



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58718 (13) U  
(51) МПК  
C01B 31/04 (2006.01)  
B01J 20/20 (2011.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ СПУЧУВАННЯ ІНТЕРКАЛЬОВАНОГО ГРАФІТУ

1

(21) u201010924

(22) 10.09.2010

(24) 26.04.2011

(46) 26.04.2011, Бюл.№ 8, 2011 р.

(72) АБДУРАШІДОВ АБДУРАШІД АЛІФЕНДІЙОВИЧ, КАЙТАЄВ ІБРАГІМ ХАСАНОВИЧ, КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, ПОЛЯКОВ ДМИТРО ВАСИЛЬОВИЧ

(73) АБДУРАШІДОВ АБДУРАШІД АЛІФЕНДІЙОВИЧ, КАЙТАЄВ ІБРАГІМ ХАСАНОВИЧ, КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, ПОЛЯКОВ ДМИТРО ВАСИЛЬОВИЧ

(57) 1. Спосіб спучування інтеркальованого графіту обробкою його хімічною сполукою, здатною до екзотермічної реакції, з наступним ініціюванням екзотермічної реакції шляхом фотохімічного або електрохімічного, або механічного, або термохімічного, або сонохімічного, або прямого хімічного, або прямого термічного впливу на впроваджену хімічну сполуку, який відрізняється тим, що інтеркальований графіт змішують щонайменше з одним спучувачим агентом, а як спучувачим агент використовують піротехнічну суміш або речовину, що дає високу температуру при екзотермічній реакції, або речовину, здатну до вибухового розкладання.

2. Спосіб спучування інтеркальованого графіту за п. 1, який відрізняється тим, що як піротехнічну суміш використовують суміш щонайменше двох речовин з групи, що містить деревне вугілля, аміачну селітру, калійну селітру, магнієву селітру, цинкову селітру, глюкозу, фруктозу, сахарозу, крохмаль, каніфоль.

3. Спосіб спучування інтеркальованого графіту за п. 1 і п. 2, який відрізняється тим, що спільно із

2

сумішшю, яка містить аміачну селітру, використовують нітрат натрію або нітрат кальцію, або їхню суміш.

4. Спосіб спучування інтеркальованого графіту за п. 1, який відрізняється тим, що як речовину, що дає високу температуру при екзотермічній реакції, використовують суміш на основі магнію й окису кремнію або суміш на основі алюмінію й окису заліза.

5. Спосіб спучування інтеркальованого графіту за п. 1 і п. 4, який відрізняється тим, що разом з речовиною, здатною до вибухового розкладання, і разом з речовиною, що дає високу температуру при екзотермічній реакції, застосовують інгібітор екзотермічної реакції, наприклад окис алюмінію або окис магнію.

6. Спосіб спучування інтеркальованого графіту за п. 1, який відрізняється тим, що разом з речовиною, здатною до вибухового розкладання, і разом з речовиною, що дає високу температуру при екзотермічній реакції, використовують щонайменше один вуглевод, наприклад цукор, або каніфоль.

7. Спосіб спучування інтеркальованого графіту за п. 1, який відрізняється тим, що вибирають співвідношення інтеркальований графіт:спучувачий агент у межах 1:(0,5-10).

8. Спосіб спучування інтеркальованого графіту за п. 1, який відрізняється тим, що в зоні реакції створюють наростання температури зі швидкістю більше 1000 °C/c, переважно більше 10000°C/c.

9. Спосіб спучування інтеркальованого графіту за пп. 1-7, який відрізняється тим, що процес спучування проводять у вузькій, довгій посудині, наприклад у трубі, один з торців якої закритий.

Корисна модель відноситься до технології вуглеграфітових матеріалів зокрема до одержання спученого графіту, який може бути використана у металургії, машинобудуванні, авіабудуванні, суднобудуванні, енергетиці, електроніці, будівництві, теплоенергетиці, хімічній промисловості, при виготовленні гнучкої фольги, теплоізоляційних і вогнезахисних матеріалів, у якості сорбентів для очи-

щення води, рідин та газів, збору нафтопродуктів, тощо.

Відомі способи одержання спученого графіту із з'єднань графіту шляхом їх швидкого термічного розкладання (термоудара). Всі вони подібні в тім, що спучений графіт одержують шляхом термічного розкладання з'єднань графіту при дуже високих температурах (500-1300°C). В а.с. СССР

(19) UA (11) 58718 (13) U

№1577244 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩЕГОСЯ ГРАФИТА, МКИ C01B 31/04, опубл. 23.3.95, бюл. №8 вихідний графіт, що здатен розширюватися під дією тепла, нагрівають до 1280°C та одержують розширений графіт. У патент Росії №2237011, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПУЧЕННОГО ГРАФИТА ВЫСОКОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ, МПК<sup>7</sup> C01B31/04, опубл. 27.09.2004 для попередньої обробки графітового порошку використовують хлорну кислоту з концентрацією 30-62 мас.%, при цьому нагрівання здійснюють шляхом передачі тепла від теплоносія. В патенті України №38655, СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА СОРБЦІЙНОГО ТЕРМОРОЗЩЕПЛЕННОГО ГРАФІТУ, МПК<sup>7</sup> C01B31/04, опубл. 15.05.2001, бюл. №4, спосіб включає термообробку окисленого графіту продуктами згоряння газоподібного палива.

Таким чином, всі перераховані відомі способи спучування графіту засновані на швидкому термічному розкладанні з'єднань графіту. Відомі способи не забезпечують достатнього ступеня руйнування кристалітних структур графіту, оскільки процес спучування відбувається, в основному, за рахунок збільшення міжпакетних відстаней кристалітної структури й значною мірою залежить від швидкості зростання температури.

Відомий спосіб спучування інтеркальованого графіту шляхом високотемпературної деструкції графіту, заснований на розщепленні кристалічних ґратниць інтеркальованого графіту енергією зовнішніх впливів, у якому на кристалічні ґратниці інтеркальованого графіту впливають енергією електричного струму напругою більше 260 В в безперервному режимі за допомогою електродів, один із яких виконаний на основі поверхні сопла Лавала, у яке подають інтеркальований графіт й у якому розміщений інший електрод. (Патент Росії №2133720. СПОСОБ БЕЛИКА Б.М. ВСПУЧИВАНИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ГРАФИТА. МПК<sup>7</sup> C01B 31/04, C04B35/536. Опубл. 27.07.1999).

Недоліками способу є його складність, великі енерговитрати й необхідність використання спеціального устаткування для спучування, що здорожує кінцевий продукт. Крім того недоліком способу є невисокий ступінь спучування оскільки одночасно з початком спучування різко зменшується щільність графіту в електропровідній зоні, що приводить до зменшення його провідності й до зменшення енерговиділення в шарі графіту, що розширюється. Це приводить до того, що зменшується ефективність термоудару на самому початку спучування.

Відомий спосіб спучування інтеркальованого графіту заснований на використанні паливного газу, що змішують із повітрям, подають у реактор через пальники й підпалюють. Факели пальників сполучають під кутом 15-100° друг до друга. У центральну частину між-факельної зони подають окиснений графіт. Температура в міжфакельній зоні вище за 1000°C. Терморозщеплений графіт, що утворився, видаляють із верхньої частини реактора. (Патент Росії №2118942, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОРАСЩЕПЛЕННОГО ГРАФИТА. МПК C01B 31/04, опубл. 20.09.1998).

Недоліками способу є його складність, великі енерговитрати й необхідність використання спеціального устаткування для спучування інтеркальованого графіту.

Відомий спосіб спучування графіту, що включає вміщення окисненого графіту у вертикальну піч, де завдають тепловий удар 800-1000°C для його розширення. При цьому спочатку окиснений графіт вміщують у безпротягову камеру і доставляють до верхнього отвору печі, під дією власної сили тяжіння графіт висипається через область температури розширення, одержуючи тепловий удар, розширюється і під дією газів, що утворилися, виштовхується з нижнього отвору печі, де здійснюють відбір газів і збір розширеного графіту. (Патент України №47966, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ РОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ І ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ. МПК C01B 31/04, опубл. 15.07.2002, бюл. №7).

Недоліками способу є його складність, великі енерговитрати й необхідність використання спеціального устаткування для спучування інтеркальованого графіту.

Відомий спосіб спучування графіту, що включає хімічну обробку сировини, яка містить в собі графіт, з'єднанням, яке містить у собі кисень й галоген, та має формулу:  $\text{MXO}_n$ , де М - одне з хімічних речовин ряду Н,  $\text{NH}_4$ , Na, K; X - одне з хімічних речовин ряду Cl, Br, J;  $n=1-4$ , з наступним вибуховим розкладанням з'єднань, ініційованим 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> C01B 31/04, B01J20/20. Опубл. 10.03.2001).

Недоліком способу є його екологічна небезпека й дорожнеча, обумовлена застосуванням дорогих і вибухонебезпечних речовин.

Відомий спосіб спучування графіту, що включає змішування графіту зі спучуючим агентом та нагрівання отриманої суміші, при цьому у якості спучуючого агента використовують перхлорат магнію в кількості 25-90 мас.% від суміші із графітом та спінення графіту здійснюють протягом 2-4 хв. при 520-900°C (Патент України №21283, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СПІНЕНОГО ГРАФІТУ. МПК C01B 31/04, опубл. 04.11.1997, бюл. №10).

Недоліком способу є низький ступінь спучування, а також його екологічна небезпека, обумовлена застосуванням перхлорату магнію. Продуктами розкладання перхлорату магнію є оксид магнію, хлор і кисень. Хлор чинить токсичну дію на організм людини. (Див. ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ПЕРХЛОРАТАМИ В УЧРЕЖДЕНИЯХ, ОРГАНИЗАЦИЯХ И НА ПРЕДПРИЯТИЯХ АКАДЕМИИ НАУК СССР. НАОП 9.5.10-1.04-81, НПАОП 24.1-1.04-81).

Найбільш близьким до запропонованого є спосіб спучування інтеркальованого графіту, що включає обробку його хімічною сполукою здатною до високотемпературної екзотермічної реакції, у

якості якого використовують бертолетову сіль, з наступним ініціюванням екзотермічної реакції прямим хімічним впливом на уведену хімічну сполуку розчином тіосечовини або розчином перхлорату амонію. (Патент України №51664, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СПУЧЕНОГО ГРАФІТУ. МПК C01B 31/04, C25B 1/00, B01J 20/20 опубл. 26.07.2010, бюл. №14).

Недоліком способу є невисокий ступінь спучування. Це пов'язане з тим, що вибухове розкладання бертолетової солі приводить до викидання часток інтеркальованого графіту з високотемпературної зони, що приводить до зменшення часу перебування інтеркальованого графіту у високотемпературній зоні й, як наслідок, до невисокого ступеня спучування. Крім того використання бертолетової солі підвищує небезпеку технології, а також здорожує спосіб.

В основу корисної моделі поставлені завдання підвищення ефективності спучування інтеркальованого графіту, підвищення безпеки способу і його здеешевлення.

Запропонований, як і відомий спосіб спучування інтеркальованого графіту, включає обробку його хімічною сполукою здатною до екзотермічної реакції, з наступним ініціюванням екзотермічної реакції шляхом фотохімічного, або електрохімічного, або механічного, або термохімічного, або сонохімічного, або прямого хімічного, або прямого термічного впливу на впроваджену хімічну сполуку і, відповідно до цієї пропозиції, інтеркальований графіт змішують, щонайменше, з одним спучуючим агентом, у якості котрого використовують піротехнічну суміш, або речовину, що дає високу температуру при екзотермічній реакції, або речовину, здатну до вибухового розкладання. При цьому у якості піротехнічної суміші використовують суміш, щонайменше, двох речовин з групи, що містить деревне вугілля, аміачну селітру, калійну селітру, магнієву селітру, цинкову селітру, глюкозу, фруктозу, сахарозу, крохмаль, каніфоль. При цьому спільно із сумішшю, яка містить аміачну селітру, використовують нітрат натрію, або нітрат кальцію, або їхню суміш. При цьому у якості речовини, що дає високу температуру при екзотермічній реакції використовують суміш на основі магнію й окису кремнію, або суміш на основі алюмінію й окису заліза. При цьому разом з речовиною, здатною до вибухового розкладання, і разом з речовиною, що дає високу температуру при екзотермічній реакції, застосовують інгібітор екзотермічної реакції, наприклад, окис алюмінію або окис магнію. При цьому разом з речовиною, здатною до вибухового розкладання, і разом з речовиною, що дає високу температуру при екзотермічній реакції використовують, щонайменше, один вуглевод, наприклад, цукор, або каніфоль. При цьому вибирають співвідношення інтеркальований графіт:спучуючий агент у межах 1:(0,5-10). При цьому в зоні реакції створюють наростання температури зі швидкістю більше 1000°C/с, переважно більше 10000°C/с. При цьому процес спучування проводять у вузькій, довгій посудині, наприклад, у трубі, один з торців якої закритий.

Інтеркальований графіт змішують, щонайменше, з одним спучуючим агентом, у якості котрого використовують піротехнічну суміш, або речовину, що дає високу температуру при екзотермічній реакції, або речовину, здатну до вибухового розкладання. Це дозволяє робити спучування без застоювання спеціалізованого устаткування. Це також підвищує ефективність спучування за рахунок забезпечення ефективного термоудару, оскільки термічний вплив на частки інтеркальованого графіту здійснюється безпосередньо, тому що джерело тепла перебуває в тісному контакті з ними.

У якості піротехнічної суміші використовують суміш, щонайменше, двох речовин з групи, що містить деревне вугілля, аміачну селітру, калійну селітру, магнієву селітру, цинкову селітру, глюкозу, фруктозу, сахарозу, крохмаль, каніфоль. Це здеешевлює спосіб і підвищує його екологічність за рахунок використання дешевих і безпечних речовин.

При цьому спільно із сумішшю, яка містить аміачну селітру, використовують нітрат натрію, або нітрат кальцію, або їхню суміш. Це дозволяє оптимізувати хід екзотермічної реакції спучуючого агента та підвищити ефективність термоудару.

У якості речовини, що дає високу температуру при екзотермічній реакції використовують суміш на основі магнію й окису кремнію, або суміш на основі алюмінію й окису заліза. Це дозволяє здійснити ефективний термоудар для досягнення максимального коефіцієнта спучування.

Разом з речовиною, здатною до вибухового розкладання, і разом з речовиною, що дає високу температуру при екзотермічній реакції, застосовують інгібітор екзотермічної реакції, наприклад, окис алюмінію або окис магнію. Це дозволяє уникнути викиду часток інтеркальованого графіту із зони реакції й тим самим підвищити ефективність спучування.

Разом з речовиною, здатною до вибухового розкладання, і разом з речовиною, що дає високу температуру при екзотермічній реакції використовують, щонайменше, один вуглевод, наприклад, цукор, або каніфоль. Це дозволяє підвищити питому поверхню часток спученого графіту за рахунок покриття їх аморфним вуглем і також перешкоджає викиду часток спученого графіту з високотемпературної зони. Крім того це розширює технологічні можливості способу, наприклад, дозволяє робити формування виробів зі спученого графіту безпосередньо на етапі спучування.

Вибирають співвідношення інтеркальований графіт:спучуючий агент у межах 1:(0,5-10). Це дозволяє оптимізувати процес спучування. При співвідношенні інтеркальований графіт:спучуючий агент більше 1:0,5 знижується ефективність спучування за рахунок зниження швидкості хімічної реакції й можливості її загасання. При співвідношенні інтеркальований графіт:спучуючий агент менш 1:10 також знижується ефективність спучування за рахунок занадто швидкого згоряння спучуючого агента і викиду часток графіту з високотемпературної зони.

В зоні реакції створюють наростання температури зі швидкістю більше 1000°C/с, переважно

більше 10000°C/с. При наростанні температури зі швидкістю менш за 1000°C/с знижується ефективність спучування за рахунок менш ефективного термоудару. Швидкість наростання температури повинна бути переважно більше 10000°C/с. У цьому випадку реалізується найбільш ефективний термоудар.

Процес спучування проводять у вузькій, довгій посудині, наприклад, у трубі, один з торців якої закритий. Це дозволяє здійснити ефективний термоудар для досягнення максимального коефіцієнта спучування. Крім того це розширює технологічні можливості способу, наприклад, дозволяє робити формування виробів зі спученого графіту безпосередньо на етапі спучування.

Приклад. Спосіб здійснювали в посудині з термостійкого матеріалу, у який насипали суміш інтеркальованого графіту зі спучуючим агентом у співвідношенні 1:4. У якості спучуючого агента використали піротехнічну суміш, що складається з калійної селітри, деревного вугілля й крохмалю в співвідношенні калійна селітра: вугілля: крохмаль рівному 4:1:2. Спучування ініціювали точково шляхом підпалювання піротехнічної суміші за допомогою розпеченої електричної спіралі. Відбувалося загоряння спучуючого агента у крапці ініціації з наступним переміщенням хвилі горіння по суміші й, відповідно, хвилі спучування по шарі графіту. Хвиля горіння переміщалася по спучуючому агенті за рахунок теплопередачі від шару до шару з утворенням високотемпературної зони, що переміщається. При екзотермічній реакції виділяється тепло, що нагріває сусідні більше холодні шари речовини й збуджує в них екзотермічну реакцію.

Поширенню хвилі горіння сприяє практична відсутність тепловтрат у навколишнє середовище, оскільки спучений графіт, що утворюється, є гарним теплоізолятором. У хвилі горіння протікає екзотермічна реакція, що забезпечує необхідний термоудар інтеркальованого графіту. Нагрівання часток інтеркальованого графіту відбувається у високотемпературній зоні, що мимовільно переміщається по суміші з лінійною швидкістю близько 5 мм/с. Висока температура, необхідна для спучування графіту (термоудар), створюється в результаті звільнення хімічної енергії спучуючого агента.

Характеристики спученого графіту, отриманого в результаті екзотермічної реакції:

Насипна щільність - 0,02 г/см<sup>3</sup>;

Ступінь розширення - 60 разів;

Питома поверхня - 750 м<sup>2</sup>/г.

Таким чином, обробка інтеркальованого графіту спучуючим агентом, у якості котрого використовують піротехнічну суміш, або речовину, що дає високу температуру при екзотермічній реакції, або речовину, здатну до вибухового розкладання, у пропорції, що забезпечує високу швидкість наростання температури в зоні реакції, з наступним ініціюванням екзотермічної реакції шляхом фотохімічного, або електрохімічного, або механічного, або термохімічного, або сонохімічного, або прямого хімічного, або прямого термічного впливу, дозволяє підвищити ефективність та безпеку способу спучування інтеркальованого графіту, здешевити його, і також дає можливість одержувати цільовий продукт без застосування коштовного та енергоємного обладнання, як у приміщенні так і у польових умовах.