



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 53047

(13) A

(51) 7 C01B31/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТЕРМОРОЗШИРЮВАНОГО ГРАФІТУ

1

2

(21) 2002021371

(22) 19 02 2002

(24) 15 01 2003

(46) 15 01 2003, Бюл. № 1, 2003 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 терморозширюваного графіту, який містить послідовну обробку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином кисневмісної неорганічної сполуки хрому (VI) концентрованою сірчаною кислотою, подальшу обробку окисленого графіту водою у стаціонарному, а потім у динамічному режимах та сушіння кінцевого продукту, який відрізняється тим, що як 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. Одержані згідно пропонуваному способу продукти можуть бути використані у галузі протипожежного захисту, зокрема, у складі вогнезахисних фарб, покриттів, мастик, замазок та інших вогнезахисних матеріалів, що спучуються. Продукти можуть бути також використані для вогнезахисту горючих полімерних матеріалів, а також у якості компоненту матеріалів, які спучуються при нагріванні, та використовуються у металургійному виробництві. Одержувані за пропонуванним способом продукти можуть бути використані для одержання спученого графіту та гнучкого графіту з нього. Вони можуть бути також використані для виробництва спучених графітових сорбентів, призначених для видалення нафти та нафтопродуктів з поверхні води.

Є відомим спосіб одержання графіту, що терморозширюється, який включає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту водним розчином хромового ангідриду з концентрацією 50%мас, концентрованою сірчаною кислотою, промивку окисленого графіту водою у динамічному режимі на вакуумному фільтрі та сушку кінцевого продукту при 100 - 110°C до постійної ваги [1]. Відомий спосіб [1] характеризується високою еконо-

мічністю та технологічністю, які обумовлені тим, що для обробки графіту інтеркалюючий розчин (водний розчин хромового ангідриду та концентрована сірчана кислота) використовують у кількості, яка забезпечує його повне утримання на поверхні часток графіту та виключає утворення у реакційній масі вільної рідкої фази.

Недоліком цього відомого способу є те, що одержувані при його реалізації продукти мають коефіцієнт спучення при 500°C (K_{500}) не більш ніж 100см³/г.

Найбільш близьким до рішення, що заявляється, по технічній сутності і результату, що досягається, є спосіб одержання графіту, що терморозширюється [2], обраний нами в якості прототипу. Спосіб-прототип [2] включає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту водним розчином хромового ангідриду з концентрацією хромового ангідриду 50%мас протягом 10хв, концентрованою сірчаною кислотою протягом 10хв, додавання у реакційну масу води, витримання одержаної суміші у стаціонарному стані (без перемішування) на протязі 24год, промивку окисленого графіту водою у динамічному режимі на вакуумному фільтрі до рН промивних вод 6 - 7 та сушку промитого водою окисленого графіту при 100 - 110°C до вологості не більш ніж 1,0%мас. Спосіб-прототип [2] зберігає високу економічність та технологічність відомого способу [1] та дозволяє одержувати продукти з коефіцієнтом спучення при 500°C (K_{500}) у діапазоні від 110 до 200см³/г.

Істотним недоліком способу-прототипу [2] є те,

(13) A

(11) 53047

(19) UA

що він передбачає використання у якості реагенту для окислення графіту концентрованого водного розчину хромового ангідриду - кисеньвмісної неорганічної сполуки хрому(VI). Хромовий ангідрид та його водні розчини є надзвичайно сильними та небезпечними у поводженні окислювачами. При попаданні на шкіру людини хромовий ангідрид та його водні 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 водний розчин хромового ангідриду є дуже небезпечним у поводженні реагентом і при роботі з ним треба дотримуватись спеціальних заходів безпеки. Окрім того, концентрований водний розчин хромового ангідриду є дуже корозійно активним, 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 [2].

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 [2]. Під високою якістю продукту ми попереду все розуміємо високе значення параметру K_C^{500} - у діапазоні від $110 \text{ см}^3/\text{г}$ до $200 \text{ см}^3/\text{г}$.

Усі задачі, поставлені у способі, що пропонується, вирішуються за рахунок того, що, на відміну від відомого способу-прототипу [2], який містить послідовну обробку порошку природного лускатого графіту 50%мас водним розчином хромового ангідриду та концентрованою сірчаною кислотою в умовах, які виключають утворення у реакційній масі вільної рідкої фази, додавання у реакційну масу, яка містить окислений графіт та відпрацьований інтеркалюючий розчин, води та витримування одержаної суміші у стаціонарних умовах (без перемішування) протягом 24 год, видалення твердої фази на фільтрі, промивку твердого продукту водою на фільтрі до pH промивних вод 6 - 7 та сушку при $100 - 110^\circ\text{C}$ до вологості не більш ніж 1,0%мас, замість водного розчину хромового ангідриду для окислення графіту використовують водний розчин натрію двохромовокислого (біхромату натрію) з концентрацією, близькою до концентрації насиченого водного розчину.

Істотною відмінною способом, що заявляється, від прототипу [2] є використання для окислення графіту замість концентрованого водного розчину хромового ангідриду більш безпечного, більш дешевого та менш корозійноактивного водного розчину біхромату натрію.

Реалізація пропонованого способу дозволяє одержувати кінцевий продукт, який характеризується значеннями коефіцієнту спучення (K_C^{500}) при нагріванні при 500°C у діапазоні $110 - 200 \text{ см}^3/\text{г}$, що забезпечує досягнення технічного ефекту винахо-

ду 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 водного розчину хромового ангідриду менш небезпечного та менш корозійноактивного водного розчину біхромату натрію. На відміну від концентрованих водних розчинів хромового ангідриду, контактування концентрованих водних 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 пропонованого способу й за параметром зниження собівартості одержуваного графіту, що терморозширюється.

Для реалізації пропонованого 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 двохромовокислий (біхромат натрію) кваліфікації «технічний» за Держстандартом СРСР 2651-78. Водні розчини біхромату натрію з концентрацією 67,7%мас ($d = 1,65 \text{ г/см}^3$) готували шляхом розчинення наважок біхромату натрію у дистильованій воді. Для обробки окисленого графіту використовували воду з мережі побутовою водопостачання з температурою $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$. При реалізації способу-прототипу [2] використовували водний 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.

Синтез графіту, що терморозширюється, за пропонованим способом та за способом-прототипом [2] здійснювали у відкритому скляному циліндричному реакторі місткістю 300 см^3 який обладнано Т-подібною мішалкою з нержавіючої сталі, що обертається зі швидкістю $100 \pm 10 \text{ хв}^{-1}$. Для перемішування реакційної маси використовували універсальний лабораторний змішувач МРВ 309. Завантаження вихідного графіту у всіх випадках було постійним й становило 25г. Після завантаження графіту у реактор починали перемішування та додавали до графіту визначену кількість водного розчину біхромату натрію або хромового ангідриду. Через 10хв перемішування у реакційну масу додавали визначену кількість концентрованої сірчаної кислоти та продовжували перемішування.

реакційної маси ще на протязі 10хв. Потім перемішування вимикали, вводили у реактор 200см³ води та усереднювали отриману суміш перемішуванням протягом 1хв. Потім вміст реактору перенесли у скляний стакан з використанням 300см³ води. Одержану суміш окисленого графіту з водою залишали у стаціонарному стані (без перемішування) на 24год. Потім тверду фазу відфільтровували на паперовому фільтрі у вакуумі водострумного насосу з використанням лійки Бюхнера та колби Бунзена та після цього промивали окислений графіт на фільтрі з використанням 2дм³ води. Промитий водою окислений графіт сушили у лабораторній шафі до вологості не більш ніж 1,0%мас.

Коефіцієнт спучення (K_C^{500}) продуктів, що одержано за пропонованим способом та за способом-прототипом [2], визначали при температурі 500°C наступним чином. У розігріту до температури 500°C муфельну піч (СНОЛ 1,6 2,5 1/9-ІЗ) встановлювали кювету з нержавіючої сталі місткістю 150см³. Наважку продукту масою $m = (0,2 - 0,3)г$ 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 й вміст у скляний вимірювальний циліндр й вимірювали об'єм ($V, см^3$), що займає спучений графіт. Значення коефіцієнту спучення $K_C (см^3/г)$ визначали з співвідношення $K_C = V / m$ як середнє арифметичне з трьох паралельних вимірювань. Допустима розбіжність між паралельними визначаннями параметру K_C становила 5%.

Реалізація пропонованого способу одержання графіту, що терморозширюється, далі ілюструється прикладами.

Приклад 1 (порівняльний, за способом-прототипом [2])

У реактор завантажують 25г природного лускатого графіту, вмикають перемішування та додають 3см³ (12см³ на 100г вихідного графіту) водного розчину хромового ангідриду з концентрацією 50%мас. Через 10хв у реактор додають 8см³ концентрованої сірчаної кислоти (32см³ на 100г вихідного графіту) та продовжують перемішування реакційної маси протягом 10хв. Потім у реактор додають 200см³ води та перемішують одержану суміш протягом 1хв. Після цього вміст реактору переносять у скляний стакан з використанням додатково 300см³ води. Вміст стакану залишають на 24год у стаціонарному стані (без перемішування). Потім твердий залишок відфільтровують на паперову фільтр та промивають його 2дм³ води. Промитий водою окислений графіт сушать у сушильній шафі при 100 - 110°C до вологості 0,5%мас. Одержують графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 500°C $K_C^{500} = 120см^3/г$.

Приклади 2 - 11 (порівняльні, за способом-прототипом [2])

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 1, але при цьому варіюють кількість водного розчину хромового ангідриду та концентрованої сірчаної кислоти, які додають у реактор на стадії окислення графіту. Значення параметру K_C^{500} для одержаних при цьому зразків графіту, що

терморозширюється, наведено у табл 1

Приклад 12

У реактор завантажують 25г природного лускатого графіту, вмикають перемішування та додають 3см³ (12см³ на 100г вихідного графіту) водного розчину біхромату натрію з концентрацією 67,7%мас. Через 10хв у реактор додають 8см³ концентрованої сірчаної кислоти (32см³ на 100г вихідного графіту) та продовжують перемішування реакційної маси протягом 10хв. Потім у реактор додають 200см³ води та перемішують одержану суміш протягом 1хв. Після цього вміст реактору переносять у скляний стакан з використанням додатково 300см³ води. Вміст стакану залишають на 24год у стаціонарному стані (без перемішування). Потім твердий залишок відфільтровують на паперову фільтр та промивають його 2дм³ води. Промитий водою окислений графіт сушать у сушильній шафі при 100 - 110°C до вологості 0,5%мас. Одержують графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 500°C $K_C^{500} = 120см^3/г$.

Приклади 13 - 22

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 12, але при цьому варіюють кількість водного розчину біхромату натрію та концентрованої сірчаної кислоти, які додають у реактор на стадії окислення графіту. Значення параметру K_C^{500} для одержаних при цьому зразків графіту, що терморозширюється, наведено у табл 2

Таблиця 1

Значення коефіцієнту спучення при 500°C для зразків графіту, що терморозширюється, одержаних при реалізації способу-прототипу [2]

№ прикладу	Витрати реагентів на стадії окислення графіту, см ³ /100г вихідного графіту		$K_C^{500}, см^3/г$
	Водний розчин CrO ₃	H ₂ SO ₄	
1	12	32	120
2	12	36	170
1	16	36	160
4	10	40	120
5	12	40	130
6	14	40	140
7	16	40	160
8	8	42	110
9	10	42	195
10	14	42	195
11	16	42	200

Таблиця 2

Значення коефіцієнту спучення при 500°C для зразків графіту, що терморозширюються, одержаних при реалізації способу, що заявляється

№ прикладу	Витрати реагентів на стадії окислення графіту, см ³ /100г вихідного графіту		K _C ⁵⁰⁰ , см ³ /г
	Водний розчин Na ₂ Cr ₂ O ₇	H ₂ SO ₄	
12	12	32	120
13	12	36	174
14	16	36	164
15	10	40	122
16	12	40	132
17	14	40	144
18	16	40	161
19	8	42	110
20	10	42	198
21	14	42	199
22	16	42	200

Порівняння даних, які наведено у табл 1 та табл 2, показує, що використання у якості окислювача водного концентрованого розчину біхромату натрію замість водного концентрованого розчину хромового ангідриду дозволяє одержувати графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 500°C у діапазоні від 110 до 200см³/г при одночасному зберіганні високої технологічності способу-прототипу [2]

Джерела інформації

1 Пат 20513А Україна, МПК⁶ C01B/31/04 Спосіб одержання сполуки, що терморозширюється, на основі графіту/ О П Ярошенко, В В Шапранов, М В Савоськін, В О Кучеренко, О А Сергієнко (ІНФОВ НАН України), Заявл 01 03 95, №95030972 Опубл 27 02 98

2 Пат 21167А Україна, МПК⁶ C01B/31/04 Спосіб одержання графіту, що терморозширюється/ О П Ярошенко, В В Шапранов, В О Кучеренко, О А Сергієнко, С Б Любчик, В Д Кассов (ІНФОВ НАН України), Заявл 15 02 93, №93050430, Опубл 27 02 98 (Прототип)