



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130790** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)
C25B 1/00
C01B 32/215 (2017.01)
C01B 32/225 (2017.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

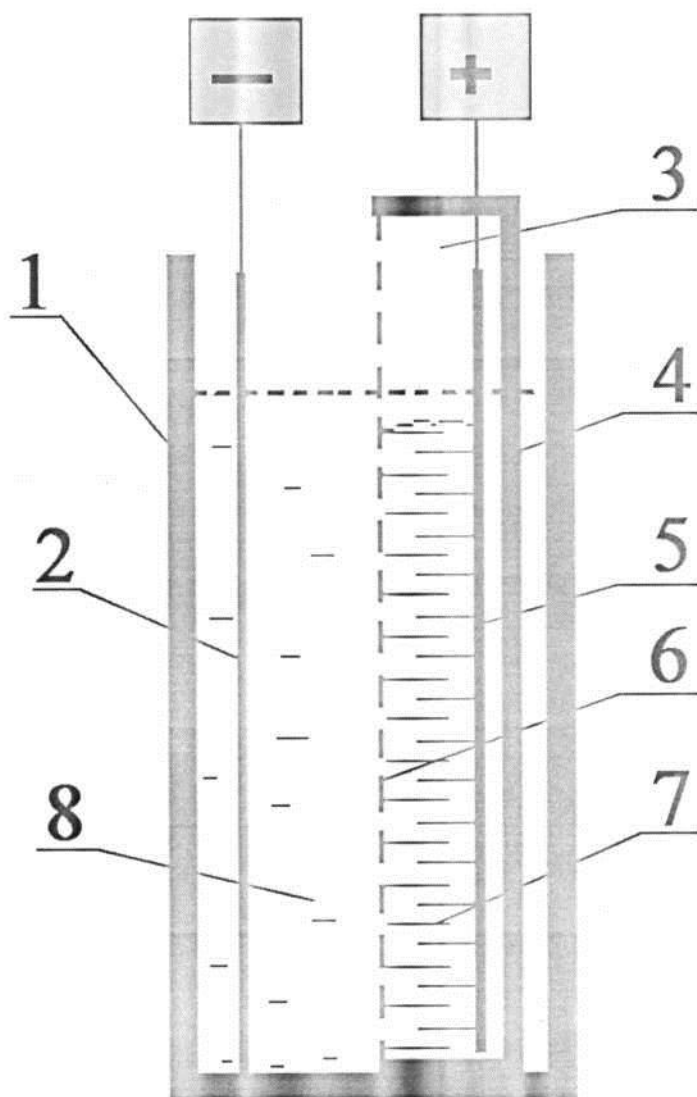
(21) Номер заявки: а 2024 00752 (22) Дата подання заявки: 14.02.2024 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 14.05.2026 (41) Публікація відомостей про заявку: 19.06.2024, Бюл.№ 25 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 13.05.2026, Бюл.№ 19	(72) Винахідник(и): Семенцов Юрій Іванович (UA), Гребельна Юлія Валеріївна (UA), Махно Станіслав Миколайович (UA), Іваненко Катерина Олексіївна (UA), Ігнатенко Олександр Миколайович (UA), Терець Марія Іванівна (UA), Гождзінський Сергій Мартинович (UA), Зайцева Галина Миколаївна (UA), Картель Микола Тимофійович (UA), Ші Юйлі (CN), Ван Дунсін (CN), Лі Тяньцзюнь (CN), У Мін (CN) (73) Володілець (володільці): ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ІМ. О.О. ЧУЙКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164 (UA), НІНБО ЧЖУН У СІНЬ ЦАЙ ЛЯО ЧАНЬ Є ЦІ ШУ ЯНЬ ЦЮ ЮАНЬ Ю СЯНЬ ГУН СІ, 315200, 中国浙江省宁波市镇海区庄市街道中官西路777号15楼, China (CN), Семенцов Юрій Іванович, вул. О. Екстер, 9-а, кв. 299, м. Київ, 02232 (UA), Махно Станіслав Миколайович, вул. Милославська, 39/48, кв. 78, м. Київ, 02097 (UA), Іваненко Катерина Олексіївна, вул. Святошинська, 26, кв. 55, м. Вишневе, Бучанський р-н, Київська обл., 08132 (UA) (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 47966 A, 17.07.2002 RU 2740746 C1, 20.01.2021 CN 1052463 A, 26.06.1991 CN 1102444 A, 10.05.1995 CN 102286753 A, 21.12.2011 CN 107337203 A, 10.11.2017 CN 113493201 A, 12.10.2021 US 20060062716 A1, 23.03.2006 Expanded graphite and its composites / Yu.I. SEMENTSOV et al. ed. M.T. KARTEL'. Kyiv: Akademperiodyka, 2019. P. 17-24, 32-39 CN 115159519 A, 11.10.2022
---	--

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ РОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

UA 130790 C2

(57) Реферат:

Винахід стосується електрохімічних способів одержання розширеного графіту, який застосовують для отримання ефективних ущільнювальних матеріалів та в енергетичному обладнанні хімічного та нафтохімічного виробництва, теплових та атомних електростанцій. Спосіб, що включає електрохімічну обробку суміші графіту з сірчаною кислотою у вертикальній електролітичній комірці з вертикальною мембраною, яка відокремлює катод від вертикального шару суміші графіту з сірчаною кислотою, відділення твердої фази від розчину, додавання розчину біфториду амонію в сірчаній кислоті, витримку за температури 60-80 °С, промивання деіонізованою водою, висушування та термообробку. Електрохімічну обробку суміші графіту з сірчаною кислотою ведуть при густині струму 1-50 мА/см², витраті електрики 90-120 А·год/кг, далі додають розчин біфториду амонію в сірчаній кислоті. Одержану суміш витримують при нагріванні 5-10 год, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН, тверду фазу відділяють від розчину, додають розчин аміаку до лужної реакції і розчин динатрієвої солі ЕДТА із розрахунку 5-40 г динатрієвої солі ЕДТА на 100 г графіту, нагрівають до 50-100 °С протягом 1-2 год, тверду фазу відділяють від розчину, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, висушують та швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С. Технічний результат: підвищення чистоти отриманого розширеного графіту до 99,94-99,96 %.



Винахід стосується електрохімічних способів одержання розширеного графіту, який застосовують в енергетичному обладнанні хімічного та нафтохімічного виробництва, теплових та атомних електростанцій, для отримання ефективних ущільнюючих матеріалів.

Відомий спосіб виробництва розширеного графіту з наднизьким вмістом мікроелементів, описаний у патенті CN1557705, МПК C01B 31/04; H01M 4/04, дата публікації 29.12.2004. Спосіб виробництва розширеного графіту із наднизьким вмістом мікроелементів включає наступні етапи. Здатний до сплучування інтеркальований графіт у печі з температурою 700-1300 °C повністю розширюють. Розширений графіт пресують під тиском від 0,1 до 4 МПа і подрібнюють до отримання порошку розширеного графіту. Приготований порошок розширеного графіту поміщають у кислий розчин, який є сірчаною кислотою, соляною кислотою або змішаним розчином сірчаної кислоти і соляної кислоти. Масове відношення графіту до кислого розчину дорівнює 10:1-6. Суміш витримують при перемішуванні протягом 0,5-24 годин. Потім порошок графіту промивають водою до нейтральної реакції, зневоднюють так, щоб вологість становила менше 40 %; висушують у діапазоні від 70 до 400 °C.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, що заявляється, є: занурення частинок графіту у водне електролітне середовище, що містить кислоту; промивання частинок графіту водою; видалення надлишку води.

Недоліком аналога є великі енергетичні витрати на отримання інтеркальованого графіту підвищеної чистоти.

Відомий спосіб електролізного очищення природного графіту під тиском, описаний у патенті CN 115159519 A; МПК C01B 32/215, дата публікації 11.10.2022. Спосіб характеризується наступними стадіями. Зважують певну масу природного графіту та певну кількість змішаної кислоти в електролізері, щоб отримати проміжний матеріал. Електролітичну комірку герметизують, додають газ під тиском або піднімають температуру до такого значення, щоб створити необхідний тиск. Пропускають постійний електричний струм, контролюючи силу струму та напругу. Після завершення електролізу графіт промивають деіонізованою водою та отримують графіт високої чистоти.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, що заявляється, є: занурення частинок графіту у водне електролітне середовище, що містить кислоту; проведення електролізу; промивання частинок графіту водою; видалення надлишку води.

Недоліком аналога є великі витрати на виготовлення герметичного електролітичного осередку, який повинен витримувати великий тиск і високу температуру.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є спосіб отримання розширеного графіту, наведений у монографії "Expanded graphite and its composites" / Sementsov Yu.I., Revo S.L., Ivanenko K.O., Hamamda S. - Scientific editor M.T. Kartel'. Kyiv: Akadempriodyka, 2019. 226 p. ISBN 978-966-360-397-1 <https://doi.org/10.15407/akadempriodyka.397.226>. Спосіб включає електрохімічне окиснення графіту. На сторінці 17-18 описаний процес електрохімічного окиснення графіту у вертикальній циліндричній електролітичній комірці. Уздовж стінок вертикальної циліндричної електролітичної комірки розташований анод. У центрі корпусу вертикальної електролітичної комірки встановлена мембрана циліндричної форми з катодом, який розташований в центрі мембрани циліндричної форми. 100 г графіту засипали в кільцевий проміжок між мембраною циліндричної форми та анодом. Потім в катодний простір заливали розчин сірчаної кислоти, на 100 г графіту додавали 340 см³ розчину сірчаної кислоти густиною 1,45 г/см³. Після повного просочування графіту розчином сірчаної кислоти включали струм. Витрата електрики становила 80 А-годин/кг. На стор. 34-37 зазначеної монографії описано процес подальшої обробки графіту. Суміш графіту віджимали на фільтрі, перемішували з розчином біфториду амонію у сірчаній кислоті. Витрата біфториду амонію становила 4-16 г на 100 г графіту. Суміш витримували 1,5-2,0 години за температури 60-80 °C. Потім твердий продукт віджимали на фільтрі та промивали дистильованою водою 240-300 см³ на 100 г графіту. Продукт висушували та піддавали термообробці при температурі 1000 °C. Чистота отриманого розширеного графіту 99,28-99,91 %.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, що заявляється, є: електрохімічна обробка суміші графіту з сірчаною кислотою у вертикальній електролітичній комірці з вертикальною мембраною, яка відокремлює катод від вертикального шару суміші графіту з сірчаною кислотою, відділення твердої фази від розчину, додавання розчину біфториду амонію в сірчаній кислоті, витримка при температурі 60-80 °C, промивання водою, висушування та термообробка.

Недоліком способу-прототипу є недостатньо висока чистота одержуваного розширеного графіту.

В основу винаходу поставлена задача в способі одержання розширеного графіту шляхом зміни параметрів, а також запровадженням нових операцій забезпечити підвищення чистоти отриманого розширеного графіту.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання розширеного графіту, що включає електрохімічну обробку суміші графіту з сірчаною кислотою у вертикальній електролітичній комірці з вертикальною мембраною, яка відокремлює катод від вертикального шару суміші графіту з сірчаною кислотою, відділення твердої фази від розчину, додавання розчину біфториду амонію в сірчаній кислоті, витримку за температури 60-80 °С, промивання деіонізованою водою, висушування і термообробку, згідно винаходу, електрохімічну обробку суміші графіту з сірчаною кислотою ведуть при густині струму 1-50 мА/см², витраті електрики 90-120 А·год/кг, а після додавання розчину біфториду амонію в сірчаній кислоті, суміш графіту з розчином біфториду амонію в сірчаній кислоті витримують при нагріванні 5-10 год, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН, до твердої фази додають розведений розчин аміаку до лужної реакції і розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з розрахунку 5-40 г динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти на 100 г графіту, нагрівають до 50-100 °С протягом 1-2 год, тверду фазу відділяють від розчину фільтруванням, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, висушують і швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

Згідно зі способом, який заявляється, додають 2-5 мас. % розчин біфториду амонію в сірчаній кислоті, який беруть із розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту.

Технічним результатом способу, що заявляється, є підвищення чистоти розширеного графіту.

Для кращого розуміння винаходу, що заявляється, на кресленні наведено блок-схему електрохімічного реактора з вертикальним розташуванням електродів: 1 - електролітична ванна, 2 - катод, 3 - плоский знімний анодний блок, 4 - корпус плоского знімного анодного блоку, 5 - анод, 6 - мембрана з поліпропіленової тканини, 7 - природний флотаційно збагачений графіт, 8 - електроліт

Для здійснення способу брали:

Флотаційно збагачений графіт фірми Xiang Yang, China, що містить 94 % вуглецю;

Флотаційно збагачений графіт марки ГТ-2 Завальєвського графітового комбінату, що містить 96,4 % вуглецю;

Флотаційно збагачений графіт фірми Qing Dao, China, що містить 94,7 % вуглецю;

Флотаційно збагачений графіт фірми Titan Metals and Minerals Limited, India, що містить 97,0 % вуглецю;

Сірчану кислоту, ДСТУ ГОСТ 2184:2018 Кислота сірчана технічна;

Біфторид амонію;

Водний розчин аміаку;

Динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА). Сіль динатрієва етилендіамін-N,N,N' N'-тетраоцтової кислоти, 2-водна (трилон Б);

Воду деіонізовану; стандарт якості MOL-LUB 09619;

Поліпропіленову тканину для виготовлення мембрани.

Спосіб, що заявляється, здійснювали наступним чином. Електролітичну ванну заповнюють розчином сірчаної кислоти з концентрацією 30-94 мас. %. Природний флотаційно збагачений графіт, що містить 94-97 % вуглецю, насипають рівномірним шаром на анод, розташований у плоскому знімному анодному блоці, який закривається мембраною з поліпропіленової тканини. Рівномірний шар графіту щільно притискають мембраною до поверхні анода. Після цього знімний анодний блок розташовують вертикально в електролітичній ванні так, щоб мембрана знаходилася проти катода, а рівень рідини був вищий, ніж верхня частина графітового шару в знімному плоскому анодному блоці. Після того, як шар розчину сірчаної кислоти просочить весь шар графіту в анодному блоці, включають електричний струм. Густина струму 1-50 мА/см², витрати електрики 90-120 А·годин/кг. Потім плоский знімний анодний блок вилучають з електролітичної ванни, вивантажують окиснений графіт, віджимають на фільтрі, змішують з 2-5 мас. % розчином біфториду амонію в сірчаній кислоті, який беруть із розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту. Суміш витримують за температури 60-80 °С протягом 5-10 год, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН. Тверду фазу відокремлюють від розчину, потім до твердої фази додають розчин аміаку до лужної реакції та розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з розрахунку 5-40 г солі на 100 г графіту. Приготовану суміш нагрівають до 50-100 °С протягом 1-2 год, потім розчин видаляють фільтруванням, тверду фазу промивають на фільтрі деіонізованою водою до негативної реакції

на іони амонію. Відокремлюють тверду фазу від рідини, висушують та термообробляють методом термоудару при температурі 800-1200 °С.

Далі можливість реалізації способу, що заявляється, підтверджується наступними прикладами конкретного здійснення.

5 Приклад 1. Електролітичну ванну заповнюють розчином сірчаної кислоти з концентрацією 30 мас. %. Флотаційно збагачений графіт фірми Xiang Yang, China, що містить 94 % вуглецю, насипають рівномірним шаром на анод, розташований у плоскому знімному анодному блоці, який закривається мембраною з поліпропіленової тканини, рівномірний шар графіту щільно притискають мембраною до поверхні анода. Після цього знімний анодний блок розташовують
10 вертикально в електролітичній ванні так, щоб мембрана знаходилася проти катода, а рівень рідини був вищий, ніж верхня частина графітового шару в знімному плоскому анодному блоці. Після того, як шар розчину сірчаної кислоти просочить весь шар графіту в анодному блоці, включають електричний струм. Густина струму 50 мА/см², витрати електрики 120 А·год/кг. Потім плоский знімний анодний блок вилучають з електролітичної ванни, вивантажують окиснений графіт, віджимають на фільтрі, змішують з 5 % розчином біфториду амонію в сірчаній кислоті,
15 який беруть із розрахунку 20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту. Суміш витримують за температури 80 °С протягом 5 год, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН. Тверду фазу відокремлюють від розчину, потім до твердої фази додають розчин аміаку до лужної реакції та розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з розрахунку 40 г солі на 100 г графіту. Приготовлену суміш нагрівають до 100 °С протягом 1 год,
20 потім розчин видаляють фільтруванням, тверду фазу промивають на фільтрі деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію. Відокремлюють тверду фазу від рідини, висушують та термообробляють в режимі термоудару при температурі 1200 °С. Отримують розширений графіт чистотою 99,96 %.

25 Приклад 2. Розширений графіт отримували так, як описано прикладі 1, за винятком того, що брали флотаційно збагачений графіт марки ГТ-1 Завальєвського графітового комбінату, що містить 96,4 % вуглецю, а також змінювали параметри способу, які приведені у прикладі 2 таблиці. Чистота одержаного розширеного графіту 99,94 %.

30 Приклад 3. Природний графіт фірми Qing Dao, China, що містить 94,7 % вуглецю, обробляли так, як описано в прикладі 1, за винятком того, що змінювали параметри способу. Числові значення параметрів способу наведено у прикладі 3 таблиці. Чистота одержаного розширеного графіту 99,94 %.

35 Приклад 4. Розширений графіт отримували так, як описано в прикладі 1, за винятком того, що брали флотаційно збагачений графіт фірми Titan Metals and Minerals Limited, India, що містить 97,0 % вуглецю; а також змінювали параметри способу, наведені в прикладі 4 таблиці. Чистота одержаного розширеного графіту 99,95 %.

Таблиця

Приклад №	Концентрація сірчаної кислоти, мас. %	Вміст вуглецю у вихідному графіті, %	Густина струму, мА/см ²	Витрата електрики, А·ч/кг	Концентрація біфториду амонію, %	Витрата біфториду амонію та 100 г графіту, г	Час витримування суміші з біфторидом амонію, год.	Температура витримування суміші з біфторидом амонію, °С	Витрата ЕДТА на 100 г графіту, г	Час витримування суміші з ЕДТА, год.	Температура витримування суміші з ЕДТА, °С	Температура термоудару, °С	Чистота розширеного графіту
1	30	94	50	120	5	20	5	80	40	1	100	1200	99,96
2	50	96,4	10	80	3	15	10	70	35	2	90	800	99,94
3	94	94,7	30	100	1	10	10	70	5	2	70	1000	99,94
4	40	97	1	90	2	15	10	60	20	2	50	900	99,95

40 Наведені приклади підтверджують досягнення способом, що заявляється, технічного результату. Якщо спосіб-прототип дозволяє отримати терморозширений графіт з чистотою 99,28-99,91 %, то чистота розширеного графіту, отриманого за способом, що заявляється, становить 99,94-99,96 %. В області продуктів високої чистоти навіть соті частки відсотка є значним досягненням.

45 Спосіб, який заявляється, може бути реалізований на стандартному обладнанні з незначними конструкторськими змінами.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання розширеного графіту, що включає електрохімічну обробку суміші графіту з сірчаною кислотою у вертикальній електролітичній комірці з вертикальною мембраною, яка відокремлює катод від вертикального шару суміші графіту з сірчаною кислотою, відділення

твердої фази від розчину, додавання розчину біфториду амонію в сірчаній кислоті, витримку за температури 60-80 °С, промивання деіонізованою водою, висушування та термообробку, який **відрізняється** тим, що електрохімічну обробку суміші графіту з сірчаною кислотою ведуть при густині струму 1-50 мА/см², витраті електрики 90-120 А·год/кг, а після додавання розчину біфториду амонію в сірчаній кислоті суміш графіту з розчином біфториду амонію в сірчаній кислоті витримують при нагріванні 5-10 год, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН, тверду фазу відділяють від розчину, додають розчин аміаку до лужної реакції і розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти із розрахунку 5-40 г динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти на 100 г графіту, нагрівають до 50-100 °С протягом 1-2 год, тверду фазу відділяють від розчину, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, висушують та швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що додають 2-5 мас. % розчину біфториду амонію в сірчаній кислоті, який беруть із розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту.

