



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43816 (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 ГРАФІТУ, ЩО ТЕРМІЧНО РОЗЩЕПЛЮЄТЬСЯ

(21) 99126804

(22) 14 12 1999

(24) 17 12 2001

(46) 17 12 2001, Бюл. № 11, 2001 р

(72) Ярошенко Олександр Павлович, Савоськін Михайло Віталійович, Савсуненко Олег Борисович, Набоков Олег Олександрович

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

(57) Спосіб одержання графіту, що термічно розщеплюється, шляхом послідовної обробки порошку природного лускатого графіту водним розчином хромового ангідриду, концентрованою сірчаною кислотою та порошком магнетитовим каустичним, який відрізняється тим, що графіт додатково обробляють природним вуглеводом, вибраним з ряду, що містить деревне борошно, пшеничне борошно, крохмаль кукурудзяний, крохмаль картопляний, висівки пшеничні та крупу манну у кількості 150-200 г на 1 кг вихідного графіту

Вінахід відноситься до технології виробництва сполук інтеркалювання графіту, що терморозщеплюється, з кислотами Бренстеда, зокрема з сірчаною кислотою. Одержаний за пропонуванням винаходом продукт призначено, у першу чергу, для використання у якості компонента інертних та екзотермічних протиусадкових сумішей, які використовуються для утеплення головної частини злитків при розливі сталі. Продукт також може бути використано у якості вихідної сировини для одержання терморозщепленого графіту, котрого, в свою чергу, може бути використано як загусника мастил, сорбенту для нафти та нафтопродуктів, тощо.

Є відомим спосіб одержання графіту, що терморозщеплюється, який містить послідовну обробку порошку природного лускатого графіту водним розчином хромового ангідриду з концентрацією 50 % мас., концентрованою сірчаною кислотою, модифікацію окисленого графіту шляхом його промивки водою й сушки кінцевого продукту [1]. Відомий спосіб [1] дає змогу одержувати високоякісний графіт, що терморозщеплюється, призначений переважно для використання в області протипожежної оборони. Продукт може бути використано також у якості компоненту екзотермічних протиусадкових сумішей. Відомий спосіб [1] здійснюють при таких витратах водного розчину хромового ангідриду і концентрованої сірчаної кислоти, які забезпечують відсутність візуально реєстрованої рідкої фази у реакційній масі на стадії окислення графіту. Це забезпечує високу технологічність й економичність процесу одержання графіту, що термо-

розщеплюється, у цілому за рахунок здійснення стадії окислення графіту при мінімальних витратах реагентів, виключення необхідності здійснення технологічної операції відділення окисленого графіту від відпрацьованого окислювального розчину й різкого зниження витрат води на стадії промивки окисленого графіту.

Основним недоліком відомого способу [1] є необхідність здійснення технологічних операцій промивки окисленого графіту водою й сушки кінцевого продукту. При промивці утворюється велика кількість сірчано-окислених стічних вод, які містять сполуки хрому і потребують утилізації. Окрім того, сушка промитого водою окисленого графіту є довгим та енергоємним процесом.

Найбільш близьким до пропонуваного винаходу по суті й результату, що досягається, є спосіб одержання графіту, що терморозщеплюється [2], який прийнято нами за прототип. Спосіб-прототип [2] включає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту водним розчином хромового ангідриду з концентрацією 50 % мас. у кількості 55 см³ на 1 кг вихідного графіту, концентрованою сірчаною кислотою у кількості 210 см³ на 1 кг вихідного графіту й сухим нейтралізуючим агентом - порошком магнетиту каустичного (марки ПМК) у кількості 200 г на 100 см³ концентрованої сірчаної кислоти. Вказані витрати водного розчину хромового ангідриду й концентрованої сірчаної кислоти забезпечують здійснення стадії окислення графіту за способом-прототипом [2], як і за відомим способом [1], при відсутності візуально реєстрованої у реакційній масі рідкої фази. Істот-

ною відміною способу-прототипу [2] від відомого способу [1] є використання для модифікації окисленого графіту замість води сухого нейтралізуючого агента. Використання сухого нейтралізуючого агента викликає утворення сірчанокислотних стічних вод й стадію сушки кінцевого продукту. Тривалість обробки реакційної маси водним розчином хромового ангідриду, концентрованою сірчаною кислотою й нейтралізуючим агентом становить 10 хв, 10 хв та 15 хв, відповідно. Реалізація способу-прототипу [2] забезпечує одержання графіту, що терморозщеплюється (вермікулярного графіту), з коефіцієнтом терморозщеплення в ударному режимі нагрівання до 900°C ($K_{\text{с}}^{900}$) у діапазоні $60\text{--}70\text{ см}^3/\text{г}$, що достатньо для використання цього продукту у складі екзотермічних протиусадкових сумішей типу "Ферракс" [3, 4].

Істотним недоліком способу-прототипу [2] є те, що одержуваний при його реалізації продукт не може бути використано у складі інертних протиусадкових сумішей.

Цей недолік стає більш ясним, якщо розглянути, яким чином відбувається терморозщеплення сполук інтеркалювання графіту.

Характер термічного розщеплення й, як наслідок, значення коефіцієнту термічного розщеплення сполук інтеркалювання графіту визначаються не тільки температурою здійснення цього процесу, але й швидкістю нагрівання [5, 6]. Термічне розщеплення сполук інтеркалювання графіту обумовлено тим, що при нагріванні у міжшаровому просторі графіту відбувається термічний розклад інтеркальованих часток з утворенням великої кількості газуватих продуктів, які викликають підвищення тиску у міжшаровому просторі й, як наслідок, розщеплення графіту. При цьому візуально реєструється багаторазове збільшення об'єму сполуки графіту, що нагрівається, а кінцевим продуктом процесу є терморозщеплений графіт.

Існують два маршрути виходу інтеркалантів з міжшарового простору графіту. Перший маршрут - за рахунок дифузії часток інтеркаланта у двомірному рідкому інтеркальованому шарі до периферії графітових шарів й далі з матриці графіту у газову фазу. Цей маршрут здійснюється без руйнування кристалічної ґратки графіту, тобто без терморозщеплення. Другий маршрут - перехід часток інтеркаланта у газову фазу безпосередньо у міжшаровому просторі графіту, що супроводжується підвищенням тиску між шарами графіту й виходом газуватих продуктів у навколишнє середовище з руйнуванням кристалічної ґратки графіту - терморозщепленням.

Відмітимо, що обидва маршрути реалізуються при будь-якій швидкості нагрівання, але при низькій швидкості нагрівання реалізується переважно перший маршрут, а при високій швидкості нагрівання - переважно другий. В останньому випадку, тобто при високих швидкостях нагрівання, термічне деінтеркалювання графітової ґратки реалізується практично повністю по другому маршруту, а внесок першого маршруту практично відсутній.

Швидкість нагрівання зразка графіту, що терморозщеплюється, при визначенні його коефіцієнту термічного розщеплення при 900°C в ударному режимі нагрівання згідно приблизний

оцінці становить біля $100^{\circ}\text{C}/\text{с}$ [6]. В умовах застосування екзотермічної протиусадкової суміші швидкість нагрівання є ще більшою. При контакті екзотермічної протиусадкової суміші з поверхнею розплавленої сталі відбувається практично миттєве її займання з виділенням тепла за рахунок горіння екзотермічних компонентів. Це забезпечує дуже швидке нагрівання й термічне розщеплення графіту, що терморозщеплюється, який міститься у цій суміші, з високим значенням коефіцієнту термічного розщеплення. Відмітимо, що тепла, яке виділяється при горінні екзотермічної суміші, досить не тільки для швидкого нагрівання самої суміші, а й для перегріву верхнього шару розплавленої сталі.

На відміну від екзотермічних протиусадкових сумішей, інертні суміші не містять у своєму складі екзотермічних компонентів. При подачі такої суміші на поверхню розплавленої сталі розгрів суміші відбувається тільки за рахунок тепла розплавленої сталі. У першу чергу нагріваються та термічно розщеплюються ті частки графіту, що терморозщеплюються, які розташовані у шарі суміші, що примикає до поверхні розплавленого металу. Нагрівання розташованих вище шарів суміші проходить за рахунок теплопровідності зі значно меншою швидкістю, ніж швидкість нагрівання екзотермічної суміші, яка горить. Таким чином, нагрівання часток графіту, що терморозщеплюються, у складі інертних протиусадкових сумішей протікає нерівномірно й з відносно низькою швидкістю. При такому режимі нагрівання маршрут термічного розкладу сполук інтеркалювання графіту без руйнування макроструктури матриці графіту стає значущим, внаслідок чого відбувається зниження коефіцієнту термічного розщеплення сполук графіту, що терморозщеплюються, й зменшення ефективності дії протиусадкової суміші у цілому.

Нами експериментально визначено умови нагрівання графіту, що терморозщеплюється, в муфельній печі, які моделюють умови його нагрівання у складі інертної протиусадкової суміші - внесення зразка графіту, що терморозщеплюється, у сталевий кювет вагою приблизно 100 г, яка має кімнатну температуру, в розгріту до 900°C муфельну піч. При такому режимі нагрівання, названому нами лінійним, температура зразка, який аналізується, зростає від температури навколишнього середовища (близько 20°C) до 900°C за 1,5-2,0 хвилини, тобто швидкість нагрівання становить близько $7\text{--}10^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Аналогічний підхід був використаний у роботі [7].

Нами експериментально встановлено, що у складі інертних протиусадкових сумішей є можливим використання графітів, що терморозщеплюються, з коефіцієнтом терморозщеплення при 900°C в лінійному режимі нагрівання ($K_{\text{с}}^{900}$) не менш, ніж $40\text{ см}^3/\text{г}$. Одержаний за способом-прототипом [2] продукт має значення параметру $K_{\text{с}}^{900}$ рівним $5\text{--}6\text{ см}^3/\text{г}$, що вказує на непридатність його для використання в інертних протиусадкових сумішах.

В основу пропонованого винаходу покладено задачу одержання графіту, що терморозщеплюється, придатного до застосування у якості компоненту інертних протиусадкових сумішей при одночасному збереженні високої технологічності й

економічності способу-прототипу. Конкретно це означає, що одержуваний графіт, що терморозщеплюється, повинен мати коефіцієнт термічного розщеплення при 900°C в лінійному режимі нагрівання K_c^{900} не менш, ніж $40 \text{ см}^3/\text{г}$.

Поставлена задача в пропонованому винаході вирішується за рахунок використання на стадії обробки окисленого графіту порошком магnezитовим каустичним додаткового реагенту - природного вуглеводу, що вибрано з ряду, який містить деревне борошно, пшеничне борошно, крохмаль кукурудзяний, крохмаль картопляний, висівки пшеничні, крупу манну.

Відмінною пропонованого способу від способу-прототипу [2], який містить послідовну обробку порошку природного лускатого графіту 50 % мас водним розчином хромового ангідриду протягом 10 хв у кількості 55 см^3 на 1 кг вихідного графіту, концентрованою сірчаною кислотою протягом 10 хв у кількості 210 см^3 на 1 кг вихідного графіту, першою порцією порошку магnezитового каустичного протягом 5 хв у кількості 210 г на 1 кг графіту й потім другою порцією порошку магnezитового каустичного протягом 10 хв у кількості 210 г на 1 кг графіту, є те, що після завершення обробки окисленого графіту першою порцією порошку магnezитового каустичного перед початком обробки окисленого графіту другою порцією порошку магnezитового каустичного у реакційну масу вводять додатковий реагент - природний вуглевод, що вибрано з ряду, який містить деревне борошно, пшеничне борошно, крохмаль кукурудзяний, крохмаль картопляний, висівки пшеничні, крупу манну, у кількості від 150 до 200 г на 1 кг вихідного графіту.

Реалізація пропонованого технічного рішення забезпечує збільшення параметру K_c^{900} від 5-6 за способом-прототипом до 40-60 $\text{см}^3/\text{г}$ (в 7-12 разів) при одночасному збереженні високої технологічності й економічності способу. При цьому залишаються незмінними витрати водного розчину хромового ангідриду, концентрованої сірчаної кислоти, й порошку магnezитового каустичного, а також не змінюється кількість технологічних стадій та їх тривалість. Технічний ефект, що досягається при реалізації пропонованого винаходу, дозволяє повністю вирішити задачу, яка покладена в його основу.

Експериментальним шляхом встановлено діапазон витрат природного вуглеводу, що додається у реакційну масу перед подачею в неї другої порції порошку магnezитового каустичного.

Діапазон витрат природного вуглеводу, який заявляється, становить 150-200 г на 1 кг вихідного графіту. При витратах природного вуглеводу менш 150 г на 1 кг вихідного графіту (нижня межа, що заявляється), кінцевий продукт має значення параметру K_c^{900} менш ніж $40 \text{ см}^3/\text{г}$, що не забезпечує досягнення технічного ефекту пропонованого винаходу.

Підвищення витрат природного вуглеводу вище за 200 г на 1 кг вихідного графіту (верхня межа, що заявляється) є недоцільним, бо викликає зниження параметру K_c^{900} кінцевого продукту проти досягнутого.

Досягнутий при реалізації пропонованого винаходу технічний ефект можна пояснити наступ-

ним чином. Введення у реакційну масу, одночасно з другою порцією порошку магnezитового каустичного, природного вуглеводу веде до кінцевого продукту, що уявляє собою частки окисленого графіту (бісульфату графіту), покриті оболонкою, яка містить частки сульфату магнію, кристалогідратів сульфату магнію, оксиду магнію та введеного вуглеводу. При нагріванні такого продукту, навіть при відносно низькій швидкості нагрівання, забезпечується ефективне терморозщеплення часток окисленого графіту за рахунок тепла, що виділяється при згоранні природного вуглеводу в оболонці у безпосередній близькості від часток окисленого графіту. Фактично йдеться про підвищення швидкості нагрівання окисленого графіту, яке забезпечує зниження значення маршруту виходу інтеркалантів з міжшарового простору графіту без розщеплення, й, як наслідок - підвищення коефіцієнту термічного розщеплення.

Для синтезу графіту, що терморозщеплюється, використовували природний лускатий графіт марки ГТ-1 Завапівського родовища (за Держстандартом СРСР 4596-75) та концентровану сірчану кислоту кваліфікації "хч" з концентрацією 95,8 % мас (Держстандарт СРСР 4204-77). Водний розчин хромового ангідриду з концентрацією 50 % мас (густина $1,5 \text{ г/см}^3$) готували розчиненням хромового ангідриду технічного марки А (Держстандарт СРСР 2548-77) у дистильованій воді. У якості сухого нейтралізуючого агента використовували порошок магnezитовий каустичний марки ПМК-83 (Держстандарт СРСР 1216-87), що містить 83,0 % мас оксиду магнію.

У якості природних вуглеводів використовували борошно деревне (Держстандарт СРСР 16361-87), висівки пшеничні (Держстандарт СРСР 7169-66), а також матеріали, що є у продажу - борошно пшеничне, крохмаль кукурудзяний, крохмаль картопляний, крупу манну. Усі ці матеріали використовували у вигляді порошків у повітряно-сухому стані без додаткової обробки.

Коефіцієнт термічного розщеплення кінцевого продукту (параметр K_c^{900}) визначали при 900°C у режимі лінійного нагрівання за наступною методикою.

Визначення параметру K_c^{900} . У попередньо розігріту муфельну піч (тип СНОЛ) вносили зразку з нержавіючої сталі, яка містила наважку зразку, що аналізується, масою m (0,90-1,00 г) й тримали у печі протягом 2,5 хв. Терморозщеплений графіт, який утворився, обережно переносили з ковчези у скляний градуйований вимірювальний циліндр й вимірювали його об'єм V (см^3). Значення параметру K_c^{900} ($\text{см}^3/\text{г}$ вихідного сполуки графіту) визначали як середнє арифметичне з трьох паралельних вимірювань з використанням співвідношення $K_c^{900} = V/m$. Середня помилка вимірювань $\pm 5\%$.

Синтез графіту, що терморозщеплюється, здійснювали у горизонтальному циліндричному змішувачі з нержавіючої сталі, який охолоджувався водою, місткістю 20 дм^3 , обладнаному п'ятилопатевією мішалкою, яка оберталась зі швидкістю $100 \pm 10 \text{ хв}^{-1}$. У реактор завантажували 5,0 кг графіту. Водний розчин хромового ангідриду й концентровану сірчану кислоту вводили до реактору з каліброваних мірників. Для подачі водного розчину хромового ангідриду й концентрованої сірчаної

кислоти використовували пристрої, які забезпечували рівномірне розподілення цих реагентів по довжині реактору. Для охолодження реакційної маси у кожух реактору подавали воду з системи побутового водопостачання.

Здійснення пропонованого способу одержання графіту, що терморозщеплюється, ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1 (порівняльний за прототипом [2])

У реактор завантажують 5 кг порошку природного лускатого графіту й після вмикання перемішування додають 275 см³ водного розчину хромового ангідриду з концентрацією 50 % мас. Через 10 хв у реактор вводять 1,05 дм³ концентрованої сірчаної кислоти й продовжують перемішування протягом 10 хв. Потім у реактор додають першу порцію порошку магнезитового каустичного у кількості 1,05 кг й через 5 хв – другу порцію порошку магнезитового каустичного у тій самій кіль-

кості. Через 10 хв після введення другої порції нейтралізуючого агента перемішування зупиняють й з реактору вивантажують кінцевий продукт. Одержують графіт, що терморозщеплюється, з коефіцієнтом термічного розщеплення при 900°C у режимі лінійного нагрівання K_c^{n900} см³/г.

Приклад 2

Процес ведуть як у прикладі 1, але у реакційну масу перед її обробкою другою порцією нейтралізуючого агента вводять 600 г додаткового реагенту – порошку деревного борошна. Одержують графіт, що терморозщеплюється, з коефіцієнтом термічного розщеплення при 900°C у режимі лінійного нагрівання $K_c^{n900} = 33$ см³/г.

Приклади 3-25

Процес ведуть як у прикладі 2, але при цьому змінюють природу і кількість додаткового реагенту. Характеристики одержаних графітів, що терморозщеплюються, наведено у табл. 1.

Приклади, які ілюструють вплив природи й кількості додаткового реагенту, використаного за пропонованим способом, на характеристики кінцевого продукту

№ прикладу	Додатковий реагент	Витрати додаткового реагенту, г/кг вихідного графіту	K_c^{n900} , см ³ /г
1	Відсутній (за способом-прототипом [2])	0,0	5
2	Борошно деревне	120	33
3	Борошно деревне	150 ^a	40
4	Борошно деревне	200 ^b	50
5	Борошно деревне	225	48
6	Крохмаль кукурудзяний	130	38
7	Крохмаль кукурудзяний	150 ^a	41
8	Крохмаль кукурудзяний	200 ^b	60
9	Крохмаль кукурудзяний	220	55
10	Крохмаль картопляний	120	38
11	Крохмаль картопляний	150 ^a	41
12	Крохмаль картопляний	200 ^b	58
13	Крохмаль картопляний	220	56
14	Борошно пшеничне	130	38
15	Борошно пшеничне	150 ^a	40
16	Борошно пшеничне	200 ^b	45
17	Борошно пшеничне	220	42
18	Крупа манна	130	35
19	Крупа манна	150 ^a	40
20	Крупа манна	200 ^b	45
21	Крупа манна	220 ^b	43
22	Висівки пшеничні	130	38
23	Висівки пшеничні	150 ^a	40
24	Висівки пшеничні	200 ^b	55
25	Висівки пшеничні	220	50

^a Нижня межа, що заявляється
^b Верхня межа, що заявляється

Наведені у таблиці дані показують, що для досягнення технічного ефекту пропонованого винаходу при синтезі графту, що терморозщеплюється, необхідно додавати у реакційну масу додатковий реагент - порошок природного вуглеводу, який вибрано з ряду, який містить деревне борошно, пшеничне борошно, крохмаль кукурудзяний, крохмаль картопляний, висівки пшеничні й крупу манну. При цьому додатковий реагент необхідно використовувати у кількості від 150 до 200 г на 1 кг вихідного графту. Використання додаткового реагенту у кількості менш, ніж 150 г на 1 кг графту веде до кінцевого продукту з неприпустимо низьким значенням коефіцієнту термічного розщеплення при 900°C в лінійному режимі нагрівання. Використання додаткового реагенту в кількості більш, ніж 200 г на 1 кг вихідного графту є недоцільним, бо викликає зниження значень коефіцієнту термічного розщеплення проти досягнутих.

Спосіб забезпечує одержання кінцевого продукту з характеристиками, які забезпечують його використання у складі як екзотермічних, так і інертних протиусадкових сумішей при одночасному збереженні високої технологічності способу-прототипу.

Джерела інформації

1 Пат. 20582261, Россия, МПК⁶ C01B 31/04. Способ получения терморасширяющегося соединения на основе графита / А. П. Ярошенко, В. В. Шапранов, М. В. Савоськин, В. А. Кучеренко,

О. А. Сергиенко - Заявл. 19.08.92, № 5086907, опубл. 20.04.96, Б. И. № 11.

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

3 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.

4 Шабловский В. А., Поляков В. Ф. Разработка рациональных составов эффективных экзотермических смесей - М. Ин-т «Черметинформация», 1991 - 14 с. (Препринт, ISBN 5-85450-024-8).

5 Термолиз соединений внедрения углей и графитов / А. П. Ярошенко, В. В. Шапранов, В. А. Кучеренко, В. Л. Лобачев // Термодеструкция угля. Сб. науч. тр. - Киев: Наук. думка, 1993, с. 81-106.

6 Laser-assisted exfoliation of potassium - ammonia - graphite intercalation compounds / Y Kyga, T Dyama, T Wakabayashi, H Chioda, K Takeuchi // Carbon - 1993 - Vol. 32, № 1 - P. 201-204.

7 Термическое расщепление продуктов разложения соединений внедрения графит - серная кислота в условиях ударного и линейного нагрева / Г. И. Тительман, С. В. Печкин, В. Н. Гельман, Г. Н. Тесакова, Ю. В. Исаев, Л. Н. Квачева, Ю. Н. Новиков // Химия тв. топлива - 1991, № 4 - С. 79-84.

Тираж 50 экз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 - 72 - 89 (03122) 2 - 57 - 03
