



УКРАЇНА

(19) UA (11) 47137 (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 ТЕРМОРОЗШИРЮЄТЬСЯ

1

2

(21) 2001085534

(22) 03 08 2001

(24) 17 06 2002

(46) 17 06 2002, Бюл. № 6, 2002 р.

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

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

(57) Спосіб одержання графіту, що терморозширюється, який містить послідовну обробку порошку

природного лускатого графіту концентрованим водним розчином хромового ангідриду, концентрованою сірчаною кислотою, подальшу обробку окисленого графіту водою у стаціонарному, а потім у динамічному режимах, та сушіння промитого водою окисленого графіту, який відрізняється тим, що сухий продукт додатково оброблюють пшеничними висівками або деревинним борошном у кількості 10 вагових частин на 100 вагових частин висушеного, промитого водою, окисленого графіту

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 продукти можуть бути використані у галузі протипожежного захисту, зокрема, у складі вогнезахисних фарб, покриттів, мастик, замазок та інших вогнезахисних матеріалів, що спучуються. Продукти можуть бути також використані для вогнезахисту горючих полімерних матеріалів, а також у якості компоненту матеріалів, що спучуються при нагріванні, які використовуються у металургійному виробництві. Одержувані за пропонованим способом продукти можуть бути використані для одержання спученого графіту та гнучкого графіту з нього. Вони можуть бути також використані для одержання спучених графітових сорбентів, призначених для видалення нафти та нафтопродуктів з поверхні води.

Є відомим спосіб одержання графіту, що терморозширюється, який включає послідовну обробку порошку природного графіту водним розчином хромового ангідриду з концентрацією 50%мас, концентрованою сірчаною кислотою, промивку окисленого графіту водою у динамічному режимі на вакуумному 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 та 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 в ударному режимі нагрівання ($K_{c900yд}$) не більш ніж 180см³/г та коефіцієнт спучення при 900°C в лінійному режимі нагрівання ($K_{c900лш}$) не більш ніж 115см³/г.

Найбільш близьким до рішення, що заявляється, по технічній сутності і результату, що досягається, є спосіб одержання графіту, що терморозширюється [2], обраний нами в якості прототипу. Спосіб-прототип [2] включає послідовну обробку порошку природного графіту на протязі 10хв водним розчином хромового ангідриду з концентрацією хромового ангідриду 50%мас, концентрованою сірчаною кислотою на протязі 10 хв, додавання у реакційну масу води, витримання одержаної суміші у стаціонарному стані (без перемішування) на протязі 24 год, промивку окисленого графіту водою у динамічному режимі на вакуумному фільтрі до рН промивних вод 6-7 та сушку промитого водою окисленого графіту при 100-

(19) UA (11) 47137 (13) A

110°C до вологості не більш ніж 1,0%мас. Спосіб-прототип [2] зберігає високу економічність та технологічність відомого способу [1] та дозволяє одержувати продукти з коефіцієнтом спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання у діапазоні від 200 до 380см³/г та з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання у діапазоні від 120 до 250см³/г.

Основним недоліком способу-прототипу [2] є неможливість одержання продуктів з коефіцієнтом спучення при 900°C в ударному та лінійному режимах нагрівання, що виходять за верхні межі вказаних діапазонів. Однак для більш ефективного використання графітів, що спучуються при нагріванні, у протипожежній обороні та інших галузях необхідно мати більш високі значення вказаних параметрів [3, 4].

В основу способу, що пропонується, покладено задачу одержання графіту, що терморозширюється, зі значеннями коефіцієнту спучення при 900°C в ударному та лінійному режимах нагрівання, які не менше ніж у 1,25 рази перевищують значення вказаних параметрів для продуктів одержуваних за відомим способом-прототипом [2], при одночасному збереженні його високої технологічності та економічності.

Задача, поставлена у способі, що пропонується, вирішується за рахунок того, що, на відміну від відомого способу-прототипу [2], який містить послідовну обробку порошку природного лускатого графіту 50 %мас водним розчином хромового ангідриду та концентрованою сірчаною кислотою в умовах, які виключають утворення у реакційній масі вільної рідкої фази, додавання у реакційну масу, яка містить окислений графіт та відпрацьований інтеркалюючий розчин, води та витримування одержаної суміші у стаціонарних умовах (без перемішування) протягом 24 год, видалення твердої фази на фільтрі, промивку твердого продукту водою на фільтрі до рН промивних вод 6-7 та сушку при 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0%мас, сухий продукт додатково оброблюють висівками пшеничними або борошном деревинним у кількості 10 вагових частин на 100 вагових частин сухого окисленого графіту.

Істотною відмінною способу, що заявляється, від способу-прототипу [2] є додаткова обробка висушеного промитого водою окисленого графіту висівками пшеничними або борошном деревинним.

Реалізація пропонованого способу дозволяє одержувати графіт, що терморозширюється, який характеризується значеннями коефіцієнту спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання $K_{c900\text{уд}} = 250-500\text{см}^3/\text{г}$, тобто у 1,25-1,31 рази вище значень цього параметру для продуктів, які одержують за способом-прототипом [2], що забезпечує досягнення технічного ефекту пропонованого винаходу за вказаним параметром. Досягнення технічного ефекту винаходу, що заявляється, також забезпечується й за значенням коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання значення вказаного параметру становлять 150-330см³/г, що у 1,25-1,32 рази вище, ніж для продуктів, одержаних за способом-прототипом [2]. Досягнення технічного ефекту винаходу, що заявля-

ється, також забезпечується і по параметру збереження високої технологічності та економічності, які притаманні способу-прототипу [2] витрати реагентів, кількість технологічних стадій та їх тривалість при синтезі висушеного промитого водою окисленого графіту не змінюються. Обробка висушеного промитого водою окисленого графіту додатковим реагентом - висівками пшеничними або борошном деревинним - є простим змішуванням двох сухих порошків, не потребує значних витрат часу та використання спеціального технологічного обладнання. Ця операція може бути здійснена з використанням змішувачів любого типу, які застосовують для змішування сухих дисперсних матеріалів.

Таким чином, технічні ефекти, які досягаються при реалізації пропонованого винаходу, повністю вирішують задачі, які покладено у його основу.

Експериментальним шляхом визначено, що витрати висівок пшеничних та борошна деревинного, які використовують для обробки висушеного промитого водою окисленого графіту, становлять 10 вагових частин на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту. При витратах висівок пшеничних та борошна деревинного менше ніж 10 вагових частин на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту збільшення коефіцієнту спучення графіту, що терморозширюється, при 900°C в ударному та лінійному режимах нагрівання становить менше ніж у 1,25 рази, що не забезпечує досягнення технічного ефекту пропонованого винаходу за вказаним параметром. Збільшення витрат висівок пшеничних та борошна деревинного більш ніж 10 вагових частин на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту є недоцільним, оскільки не веде до збільшення значень коефіцієнту спучення графіту, що терморозширюється, при 900°C в ударному та лінійному режимах нагрівання проти значень, що досягаються.

Результати, що одержано при реалізації пропонованого винаходу, можна пояснити наступним чином. У результаті обробки висушеного промитого водою окисленого графіту додатковим реагентом - висівками пшеничними або борошном деревинним - утворюється компаунд, у якому кожна частка окисленого графіту покрита шаром з часток додаткового реагенту. При нагріванні такого компаунду відбувається займання та подальше повне спалювання часток додаткового реагенту, в результаті чого утворюється додаткова кількість тепла. При цьому нагрівання кожної частки окисленого графіту здійснюється як за рахунок тепла, яке підводиться до неї від зовнішнього нагрівача, так і за рахунок додаткового тепла, яке утворюється безпосередньо навколо частки окисленого графіту за рахунок спалювання оболонки з висівок пшеничних або борошна деревинного. Наслідком такого режиму підведення тепла є збільшення швидкості нагрівання часток окисленого графіту, що, у свою чергу, веде до істотного збільшення коефіцієнту спучення продукту.

Для реалізації пропонованого способу використовували природний лускатий графіт марки ГТ-1 за Держстандартом СРСР 4596-75 виробництва Звільєвського 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, хромовий ангідрид марки А кваліфікації «технічний» за Держстандартом СРСР 2248-77. Водневі розчини хромового ангідриду з концентрацією 50 %мас ($d = 1,5 \text{ г/см}^3$) готували шляхом розчинення наважок хромового ангідриду у дистильованій воді. Для обробки окисленого графту водою використовували воду з мережі побутового водопостачання з температурою $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$. Використовували висівки пшеничні за Держстандартом СРСР 7169-66 та борошно деревинне за Держстандартом СРСР 16361-87.

Синтез висушеного промитого водою окисленого графту здійснювали у відкритому скляному циліндричному реакторі місткістю 300 см^3 , який обладнано Т-подібною мішалкою з нержавіючої сталі, що обертається зі швидкістю $100 \pm 10 \text{ хв}^{-1}$. Для перемішування реакційної маси використовували універсальний лабораторний змішувач MPW 309. Завантаження вихідного графту у всіх випадках було постійним й становило 25г. Після завантаження графту у реактор починали перемішування та додавали до графту відому кількість водного розчину хромового ангідриду. Через 10хв перемішування у реакційну масу додавали відому кількість концентрованої сірчаної кислоти та продовжували перемішування реакційної маси ще на протязі 10хв. Потім перемішування вимикали, вводили у реактор 200 см^3 води та усереднювали отриману суміш перемішуванням на протязі 1хв. Потім вміст реактору переносили у скляний стакан з використанням 300 см^3 води. Одержану суміш окисленого графту з водою залишали у стаціонарному стані (без перемішування) на 24 год. Потім тверду фазу відфільтровували на паперовому фільтрі у вакуумі водоструминного насоса з використанням лійки Бюхнера та колби Бунзена та після цього промивали окислений графт на фільтрі з використанням 2 дм^3 води. Промитий водою окислений графт сушили у лабораторній шафі до вологості не більш ніж 1,0%мас.

Додаткову обробку висушеного промитого водою окисленого графту висівками пшеничними та борошном деревинним здійснювали у відкритому скляному циліндричному реакторі місткістю 300 см^3 , який обладнано Т-подібною мішалкою з нержавіючої сталі, що обертається зі швидкістю $100 \pm 10 \text{ хв}^{-1}$. Для перемішування висушеного промитого окисленого графту з додатковим реагентом використовували універсальний лабораторний змішувач MPW 309. Завантаження висушеного промитого водою окисленого графту у реактор у всіх випадках було постійним й становило 25г. У реактор завантажували наважки висушеного промитого водою окисленого графту та висівок пшеничних або борошна деревинного й усереднювали одержану суміш перемішуванням на протязі 10хв.

Коефіцієнт спучення (K_c) продуктів, що одержано за пропонуванним способом та за способом-прототипом [2], у режимі теплового удару при 900°C ($K_c^{900\text{уд}}$) визначали наступним чином. У розігріту до температури 900°C муфельну піч (СНОЛ 1,6 2,5 1/9-13) встановлювали кювету з нержавіючої сталі місткістю 150 см^3 . Наважку продукту масою $m = (0,2-0,3) \text{ г}$ вносили у розігріту кювету, вста-

новлену у печі, й тримали там до повного спучення протягом 60с. У результаті нагрівання у режимі теплового удару відбувалося спучення продукту Кювету з одержаним спученим графтом виймали з печі, обережно переносили її вміст у скляний вимірювальний циліндр й вимірювали об'єм ($V, \text{ см}^3$), зайнятий спученим графтом. Значення коефіцієнту спучення визначали з співвідношення $K_c^{900\text{уд}} = V/(m \cdot \alpha)$ (де α - частина висушеного промитого водою окисленого графту у його суміші з додатковим реагентом) як середнє арифметичне з трьох паралельних вимірювань. Допустима розбіжність між паралельними визначеннями параметру $K_c^{900\text{уд}}$ становила 5%. Визначення коефіцієнту спучення одержаних продуктів при 900°C у лінійному режимі нагрівання ($K_c^{900\text{ліп}}$) проводили аналогічним шляхом, але наважку зразка вносили у холодну кювету та потім витримували її у муфельній печі при 900°C протягом 2хв.

Винахід далі ілюструється прикладами.

Приклад 1 (порівняльний, за способом-прототипом [2]).

У реактор завантажують 25г природного лускатого графту, вмикають перемішування та додають 3 см^3 (12 см^3 на 100 г вихідного графту) водного розчину хромового ангідриду з концентрацією 50%мас. Через 10 хв у реактор додають 8 см^3 концентрованої сірчаної кислоти (32 см^3 на 100 г вихідного графту) та продовжують перемішування реакційної маси протягом 10хв. Потім у реактор додають 200 см^3 води та перемішують одержану суміш протягом 1хв. Після цього вміст реактору переносять у скляний стакан з використанням додатково 300 см^3 води. Вміст стакану залишають на 24 години у стаціонарному стані (без перемішування). Потім твердий залишок відфільтровують на паперовому фільтрі та промивають його 2 дм^3 води. Промитий водою окислений графт сушать у сушильній шафі при $100-110^\circ\text{C}$ до вологості 0,5%мас. Одержують графт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C у ударному режимі нагрівання $250 \text{ см}^3/\text{г}$ та з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання $160 \text{ см}^3/\text{г}$.

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

Графт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 1, але при цьому варіюють кількість водного розчину хромового ангідриду та концентрованої сірчаної кислоти. Витрати реагентів (водного розчину хромового ангідриду та концентрованої сірчаної кислоти) та характеристики одержаних продуктів наведено у табл. 1.

Приклад 7.

У реактор завантажують 25г природного лускатого графту, вмикають перемішування та додають 3 см^3 (12 см^3 на 100 г вихідного графту) водного розчину хромового ангідриду з концентрацією 50%мас. Через 10хв у реактор додають 8 см^3 концентрованої сірчаної кислоти (32 см^3 на 100 г вихідного графту) та продовжують перемішування реакційної маси протягом 10хв. Потім у реактор додають 200 см^3 води та перемішують одержану суміш протягом 1хв. Після цього вміст реактору переносять у скляний стакан з використанням додатково 300 см^3 води. Вміст стакану залишають на 24

год у стаціонарному стану (без перемішування) Потім твердий залишок відфільтровують на паперовому фільтрі та промивають його 2дм³ води Промитий водою окислений графіт сушать у сушильній шафі при 100-110°C до вологості 0,5%мас До 25г одержаного висушеного промитого водою окисленого графіту додають 2,5г висівок пшенич-

них (10 вагових частин висівок пшеничних на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту) та усереднюють одержану суміш шляхом перемішування в лабораторному змішувачі протягом 10хв Характеристики одержаного графіту, що терморозширюється, наведено

Таблиця 1

Характеристики графіту, що терморозширюється, який одержано за способом-прототипом [2]

№ при- кладу	Витрати реагентів на стадії окислення гра- фіту, см ³ /100г графіту		K _c ⁹⁰⁰ , см ³ /г, ударний режим нагріван- ня	K _c ⁹⁰⁰ , см ³ /г, лінійний режим нагрі- вання
	CrO ₃ ^(a)	H ₂ SO ₄ ^(b)		
1	12	32	250	160
2	12	28	200	120
3	12	40	265	170
4	10	40	200	120
5	10	44	229	147
6	16	44	380	250

^(a) Водний розчин з концентрацією CrO₃ 50%мас

^(b) Сірчана кислота з концентрацією 95,8%мас

Приклади 8-10

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 7, але при цьому варіюють кількість висівок пшеничних, які використовують для обро-

бки висушеного промитого водою окисленого гра-
фіту Характеристики одержаних графітів, що тер-
морозширюються, наведено у табл 2

Таблиця 2

Порівняння характеристик графіту, що терморозширюється, який одержано за пропонованим способом з використанням висівок пшеничних (приклади 7-11) та за способом-прототипом [2] (приклад 1)

№ при- кладу	Витрати висівок пшеничних (вагові час- тини на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту)	K _c ⁹⁰⁰ , см ³ /г, ударний режим нагрі- вання ^(a)	K _c ⁹⁰⁰ , см ³ /г, лінійний режим нагрі- вання ^(a)
1	0 ^(b)	250	160
7	10 ^(b)	327	211
8	12	325	210
9	15	326	211
10	8	300	192

^(a) Значення коефіцієнту спучення визначено у розрахунку на вагу висушеного промитого водою окисленого графіту, який знаходиться у 1 г його суміші з висівками пшеничними,

^(b) За способом-прототипом [2],

^(b) Витрати висівок пшеничних, що заявляються

Приклади 11-14

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладах 7-11, але при цьому замість висівок пшеничних для обробки висушеного промитого

водою окисленого графіту використовують боро-
шно деревинне Характеристики одержаних графі-
тів, що терморозширюються, наведено у табл 3

Таблиця 3

Порівняння характеристик графіту, що терморозширюється, який одержано за пропонованим способом з використанням борошна деревинного (приклади 11-14) та за способом-прототипом [2] (приклад 1)

№ при- кладу	Витрати борошна деревинного (вагові час- тини на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту)	K _c ⁹⁰⁰ , см ³ /г, ударний режим нагрі- вання ^(a)	K _c ⁹⁰⁰ , см ³ /г, лінійний режим нагрівання
1	0 ^(b)	250	160
11	10 ^(b)	313	200
12	12	312	201
13	15	314	202
14	8	295	190

^(a) Значення коефіцієнту спучення визначено у розрахунку на вагу висушеного промитого водою окисленого графіту, який знаходиться у 1 г його суміші з борошном деревинним,

^(b) За способом-прототипом [2],

^(b) Витрати борошна деревинного, що заявляються

Приклад 18

До 25г висушеного промитого водою окисленого графіту, який одержано у прикладі 6, додають 2,5г борошна деревинного (10 вагових частин борошна деревинного на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту) та

усереднюють одержану суміш перемішуванням у лабораторному змішувачі протягом 10хв. Характеристики одержаного графіту, що терморозширюється, наведено у табл. 5

Порівняння даних, які наведено у табл. 3-5, показує, що додаткова обробка висушеного промитого водою окисленого графіту висівками пшеничними або борошном деревинним, які взято у

кількості 10 вагових частин на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту, дозволяє одержувати графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C в ударному режимі нагрівання у діапазоні від 250 до 500 см³/г та з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання у діапазоні від 150 до 330 см³/г

Таблиця 4

Характеристики графіту, що терморозширюється, який одержано за пропонованим способом з використанням висівок пшеничних

№ прикладу	Витрати висівок пшеничних (вагові частини на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту)	$K_c^{900}, \text{см}^3/\text{г}$, ударний режим нагрівання ^(а)	$K_c^{900}, \text{см}^3/\text{г}$, лінійний режим нагрівання ^(а)
15	10	262	159
16	10	347	224
17	10	262	158
18	10	300	194
19	10	500	330

^(а) Значення коефіцієнту спучення визначено у розрахунку на вагу висушеного промитого водою окисленого графіту, який знаходиться у 1г його суміші з висівками пшеничними

Таблиця 5

Характеристики графіту, що терморозширюється, який одержано за пропонованим способом з використанням борошна деревинного

№ прикладу	Витрати борошна деревинного (вагові частини на 100 вагових частин висушеного промитого водою окисленого графіту)	$K_c^{900}, \text{см}^3/\text{г}$, ударний режим нагрівання ^(а)	$K_c^{900}, \text{см}^3/\text{г}$, лінійний режим нагрівання ^(а)
20	10	250	150
21	10	331	213
22	10	250	150
23	10	286	184
24	10	475	312

^(а) Значення коефіцієнту спучення визначено у розрахунку на вагу висушеного промитого водою окисленого графіту, який знаходиться у 1г його суміші з борошном деревинним

Джерела інформації

1 Пат. 20513 А Україна, МПК⁶ С 01 В/31/04 Спосіб одержання сполуки, що терморозширюється, на основі графіту / О.П. Ярошенко, В.В. Шапранов, М.В. Савоськін, В.О. Кучеренко, О.А. Серпінко (ІНФОВ НАН України), Заявл. 01.03.95, № 95030972, Опубл. 27.02.98

2 Пат. 21167 А Україна, МПК⁶ С 01 В/31/04 Спосіб одержання графіту, що терморозширюється / О.П. Ярошенко, В.В. Шапранов, В.О. Кучеренко, О.А. Серпінко, С.Блюбчик,

В.Д. Кассов (ІНФОВ НАН України), Заявл. 15.02.93, № 93050430, Опубл. 27.02.98 (Прототип)

3 Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. Технологические аспекты синтеза солей графита // Ж. прикл. химии, 1994, т. 67, № 2, С. 204-211

4 Toyoda M., Inagaki M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite. New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution // Carbon, 2000, V. 38, № 2, P. 199-210

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ "Міжнародний науковий компет"

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71