



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 53070

(13) A

(51) 7 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) 2002021569

(22) 26 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 графіту, що терморозширюється, який включає послідовну обробку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином кисневмісної неорганічної сполуки хрому (VI), концентрованою сірчаною кислотою та порошком сухого нейтралізуючого агента у присутності природного вуглеводню, 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. Частки одержуваних за пропонованим 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 пропонованим способом продукт призначено для використання у першу чергу як компоненту інертних та екзотермічних протиусадкових сумішей, які використовуються у металургійному виробництві. Продукт може також бути використаним у якості вихідної сировини для одержання спученого графіту різноманітного призначення, наприклад, загусників для мастил 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 концентрованою сірчаною та азотною кислот (при ваговому співвідношенні між сірчаною та азотною кислотами у інтеркалюючому розчині 1 : 0,067) протягом 60хв, відділення окисленого графіту від відпрацьованого інтеркалюючого розчину та обробку (насичення) окисленого 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] 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 окисленого графіту водою та сушки промитого водою окисленого графіту. Наслідком цього є виключення утворення кислотних промивних вод, тобто не виникає потреби їх утилізації. Однак відомому способу [1] притаманний ряд істотних недоліків: висока тривалість стадії обробки графіту інтеркалюючим розчином, використання для окислення 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.

Також є відомим спосіб одержання графіту, що терморозширюється [3], який включає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином 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 аген-

(13) A

(11) 53070

(19) UA

ту. У якості сухого нейтралізуючого агента використовують порошок магнезитовий каустичний марок ПМК у кількості 420г на 1кг вихідного графіту. Обробку графіту водним 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 відомим способом [3] ставить 20хв проти 60хв за відомим способом [1].

Істотною відмінною відомого способу [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 [3] є високоекономічним та високотехнологічним і може бути реалізованим у одному реакторі. Процес синтезу графіту, що терморозширюється, за відомим способом [3] від моменту початку подачі у реактор першого компоненту інтеркалюючого розчину до початку вивантаження кінцевого продукту триває усього лише 35хв. Окрім того, при реалізації способу [3] є повністю відсутні рідкі відходи й, як наслідок, проблеми, пов'язані з їх утилізацією.

Реалізація відомого способу [3] забезпечує одержання графіту, що терморозширюється (спучується), з коефіцієнтом спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання ($K_{C900yд}$) на рівні 60 - 70см³/г, що є достатнім для використання цього продукту у складі екзотермічних протиусадкових сумішей типу «Ферракс» [4 - 6].

Основним недоліком вказаного відомого способу [3] є те, що одержуваний при його реалізації продукт має значення коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання ($K_{C900лн}$) на рівні 5 - 6см³/г та є непридатним для використання у складі інертних протиусадкових сумішей. Нами експериментально встановлено, що у складі інертних протиусадкових сумішей є можливим використання графітів, що терморозширюються, з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання ($K_{C900лн}$) не менш, ніж 40см³/г.

Найбільш близьким до рішення, що заявляється, по технічній сутності і результату, що досягається, є спосіб одержання графіту, що терморозширюється [7], обраний нами в якості прототипу. Спосіб-прототип [7] включає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином кисеньвмісної неорганічної сполуки хрому (VI), у якості якої використовують водний 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 сумісно з природним вуглеводнем. У якості сухого нейтралізуючого агента використовують порошок магнезитовий каустичний марок ПМК у кількості 420г на 1кг вихідного графіту. У якості природного вуглеводню використовують борошно деревне, бо-

рошно пшеничне, висівки пшеничні, крохмаль кукурудзяний, крохмаль картопляний або крупну манну у кількості 150 - 200г на 1кг вихідного графіту. Обробку графіту водним розчином хромового ангідриду ведуть протягом 10хв, обробку реакційної маси концентрованою сірчаною кислотою - 10хв, а сухим нейтралізуючим агентом у присутності природного вуглеводню - 15хв. Таким чином, сумарна тривалість синтезу графіту, що терморозширюється, за способом-прототипом [7] становить 35хв.

Одержуваний при реалізації способу-прототипу [7] графіт, що терморозширюється (спучується), має значення коефіцієнту спучення при 900°C в лінійному режимі нагрівання ($K_{C900лн}$) не менш ніж 40см³/г, що забезпечує його використання у складі протиусадкових сумішей на відміну від продукту, одержуваного за відомим способом [3]. Однак спосіб-прототип [7] має ряд недоліків.

Істотним недоліком способу-прототипу [7] є те, 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 сильним та небезпечним у поводженні окислювачами. При попаданні на шкіру людини хромовий ангідрид та його водяні концентровані розчини викликають тяжкі хімічні опіки, а їх попадання у 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 й при роботі з ним треба додержуватись 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 [7].

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 [7]. Під високою якістю продукту ми поперед усе розуміємо високе значення параметру $K_{C900лн}$ - не менш ніж 40см³/г.

Усі задачі, поставлені у способі, що пропонується, вирішуються за рахунок того, що, на відміну від відомого способу-прототипу [7], який містить послідовну обробку порошку природного лускатого графіту протягом 10хв водним 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 магнезитовим каустичним у кількості 420г на 1кг вихідного графіту, протягом 15хв сумісно з природним

вуглеводнем у кількості 150 - 200г на 1кг вихідного графіту, замість водного розчину хромового ангідриду для окиснення графіту використовують водний розчин натрію двохромовокислого (біхромату натрію) з концентрацією, близькою до концентрації насиченого водного розчину

Істотною відмінною способом, що заявляється, від прототипу [7] є використання для окиснення 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 ($K_C^{900\text{кл}}$) при нагріванні при 900°C у лінійному режимі не менш ніж 40см³/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 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 дешевшим у порівнянні з хромовим ангідридом (мінімум як у 2,5 рази), забезпечує досягнення технічного ефекту пропонованого способу й по параметру 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 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. Застосовували порошок магнетитовий каустичний марки ПМК-83 за Держстандартом СРСР 1216-87, який попередньо просіювали крізь сито з розміром отворів 0,1мм

У якості природних вуглеводів використовували борошно деревне (Держстандарт СРСР 16361-

87), висівки пшеничні (Держстандарт СРСР 7169-66), борошно пшеничне (ДСТУ 46 004-99), крохмаль кукурудзяний (ДСТУ 3976-2000), крохмаль картопляний (Держстандарт СРСР 7699-78), а також крупу манну, що є у продажу. Усі ці матеріали використовували у вигляді порошків у повітряне-сухому стані без додаткової обробки

При реалізації способу-прототипу [7] використовували водний розчин хромового ангідриду з концентрацією 50%мас ($d = 1,5\text{г/см}^3$), який готували шляхом розчинення хромового ангідриду технічної марки А за Держстандартом СРСР 2548-77 у дистильованій воді

Для синтезу графіту, що терморозширюється, за пропонованим способом та за способом-прототипом [7] використовували циліндричний горизонтальний реактор місткістю 20дм³, 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 кінцевого продукту (параметр $K_C^{900\text{кл}}$, см³/г) у режимі лінійного нагрівання при 900°C визначали наступним чином. У попередньо розігріту муфельну піч (тип СНОЛ 1,6 2,5 1/9-13) вносили кювету з нержавіючої сталі, яка містила наважку зразку, що аналізується, масою m (0,90 - 1,00г) й тримали у печі протягом 2,5хв. Спучений графіт, який утворився, обережно переносили з кювети у скляний градуїюваний вимірювальний циліндр й вимірювали його об'єм V (см³). Значення параметру $K_C^{900\text{кл}}$ (см³/г) визначали як середнє арифметичне з трьох паралельних вимірювань з використанням співвідношення $K_C^{900\text{кл}} = V / m$. Допустима розбіжність між паралельними визначаннями параметру K_C становила 5%

Винахід далі ілюструється прикладами

Приклад 1 (порівняльний, за способом-прототипом [7])

У горизонтальний реактор, що охолоджується водою, завантажують 5кг природного графіту, вмикають перемішування та додають 0,275дм³ водного розчину хромового ангідриду з густиною 1,5г/см³. Через 10хв у реакційну масу додають 1,05дм³ концентрованої сірчаної кислоти та продовжують перемішування протягом ще 10хв. Після завершення обробки реакційної маси сірчаною кислотою в неї додають першу порцію магнетиту у кількості 1,05кг. Через 5хв після введення першої порції магнетиту у реакційну масу вводять 1,0кг борошна деревинного та після цього одразу вводять другу порцію магнетиту у кількості 1,05кг. Через 10хв після введення у реактор борошна деревинного перемішування зупиняють та вивантажують кінцевий продукт. Сумарна тривалість обробки реакційної маси порошком магнетиту становить 15хв. Після завершення обробки реакційної маси порошком магнетиту перемішування зупиняють та вивантажують кінцевий продукт з реактору. Сумарна тривалість синтезу графіту, що терморозширюється, становить 35хв

Одержують графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання $K_C^{900\text{кл}} = 50\text{см}^3/\text{г}$

Приклади 2 - 6 (порівняльні, за способом-прототипом [7])

Процес ведуть як у прикладі 1, але у реакційну масу замість борошна деревинного вводять природні вуглеводні іншого типу. Характеристики графіту, що терморозширюється, які одержано в прикладах 1 - 7, наведено у табл 1

Приклад 7

У горизонтальний реактор, що охолоджується, завантажують 5кг природного графіту, вмикують перемішування та додають $0,275\text{дм}^3$ водного розчину натрію двохромовокислого з густиною $1,65\text{г/см}^3$. Через 10хв у реакційну масу додають $1,05\text{дм}^3$ концентрованої сірчаної кислоти та продовжують перемішування протягом ще 10хв. Після завершення обробки реакційної маси сірчаною кислотою в неї додають першу порцію магнезиту у кількості 1,05кг. Через 5хв після введення першої порції магнезиту у реакційну масу вводять 1,0кг борошна деревинного та після цього одразу вводять другу порцію магнезиту у кількості 1,05кг. Через 10хв після введення у реактор борошна деревинного перемішування зупиняють та вивантажують кінцевий продукт. Сумарна тривалість обробки реакційної маси порошком магнезиту становить 15хв. Після завершення обробки реакційної маси порошком магнезиту перемішування зупиняють та вивантажують кінцевий продукт з реактору. Сумарна тривалість синтезу графіту, що терморозширюється, становить 35хв.

Одержують графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання $K_C^{900\text{л}} = 52\text{см}^3/\text{г}$

Таблиця 1

Характеристики зразків графіту, що терморозширюється, які одержано за способом-прототипом [7]

№ прикладу	Природний вуглеводень	$K_C^{900\text{л}}$ $\text{см}^3/\text{г}$
1	Борошно деревне	50
2	Крохмаль кукурудзяний	60
3	Крохмаль картопляний	58
4	Борошно пшеничне	45
5	Крупа манна	45
6	Вівітки пшеничні	55

Приклади 8 - 12

Процес ведуть як у прикладі 7, але замість борошна деревинного у реакційну масу вводять природні вуглеводні іншого типу. Характеристики графіту, що терморозширюється, які одержано в прикладах 7 - 12, наведено у табл 2

Таблиця 2

Характеристики зразків графіту, що терморозширюється, які одержано за пропозованим способом

№ прикладу	Природний вуглеводень	$K_C^{900\text{л}}$ $\text{см}^3/\text{г}$
7	Борошно деревне	52
8	Крохмаль кукурудзяний	65
9	Крохмаль картопляний	60
10	Борошно пшеничне	45
11	Крупа манна	48
12	Вівітки пшеничні	68

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 900°C у режимі лінійного нагрівання не менш ніж $40\text{см}^3/\text{г}$ при одночасному зберіганні високої технологічності способу-прототипу [7]

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
- 4 Вермикулярный графит для экзотермических противоусадочных смесей / А П Ярошенко, В А Шабловский, В В Шапранов, И В Домарев, В А Кучеренко, В И Медведенко / Черная металлургия (Бюл науч - техн инф) - 1989, №1 - С 57
- 5 Шабловский В А, Поляков В Ф. Разработка рациональных составов эффективных экзотермических смесей - М Ин-т «Черметинформация», 1991 14с (Препринт, ISBN 5-85450-024-8)
- 6 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 Поляков, В Я Миневич / Черная металлургия (Бюл науч - техн инф) - 1989, №3 - С 59 - 60
- 7 Пат 43816А МПК⁷ C01B31/04 Способ одержання графіту, що терморозщеплюється / О П Ярошенко, М В Савоськін, О Б Савосуненко, О О Набоков (ІНФОВ НАНУ) - Заявл 14 12 1999, 99126804 Опубл 17 12 2001 Бюл №11 (Прототип)