



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2007143456/15**, 19.11.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.11.2007

(43) Дата публикации заявки: **27.05.2009**

(45) Опубликовано: **27.12.2009** Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **RU 2057065 C1**, 27.03.1996. **SU 1781984 A1**,
27.03.1995. **RU 2186728 C1**, 10.08.2002. **RU**
2206501 C2, 20.06.2003. **US 4985713 A**,
23.01.1990. **US 6858282 A**, 22.02.1995.

Адрес для переписки:

**190013, Санкт-Петербург, а/я 147, Е.В.
Москалеву**

(72) Автор(ы):

**Кудряшов Алексей Федорович (RU),
Кудряшова Наталья Вячеславовна (RU),
Калабеков Олег Андреевич (RU),
Калабеков Григорий Олегович (RU),
Москалев Евгений Владимирович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Открытое акционерное общество
"ТЕРАКЛ" (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВСПЕНЕННОГО ГРАФИТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности и может быть использовано для изготовления сорбентов, медицинских препаратов, конструкционных материалов. Смесь, содержащую, мас.ч.: графит - 100, окислитель - 30-60, добавка - 1-30, выкладывают тонким слоем на металлический поддон и помещают на горящую газовую горелку или в муфельную печь при 600-800°C. В качестве окислителя используют гидропероксид ацетила или его смеси с

пероксидом изопропилбензола, пероксидом бензоила, пероксидом ацетила. В качестве добавок, ускоряющих разложение, используют диметиланалин или этандионовую кислоту. В качестве добавок, улучшающих смачивание поверхности вспененного графита, используют силикагель или аэросил. Получают вспененный графит без примесей (производных хлора, серы, азота, хрома, марганца) с улучшенной смачиваемостью водой. Исключается выделение агрессивных продуктов. 2 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2007143456/15, 19.11.2007**(24) Effective date for property rights:
19.11.2007(43) Application published: **27.05.2009**(45) Date of publication: **27.12.2009 Bull. 36**Mail address:
190013, Sankt-Peterburg, a/ja 147, E.V. Moskalëvu

(72) Inventor(s):

**Kudrjashov Aleksej Fedorovich (RU),
Kudrjashova Natal'ja Vjacheslavovna (RU),
Kalabekov Oleg Andreevich (RU),
Kalabekov Grigorij Olegovich (RU),
Moskalev Evgenij Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "GERAKL"
(RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING FOAMED GRAPHITE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical industry and can be used for making sorbents, medical drugs and construction materials. A mixture containing the following (in pts. wt): graphite - 100, oxidising agent - 30-60, additive - 1-30, is deposited in a thin layer onto a metal pallet and placed on a gas burner or muffle furnace at 600-800° C. The oxidising agent used is acetyl hydroperoxide or its mixture with isopropylbenzene

peroxide, benzoyl peroxide, acetyl peroxide. The decomposition accelerating additive used is dimethylaniline or ethanedione acid. The additive used for improving wetting the surface of the foamed graphite is silica gel or aerosol. Foamed graphite is obtained without impurities (derivatives of chlorine, sulphur, nitrogen, chrome, manganese) with improved water wetting properties.

EFFECT: prevention of release of aggressive products.

3 cl, 4 ex

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к производству вспененного графита методом деструкции межслоевых углеродных связей графита.

Вспененный графит может быть использован для обезвреживания токсичных отходов и деструкции боевых отравляющих веществ; для высококачественной очистки питьевой воды; для локализации и тушения пожаров токсичных и горючих жидкостей на суше и водной поверхности; для ликвидации аварийных проливов нефти и нефтепродуктов на суше и водной поверхности, и соответствующей рекультивации грунтов; для создания медицинских препаратов; для изготовления токопроводящих материалов; для удаления из табачного дыма полиароматических углеводородов, которые являются сильнейшими канцерогенами; для влагоудержания в песчаных и солонцовых почвах; для тепловой и антикоррозийной защиты тепловых магистралей и котлового оборудования; для очистки сточных вод; для изготовления графитовых фланцевых уплотнений, применяемых при герметизации арматуры, трубопроводов, теплообменников, компрессоров и другого технологического оборудования.

Известны способы получения вспененного графита путем его смачивания окислителями (перекисью водорода, бихроматом калия, перманганатом калия или галогенкислородными соединениями формулы MXOn) в сочетании с серной или азотной кислотой, или без них, а затем полученная масса быстро нагревается от 200 до 600-1000°C (термоудар). В результате терморасширительного процесса окисления графита происходит его многократное увеличение в объеме (от 100 до 1000 раз) (Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиции на его основе. - М., 1997, 345 -347).

Разные авторы называют получаемый продукт терморасширенным графитом (Патенты 2134657, 2176217, 2223219, 2294894, АС 767023, АС 1480304, АС 1497952, АС 1577244, АС 1580755, АС 1594865, АС 1614350, АС 16333743, АС 1649767, АС 1727338, АС 1736092, АС 1813711, АС 1828065, 2034781, 2036137, 2036834, 2040466, 2070539, 2075438, 2076844, 2125015, 2199351, 2257342, 2184086, 2265574, 2296708, 92001744, 92005707), пенографитом (Патенты 2057064, 2233794, 2240282, АС 1630213, 2050972, 2057064, 2102315, 95106784), окисленным графитом (Патенты 2057065, 2206501, 2263070, 2264983, АС 1565502, 2057065, 2089495, 2090498, 2114802, 2118941, 2140487, 2142409, 2161123, 2177905, 2291837, 92005778), вспученным графитом (Патенты 2237011, 2237012, АС 1609744), вспученным интеркалированным графитом (Патенты 2133720, 2133721, 2117635), терморасщепленным графитом (АС 1223577, АС 1476785), модифицированным графитом (Патент 2198137), углеродной смесью высокой реакционной способности (Патенты 2163883, 2128624, 2163840) и развернутым графитом (Патент 2186728).

Обзор зарубежной патентной литературы показал аналогичные приемы получения вспененного графита. Только на Украине зарегистрировано 76 патентов класса C01B 31/04.

Недостатком известных композиций является то, что они содержат сильные кислоты - серную или азотную (иногда фосфорную), которые при нагревании (600-2000°C) разлагаются и образуют агрессивные оксиды (SO_3 , NO_2), последние активно разрушают (кородируют) аппаратуру из нержавеющей стали, в которой происходит вспенивание графита. При использовании хлорной кислоты или ее солей снижается температура разложения и вспенивания графита до 200-400°C, но продукты их разложения (HCl , Cl_2 , O_2) также очень агрессивны по отношению к металлам и адсорбируются на поверхности графита, что требует их нейтрализации и удаления промывкой. В случае применения в качестве окислителей солей калия, натрия, кальция,

марганца или хрома, то при нагревании продукты их разложения остаются в составе вспененного графита, и для их удаления требуется специальная операция промывки. Оксид хрома, получаемый при разложении бихромата калия и диоксид марганца при разложении перманганата калия, практически ни в чем не растворимы и загрязняют продукт.

В соответствии с российскими патентами 1781984, 2206501, 2057065 окисление графита проводят с помощью перекиси водорода в присутствии серной кислоты, а также добавок серного или хромового ангидридов. Избыток серной кислоты удаляют нейтрализацией щелочами с последующей промывкой. По патенту 2186728 также используют перекись водорода или другие сильные окислители (KMnO_4 , KCrO_4) в присутствии кислот (азотной, муравьиной, уксусной, щавелевой или хлорной). По американскому патенту 4895713 для интеркаляции графита используют раствор, который содержит от 50 до 92% серной кислоты, от 8 до 50% азотной кислоты, 5% фосфорной кислоты, процесс проводят при температуре от 100 до 150°C в присутствии перекиси водорода.

Для приготовления гидропероксида ацетила (надуксусной кислоты) в предлагаемой заявке используется уксусный ангидрид в присутствии серной кислоты и перекиси водорода. Поэтому в качестве аналога выбираем патент 2057065. Сущность изобретения которого состоит в том, что перекись водорода под давлением до 1 МПа вводят под слой H_2SO_4 в соотношении 1:(6-20) мас.ч. соответственно, интенсивно перемешивают и непрерывно охлаждают при барботаже воздуха до образования однородной массы. Вводят графит при барботаже воздуха в соотношении 1:(2-3) мас.ч. к H_2SO_4 . Выдерживают 10-20 мин, подают на фильтрацию и промывают водой. Окисленный графит однороден, обеспечивает получение расширенного графита с низкой насыпной плотностью.

К недостаткам аналога можно отнести остающиеся между слоями графита молекулы серной кислоты, которые при прокаливании графита при вспенивании испаряются, разлагаются до активных и агрессивных продуктов по отношению к металлической поверхности оборудования, вызывая на ней коррозию металла.

В соответствии с методикой получения гидропероксида ацетила (надуксусной кислоты), она отгоняется под вакуумом из реакционной массы, где остается серная кислота, а продукты ее разложения (углекислый газ и уксусная кислота) имеют низкую коррозионную активность.

Технический результат, на достижение которого направлено настоящее изобретение, заключается в использовании в качестве окислителей органических пероксидов, которые при нагревании разлагаются с выделением кислорода, а их остатки выгорают в виде углекислого газа или карбонизируются, т.е. превращаются в углерод (Хавкинс Э. Органические перекиси, их получение и реакции, 1964; Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. - М., 1972).

Указанный технический результат достигается тем, что композиция для вспенивания включает обработку графита окислителем с добавкой при следующем соотношении компонентов (мас.ч.):

Графит	100
Окислитель	30-60
Добавка	1-30

В качестве органических пероксидов используют чистый гидропероксид ацетила или его в смеси с пероксидом изопропилбензола, или пероксидом бензоила, или

пероксидом ацетила.

В качестве добавок, ускоряющих разложение пероксидов, используют диметиланилин или этандионовую кислоту.

Чистый вспененный графит после уплотнения (прессованная таблетка) практически не смачивается водой и имеет краевой угол смачивания около 90° , поэтому для использования его в качестве фильтра для воды, на стадии приготовления композиции для вспенивания, в него вводятся продукты разложения кремниевой кислоты - силикагель или аэросил. Введение аэросила уже в готовый вспененный графит затруднено, вследствие трудности перемешивания пушистых порошков, поэтому его вводят на стадии приготовления композиции с графитом.

Смесь ингредиентов для вспенивания графита готовится путем безударного перемешивания (пероксиды взрывоопасны при ударе), выдержке при комнатной температуре в течение 1-4 часов, смесь выкладывается тонким слоем на металлический поддон, который помещается на горящую газовую горелку или муфельную печь при $600-800^\circ\text{C}$. При этой температуре смесь загорается и происходит вспенивание графита. Об окончании процесса можно судить по прекращению выделения дыма. При температурах $200-250^\circ\text{C}$ в термостате, происходит разложение пероксидов без вспышки и загорания, графит при этом практически не вспенивается.

ПРИМЕРЫ

Пример 1. В смеситель загружают 100 мас.ч. графита, 20 мас.ч. пероксида изопропилбензола, 10 мас.ч. гидропероксида ацетила, 1 мас.ч. диметиланилина. Смесь перемешивают течение 10-30 минут до получения однородной массы, выгружают в п/э пакет и выдерживают в течение 1-4 часов. Смесь тонким слоем помещают на металлический поддон, из нержавеющей стали, который быстро нагревают газовой горелкой или в муфельной печи до температуры $600-800^\circ\text{C}$ до полного разложения и выгорания органической фазы, что видно по прекращению выделения дыма.

Образуется вспененный графит с насыпной плотностью $0,07-0,12 \text{ г/см}^3$. Краевой угол смачивания водой таблетки составляет от 85 до 90° .

Пример 2. В смеситель загружают 100 мас.ч. графита, 10 мас.ч. пероксида бензоила, 50 мас.ч. гидропероксида ацетила, 5 мас.ч. этандионовой кислоты. Смесь перемешивают течение 10-30 минут до получения однородной массы выгружают в п/э пакет и выдерживают в течение 1-4 часов. После термоудара образуется вспененный графит с насыпной плотностью $0,01-0,03 \text{ г/см}^3$. Краевой угол смачивания водой таблетки составляет от 85 до 90° .

Пример 3. В смеситель загружают 100 мас.ч. графита, 20 мас.ч. пероксида ацетила, 20 мас.ч. гидропероксида ацетила, 10 мас.ч. аэросила. Смесь перемешивают течение 10-30 минут до получения однородной массы, выгружают в п/э пакет и выдерживают в течение 1-4 часов. После термоудара образуется вспененный графит с насыпной плотностью $0,05-0,08 \text{ г/см}^3$. Краевой угол смачивания водой таблетки составляет от 70 до 80° .

Пример 4. В смеситель загружают 100 мас.ч. графита, 45 мас.ч. гидропероксида ацетила, 30 мас.ч. силикагеля. Смесь перемешивают течение 10-30 минут до получения однородной массы, выгружают в п/э пакет и выдерживают в течение 1-4 часов. После термоудара образуется вспененный графит с насыпной плотностью $0,1-0,2 \text{ г/см}^3$. Краевой угол смачивания водой таблетки составляет от 65 до 70° .

Таким образом, предложенный способ получения вспененного графита позволяет получить продукцию без примесей (производных хлора, серы, азота, хрома, марганца)

и без выделения агрессивных продуктов (HCl , SO_3 , NO_2), которые корродируют металл, а также улучшить смачивание графита водой.

Формула изобретения

1. Способ получения вспененного графита, включающий обработку графита окислителем с добавкой, отличающийся тем, что в качестве окислителя используют органические пероксиды из ряда, включающего гидропероксид ацетила или его в смеси с пероксидом изопропилбензола, или пероксидом бензоила, или пероксидом ацетила, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

Графит	100
Окислитель	30-60
Добавка	1-30

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют диметиланилин или этандионовую кислоту в качестве добавок, ускоряющих разложение.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют силикагель или аэросил в качестве добавок, улучшающих смачивание поверхности вспененного графита водой.