



УКРАЇНА

(19) UA (11) 74666 (13) C2
(51) МПК (2006)
C01B 31/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТЕРМОРОЗШИРЮВАНОГО ГРАФІТУ

1

(21) 2004010487

(22) 22.01.2004

(24) 16.01.2006

(46) 16.01.2006, Бюл. № 1, 2006 р.

(72) Шологон Віктор Іванович, Магазинський Олександр Миколайович, Ярошенко Олександр Павлович, Савоськін Михайло Віталійович, Савсуненко Олег Борисович, Жуковський Сергій Миколайович
(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ ІМ. Л.М.ЛИТВИНЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) SU 1429522 A1, 10.03.1995

SU 1817438 A1, 27.03.1995

SU 1781984 A1, 27.03.1995

2

UA 2963 A, 26.12.1994

JP 11268908 A, 05.10.1999

(57) Спосіб одержання терморозширюваного графіту, який включає послідовну обробку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином дихромату натрію, концентрованою сірчаною кислотою, подальшу обробку окисленого графіту водою у стаціонарному, а потім у динамічному режимах та сушіння кінцевого продукту, який **відрізняється** тим, що висушений продукт додатково оброблюють карбамідом у кількості від 3 до 5 масових частин на 100 масових частин висушеного продукту.

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, які спучуються при нагріванні, та 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 виробництва 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 лускатого графіту водним розчином хромового ангідриду з концентрацією хромового ангідриду 50%мас., концентрованою сірчаною кислотою, додавання у

реакційну масу води, витримування 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 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0%мас. [1]. Відомий спосіб [1] характеризується високою економічністю та технологічністю та дозволяє одержувати продукти з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання ($K_c^{900^{\circ}\text{лін}}$) у діапазоні від 80 до 150 см³/г.

Істотним недоліком відомого способу [1] є те, що він передбачає використання у якості реагенту для окислення графіту хромового ангідриду у вигляді його концентрованого водного розчину. Хромовий ангідрид та його водні розчини є надзвичайно сильними та небезпечними у поводженні окислювачами 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. Окрім цього, хромовий ангідрид є коштовним реагентом, що обумовлює високу собівартість кінцевого продукту, який одержують при його використанні за відомим способом [1].

Найбільш близьким до рішення, що заявляється, по технічній сутності і результату, що

(13) C2

(11) 74666

(19) UA

досягається, є спосіб одержання графіту, що терморозширюється [2], обраний нами в якості прототипу. Спосіб-прототип [2] включає послідовну обробку порошку природного лускатого графіту концентрованим водним розчином діхромату натрію, концентрованою сірчаною кислотою, 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 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0%мас. Спосіб-прототип [2] та дозволяє одержувати продукти з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання ($K_{c900\text{лін}}$) у діапазоні від 80 до 150 см³/г при одночасному зберіганні високої економічності на технологічності відомого способу [1]. У порівнянні з відомим способом [1] спосіб-прототип [2] характеризується істотно більш високим рівнем безпеки при реалізації за рахунок використання у якості окислювача замість концентрованого водного розчину хромового ангідриду менш небезпечного та менш корозійноактивного концентрованого водного розчину діхромату натрію.

Однак способу прототипу [2] є притаманним недолік - неможливість одержання продуктів з коефіцієнтом спучення при 900 °C у лінійному режимі нагрівання $K_{c900\text{лін}} > 150 \text{ см}^3/\text{г}$.

В основу винаходу покладено задачу одержання графіту, що терморозширюється, зі значеннями коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання, які не менш як 1,2 рази перевищують значення вказаного параметру для продуктів, які одержують за відомим способом-прототипом [2].

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 концентрованим водним розчином діхромату натрію, концентрованою сірчаною кислотою, 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 100-110°C до вологості не більш ніж 1,0%мас., висушений продукт додатково оброблюють карбамідом у кількості від 3 до 5 вагових частин на 100 вагових частин висушеного продукту.

Істотною відмінною способом, що заявляється, від прототипу [2] є додаткова обробка висушеного продукту карбамідом.

Реалізація пропонованого способу дозволяє одержувати кінцевий продукт, який характеризується значеннями коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання ($K_{c900\text{лін}}$) у діапазоні від 96 до 190 см³/г, що забезпечує досягнення технічного ефекту пропонованого винаходу за вказаним параметром.

Експериментальним шляхом встановлено, що витрата карбаміду, який використовують для обробки висушеного продукту, становить від 3 до 5

вагових частин на 100 вагових частин висушеного продукту. При такої витраті карбаміду досягається підвищення значень коефіцієнту спучення продукту при 900°C у лінійному режимі нагрівання не менш ніж в 1,2 рази, що забезпечує досягнення технічного ефекту пропонованого винаходу. Підвищення витрат карбаміду більш ніж 5 вагових на 100 вагових частин висушеного продукту (верхня межа, що заявляється) є недоцільним, оскільки не веде до підвищення значень коефіцієнту спучення кінцевого продукту при 900°C у лінійному режимі нагрівання у порівнянні з одержаними значеннями. Використання карбаміду у кількості менш ніж 3 вагових частин на 100 вагових частин висушеного продукту (нижня межа, що заявляється) є неприпустимим, оскільки при цьому підвищення значень коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання становить менш, ніж в 1,2 рази, що не забезпечує досягнення технічного ефекту пропонованого винаходу.

Ефект, який одержано при реалізації пропонованого винаходу, можна пояснити наступним чином. У результаті обробки висушеного продукту карбамідом утворюється компаунд, у якому кожна частка сполуки інтеркалювання графіту вкрита шаром з часток карбаміду. При нагріванні такого компаунду спочатку відбувається плавлення часток карбаміду (при 135-140°C), розплав якого вкриває частки сполуки інтеркалювання графіту. При подальшому підвищенні температури до 220-230°C у міжшаровому просторі сполуки інтеркалювання графіту починаються процеси термічного розкладу інтеркальованих часток з утворенням газуватих продуктів, однак виходу цих газуватих продуктів з матриці графіту перешкоджає шар розплавленого карбаміду, який знаходиться на поверхні часток графіту. У результаті цього тиск газу у міжшаровому просторі зростає, що забезпечує більш ефективне спучення часток графіту. При подальшому підвищенні температури компаунда карбамід розкладається і газу з міжшарового простору графіту становляться здатними до вільного виходу в навколишнє середовище.

Для реалізації способу прототипу [2] та пропонованого способу використовували природний лускатий графіт марки ГТ-1 за Держстандартом СРСР 4596-75 виробництва Завал'євського 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 двохромовокислий (діхромат натрію) кваліфікації «технічний» за Держстандартом СРСР 2651-78. Водні розчини діхромату натрію з концентрацією 67,7%мас. ($d=1,65 \text{ г/см}^3$) готували шляхом розчинення наважок діхромату натрію у дистильованій воді. Для обробки окисленого графіту використовували воду з мережі побутового водопостачання з температурою (20±5)°C. При реалізації пропонованого способу використовували карбамід кваліфікації "ч.д.а" за Держстандартом СРСР 6691-77.

Синтез графіту, що терморозширюється, за пропонованим способом та за способом-прототипом [2] здійснювали у відкритому скляному циліндричному реакторі місткістю 300 см³, який

обладнано Т-подібною мішалкою з нержавіючої сталі, що обертається зі швидкістю 100 ± 10 об/хв. Для перемішування реакційної маси використовували універсальний лабораторний змішувач MPW 309. Завантаження вихідного графіту у всіх випадках було постійним й становило 25 г. Опісля завантаження графіту у реактор починали перемішування та додавали до графіту визначену кількість водного розчину діхромату натрію. Через 10 хв. перемішування у реакційну масу додавали визначену кількість концентрованої сірчаної кислоти та продовжували перемішування реакційної маси ще на протязі 10 хв. Потім перемішування вимикали, вводили у реактор 200 см³ води та усе-реднювали отриману суміш перемішуванням протягом 1-2 хв. Потім вміст реактору переносили у скляний стакан з використанням 300 см³ води. Одержану суміш окисленого графіту 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 опісля цього промивали окислений графіт на фільтрі з використанням 2 дм³ води. Промитий водою окислений графіт сушили у лабораторній шафі до вологості не більш ніж 1,0%мас.

Додаткову обробку висушеного продукту карбамідом здійснювали у відкритому скляному циліндричному реакторі місткістю 300 см³, який обладнано Т-подібною мішалкою з нержавіючої сталі, що обертається зі швидкістю 100 ± 10 об/хв. Для перемішування сумішей висушеного продукту та карбаміду використовували універсальний лабораторний змішувач MPW 309. Завантаження висушеного продукту у всіх випадках було постійним і становило 25 г. У реактор засипали наважки висушеного продукту і карбаміду й усе-реднювали одержану суміш перемішуванням протягом 10 хв.

Коефіцієнт спучення ($K_c^{900\text{лін}}$) продуктів, що одержано за пропонованим способом та за способом-прототипом [2], при 900°C у лінійного нагрівання визначали наступним чином. Наважку зразка продукту масою масою $m = (0,8-1,0)$ г вносили у холодну кювету з нержавіючої сталі місткістю 150 см³. Потім кювету зо зразком на 2 хв. вводили у попередньо розігріту до 900 °C муфельну піч Fisher Scientific Isotemp® Model 650 Programmable Muffle Furnace. У 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 , см³), зайнятий спученим графітом. Значення коефіцієнту спучення $K_c^{900\text{лін}}$ визначали з співвідношення $K_c^{900\text{лін}} = V/m$ як середнє арифметичне з трьох паралельних вимірювань. Допустима розбіжність між паралельними визначеннями параметру $K_c^{900\text{лін}}$ становила 5%.

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

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

У реактор завантажують 25 г природного лускатого графіту, вмикають перемішування та додають 3 см³ (12 см³ на 100 г вихідного графіту) водного розчину діхромату натрію з концентрацією 67,7%мас. Через 10 хв. у реактор додають 8 см³ концентрованої сірчаної кислоти (32 см³ на 100 г вихідного графіту) та продовжують перемішування реакційної маси протягом 10 хв. Потім у реактор додають 200 см³ води та перемішують одержану суміш протягом 1 хв. Опісля цього вміст реактору переносять у скляний стакан з використанням додатково 300 см³ води. Вміст стакану залишають на 24 год. у стаціонарному стані (без перемішування). Потім твердий залишок відфільтровують на паперову фільтрі та промивають його 2 дм³ води. Промитий водою окислений графіт сушать у сушильній шафі при 100-110°C до вологості 0,5%мас. Одержують графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання $K_c^{900\text{лін}} = 87$ см³/г.

Приклад 2-11 (порівняльні за способом-прототипом [2].

Графіт, що терморозширюється, одержують як у прикладі 1, але при цьому варіюють кількість водного розчину діхромату натрію та концентрованої сірчаної кислоти, які додають у реактор на стадії окислення графіту. Витрати реагентів на стадії окислення графіту та значення параметру $K_c^{900\text{лін}}$ для одержаних при цьому зразків графіту, що терморозширюються, наведено у табл. 1.

Приклад 12

До 25 г одержаного у прикладі 1 продукту додають 1,25 г карбаміду (5 вагових частин карбаміду на 100 вагових частин висушеного продукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв. Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту спучення якого при 900°C у лінійному режимі нагрівання наведено у табл. 2.

Приклад 13

До 25 г одержаного у прикладі 2 продукту додають 1,25 г карбаміду (5 вагових частин карбаміду на 100 вагових частин висушеного продукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв. Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту спучення якого при 900°C у лінійному режимі нагрівання наведено у табл. 2.

Приклад 14

До 25 г одержаного у прикладі 3 продукту додають 1,25 г карбаміду (5 вагових частин карбаміду на 100 вагових частин висушеного продукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв.

Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту спучення якого при 900°C у лінійному режимі нагрівання наведено у табл. 2.

Приклад 15

До 25 г одержаного у прикладі 4 продукту додають 1,25 г карбаміду (5 вагових частин карбаміду на 100 вагових частин висушеного продукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв. Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту

дукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв. Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту спучення якого при 900°C у лінійному режимі нагрівання наведено у табл. 2.

Приклад 22

До 25 г одержаного у прикладі 11 продукту додають 1,25 г карбаміду (5 вагових частин карбаміду на 100 вагових частин висушеного продукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв. Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту спучення якого при 900°C у лінійному режимі нагрівання наведено у табл. 2.

Приклад 23

До 25 г одержаного у прикладі 8 продукту додають 1,00 г карбаміду (4 вагові частини карбаміду на 100 вагових частин висушеного продукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв. Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту спучення якого при 900°C у лінійному режимі нагрівання наведено у табл. 2.

Приклад 24

До 25 г одержаного у прикладі 8 продукту додають 0,75 г карбаміду (3 вагові частини карбаміду на 100 вагових частин висушеного продукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв. Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту спучення якого при 900°C у лінійному режимі нагрівання наведено в табл. 2.

Приклад 25

До 25 г одержаного у прикладі 8 продукту додають 0,50 г карбаміду (3 вагові частини карбаміду на 100 вагових частин висушеного продукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв. Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту спучення якого при 900°C у лінійному режимі нагрівання наведено у табл. 2.

Приклад 26

До 25 г одержаного у прикладі 11 продукту додають 2,50 г карбаміду (10 вагових частин карбаміду на 100 вагових частин висушеного продукту) й усереднюють одержану суміш шляхом перемішування протягом 10 хв. Одержують графіт, що терморозширюється, значення коефіцієнту спучення якого при 900°C у лінійному режимі нагрівання наведено в табл. 2.

private, have

До 25 г одержаного у прикладі 10 продукту додають 1,25 г карбаміду (5 вагових частин карбаміду на 100 вагових частин висушеного про-

Таблица 1

Витрати реагентів на стадії окислення графіту та значення коефіцієнту случення при 900°C у лінійному режимі нагрівання для зразків графіту, що терморозширюється, які одержано при реалізації способу-прототипу [2]

№ прикладу	Витрати реагентів на стадії окислення графіту, см ³ /100 г вихідного графіту		K _c ^{900лін} , см ³ /г
	Водний розчин Na ₂ Cr ₂ O ₇	H ₂ SO ₄	
1	12	32	87
2	12	36	126
3	16	36	119
4	10	40	88
5	12	40	96
6	14	40	104

9		74666		10	
7	16	40	117		

№ прикладу	Витрати реагентів на стадії окислення графіту, $\text{см}^3/100 \text{ г}$ вихідного графіту		$K_c^{900\text{лін}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
	Водний розчин $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2SO_4	
8	8	42	80
9	10	42	147
10	14	42	145
11	16	42	150

Таблиця 2

Витрати реагентів на стадії окислення графіту та значення коефіцієнту спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання для зразків графіту, що терморозширюється, які одержано при реалізації пропонованого способу

№ прикладу	Витрати реагентів на стадії окислення графіту, $\text{см}^3/100 \text{ г}$ вихідного графіту		Витрати карбаміду (вагові частини на 100 вагових частин висушеного продукту)	$K_c^{900\text{лін}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
	Водний розчин $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	H_2SO_4		
12	12	32	5	105
13	12	36	5	158
14	16	36	5	145
15	10	40	5	107
16	12	40	5	116
17	14	40	5	130
18	16	40	5	142
19	8	42	5	100
20	10	42	5	177
21	14	42	5	182
22	16	42	5	190
23	8	42	4	100
24	8	42	3	96
25	8	42	2	85
26	16	42	10	190

Порівняння даних для прикладів 1-11, які наведено у табл. 1, з даними для прикладів 12-24 у табл. 2, показує, що реалізація пропонованого способу дозволяє одержувати графіт, що терморозширюється, з коефіцієнтом спучення при 900°C у лінійному режимі нагрівання у діапазоні від 96 до $190 \text{ см}^3/\text{г}$, що у 1,20-1,27 рази перевищує значення вказаного параметру для продуктів, які одержують за способом-прототипом [2]. Дані для зразка одержаного у прикладі 25 показують неприпустимість використання карбаміду у кількості менш 3 вагових частин на 100 вагових частин висушеного продукту, оскільки підвищення значення коефіцієнту спучення графіту, що терморозширюється, при цьому становить менш 1,2 рази. Порівняння даних для зразків одержаних у прикладах 22 та 26 показує недоцільність використання карбаміду у кількості більш 5 вагових

частин на 100 вагових частин висушеного продукту, оскільки це не веде до підвищення значення коефіцієнту спучення графіту, що терморозширюється, при 900°C у лінійному режимі нагрівання.

Джерела інформації:

1. Пат. 21167 А Україна, МПК⁶ С 01 В/31/04. Спосіб одержання графіту, що терморозширюється / О.П.Ярошенко, В.В.Шапранов, В.О.Кучеренко, ОА.Сергієнко, С.Б.Любчик, В.Д.Кассов (ІнФОВ ПАН України); Заявл. 15.02.93; № 93050430; Опубл. 27.02.98.

2. Пат. 53047 А Україна, МПК⁷ С 01 В/31/04. Спосіб одержання терморозширюваного графіту / О.П.Ярошенко, М.В.Савоськін, О.М.Магазинський, О.Б.Савсуненко, С.М.Жуковський (ІнФОВ ПАН України); Заявл. 19.02.2002; №2002021371; Опубл. 15.01.2003. (Прототип).