



УКРАЇНА

(19) UA (11) 51664 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C01B 31/04 (2006.01)  
C25B 1/00  
B01J 20/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СПУЧЕНОГО ГРАФІТУ

1

2

(21) u201001148

(22) 04.02.2010

(24) 26.07.2010

(46) 26.07.2010, Бюл.№ 14, 2010 р.

(72) АБДУРАШІДОВ АБДУРАШІД АЛІФЕНДІЙОВИЧ, КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, ПОЛЯКОВ ДМИТРО ВАСИЛЬОВИЧ, RU

(73) АБДУРАШІДОВ АБДУРАШІД АЛІФЕНДІЙОВИЧ, КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, ПОЛЯКОВ ДМИТРО ВАСИЛЬОВИЧ, RU

(57) 1. Спосіб одержання спученого графіту шляхом електрохімічної обробки вихідної сировини, яка містить в собі графіт, в електроліті - у водному розчині азотної кислоти й бертолетової солі, шляхом пропускання електричного струму крізь сировину, яка містить в собі графіт й електроліт при питомій витраті електрики 50-300мА·г/г графіту з наступним промиванням водою, сушінням і вибуховим розкладанням впровадженій в графіт бер-

толетової солі, ініційованим хімічним впливом, який **відрізняється** тим, що через сировину, яка містить в собі графіт, пропускають імпульсний електричний струм з частотою 25-100кГц, з густиною електричного струму в імпульсі не більше 1 А/см<sup>2</sup>, переважно не більше 0,5А/см<sup>2</sup>, а хімічний вплив на оброблений матеріал, який містить в собі графіт, здійснюють водним розчином тіосечовини або водним розчином перхлорату амонію.

2. Спосіб одержання спученого графіту за п. 1, який **відрізняється** тим, що застосовують водний розчин азотної кислоти й бертолетової солі з концентрацією менш ніж 50%, переважно менш ніж 40%.

3. Спосіб одержання спученого графіту за п. 1, який **відрізняється** тим, що на сировину, яка містить в собі графіт, впливають імпульсним електричним струмом зі шпаруватістю імпульсів 1,5-3, переважно зі шпаруватістю, близькою до 2.

Корисна модель відноситься до технології вуглеграфітових матеріалів зокрема до одержання спученого графіту, який може бути використаний у металургії, машинобудуванні, енергетиці, будівництві, теплоенергетиці, хімічній промисловості, при виготовленні гнучкої фольги, теплоізоляційних і вогнезахисних матеріалів, у якості сорбентів для очищення води, збору нафтопродуктів, тощо.

Відомі способи одержання спученого графіту шляхом попередньої обробки графітового порошку сірчаною кислотою з додаванням сильних окислювачів типу HNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, та ін., для одержання інтеркальованого графіту й наступного термічного розкладання з'єднань проникнення графіту (див. Есин О.А., Гельд П.В. "Физическая химия пирометаллургических процессов", М.: Металлургиздат, 1950, с.250). Интеркальований графіт є продуктом проникнення в кристали вихідного графіту якої-небудь хімічної сполуки і служить проміжною сировиною в технологіях одержання терморозширеного графіту і виробів на його осно-

ві. У промисловості звичайно застосовуються рідиннофазні хімічні способи одержання інтеркальованого графіту, що включають обробку графіту сильними окисниками й інтеркалатами. Як окисники беруть дихромат калію, азотну кислоту, персульфат амонію, пероксид водню, оксид хрому (VI) (хромовий ангідрид) та ін., як інтеркалати беруть сірчану кислоту, азотну кислоту, ортофосфорну кислоту, деякі солі [Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений / Киев. - Наукова думка. -1990. - 200с.].

Ці способи мають серйозні недоліки, зумовлені застосуванням сильних окиснювачів і концентрованих кислот, що здебільшого отруйні. Найбільш поширеним є хімічний метод інтеркалювання графіту сірчаною кислотою у рідкій фазі. Проте цей метод також має серйозні недоліки: підвищена витрата концентрованої сірчаної кислоти, що в 2-4 рази перевищує теоретично розраховану кількість кислоти; залежність процесу від концентрації кис-

(13) U

(11) 51664

(19) UA

лоти; якщо концентрація сірчаної кислоти менша від 92%, одержати якісний інтеркальований графіт неможливо; окиснювачі, які застосовують досить дорогі й агресивні.

Відомі способи одержання спученого графіту із з'єднань графіту шляхом їх швидкого термічного розкладання (теплового удару). Всі вони відрізняються методом одержання з'єднань проникнення графіту й подібні в тім, що у всіх відомих способах розширений графіт одержують шляхом термічного розкладання цих з'єднань при дуже високих температурах (500-1300°C). У патенті №2118941, Росія, (СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА, МПК<sup>7</sup> C01Y31/04, опубл. 20.9.98, бюл. №26) з'єднання графіту одержують обробкою графіту  $\text{HNO}_3$ , що димить, при масовому відношенні  $\text{HNO}_3/\text{графіт} = (0,37-0,75)/1$ . При термічному розкладанні отриманого з'єднання графіту одержують розширений графіт. В а.с. №1577244, Росія, (СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩЕГОСЯ ГРАФИТА, МКИ 301Y34/04, опубл. 23.3.95, бюл. №8) терморозширений графіт одержують послідовною обробкою графіту водним розчином хромового ангідриду, концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , карбамідом і сухим нейтралізуювальним агентом на основі  $\text{MgO}$ . Отриманий продукт нагрівають до 1280°C й одержують розширений графіт. У патенті Росії №2237011 (СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПУЧЕННОГО ГРАФИТА ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ, МПК<sup>7</sup> C01B31/04, опубл. 27.09.2004) для попередньої обробки графітового порошку використовують хлорну кислоту з концентрацією 30-62мас.%, при цьому нагрівання здійснюють шляхом передачі тепла від теплоносія. У патенті України №55478 (СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СПУЧЕНОГО ГРАФІТУ, МПК<sup>7</sup> C01B31/04, опубл. 15.04.2003, бюл. №4) як неорганічну сіль хлорної кислоти використовують перхлорат амонію й у суміш додатково вводять модифікуювальний реагент, за який використовують сірчану кислоту. У патенті України №38655 (СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА СОРЕБЦІЙНОГО ТЕРМОРОЗЩЕПЛЕНОГО ГРАФІТУ, МПК<sup>7</sup> C01B31/04, опубл. 15.05.2001, бюл. №4) спосіб включає обробку порошку кристалічного графіту сірчаною кислотою з окиснювачем, промивання отриманого окисненого графіту, сушіння й наступну термообробку його продуктами згоряння газоподібного палива.

Таким чином, всі перераховані відомі способи одержання спученого графіту засновані на швидкому термічному розкладанні з'єднань графіту, отриманих окислюванням графіту в кислих середовищах окиснювачами, які містять кисень, або фторованого графіту. Відомі способи не забезпечують достатнього ступеня руйнування кристалічних структур графіту, оскільки процес спучування відбувається, в основному, за рахунок збільшення міжпакетних відстаней кристалічної структури й значною мірою залежить від ступеня проникнення. При цьому дуже складно домогтися високого ступеня заповнення графітової матриці окиснювачем й інтеркалянтом, тобто одержати з'єднання проникнення 1-го й 2-го ступеня.

Більш економічно вигідними є електрохімічні способи одержання спученого графіту. Електрохі-

мічні способи мають ряд переваг: вони екологічно більш безпечні; не потребують значних витрат кислоти і води для промивання; використаний електрод і промивну воду можна повторно використати для виготовлення нових порцій електроліту, який використовують для одержання інтеркальованого графіту; одержуваний інтеркальований графіт не забруднюється окиснювачем і продуктами його відновлення; синтез інтеркальованого графіту можна здійснювати в контрольованому режимі й одержувати продукт із заданими характеристиками. [Див. Апостолов С.П., Краснов В.В., Финаєнов А.И. Электрохимический синтез гидросульфата графита в потенциостатическом режиме // Журнал прикладной химии. -1997. - Т.70. - Вып.4. - С.602-607].

Відомий спосіб одержання спученого графіту, що включає електрохімічну обробку графіту у водному розчині сірчаної кислоти в електролітичній комірці з анодом і катодом для розміщення графітового порошку, який притискають до анода і піддають електролізу при густині струму, меншій ніж  $500\text{mA}/\text{cm}^2$ . Графіт попередньо змішують з розчином сірчаної кислоти у співвідношенні  $0,5-1,0\text{cm}^3$  електроліту на 1 г графіту, між графітом і катодом розміщують розділювальну пористу мембрану з хімічно стійкого матеріалу, електрохімічну обробку горизонтального або вертикального шару графіту ведуть у гальваностатичному режимі з густиною струму  $1-50\text{mA}/\text{cm}^2$  при відношенні площі анодного підведення струму до маси графіту  $0,5-3\text{cm}^2/\text{г}$ . При цьому беруть розчин сірчаної кислоти з масовою часткою 30-94%. [Патент України №77533. СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО ГРАФІТУ. МПК<sup>7</sup> C01B31/04, C25B1/00. Опубл. 15.12.2006, бюл. №12].

Недоліками способу є тривалість процесу електрохімічної обробки, а також проведення процесу у гальваностатичному режимі, що приводить до одержання неоднорідного продукту й, як наслідок, до незадовільної насипної щільності спученого графіту.

Відомий спосіб одержання спученого графіту, що включає подачу порошку природного графіту й розчину сірчаної кислоти в реакційну камеру, підпресування графіту до аноду, електрохімічну обробку підпресованого графіту в розчині сірчаної кислоти між катодом й анодом, при цьому електрохімічну обробку ведуть при постійному анодному потенціалі в інтервалі 1-2 вольт при питомій витраті електрики  $20-300\text{mA}\cdot\text{г}/\text{г}$  графіту. [Патент Росії №2083723. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА И РЕАКТОР ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ. МПК<sup>7</sup> C01B31/04, C25B1/00. Опубл. 10.07.1997].

Недоліками способу є тривалість процесу електрохімічної обробки, проведення процесу при постійному анодному потенціалі, що приводить до незадовільної насипної щільності спученого графіту.

Відомий спосіб одержання спученого графіту, розкритий у патенті США 4350576, МПК C25B1/00, 1982 рік. Даний спосіб включає електрохімічну обробку шляхом анодного окислення графіту у водних розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або  $\text{HNO}_3$  при постійній

щільності струму 40-50мА/см<sup>2</sup> протягом 6-7 годин, наступне промивання водою, сушіння й термообробку.

Недоліками способу є тривалість процесу електрохімічної обробки, проведення процесу у гальваностатичному режимі, що приводить до одержання неоднорідного продукту, а також незадовільна насипна щільність продукту й відсутність здатності спінюватися при порівняно низьких температурах (200-400°C).

Основними недоліками існуючих методів електрохімічного синтезу спученого графіту є низька продуктивність процесу й енерговитрати, що значно перевищують теоретично розраховані (понад 200А·г/кг). Тому актуальною проблемою в технології одержання спученого графіту є пошук ефективних економічно вигідних електрохімічних способів інтеркалювання графіту.

Відомий спосіб одержання спученого графіту, у якому вихідну сировину, яка містить в собі графіт, попередньо піддають хімічній обробці окиснювальними сумішами, у тому числі, на основі азотної кислоти й бертолетової солі. (Патент США N4895713, кл. C01B31/04, 1990.).

Однак цей спосіб має ряд недоліків: токсичність більшості хімічних окислювачів вимагає серйозних заходів щодо захисту навколишнього середовища. Крім того, використання значної кількості окиснювального розчину порівняно до графіту не дозволяє одержати однорідний інтеркальований графіт, що погіршує якість кінцевого продукту - спученого графіту.

Відомий спосіб одержання спученого графіту, що включає хімічну обробку сировини, яка містить в собі графіт, з'єднанням, яке містить у собі кисень й галоген, та має формулу:  $MXO_n$ , де М - одне з хімічних речовин ряду Н, NH<sub>4</sub>, Na, К; Х - одне з хімічних речовин ряду Cl, Br, J; n=1-4, з наступним вибуховим розкладанням з'єднань, ініціюваним шляхом фотохімічного, або електрохімічного, або механічного, або термохімічного, або сонохімічного, або прямого хімічного впливу. [Патент Росії №2163883. СПОСОБ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНОЙ СМЕСИ ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТОДОМ ХОЛОДНОЙ ДЕСТРУКЦИИ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ. МПК<sup>7</sup> C01B31/04, B01J20/20. Оpubл. 10.03.2001].

Недоліком способу є його екологічна небезпека.

Найбільш близьким до пропонованого є спосіб одержання пінографіту, що включає електрохімічну обробку графітових часток у водному розчині азотної кислоти, промивання водою, сушіння й термообробку, при цьому електрохімічну обробку ведуть при постійному анодному потенціалі з наданням кількості електрики не менш 50мА·г/г графіту в одну або більше стадій у водному розчині азотної кислоти з концентрацією 20-58%. [Патент Росії № 2233794. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОГРАФИТА И ПЕНОГРАФИТ, ПОЛУЧЕННЫЙ ДАННЫМ СПОСОБОМ. МПК<sup>7</sup> C01B31/04, C25B1/00. Оpubл. 10.08.2004].

Недоліками способу є необхідність проведення процесу в кілька стадій, що знижує продуктив-

ність, а також проведення процесу при постійному анодному потенціалі, що також знижує продуктивність за рахунок неповного "просочення" сировини, яка містить в собі графіт, електролітом і приводить, як правило, до незадовільної насипної щільності спученого графіту. Крім того, для високого ступеня заповнення електролітом графітової матриці, тобто для одержання з'єднань проникнення 1-го-2-го ступеню, необхідно проводити процес тривалий час - до 7 годин.

В основу корисної моделі поставлені задачі підвищення продуктивності способу й поліпшення його екологічності.

Запропонований, як і відомий спосіб одержання спученого графіту, заснований на електрохімічній обробці первинної сировини, яка містить в собі графіт, в електроліті - у водному розчині азотної кислоти й бертолетової солі, шляхом пропускання електричного струму крізь сировину, яка містить в собі графіт й електроліт при питомій витраті електрики 50-300мА·г/г графіту з наступним промиванням водою, сушінням і вибуховим розкладанням впровадженої в графіт бертолетової солі, ініційованим хімічним впливом і, відповідно до цієї пропозиції, через сировину, яка містить в собі графіт, пропускають імпульсний електричний струм з частотою 25-100кГц, з густиною електричного струму в імпульсі не більше 1А/см<sup>2</sup>, переважно не більше 0,5А/см<sup>2</sup>, а хімічний вплив на оброблений матеріал, який містить в собі графіт, здійснюють водним розчином тіосечовини або водним розчином перхлорату амонію. При цьому застосовують водний розчин азотної кислоти й бертолетової солі з концентрацією менш ніж 50%, переважно менш ніж 40%. При цьому на сировину, яка містить в собі графіт, впливають імпульсним електричним струмом зі шпаруватістю імпульсів 1,5-3, переважно зі шпаруватістю, близькою до 2.

Через сировину, яка містить в собі графіт, пропускають імпульсний електричний струм з частотою 25-100кГц. Це підвищує продуктивність способу, оскільки застосування імпульсного електричного струму приводить до більше ефективного "просочення" сировини, яка містить в собі графіт, електролітом. При цьому не потрібні висококонцентровані розчини електроліту, що підвищує екологічність способу. Застосування частоти менш 25кГц знижує ефективність "просочення" сировини, яка містить в собі графіт, електролітом і не дозволяє одержати проникнення електроліту в графітову матрицю на рівні 1-2-го ступеня. Застосування частоти більше 100кГц також не приводить до підвищення ефективності "просочення" сировини, яка містить в собі графіт, електролітом.

На сировину, яка містить в собі графіт, впливають імпульсним електричним струмом з густиною електричного струму в імпульсі не більш 1А/см<sup>2</sup>, переважно не більш 0,5А/см<sup>2</sup>. При густині електричного струму більше 1А/см<sup>2</sup> підвищується ймовірність передчасного запуску реакції вибухового розкладання впровадженої в графіт бертолетової солі.

Хімічний вплив на оброблений матеріал, який містить в собі графіт, здійснюють водним розчином тіосечовини або водним розчином перхлорату

амонію. Це підвищує продуктивність і спрощує спосіб за рахунок виключення необхідності нагрівання графіту для його розширення.

Застосовують водяний розчин азотної кислоти й бертолетової солі з концентрацією менш 50%, переважно менш 40%. Це спрощує спосіб, поліпшує екологію й робить спосіб економічно вигідним.

На сировину, яка містить в собі графіт, впливають імпульсним електричним струмом зі шпаруватістю імпульсів 1,5-3, переважно зі шпаруватістю близької до 2. Це підвищує продуктивність способу. При шпаруватості імпульсів менш ніж 1,5 підвищується ймовірність передчасного запуску реакції вибухового розкладання впровадженої в графіт бертолетової солі. При шпаруватості імпульсів більш ніж 3 знижується ефективність "просочення" сировини, яка містить в собі графіт, електролітом, що не дозволяє здійснити високий ступінь заповнення графітової матриці електролітом й одержати 1-у ступень проникнення електроліту.

Приклад. Спосіб здійснюють в електролітичній комірці, в яку насипають рівномірним шаром порошок, який містить в собі графіт, та змішують із електролітом – водним розчином азотної кислоти й бертолетової солі, що має концентрацію 20мас.% при відношенні маси порошку, який містить в собі графіт, до маси електроліту 1:1. Суміш порошку, який містить в собі графіт, з електролітом, що перебуває в електролітичній комірці, піддають впливу імпульсного електричного струму з частотою 25-100кГц, з густиною електричного струму в імпульсі не більш 0,5А/см<sup>2</sup> протягом 20-60 хвилин при питомій витраті електрики 200мА-г/г графіту, при шпаруватості імпульсів рівної 2. При впливі на сировину, яка містить в собі графіт, імпульсним електричним струмом відбувається глибока інтеркаляція електроліту в міжплощинні зони графітової структури. Оскільки розчин азотної кис-

лоти й бертолетової солі є надзвичайно сильним окислювачем, відбувається окислювання поверхневих шарів графітової структури. Цей процес різко інтенсифікується завдяки впливу імпульсного електричного струму. З однієї сторони процес інтенсифікується завдяки анодному окислюванню, з іншої сторони імпульсний електричний вплив інтенсифікує проникнення електроліту в міжшаровий простір графіту.

Потім отриманий продукт промивають водою, сушать і здійснюють вибухове розкладання впровадженої в графіт бертолетової солі, хімічним впливом, що здійснюють водним розчином тіосечовини або водним розчином перхлорату амонію шляхом змочування інтеркальованого графіту. У результаті одержують спучений графіт з насипною щільністю 3-3,5г/л. Процес спучування відбувається однорідно у всій масі графітового порошку, інтеркальованого рівномірно електролітом. Для реалізації запропонованого способу також можна використовувати відомий пристрій, що містить електролітичну комірку карусельного типу (див. наприклад, патент Росії №2263070. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННОГО ГРАФИТА И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ. МПК<sup>7</sup> C01B31/04, C25B1/00. Опубл. 27.10.2005].

Таким чином, вплив на сировину, яка містить в собі графіт, поміщену у водний розчин азотної кислоти й бертолетової солі, імпульсним електричним струмом із частотою 25-100кГц, з густиною електричного струму в імпульсі не більш 1А/см<sup>2</sup>, переважно не більш 0.5А/см<sup>2</sup>, і хімічний вплив на оброблений матеріал, який містить в собі графіт, водним розчином тіосечовини або водним розчином перхлорату амонію дозволяє підвищити продуктивність способу й поліпшити його екологічність.