



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35711 (13) A

(51) 6 C01B31/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГРАФІТУ, ЩО ТЕРМІЧНО РОЗЩЕПЛЮЄТЬСЯ

(21) 98031127

(22) 04.03.1998

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Ярошенко Олександр Павлович, Савоськін Михайло Віталійович, Галушко Леонід Якович

(73) Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

(57) Спосіб одержання графіту, що термічно розщеплюється, який містить стадію попередньої

обробки часток природного лускатого графіту і їх подальше окислення у середовищі концентрованої сірчаної кислоти відомими способами, який **відрізняється** тим, що на стадії попередньої обробки графіту здійснюють розділення часток природного лускатого графіту на дві фракції і в реакцію окислення у середовищі концентрованої сірчаної кислоти залучають фракцію, що містить частки графіту діаметром не менш ніж 0,063 мм.

Винахід відноситься до технології одержання термічно розщеплюваних сполук інтеркалювання графіту акцепторного типу, зокрема до способу одержання термічно розщеплюваних при дії тепла та вогню, стабільних при зберіганні залишкових бісульфатів графіту. Одержувані згідно з цим винаходом продукти призначені для використання як компоненти теплоізолюючих спучуваних сумішей, що використовуються у металургійному виробництві. Вони можуть бути використані у технологіях електрошлакового переплаву сталі, титану, кольорових металів та сплавів на їх основі, а також як компоненти спучуваних при нагріванні вогнезахисних фарб, покриття та інших спучуваних при нагріванні матеріалів, що широко використовуються у протипожежній обороні. Продукти можуть також бути використані для одержання термічно розщепленого графіту та виробів з нього.

Основною характеристикою терморозщеплюваних графітів є коефіцієнт спучення  $K_c$  (см<sup>3</sup>/г), який характеризує об'єм спученого графіту, одержаний з 1 грама терморозщеплюваного графіту. Розрізняють також "високотемпературні" та "низькотемпературні" терморозщеплювані графіти. Перші ефективно спучуються при температурі не нижче за 900°C і традиційно використовуються переважно у металургії, а другі мають відносно низьку температуру ефективного спучення 500°C і використовуються переважно у протипожежній обороні. Згідно з цим, для характеристики "високотемпературних" продуктів використовують коефіцієнт спучення  $K_c^{900}$ , а для "низькотемпературних" -  $K_c^{500}$ , де індекси 900 та 500 визначають температуру, при якій визначено даний коефіцієнт.

Є відомим спосіб одержання терморозщеплюваного графіту, що включає послідовну обробку часток природного лускатого графіту водним розчином хромового ангідриду, концентрованою сірчаною кислотою та порошком сухого нейтралізу його агенту-оксиду магнію [1]. Відомий спосіб [1] здійснюють при відсутності у реакційній масі візуально реєстрованої рідкої фази (інтеркалюючого розчину - суміші водного розчину хромового ангідриду та концентрованої сірчаної кислоти). Останнє обумовлює високу технологічність та економічність процесу, тому що забезпечує виключення з технологічного процесу стадій вилучення відпрацьованого інтеркалюючого розчину від окисленого графіту та його утилізації. Використання оксиду магнію для нейтралізації кислотних компонентів відпрацьованого інтеркалюючого розчину на поверхні часток окисленого графіту також забезпечує високу технологічність та економічність процесу, за рахунок вилучення і технологічної схеми процесу стадій промивки окисленого графіту водою та утилізації стічних вод, що містять сірчану кислоту та сполуки хрому. Відомий спосіб [1] дозволяє одержувати терморозщеплюваний графіт з характеристиками, що дозволяють використовувати його у металургійному виробництві як компонента спучуваних екзотермічних теплоізолюючих протипожежних сумішей для сифонного розливу сталі.

Є відомим також спосіб одержання терморозщеплюваного графіту, що включає послідовну обробку часток природного лускатого графіту водним розчином хромового ангідриду концентрованою сірчаною кислотою з подальшою промивкою окисленого графіту водою та сушкою кінцевого

(19) UA (11) 35711 (13) A

продукту [2]. Відомий спосіб [2], як і відомий спосіб [1], здійснюють при відсутності візуально реєструємої у реакційній масі на стадії окислення графіту рідкої фази, що забезпечує високу технологічність та економічність процесу. Реалізація відомого способу [2] дозволяє одержувати терморозщеплюваний графіт, що спучується при нижчій температурі, ніж одержимий по відомому способу [1], що його може бути використано як компонент спучуваних при нагріванні вогнезахисних та вогнегасних засобів та матеріалів, що їх використовують у протипожежній обороні.

Істотним недоліком відомих способів одержання терморозщеплюваних графітів [1, 2] є те, що їх реалізація орієнтована на використання як вихідної сировини крупнокристалічного природного лускатого графіту, який містить більш ніж 90% мас. часток діаметром більш ніж 0,16 мм та менш ніж 7,0% мас. зольних домішок. Використання графіту з вказаними характеристиками забезпечує одержання продукту з параметром  $K_c^{900} \geq 50 \text{ см}^3/\text{г}$  при реалізації відомого способу [1] та з параметром  $K_c^{500} \leq 100 \text{ см}^3/\text{г}$  при реалізації відомого способу [2]. Використання дрібнокристалічного природного лускатого графіту, який містить більш ніж 80% мас. часток діаметром нижче 0,16 мм та біля 13% мас. зольних домішок веде до продуктів з параметром  $K_c^{900} \leq 30 \text{ см}^3/\text{г}$  при реалізації відомого способу [1] та з параметром  $K_c^{500} \leq 70 \text{ см}^3/\text{г}$  при реалізації відомого способу [2]. Одержані з дрібнокристалічного графіту продукти мають низькі значення коефіцієнта спучення, що не дозволяє використовувати вказані продукти ні в протипожежній обороні, ні в металургійній промисловості.

Вказаний недолік відомих способів одержання терморозщеплюваних графітів [1, 2] усунено у способі одержання терморозщеплюваного графіту [3], який включає додаткову стадію попередньої обробки часток графіту. Вказаний відомий спосіб [3] є найбільш близьким до технічного рішення, що пропонується, по технічній суті та одержаному результату й прийнято нами як прототип.

Спосіб-прототип [3] містить додаткову стадію попереднього нагрівання природного лускатого графіту в атмосфері повітря при температурі 300-600°C протягом до 2 годин з подальшим охолодженням та окисленням у середовищі концентрованої сірчаної кислоти згідно відомих способів [1, 2]. Спосіб-прототип [3] за рахунок попередньої термічної обробки забезпечує одержання терморозщеплюваних графітів з дрібнокристалічного природного лускатого графіту, який містить більш ніж 80% мас. часток діаметром нижче 0,16 мм та біля 13% мас. зольних домішок, з параметром  $K_c^{900} \geq 50 \text{ см}^3/\text{г}$  при реалізації відомого способу [1] та з параметром  $K_c^{500} \leq 100 \text{ см}^3/\text{г}$  при реалізації відомого способу [2]. Таким чином, кінцеві продукти, одержані по способу-прототипу [3] з дрібнокристалічного графіту, мають коефіцієнт спучення, який дозволяє використовувати їх у протипожежній обороні та металургійному виробництві.

Істотним недоліком способу-прототипу [3] є висока тривалість та енергоємність стадії попередньої обробки дрібнокристалічного природного лускатого графіту. Так, оптимальними умовами стадії попередньої високотемпературної обробки вихідного графіту у атмосфері повітря є темпера-

тура 600°C та тривалість 1,5-2 години. Окрім цього, для подальшого окислення необхідне охолодження термічно обробленого графіту від 600°C до температури навколишнього середовища, що також потребує значного часу.

В основу винаходу, що пропонується, покладено задачу підвищення технологічності та економічності процесу одержання терморозщеплюваного графіту з дрібнокристалічного природного лускатого графіту за рахунок зниження тривалості а енергоємності стадії попередньої обробки графіту при одночасному збереженні значень коефіцієнту спучення кінцевого продукту нарівні, що досягається при реалізації відомого способу-прототипу [3].

Рішення поставленої задачі у даному винаході досягається за рахунок того, що, на відміну від відомого способу-прототипу [3], який містить стадію попередньої окислювальної обробки графіту (нагрівання в атмосфері повітря при 300-600°C протягом 0,5-2 годин з подальшим охолодженням до температури навколишнього середовища) та подальше окислення графіту у середовищі концентрованої сірчаної кислоти відомими способами [1, 2], стадію попередньої обробки графіту здійснюють шляхом вилучення з графіту фракції з діаметром часток менш ніж 0,063 мм, а у процес окислення у середовищі концентрованої сірчаної кислоти по відомих способам [1, 2] залучають фракцію  $\geq 0,063 \text{ мм}$ .

Суттєвою відмінною пропонованого винаходу від прототипу є заміна стадії попередньої окислювальної обробки часток природного лускатого графіту на стадію попереднього вилучення дрібної фракції та в використанні для одержання терморозщеплюваного графіту фракції графіту з діаметром часток  $\geq 0,063 \text{ мм}$ .

Реалізація пропонованого винаходу дозволяє суттєво скоротити тривалість стадії попередньої обробки графіту, уникнути використання для попередньої обробки графіту високих температур та хімічних реагентів (кисень повітря) при одночасному збереженні значень коефіцієнта спучення кінцевого продукту на рівні, що досягається при реалізації відомого способу-прототипу [3] при використанні у якості вихідної сировини дрібнокристалічного природного лускатого графіту, який містить більш ніж 80% мас. часток діаметром нижче 0,16 мм та біля 13% мас. зольних домішок, що забезпечує досягнення технічного ефекту.

Для пояснення досягнутого ефекту розглянемо можливі шляхи впливу попередньої окислювальної обробки графіту на значення коефіцієнту спучення одержаного з нього терморозщеплюваного графіту. Відомо, що здатність сполук інтеркалювання графіту до спучення (термічного розщеплення) визначається головним чином двома основними факторами: природою та кількістю часток - інтеркалантів, які містяться в матриці графіту, та діаметром часток графіту (параметр  $L_a$ ). Коефіцієнт спучення зростає з ростом параметру  $L_a$  та кількістю часток інтеркалантів, які впроваджені у матрицю графіту. Процес утворення акцепторних сполук інтеркалювання графіту, до яких відносяться і бісульфат графіту, містить дві основні стадії: окислення матриці графіту існуючим в інтеркалюючому розчині окислювачем (у даному випадку

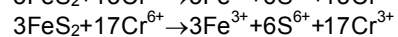
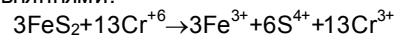
сполуками хрому (VI)) з утворенням графітових макрокатіонів  $C_{24}^{+}$  та дифузію бісульфат-аніонів, сольватованих молекулами сірчаної кислоти ( $HSO_4^- \cdot mH_2SO_4$ ) з інтеркалюючого розчину у міжшаровий простір позитивно зарядженої матриці графіту. Вважають, що при синтезі бісульфату графіту процес окислення матриці графіту іде аж до утворення макрокатіонів  $C_{24}^{+}$ . Бісульфат графіту з таким ступенем окислення вуглецю зветься бісульфатом графіту першої стадії й містить максимально можливу для даної сполуки кількість інтеркальованих часток. З такої моделі витікає, що кількість часток - інтеркалантів у бісульфаті графіту й, як наслідок, коефіцієнт спучення бісульфату графіту, у кінці кінців визначається ступенем окислення вуглецю, тобто кількістю електронів, які перенесені від вуглецевої матриці на окислювач. Вказана модель утворення бісульфату графіту є ідеалізованою, оскільки передбачає участь окислювача тільки у процесі утворення макрокатіонів  $C_{24}^{+}$  з графіту з ідеальною структурою кристалічної ґратки. Однак у дійсності у процесах утворення бісульфату графіту приймають участь з реальною структурою кристалічної ґратки, яка характеризується наявністю у ній дефектів різної природи й мінеральних домішок. Ці два фактори оказують істотний вплив на процес окислення графіту: частина окислювача неминуче витрачається у побічних реакціях, що конкурують з головною реакцією утворення макрокатіонів  $C_{24}^{+}$ .

Найбільш істотними для витрат окислювача у побічних процесах дефектами кристалічної ґратки графіту є так звані крайові дефекти. Ці дефекти обумовлені наявністю на периферії вуглецевих шарів на торцевій (призматичній) поверхні кристалу графіту атомів вуглецю з підвищеною у порівнянні з іншими атомами у графітовій матриці реакційною здатністю. Підвищена реакційна здатність таких атомів вуглецю пояснюється наявністю у кожного з них одного вільного р-електрона, який не бере участь в утворенні ковалентного зв'язку з іншими атомами вуглецю. Питома концентрація крайових дефектів, тобто кількість крайових дефектів, що містяться в 1 г графіту, підвищується при зменшенні діаметру часток графіту. Це призводить до того, що при використанні дрібнокристалічного графіту замість крупнокристалічного частина окислювача, що витрачається у побічних процесах з участю крайових атомів вуглецю, зростає. Головними продуктами такого побічного окислення матриці графіту, яке зветься фазовим окисленням, є вуглекислий газ й локалізовані на призматичній поверхні кисневмісні функціональні групи, здебільшого карбоксильні.

Присутність у природному графіті мінеральних домішок є ще одним фактом, який обумовлює витрати істотної частини окислювача у побічних реакціях, які конкурують з головним процесом утворення графітових макрокатіонів. Наявність у графіті мінеральних домішок обумовлена тим, що технологія флотаційного збагачення графіту не забезпечує повного вилучення графіту з гірської породи, що залягає сумісно з ним. Кількість мінеральних домішок обумовлена так званою нижньою границею флотаційного збагачення, яка, в свою чергу, обумовлена природою графітової руди та гірської породи, яка містить графіт, а також розмі-

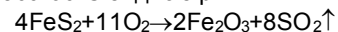
ром лусок графіту. Мінеральні домішки, що залишилися у графіті після його флотаційного збагачення, не можуть бути вилучені з нього механічними методами, оскільки вони щільно зрослись з частками графіту [4, 5], а деякі з домішок, наприклад пірит, можуть бути навіть впроваджені у міжшаровий простір кристалічної ґратки графіту [6]. До того ж відомо, що зольність дрібнокристалічного графіту більш, ніж крупнокристалічного графіту [7], тобто основні проблеми з витратами окислювача у побічних процесах повинні виникати при використанні дрібнокристалічних графітів.

Найбільш значними для витрат окислювача у побічних реакціях компонентами зольних домішок є сульфідні руди, зокрема сульфід заліза у формі піриту та марказиту. Схематично процеси окислення піриту хромом (VI) може бути передано такими рівняннями.



З цих рівнянь витікає, що на окислення одного молю піриту витрачається від чотирьох до шістьох молей хрому (VI) залежно від складу кінцевих продуктів реакції.

Витрачання частини окислювача у побічних реакціях звичайно компенсують шляхом підвищення його кількості понад необхідне для утворення макрокатіонів  $C_{24}^{+}$ . Однак при реалізації відомих способів [1, 2] та способу-прототипу [3] вказаний шлях не може бути використано. У способі-прототипі [3] ця проблема вирішена шляхом введення додаткової стадії попередньої обробки графіту. В результаті такої обробки забезпечується високотемпературне окислення піриту киснем повітря при 300-60°C згідно з рівнянням



до оксиду заліза (III), який не має властивостей відновника. Окрім цього, забезпечується пасивація крайових дефектів кристалічної ґратки графіту за рахунок утворення на призматичній поверхні кристалів графіту кисневмісних функціональних груп. У результаті цього практично повністю подавляються маршрути витрачання окислювача у побічних реакціях, забезпечується домінування витрачання окислювача у реакції утворення графітових макрокатіонів. Це врешті-решт веде до збільшення коефіцієнту спучення кінцевого продукту при використанні як сировини дрібнокристалічного графіту.

Практично повне виключення побічних маршрутів витрачання окислювача у запропонованому технічному рішенні здійснюється шляхом вилучення з вихідного графіту часток з діаметром менш ніж 0,063 мм, які містять у своєму складі основі у кількість піриту та дефектів кристалічної ґратки. З використанням методів термічного аналізу нами експериментально доведено, що така обробка забезпечує вилучення з графіту практично усього піриту.

Для здійснення способу використовували природний лускатий дрібнокристалічний графіт марки ГЛ-1 (ДСТ 5279-74) та крупнокристалічний графіт марки ГТ-1 (ДСТ 4596-75) Завал'євського родовища (Україна). Дані технічного аналізу використаних зразків графіту, що їх одержано з використанням методів згідно з ДСТ 17818.0-90, ДСТ 17818.1-90 та ДСТ 17818.2-90, наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Гранулометричний склад, зольність ( $A^d$ ) та вологість ( $W^a$ ) зразків природних лускатих графітів, які використано для реалізації запропонованого винаходу

| Марка графіту             |        |        | Вміст фракції, % мас. | Зольність $A^d$ , % мас. | Вологість $W^a$ , % мас. |
|---------------------------|--------|--------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| ГЛ-1                      |        |        |                       | 10,43                    | 0,9                      |
| Розмір часток графіту, мм | -1,0   | +0,63  | 0,0                   | 0,0                      |                          |
|                           | -0,63  | +0,315 | 0,8                   | 6,26                     |                          |
|                           | -0,315 | +0,2   | 7,5                   | 7,04                     |                          |
|                           | -0,2   | +0,16  | 20,1                  | 7,75                     |                          |
|                           | -0,16  | +0,1   | 32,7                  | 8,29                     |                          |
|                           | -0,1   | +0,063 | 24,7                  | 11,35                    |                          |
|                           | -0,063 |        | 14,2                  | 23,20                    |                          |
| ГТ-1                      |        |        |                       | 5,68                     | 0,8                      |
| Розмір часток графіту, мм | -1,0   | +0,63  | 0,1                   |                          |                          |
|                           | -0,63  | +0,315 | 22,1                  |                          |                          |
|                           | -0,315 | +0,2   | 74,3                  |                          |                          |
|                           | -0,2   | +0,16  | 3,3                   |                          |                          |
|                           | -0,16  | +0,1   | 0,1                   |                          |                          |
|                           | -0,1   | +0,063 | 0,05                  |                          |                          |
|                           | -0,063 |        | 0,05                  |                          |                          |
|                           |        |        | -1,0                  | +0,063                   | 99,95                    |

Використовували концентровану сірчану кислоту технічну (ДСТ 2184-77), яка мала концентрацію 93,0-93,5% мас. Водний розчин хромового ангідриду концентрацією цієї 50% мас. (густота 1,5 г/см<sup>3</sup>) готували розчиненням хромового ангідриду технічного марки А (ДСТ 2548-77) у дистильованій воді. При одержанні терморозщеплюваних графітів по відомому способу [1] у якості сухого нейтралізуючого агента використано порошок магnezитовий каустичний марки ПМК-87 (ДСТ 1216-87). Попередню обробку порошку графіту по способу-прототипу [3] здійснювали шляхом нагрівання порошку графіту у муфельній печі в атмосфері повітря. Далі термічне оброблений графіт витягували з печі й охолоджували до температури навколишнього середовища у атмосфері повітря.

Про вміст піриту у вихідному графіті судили по даним термічного аналізу, який здійснювали з використанням дериватографа Q-1500 (фірма MOM, Угорщина). Умови здійснення аналізу:

лінійне підвищення температури від 25 до 1000°C зі швидкістю 10°C/хв;

подача 20 дм<sup>3</sup> повітря у годину;

відкриті платинові тарілчасті тигли діаметром 18 мм й висотою 1 мм;

початкова маса зразка 0,1-0,2 г.

Про присутність піриту у графіті судили по наявності екзотермічного піку на кривій ДТА в області 400-430°C, обумовленого проходженням реакції (1).

Коефіцієнт спучення кінцевого продукту (параметр  $K_c$ , см<sup>3</sup>/г) визначали шляхом нагрівання терморозщеплюваного графіту у режимі теплового удару при 500°C або 900°C. Для цього у розігріту до необхідної температури муфельну піч встанов-

лювали металеву кювету, в яку вносили зважений зразок терморозщеплюваного графіту г масою  $m$  (0,2-0,3 г) й тримали його в печі до повного спучення протягом 30 с. Кювета, яка містить одержаний терморозщеплений графіт, виймали з печі й терморозщеплений графіт кількісно переносили у вимірювальний циліндр й вимірювали зайнятий ним об'єм  $V$ . Значення коефіцієнту спучення для кожного зразка розраховували як середнє арифметичне трьох паралельних вимірювань з використанням співвідношення  $K_c = V/m$ . Середня помилка вимірювань  $\pm 5\%$  відносних.

Попередню обробку порошку графіту згідно запропонованого способу проводили шляхом розділення (розсіву) часток графіту на дві фракції з використанням механічного струшувача типу 029.00.000 РЭ й сита з діаметром отворів 0,063 мм. Розсів вели таким чином. Встановлювали у струшувачі піддон, встановлювали в його сито, яке опісля насипання графіту (100 г) зачиняли кришкою. У результаті зворотно-поступального й струшувача руху сита (300 хв<sup>-1</sup>) відбувається розділення часток графіту на дві фракції: проходять частки з розміром менш 0,063 мм й залишаються частки з розміром більш ніж 0,063 мм. Розсів вели протягом 10 хв. Експериментально встановлено, що цього часу досить для гарантованого повного розділення часток вихідного графіту на дві вказані фракції. Також експериментально доведено, що весь пірит, який міститься у вихідному графіті, по закінченні операції розсіву, локалізовано у матеріалі, який пройшов крізь сито, а залишок на ситі піриту не містить.

Для окислення графіту по відомим способам [1, 2] використовували скляні й циліндричний реактор з титановою пропелерною мішалкою зі скребком й валом нержавіючої сталі. Синтез в усіх випадках вели при загрузці графіту 100 г, швидкості обертання валу мішалки (100 $\pm$ 10) хв<sup>-1</sup> й температурі, яка контролюється тепловими ефектами протікаючих хімічних реакцій.

Процес одержання терморозщеплюваного графіту згідно з відомими способами [1] і [2] здійснювали по методикам, які наведені у пояснювальних прикладах А й Б, відповідно.

Пояснювальний приклад А

У реактор завантажують 100 г порошку природного лускатого графіту, вмикають перемішування й додають 5,5 см<sup>3</sup> 50% водного розчину хромового ангідриду. Через 10 хв додають 21 см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти. Через 10 хв після початку введення у реактор сірчаної кислоти у реакційну суміш додають 42 г порошку магnezитового каустичного марки ПМК-87 й продовжують перемішування одержаної суміші протягом 15 хв. По закінченні процесу одержують терморозщеплюваний графіт з параметром  $K_c^{900} = 50$  см<sup>3</sup>/г у випадку використанні у якості вихідного матеріалу графіту марки ГТ-1 і з параметром  $K_c^{900} = 30$  см<sup>3</sup>/г у випадку використання графіту марки ГЛ-1.

Пояснювальний приклад Б

У реактор завантажують 100 г порошку природного лускатого графіту, вмикають перемішування й додають 13 см<sup>3</sup> 50% водного розчину хромового ангідриду. Через 10 хв додають 42 см<sup>3</sup> концентрованої сірчаної кислоти й додатково перемішують одержану реакційну масу протягом 10 хв. Після

завершення обробки графіту кислотами перемішування зупиняють й додають у реактор 1 дм<sup>3</sup> води з температурою 20-25°C. Одержану суміш усереднюють шляхом перемішування протягом 10-20 с. Окислений графіт відділяють від рідкої фази фільтруванням на воронці Бюхнера з використанням колби Бунзена у вакуумі водоструминного насоса та безперервно промивають його на фільтрі водою з мережі побутового водопостачання до рН промивних вод 6-7. Промитий водою продукт сушать у електрошафі при 100-120°C до залишкової вологості менш ніж 1,0% мас. Одержують терморозщеплюваний графіт і параметром  $K_c^{500}=100 \text{ см}^3/\text{г}$  у випадку використання як вихідного матеріалу графіту марки ГТ-1 й з параметром  $K_c^{500}=80 \text{ см}^3/\text{г}$  у випадку використання графіту марки ГЛ-1.

Винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1 (порівняльний, по прототипу [3])

Природний лускатий графіт марки ГЛ-1 засипають у металеву кювету й встановлюють у розігріту до 600°C муфельну піч. Кювету з графітом витримують у печі при 600°C у середовищі повітря протягом 2 годин. Потім витягують її з печі й охолоджують в атмосфері повітря до температури навколишнього середовища протягом 1 години. Після такої попередньої термоокислювальної обробки графіт окислюють, як наведено у пояснювальному прикладі А, й одержують терморозщеплюваний графіт з параметром  $K_c^{900}=50 \text{ см}^3$ .

Приклад 2 (порівняльний, по прототипу [3])

Природний лускатий графіт марки ГЛ-1 засипають у металеву кювету й встановлюють у розігріту до 600°C муфельну піч. Кювету з графітом витримують у печі при 600°C у середовищі повітря протягом 2 годин. Потім витягують її з печі й охолоджують в атмосфері повітря до температури навколишнього середовища протягом 1 години. Після такої попередньої термоокислювальної обробки графіт окислюють, як наведено у пояснювальному прикладі Б, й одержують терморозщеплюваний графіт з параметром  $K_c^{500}=100 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Приклад 3

Природний лускатий графіт марки ГЛ-1 піддають попередній обробці, яка передбачає механічне розділення порошку графіту на дві фракції. Для цього 100 порошку графіту насипають на сито з діаметром отворів 0,063 мм. Сито з графітом встановлюють у струшувач й вмикають його на 10 хв. Одержують дві фракції. Перша, з розміром часток  $\leq 0,063 \text{ мм}$  й друга з розміром часток більше 0,063 мм. Операцію повторюють до накопичення потрібної кількості кожної фракції. Зразок другої фракції, яка містить частки розміром більше 0,063 мм, завантажують у реактор і окислюють, як наведено у пояснювальному прикладі А. Одержують терморозщеплюваний графіт з параметром  $K_c^{900}=50 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Приклад 4

Природний лускатий графіт марки ГЛ-1 піддають попередній обробці, яка передбачає механічне розділення порошку графіту на дві фракції. Для цього 100 г порошку графіту насипають на сито з діаметром отворів 0,063 мм. Сито з графітом встановлюють у струшувач й вмикають його на 10 хв. Одержують дві фракції. Перша з розміром часток  $\leq 0,063 \text{ мм}$  й друга з розміром часток більше 0,063 мм. Операцію повторюють до накопичення потрібної кількості кожної фракції. Зразок другої фракції,

яка містить частки розміром більше 0,063 мм, завантажують у реактор і окислюють, як наведено у пояснювальному прикладі Б. Одержують терморозщеплюваний графіт з параметром  $K_c^{500}=100 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Приклад 5

Природний лускатий графіт марки ГЛ-1 піддають попередній обробці, як наведено у прикладі 3. Зразок графіту (100 г), який пройшов крізь сито (розмір часток  $\leq 0,063 \text{ мм}$ ), засипають у реактор та окислюють, як наведено у пояснювальному прикладі А. Одержують продукт, який є непридатним до спалення при нагріванні у режимі теплового удару при 900°C. Параметр  $K_c^{900}$  цього продукту приблизно дорівнює  $1,7 \text{ см}^3/\text{г}$ , що відповідає зворотній величині його насипної густоти.

Приклад 6

Природний лускатий графіт марки ГЛ-1 піддають попередній обробці, як наведено у прикладі 3. Зразок графіту (100 г), який пройшов крізь сито (розмір часток  $\leq 0,063 \text{ мм}$ ), засипають у реактор та окислюють, як наведено у пояснювальному прикладі Б. Одержують продукт, який є непридатним до спалення при нагріванні у режимі теплового удару при 500°C. Параметр  $K_c^{500}$  цього продукту приблизно дорівнює  $2,0 \text{ см}^3/\text{г}$ , що відповідає зворотній величині його насипної густоти.

Переваги запропонованого способу у порівнянні з способом - прототипом стають більш очевидними при аналізі даних наведених у табл. 2, табл. 3 та табл. 4.

Таблиця 2

Порівняння основних параметрів стадії попередньої обробки порошку природного графіту по способу-прототипу й запропонованому способу

| Спосіб         | Кількість технологічних стадій | Тривалість | Температура здійснення   | Використання хімічних реагентів |
|----------------|--------------------------------|------------|--------------------------|---------------------------------|
| Прототип [3]   | Дві: нагрівання та охолодження | 2-3 години | 300-600°C                | Кисень або повітря              |
| Запропонований | Одна: розсів на дві фракції    | 10 хвилин  | Навколишнього середовища | -                               |

З наведених у табл. 2, 3, 4 даних видно, що реалізація запропонованого способу забезпечує одержання з природного лускатого дрібнокристалічного графіту терморозщеплюваного графіту з коефіцієнтом спалення при нагріванні на рівні, що досягається при реалізації способу-прототипу, при одночасному підвищенні економічності й технологічності процесу. Досягнення технічного ефекту запропонованого винаходу забезпечується за рахунок здійснення стадії попередньої обробки порошку графіту шляхом його механічного розділення і на ситі з діаметром отворів 0,063 мм й використанням для одержання терморозщеплюваного графіту фракції з розміром часток графіту більш ніж 0,063 мм.

Таблиця 3

Порівняння якості кінцевих продуктів, які одержано з природного лускатого дрібнокристалічного графіту марки ГЛ-1 по даному способу й способу-прототипу. Окислення попередньо обробленого графіту по способу [1] (пояснювальний приклад А)

| № прикладу | Спосіб попередньої обробки вихідного графіту | Коефіцієнт сплунення кінцевого продукту при 900°C ( $K_c^{900}$ , см <sup>3</sup> /г) |
|------------|--|---|
| 1          | По прототипу [3]                             | 50  |
| 3          | По даному способу                            | 50  |

Таблиця 4

Порівняння якості кінцевих продуктів, яких одержано з природного лускатого дрібнокристалічного графіту марки ГЛ-1 по запропонованому способу й способу-прототипу. Окислення попередньо обробленого графіту по способу [2] (пояснювальний приклад Б)

| № прикладу | Спосіб попередньої обробки вихідного графіту | Коефіцієнт сплунення кінцевого продукту при 500°C ( $K_c^{500}$ , см <sup>3</sup> /г) |
|------------|--|---|
| 2          | По прототипу [3]                             | 100   |
| 4          | По запропонованому способу                   | 100   |

Приклади 5 та 6 показують, що окислення часток графіту, що пройшли крізь сито з розміром отворів 0,063 мм, з використанням відомих методів [1, 2] не веде до утворення терморозщеплюваного графіту. Таким чином, при використанні дрібної фракції (<0,063 мм) увесь окислювач, який

міститься у інтеркалюючому розчині витрачається у побічних реакціях, а процеси утворення макрокатіонів  $C_{24n}^{+}$  й інтеркалювання часток  $HSO_4^- \cdot nH_2SO_4$  у матрицю окисленого графіту повністю блоковані.

Дрібну фракцію, що утворюється результаті попередньої обробки порошку природного лускатого графіту згідно запропонованого способу може бути використано, наприклад, у ливарному виробництві, як протипригарний матеріал, а також як компонент протиусадкових утеплювальних сумішей.

Джерела інформації

1. Получение вермикулярного графита / В.В. Шапранов, А.П. Ярошенко, В.А. Кучеренко, В.А. Шабловский // Химия тв. топлива. - 1989. - № 1. - С. 126-130.

2. Патент 2058261, Россия, МПК C01B31/04. Способ получения терморасширяющегося соединения на основе графита, 1996.

3. А с. 1577244 СССР, МПК C01B31/04. Способ получения терморасширяющегося графита, 1990 (прототип).

4. Веселовский В.С. Требования промышленности к качеству минерального сырья: Справочник для геологов. - Вып. 3. Графит. - М.: Гос. Научно-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1960. - 48 с.

5. Ремесленников А.К., Романюха А.М. Новые направления в технологии обогащения графитовых руд в СССР и за рубежом // Техн. инф. ВНИИ науч.-техн. инф. и экон пром-ти строит. матер.- М., 1972. - 48 с.

6. Патент 143619 ПНР, МПК C01B31/04. Sposob oczyszczania grafitu naturalnego z domieszek siarku, 1988.

7. Перечень основной продукции Завальевско-го графитового комбината п. Завалье. - 1989. - 26 с.

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22

---