



УКРАЇНА

(19) UA (11) 74746 (13) C2  
(51) МПК  
C01B 31/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГРАФІТУ, ЩО ТЕРМОРОЗШИРЮЄТЬСЯ

1

(21) 20041210220

(22) 13.12.2004

(24) 16.01.2006

(46) 16.01.2006, Бюл. № 1, 2006 р.

(72) Ярошенко Олександр Павлович, Савоськін Михайло Віталійович, Магазинський Олександр Миколайович, Савсуненко Олег Борисович, Шологон Віктор Іванович, Жуковський Сергій Миколайович

(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ ІМ. Л. М. ЛИТВИНЕНКА НАН УКРАЇНИ

(56) UA, 53047, 15.01.2003, A

UA, 49455, 15.09.2002, A

UA, 20513, 15.07.1997, A

UA, 21167, 04.11.1997, A

UA, 18065, 17.06.1997, A

2

UA, 30796, 15.12.2000, A

UA, 20007, 25.12.1997, A

UA, 47137, 15.06.2002, A

UA, 49454, 15.09.2002, A

SU, 1727338, 27.08.1995, A

RU, 2058261, 20.04.96, C1

(57) Спосіб одержання графіту, що терморозширюється, який включає послідовну обробку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином дихромату натрію, концентрованою сірчаною кислотою, подальшу обробку утвореного окисленого графіту водою у динамічному режимі та сушіння кінцевого продукту, який **відрізняється** тим, що промитий водою сирий продукт витримують не менше ніж 48 год.

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 пропонованому способу сполуки інтеркалювання графіту, що спучуються, характеризуються здатністю до ефективного спучення при відносно невеликих швидкостях нагрівання. Вони призначені для використання в першу чергу в складі теплоізолюючих сумішей, що спучуються, у металургійному виробництві. Продукти можуть бути використані в галузі протипожежного захисту в складі вогнезахисних фарб, покриттів, мастик, замазок та інших вогнезахисних матеріалів, що спучуються, а також для вогнезахисту горючих полімерних матеріалів. Одержувані за пропонованим способом продукти можуть бути використані для одержання терморозширеного (спученого) графіту та гнучкого графіту з нього. Вони можуть бути також використані для виробництва спучених графітових сорбентів, що плавають.

Є відомим спосіб одержання графіту, що терморозширюється, який включає послідовну оброб-

ку порошку природного лускатого графіту йодним розчином хромового ангідриду з концентрацією 50-60% мас., концентрованою сірчаною кислотою, промивку окисленого графіту водою у динамічному режимі на фільтрі та сушку кінцевого продукту при 100-110°C до постійної ваги [1]. Відомий спосіб [1] характеризується високою економічністю 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 ч а виключає утворення у реакційній масі вільної рідкої фази. Недоліком цього відомого способу є те, що одержувані при його реалізації продукти мають коефіцієнт спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання ( $K_{\text{с}900^{\circ}\text{C}}^{\text{ліній}}$ ) не більш ніж 100см<sup>3</sup>/г.

Також є відомим спосіб одержання графіту, що терморозширюється [2] який передбачає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту водним розчином хромового ангідриду з концентрацією хромового ангідриду 50 % мас. протягом 10хв., концентрованою сірчаною кислотою протягом 10 хв., додавання у реакційну масу води та витримування одержаної суміші у стаціонарному стані (без перемішування) на протязі 24 год., про-

(19) UA (11) 74746 (13) C2

мивку окисленого графіту водою у динамічному режимі на фільтрі до рН промивних вод 5-6 та сушку промитого водою сирого продукту при 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0% мас. Відомий спосіб [2] зберігає високу економічність та технологічність відомого способу [1] та дозволяє одержувати продукти з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання ( $K_c^{900\text{ліній}}$ ) до 200 см<sup>3</sup>/г.

Однак відомий спосіб [2], як і відомий спосіб [1], передбачає використання у якості реагенту для окислення графіту хромового ангідриду у вигляді концентрованого водного розчину. Хромовий ангідрид та його водні розчини є дуже небезпечними у поводженні реагентами і при роботі з ними треба додержуватись спеціальних заходів безпеки. Окрім того, концентровані водні 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 кінцевої продукту, який одержують при його використанні за відомим способом [2].

Найбільш близьким до рішення, що заявляється, за технічною сутністю і результатом, що досягається, є спосіб одержання графіту, що терморозширюється [3], обраний нами в якості прототипу. Спосіб-прототип [3] включає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином дихромату натрію 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 фільтрі до рН промивних вод 5-6 та сушку промитого водою сирого продукту при 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0 % мас.

Спосіб-прототип [3] дозволяє одержувати продукти з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі ( $K_c^{900\text{ліній}}$ ) до 200см<sup>3</sup>/г при одночасному зберіганні високої економічності та технологічності відомого способу [2]. У порівнянні з відомим способом [2] спосіб-прототип [3] характеризується значно більш високим рівнем безпеки при реалізації за рахунок використання у якості окислювача замість концентрованого водного розчину хромового ангідриду більш безпечного та менш корозійноактивного водного розчину дихромату натрію. Однак спосіб-прототип [3] забезпечує одержання кінцевого продукту з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання ( $K_c^{900\text{ліній}}$ ) не менш ніж 200 см<sup>3</sup>/г тільки при використанні для обробки окисленого графіту водою у стаціонарному режимі води з температурою не більш ніж 20°C. переважно з температурою 4-16°C. Наш досвід практичного використання способу-прототипу [3] для одержання графіту, що терморозширюється, показав, що влітку, коли температура води досягає 25-35°C, значення параметру  $K_c^{900\text{ліній}}$  кінцевого продукту знаходяться в діапазоні 100-120см<sup>3</sup>/г. Це різко зменшує ефективність використання продукту у складі інертних теплоізолюючих сумішей, що спучуються, які використовуються в металургійному виробництві.

Вказаний недолік способу-прототипу [3] усувають шляхом використання для обробки окисленого графіту охолодженої води або її суміші з льодом. Однак це викликає збільшення енерговитрат та підвищує собівартість кінцевого продукту.

В основу винаходу, що заявляється, покладено задачу одержання і графіту, то терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі ( $K_c^{900\text{ліній}}$ ) не менш ніж 200см<sup>3</sup>/г при використанні для обробки окисленого графіту води з температурою 25-35°C.

Задача, яка поставлена у способі, що пропонується, вирішується за рахунок того, що, на відміну від відомого способу-прототипу [3], який містить послідовну обробку порошку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином дихромату натрію, концентрованою сірчаною кислотою, додавання у реакційну масу, яка містить окислений графіт та відпрацьований інтеркалюючий розчин, води, витримання одержаної суміші у стаціонарних умовах (без перемішування) протягом 24год., відокремлення твердої фази на фільтрі, промивку твердого продукту водою на фільтрі у динамічному режимі до рН промивних вод 5-6 та сушку при 100-110°C до вологості не більш ніж 1.0% мас., при здійсненні способу, що заявляється, окислений графіт спочатку промивають водою у динамічному режимі до рН промивних вод 5-6. потім промитий продукт витримують у стаціонарних умовах без перемішування протягом не менш ніж 48год. і далі сушать при 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0% мас.

Суттєвими відмінностями способу, що заявляється, від способу-прототипу [3] є те, що:

окислений графіт спочатку піддають прямій промивці у динамічному режимі, а потім промитий сирий продукт витримують у стаціонарних умовах без перемішування протягом не менш ніж 48год.;

витримання сирого продукту у стаціонарних умовах здійснюється при відсутності вільної рідкої фази.

Реалізація пропонованого способу дозволяє одержувати кінцевий продукт зі значеннями коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання ( $K_c^{900\text{ліній}}$ ) не менш ніж 200см<sup>3</sup>/г при використанні для обробки окисленого графіту води з температурою 25-35°C, що забезпечує досягнення технічного ефекту винаходу.

Експериментально встановлено, що тривалість витримання промитого водою сирого продукту до початку його сушіння становить не менш ніж 48 год. При витримванні промитого водою сирого продукту менш 48 год. кінцевий продукт має значення коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання менш 200см<sup>3</sup>/г, що не забезпечує досягнення технічного ефекту винаходу за вказаним параметром. Збільшення тривалості витримання промитого водою сирого продукту до початку його сушіння більш 48 год. є недоцільним, оскільки не веде до подальшого підвищення значення коефіцієнту спучення кінцевого продукту в порівнянні з досягнутим.

Експериментально встановлено, що досягнення технічного ефекту винаходу забезпечується при витримванні промитого водою сирого продукту в

умовах як вільного, так і обмеженого контакту з навколишнім середовищем.

Досягнутий у цьому винаході технічний ефект може бути пояснено наступним чином. При здійсненні способу-прототипу в момент контакту окисленого графіту з водою відбувається великий розігрів реакційної маси. обумовлений тепловим ефектом гідратації концентрованої сірчаної кислоти. У результаті локального розігріву протікає швидке часткове деінтеркалювання впроваджених у матрицю графіту молекул, що в свою чергу веде до істотного зниження коефіцієнту спучення кінцевого продукту. З цієї причини для одержання продукту з високим коефіцієнтом спучення необхідно використовувати охолоджену воду або суміш води з льодом. При здійсненні пропонованого способу розігрів часток окисленого графіту на початку прямої промивки у динамічному режимі, який обумовлено гідратацією сірчаної кислоти, знижується за рахунок безперервного відводу тепла з промивними водами і охолодження часток промивною водою, що безперервно надходить. Це веде до зберігання інтеркальованих часток в міжшаровому просторі окисленого графіту і у. що дозволяє одержувати кінцевий продукт з високим коефіцієнтом спучення.

Для реалізації пропонованого способу та способу-прототипу [3] використовували природний лускатий графіт марки ГТ-1 за Держстандартом СРСР 4596-75 виробництва Заваллівського 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 дихроматово-окислий (дихромат натрію) кваліфікації «технічний» за Держстандартом СРСР 2651-78.

Водні розчини дихромату натрію з концентрацією 67,7% мас. ( $d = 1,65 \text{ г/см}^3$ ) готували шляхом розчинення наважок дихромату натрію у дистильованій воді. Для промивки окисленого графіту водою на фільтрі у динамічному режимі використовували воду з мережі побутового водопостачання з температурою у діапазоні від 25°C до 35°C.

Для обробки окисленого графіту водою в стаціонарному режимі за способом-прототипом [3] використовували попередньо охолоджену в холодильнику воду, яку було взято з мережі побутового водопостачання, або суміш води з льодом.

Синтез графіту, що терморозширюється, за способом-прототипом [3] здійснювали у відкритому скляному циліндричному реакторі місткістю 300 см<sup>3</sup>, який обладнано Т-подібною мішалкою з нержавіючої сталі, що обертається зі швидкістю 100±10 хв.<sup>-1</sup>. Для перемішування реакційної маси використовували універсальний лабораторний змішувач MPW 309. Завантаження вихідного графіту у всіх експериментах було постійним й становило 25 г. Опісля завантаження графіту у реактор починали перемішування та додавали до графіту 3,5 см<sup>3</sup> водного розчину дихромату натрію. Через 10 хв. перемішування у реакційну масу додавали 11,0 см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти та продовжували перемішування реакційної маси ще на протязі 10 хв. Потім перемішування зупинили, ввели у реактор 200 г охолодженої води з температурою не більш ніж 20°C та усереднювали отриману суміш перемішуванням протягом 1-2 хв. Потім вміст реактору переносили у скляний стакан з використанням 300 г охолодженої води або 300 г суміші води з льодом. Одержану суміш окисленого графіту з водою залишали у стаціонарному стані (без перемішування) на 24 год. Далі тверду фазу відфільтровували на паперовому фільтрі у вакуумі водоструминного насоса з використанням лійки Бюхнера та колби Бунзена та опісля цього промивали окислений графіт на фільтрі до рН промивних вод 5-6. Промитий водою сирий продукт сушили у лабораторній шафі при 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0 % мас.

ману суміш перемішуванням протягом 1-2 хв. Потім вміст реактору переносили у скляний стакан з використанням 300 г охолодженої води або 300 г суміші води з льодом. Одержану суміш окисленого графіту з водою залишали у стаціонарному стані (без перемішування) на 24 год. Далі тверду фазу відфільтровували на паперовому фільтрі у вакуумі водоструминного насоса з використанням лійки Бюхнера та колби Бунзена та опісля цього промивали окислений графіт на фільтрі до рН промивних вод 5-6. Промитий водою сирий продукт сушили у лабораторній шафі при 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0 % мас.

Синтез графіту, що терморозширюється, за пропонованим способом здійснювали як за способом-прототипом [3], але при цьому опісля завершення стадії обробки реакційної маси концентрованою сірчаною кислотою у реактор вводили 200 г води з температурою 25-35°C та усереднювали одержану суміш перемішуванням протягом 1-2 хв. Потім тверду фазу відфільтровували на паперовому фільтрі у вакуумі водоструминного насоса з використанням лійки Бюхнера та колби Бунзена та безперервно промивали на фільтрі до рН промивних вод 5-6. Промитий водою сирий продукт переносили в чашку Петрі або у поліетиленовий пакет і через визначений період часу витримування при температурі навколишнього середовища сушили в лабораторній шафі при 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0% мас.

Коефіцієнт спучення ( $K_c^{900^{\circ}\text{НН}}$ ) продуктів, що одержано за пропонованим способом та за способом-прототипом [3], визначали при 900°C у лінійному режимі нагрівання наступним чином. Наважку зразка продукту масою  $m = (0,4-0,5) \text{ г}$  вносили у холодну кювету з нержавіючої сталі місткістю 150 см<sup>3</sup>. Потім кювету зі зразком на 2 хв. вносили у попередньо розігріту до 900°C муфельну піч Fisher Scientific Isotemp® Model 650 Programmable Muffle Furnace. В результаті нагрівання відбувалося спучення зразка з утворенням спученого графіту. Кювету з одержаним спученим графітом виймали з печі, обережно переносили її вміст у скляний вимірювальний циліндр й вимірювали об'єм ( $V, \text{ см}^3$ ), що займає спучений графіт. Значення коефіцієнту спучення  $K_c (\text{см}^3/\text{г})$  визначали з співвідношення  $K_c = V/m$  як середнє арифметичне з трьох паралельних вимірювань. Допустима розбіжність між паралельними визначеннями параметру  $K_c$  становила 5%.

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

Приклад 1 (порівняльний, за способом-прототипом [3])

У реактор завантажують 25 г природного лускатого графіту, вмикають перемішування та додають 3,5 см<sup>3</sup> концентрованого водного розчину дихромату натрію. Через 10 хв. у реактор додають 11,0 см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти та продовжують перемішування реакційної маси протягом 10 хв. Потім у реактор додають 200 см<sup>3</sup> охолодженої до 10°C води та перемішують одержану суміш протягом 1 хв. Опісля цього вміст реактору переносять у скляний стакан і додають 300 г охолодженої до 10°C води. Вміст стакану залишають на 24 год.

у стаціонарному стані (без перемішування). Далі твердий залишок відфільтровують на паперову фільтри та промивають його водою з температурою 25°C. Промитий водою сирий продукт сушать у сушильній шафі при 100-110°C до вологості 0,5% мас. Значення параметру  $K_c^{900\text{лін}}$  для одержаного графіту, що терморозширюється, наведено в табл. 1.

Приклади 2-6 (порівняльні, за способом-прототипом [3])

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 1, але при цьому варіюють температуру води, яку використовують на стадії обробки окисленого графіту в стаціонарному режимі. Значення параметру  $K_c^{900\text{лін}}$  для одержаних при цьому зразків графіту, що терморозширюються, наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Значення коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання для зразків графіту, що терморозширюються, одержаних при реалізації способу-прототипу [3]

№ прикла- ду	Температура води, яку використовують на стадії обробки окисленого графі- ту в стаціонарному режимі, °C	$K_c^{900\text{лін}}$ , см <sup>3</sup> /г
1	10	200
2	4	200
3	20	190
4	25	120
5	30	110
6	35	100

Наведені у табл. 1 дані показують, що використання води з температурою 25-35°C на стадії обробки окисленого графіту в стаціонарному режимі при реалізації способу-прототипу [3] веде до одержання кінцевого продукту з неприпустимо низькими (100-120см<sup>3</sup>/г) значеннями коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання (Приклади 4-6).

Приклад 7

У реактор завантажують 25г природного лускатого графіту, вмикають перемішування та додають 3,5см<sup>3</sup> концентрованого водного розчину дихромату натрію. Через 10 хв. у реактор додають 11,0см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти та продовжують перемішування реакційної маси протягом 10хв. Потім у реактор додають 200см<sup>3</sup> води з температурою 25°C та перемішують одержану суміш протягом 1хв. Описля цього вміст реактору переносять на паперовий фільтр, відфільтровують твердий залишок та промивають його водою з температурою 25°C. Промитий водою сирий продукт переносять у чашку Петрі, залишають на 48год. в умовах вільного контакту з навколишнім середовищем і потім сушать у сушильній шафі при 100-

110°C до вологості 0,5% мас. Значення параметру  $K_c^{900\text{лін}}$  для одержаного графіту, що терморозширюється, наведено в табл. 2.

Приклад 8

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 7, але при цьому промитий водою сирий продукт до початку його сушки протягом 48год. витримують у нещільно закритому поліетиленовому пакеті. Значення параметру  $K_c^{900\text{лін}}$  для одержаного при цьому зразка графіту, що терморозширюється, наведено в табл. 2.

Приклади 9-11

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 7, але при цьому варіюють температуру води, яку використовують для промивки окисленого графіту. Значення параметру  $K_c^{900\text{лін}}$  для одержаних при цьому зразків графіту, що терморозширюються, наведено в табл. 2.

Приклади 12-20

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 7, але при цьому варіюють тривалість витримання промитого водою сирого продукту від моменту його одержання до початку сушки. Значення параметру  $K_c^{900\text{лін}}$  для одержаних при цьому зразків графіту, що терморозширюються, наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Значення коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання для зразків графіту, що терморозширюються, одержаних за пропонованим способом

№ прикла- ду	Температура води, яку вико- ристовують на стадії прямої промивки окис- леного графіту, °C	Тривалість витримання промитою водою сирого продукту до початку суш- ки, год.	$K_c^{900\text{лін}}$ , см <sup>3</sup> /г
7	25	48	235
8	25	48	235
9	20	48	250
10	30	48	215
11	35	48	200
12	25	0	100
13	25	2	105
14	25	6	120
15	25	12	150
16	25	24	180
17	25	36	195
18	25	48	235
19	25	52	233
20	25	60	235

Аналіз даних табл. 2 та порівняння цих даних з даними табл. 1. показують, що реалізація пропонуваного способу дозволяє одержувати графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання не менш ніж 200см<sup>3</sup>/г шляхом прямої промивки окисленого графіту водою з температурою до 35°C та витримання промитого водою сирого продукту до початку його сушки протягом не менш 48год. Пропонований спосіб є простим при реалізації та його може бути використано для промислового виробництва графіту, що терморозширюється.

Джерела інформації

1. Пат. 20513 А Україна, МПК<sup>6</sup> С 01 В/31/04. Спосіб одержання сполуки, що терморозширюєть-

ся, на основі графіту / О.П.Ярошенко, В.В.Шапранов, М.В.Савоськін, В.О.Кучеренко, О.А.Сергієнко (ІнФОВ ПАН України); Заявл. 01.03.95; № 95030972; Опубл. 27.02.98.

2. Пат. 21167 А Україна, МПК<sup>6</sup> С 01 В/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 ПАН України); Заявл. 15.02.93; № 93050430; Опубл. 27.02.98.

3. Пат. 53047 А Україна, МПК<sup>7</sup> С 01 В/3 1/04. Спосіб одержання терморозширюваного графіту / О.П.Ярошенко, М.В.Савоськіп, О.М.Магазинський, О.Б.Савсуненко, С.М.Жуковський (ІнФОВ ПАН України); Заявл. 19.02.2002; № 2002021371; Опубл. 15.01.2003. (Прототип).