб одержання графіту, що терморозширюється, який містить послідовну обробку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином кисневмісної неорганічної сполуки хрому(VI) концентрованою сірчаною кислотою та порошком сухого нейтралізуючого агента, який **відрізняється** тим, що як вказано кисневмісну неорганічну сполуку хрому(VI) використовують біхромат натрію

Винахід відноситься до технології одержання сполук інтеркалювання графіту акцепторного типу, які є здатними до спучення (термічного розширення) при нагріванні. Більш конкретно винахід відноситься до способу одержання сполук інтеркалювання графіту з сірчаною кислотою - залишкових бісульфатів графіту, які є здатними до термічного розширення при нагріванні. Частки одержуваних за пропонуванням винаходом продуктів складаються з двох основних елементів - ядра з залишкового бісульфату графіту та капсулюючої оболонки навколо нього. Вказана капсулююча оболонка навколо ядра з залишкового бісульфату графіту складається з продуктів нейтралізації відпрацьованого інтеркалюючого розчину. Одержуваний за пропонуванням способом продукт призначений для використання у першу чергу у якості компоненту екзотермічних протиусадкових сумішей, які використовуються у металургійному виробництві. Продукт може також бути використаним у якості вихідної сировини для одержання спученого графіту різноманітного призначення, наприклад, для виготовлення загусників для мастик й сорбентів для нафти та нафтопродуктів.

Є відомим спосіб одержання графіту, що терморозширюється, який включає перемішування однієї вагової частини порошку природного графіту з шістьма ваговими частинами суміші концентрованих сірчаної та азотної кислот (при ваговому співвідношенні між сірчаною та азотною кислотами у інтеркалюючому розчині 1 : 0,067) протягом 60хв, відділення окисленого графіту від відпра-

цьованого інтеркалюючого розчину та обробку (насичення) окисненого графіту газуватим аміаком до припинення його поглинання [1]. Кінцевий продукт, який утворюється при реалізації відомого способу [1], є бісульфатом графіту, частки якого капсульовано у оболонці з сульфату амонію. Одержуваний за відомим способом [1] капсульований бісульфат графіту є здатним до ефективного терморозширення при нагріванні (у температурному діапазоні 1000 – 2000°C) з утворенням спученого графіту. Особливістю відомого способу [1], яка вигідно відрізняє його від традиційних технологій одержання сполук на основі бісульфату графіту, які спучуються при нагріванні [2], є відсутність стадій промивки окисненого графіту водою та сушки промитого водою окисненого графіту. Наслідком цього є виключення утворення кислотних промивних вод, тобто не виникає необхідність їх утилізації. Однак відомому способу [1] притаманний ряд істотних недоліків:

- висока тривалість стадії обробки графіту інтеркалюючим розчином,

- використання для окиснення графіту великого надлишку інтеркалюючого розчину (суміші концентрованої сірчаної та азотної кислот),

- наявність технологічної стадії відділення графіту від відпрацьованого інтеркалюючого розчину,

- накопичення великої кількості відпрацьованого інтеркалюючого розчину, який потребує утилізації.

Найбільш близьким до рішення, що заявля-

(13) A

(11) 49454

(19) UA

ється, по технічній сутності і результату, що досягається, є спосіб одержання графіту, що терморозширюється [3], обраний нами в якості прототипу. Спосіб-прототип [3] включає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту концентрованим водяним розчином кисеньвмісної неорганічної сполуки хрому (VI), у якості якої використовують водяний розчин хромового ангідриду з концентрацією 50%мас у кількості 55см³ на 1кг вихідного графіту, концентрованою сірчаною кислотою у кількості 210см³ на 1кг вихідного графіту та порошком сухого нейтралізуючого агента. У якості сухого нейтралізуючого агента використовують порошок магnezитовий каустичний марок ПМК у кількості 420г на 1кг вихідного графіту. Обробку графіту водяним розчином хромового ангідриду ведуть протягом 10хв, обробку реакційної маси концентрованою сірчаною кислотою - 10хв, а сухим нейтралізуючим агентом - 15хв. Таким чином, тривалість обробки графіту інтеркалюючим розчином за способом-прототипом [3] становить 20хв проти 60хв за відомим способом [1].

Істотною відмінною способу-прототипу [3] від відомого способу [1] є здійснення стадії обробки графіту інтеркалюючим розчином при відсутності у реакційній масі вільної рідкої фази. Інтеркалюючий розчин, який додається до графіту, використовують у такій кількості, яка забезпечує його повне утримання на поверхні часток графіту. Це виключає з технологічної схеми процесу стадію відділення відпрацьованого інтеркалюючого розчину від окисленого графіту та як наслідок, стадію утилізації цього розчину. Спосіб-прототип [3] є високоекономічним та високотехнологічним і може бути реалізованим у одному реакторі. Процес синтезу графіту, що терморозширюється, за способом-прототипом [3] від моменту початку подачі у реактор першого компонента інтеркалюючого розчину до початку вивантаження кінцевого продукту триває усього 35хв. Окрім того, при реалізації способу-прототипу [3] повністю відсутні рідкі відходи й, як наслідок, проблеми, пов'язані з їх утилізацією.

Реалізація способу-прототипу [3] забезпечує одержання графіту, що терморозширюється (спучується), з коефіцієнтом спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання (K_c^{900}) на рівні 60 - 70см³/г, що є достатнім для використання цього продукту у складі екзотермічних протиусадкових сумішей типу «Ферракс» [4 - 6]. Однак спосіб-прототип [3] має ряд недоліків.

Істотним недоліком способу-прототипу [3] є те, що він передбачає використання у якості реагенту для окислення графіту концентрованого водяного розчину хромового ангідриду - кисеньвмісної неорганічної сполуки хрому(VI). Хромовий ангідрид та його водяні розчини є надзвичайно сильними та небезпечними у поводженні окислювачами. При попаданні на шкіру людини хромовий ангідрид та його водяні концентровані розчини викликають тяжкі хімічні опіки, а їх попадання в очі звичайно веде до втрати зору. Контакт хромового ангідриду та його концентрованих розчинів з органічними сполуками - відновниками (папером, деревиною, тканинами різних типів, мастильними матеріалами) викликає їх окислення та запалювання. Таким чином, концентрований водяний розчин хромового

ангідриду є дуже небезпечним у поводженні реагентом і при роботі з ним треба дотримуватись спеціальних заходів безпеки. Окрім того, концентровані водяні розчини хромового ангідриду є дуже корозійноактивними, що веде до швидкого виведення з ладу технологічного обладнання, яке використовують для одержання вказаних розчинів, їх зберігання та транспортування. Окрім цього, хромовий ангідрид є коштовним реагентом, що обумовлює високу собівартість кінцевого продукту, який одержують при його використанні за відомим способом-прототипом [3].

В основу винаходу покладено задачі підвищення рівня безпеки виробництва, поліпшення умов праці та зниження собівартості продукту при одночасному збереженні високої технологічності та якості продукту, притаманних способу-прототипу [3]. Під високою якістю продукту ми попереду усе розуміємо високе значення параметру K_c^{900} - не менш ніж 60см³/г.

Усі задачі, поставлені у способі, що пропонується, вирішуються за рахунок того, що, на відміну від відомого способу-прототипу [3], який містить послідовну обробку порошку природного лускатого графіту протягом 10хв водяним розчином хромового ангідриду з концентрацією 50%мас у кількості 55см³ на 1кг вихідного графіту, концентрованою сірчаною кислотою у кількості 210см³ на 1кг вихідного графіту протягом 10хв та порошком магnezитовим каустичним у кількості 420г на 1кг вихідного графіту протягом 15хв, замість хромового ангідриду для окислення графіту використовують водяний розчин натрію двохромовокислого (біхромату натрію) з концентрацією, близькою до концентрації насиченого водяного розчину.

Істотною відмінною способом, що заявляється, від способу-прототипу [3] є використання для окислення графіту замість концентрованого водяного розчину хромового ангідриду більш безпечного, більш дешевого та менш корозійноактивного водяного розчину біхромату натрію.

Реалізація пропонованого способу дозволяє одержувати кінцевий продукт, який характеризується значеннями коефіцієнту спучення (K_c) при нагріванні при 900°C у режимі теплового удару не менш ніж 60см³/г, що забезпечує досягнення технічного ефекту винаходу по вказаному параметру. Досягнення технічного ефекту винаходу, що заявляється, також забезпечується й по параметрам збереження високої технологічності та економічності, які притаманні способу-прототипу змінюється лише природа окислювача, який використовують, але витрати реагентів, кількість технологічних стадій, їх тривалість та послідовність зберігається. Досягнення технічного ефекту винаходу, що заявляється, також забезпечується й по параметру підвищення рівня безпеки та поліпшення умов праці при його реалізації за рахунок використання у якості окислювача замість небезпечного та корозійноактивного концентрованого водяного розчину хромового ангідриду менш небезпечного та менш корозійноактивного водяного розчину біхромату натрію. На відміну від концентрованих водяних розчинів хромового ангідриду, контактування концентрованих водяних розчинів біхромату натрію зі шкірою людини не викликає її

хімічних опіків, а їх контакт з органічними сполуками - відновниками (папером, деревиною, тканинами різних типів, мастильними матеріалами) не викликає запалювання останніх. Використання у якості окислювача у способі, що заявляється, біхромату натрію, який є більш дешевим у порівнянні з хромовим ангідридом (мінімум у 2,5 рази), забезпечує досягнення технічного ефекту пропонуваного способу й за параметром зниження собівартості одержуваного графіту, що терморозширюється.

Для реалізації пропонуваного способу використовували природний лускатий графіт марки ГТ-1 за Держстандартом СРСР 4596-75 виробництва Завал'євського графітового комбінату (Україна), концентровану сірчану кислоту кваліфікації «хч» з концентрацією 95,8%мас ($d = 1,835\text{г/см}^3$) за Держстандартом СРСР 4204-77, натрій дво хромовокислий (біхромат натрію) кваліфікації «технічний» за Держстандартом СРСР 2851-78. Водяні розчини біхромату натрію з концентрацією 67,7%мас ($d = 1,65\text{г/см}^3$) готували шляхом розчинення наважок біхромату натрію у дистильованій воді. Використовували порошок магnezитовий каустичний марки ПМК-83 за Держстандартом СРСР 1216-87, який попередньо просіювали крізь сито з розміром отворів 0,1мм. При реалізації способу-прототипу [3] використовували водяний розчин хромового ангідриду з концентрацією 50%мас ($d = 1,5\text{г/см}^3$), який готували шляхом розчинення наважок хромового ангідриду технічного марки А за Держстандартом СРСР 2548-77 у дистильованій воді.

Для синтезу графіту, що терморозширюється, за пропонуванним способом та за способом-прототипом [3] використовували циліндричний горизонтальний реактор місткістю 200дм³, який було виготовлено з нержавіючої сталі та обладнано багатоплатевою мішалкою, що обертається зі швидкістю $(100 \pm 10)\text{хв}^{-1}$. Для охолодження реактору використовували воду з мережі побутового водопостачання.

Коефіцієнт спучення (параметр K_c^{900}) кінцевого продукту визначали у режимі теплового удару при температурі 900°C наступним чином. У розігріту до температури 900°C муфельну піч (СНОЛ 1,6,2,5 1/9-13) встановлювали кювету з нержавіючої сталі місткістю 150см³. Наважку продукту масою $m = (0,4 - 0,6)\text{г}$ вносили у розігріту кювету, встановлену у печі, й тримали там до повного спучення протягом 60с. У результаті нагрівання у режимі теплового удару відбувалося спучення продукту. Кювету з одержаним спученим графітом виймали з печі, обережно переносили її вміст у вимірювальний скляний циліндр й визначали об'єм (V , см³), зайнятий спученим графітом. Значення коефіцієнту спучення K_c (см³/г) визначали з співвідношення $K_c = V / m$ як середнє арифметичне з трьох паралельних вимірювань. Допустима розбіжність між паралельними визначаннями становила 5%.

Винахід далі ілюструється прикладами.

Приклад 1 (порівняльний, за способом-прототипом [3])

У горизонтальний реактор, що охолоджується водою, завантажують 50кг природного графіту, вмикають перемішування та додають 2,75дм³ водяного розчину хромового ангідриду з густиною

1,5г/см³. Через 10хв у реакційну масу додають 10,5дм³ концентрованої сірчаної кислоти та продовжують перемішування протягом ще 10хв. Після завершення обробки реакційної маси сірчаною кислотою в реактор додають 21кг порошку магnezитового каустичного двома порціями. Спочатку додають першу порцію магnezиту у кількості 10,5кг, а через 5хв його залишок у кількості 10,5кг. Сумарна тривалість обробки реакційної маси порошком магnezиту становить 15хв. Після завершення обробки реакційної маси порошком магnezиту перемішування зупиняють та вивантажують кінцевий продукт з реактору. Сумарна тривалість синтезу графіту, що терморозширюється, становить 35хв.

Одержуваний кінцевий продукт має значення коефіцієнту спучення при 900°C у режимі теплового удару $K_c^{900} = 70\text{см}^3/\text{г}$.

Приклад 2

У горизонтальний реактор, що охолоджується водою, завантажують 50кг природного графіту, вмикають перемішування та додають 2,75дм³ водяного розчину натрію дво хромовокислого з густиною 1,65г/см³. Через 10хв у реакційну масу додають 10,5дм³ концентрованої сірчаної кислоти та продовжують перемішування протягом ще 10хв. Після завершення обробки реакційної маси сірчаною кислотою в реактор додають 21кг порошку магnezитового каустичного двома порціями. Спочатку додають першу порцію магnezиту у кількості 10,5кг, а через 5хв його залишок у кількості 10,5кг. Сумарна тривалість обробки реакційної маси порошком магnezиту становить 15хв. Після завершення обробки реакційної маси порошком магnezиту перемішування зупиняють та вивантажують кінцевий продукт з реактору. Сумарна тривалість синтезу графіту, що терморозширюється, становить 35хв.

Одержуваний кінцевий продукт має значення коефіцієнту спучення при 900°C у режимі теплового удару $K_c^{900} = 74\text{см}^3/\text{г}$.

Порівняння даних, які наведено у прикладах 1 та 2, показує, що використання у якості окислювача водяного концентрованого розчину біхромату натрію замість водяного концентрованого розчину хромового ангідриду дозволяє одержувати графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання не нижче чим 60см³/г при одночасному збереженні високої технологічності способу-прототипу [3].

Джерела інформації

1 А с 1657473 СССР, МПК⁵ C01B31/04. Способ получения термически расширенного графита/ Г.И. Тительман, Д.М. Бочкис, Э.В. Горожанкин и др. - Заявл. 11.07.88, №4458643/26, Опубл. 23.06.91. Бюл. №23.

2 Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. Технологические аспекты синтеза солей графита/ Журн. прикл. химии - 1994 - Т.67, №2 - С.204 - 211.

3 Получение вермикулярного графита/ В.В. Шапранов, А.П. Ярошенко, В.А. Кучеренко, В.А. Шабловский/ Химия твердого топлива - 1989, №1 - С.128 - 130 (Прототип).

4 Вермикулярный графит для экзотермических противоусадочных смесей/ А.П. Ярошенко, В.А.

Шабловский, В В Шапранов, И В Домарев, В А Кучеренко, В И Медведев / /Черная металлургия (Бюл науч -техн инф) - 1989, №1 - С 57
5 Применение эффективных экзотермических смесей при разливке спокойной стали на крупные листовые слитки/ Е А Подгородецкий, В А Митько, В А Алексеенко, О А Сидоренко, В Ф Поля-

ков, В Я Миневич/ /Черная металлургия (Бюл науч -техн инф) - 1989, №3 - С 59 - 60
6 Шабловский В А , Поляков В Ф Разработка рациональных составов эффективных экзотермических смесей - М Ин-т «Черметинформация», 1991 - 14с (Препринт, ISBN 5-85450-024-8)

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71