



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 130789

(13) C2

(51) МПК

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 00750**(22)** Дата подання
заявки: 14.02.2024**(24)** Дата, з якої є
чинними права
інтелектуальної
власності: 14.05.2026**(41)** Публікація
відомостей про
заявку: 10.07.2024, Бюл.№
28**(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 Мінь (CN)

(73) Володілець (володільці):

ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ІМ. О.О. ЧУЙКА
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164 (UA),
НИНБО 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 4490 A1, 27.12.1994
CN 102730675 A, 17.10.2012
CN 1608982 A, 27.04.2005
CN 104591139 A, 06.05.2015
CN 116081616 A, 09.05.2023
RU 2740746 C1, 20.01.2021
CN 106672962 A, 17.05.2017
KR 101865262 B1, 06.07.2018
CN 114790000 A, 26.07.2022

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЧИСТОГО РОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ**(57)** Реферат:

Винахід стосується способу одержання чистого розширеного графіту, який застосовують для виготовлення високотемпературних ущільнювачів. Спосіб, який здійснюють наступним шляхом:

UA 130789 C2

природний графіт спочатку обробляють розчином, який містить кислоту і окиснюючий реагент, в якому як кислоту і окиснюючий реагент беруть концентровану сірчану кислоту і дихромат калію, відділяють фільтруванням тверду фазу від рідкої, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН, а потім обробляють очищуючими реагентами, за які спочатку беруть розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному середовищі, 250-400 см³ на 100 г твердої фази, очищуючий реагент і тверду фазу перемішують при температурі 50-100 °С протягом 0,5-2,0 годин, відділяють фільтруванням тверду фазу від рідкої, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, а потім беруть 450-550 см³ розчину біфториду амонію в соляній кислоті на 100 г твердої фази, тверду фазу і розчин перемішують протягом 6-12 годин при температурі 50-70 °С або протягом доби при кімнатній температурі; потім тверду фазу відокремлюють від рідкої, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору, відділяють тверду фазу від рідкої, висушують та швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С. Технічний результат: зниження вартості очищаючих реагентів за збереження чистоти розширеного графіту.

Винахід стосується способу одержання чистого розширеного графіту, який застосовують в енергетичному обладнанні теплових та атомних електростанцій, в обладнанні хімічного та нафтохімічного виробництва для виготовлення високотемпературних матеріалів ущільнювачів.

Відомий спосіб одержання чистого розширеного графіту, описаний у патенті CN106672962 А, МПК C01B 32/225, дата публікації 17.05.2017. Відповідно до цього патенту додають перший змішаний розчин, що містить хлорат натрію і хлорну кислоту, до кристалічного лускатого графіту і проводять реакцію перемішування при 20-45 °С протягом 15-35 хвилин з отриманням першої змішаної системи. Додають до першої змішаної системи другий змішаний розчин, що містить перманганат калію та хлорну кислоту, і проводять реакцію при перемішуванні протягом 5-15 хвилин при температурі 20-45 °С з отриманням другої змішаної системи. Фільтрують другу змішану систему для одержання твердої фази, яку промивають до нейтральної реакції. Отриману тверду фазу нагрівають при температурі 850-1100 °С доти, доки об'єм не перестане змінюватися. Отримують розширений графіт.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, що заявляється, є: обробка природного графіту розчином, що містить кислоту і окиснюючий реагент, відділення твердої фази від рідкої фази, промивання водою, висушування та термообробка.

До недоліків аналога можна віднести багатостадійність способу та підвищена витрата дорогих реактивів, таких як хлорна кислота.

Відомий спосіб отримання розширеного графіту, описаний у патенті KR101865262, МПК C01B32/215, дата публікації 06.07.2018. Спосіб за патентом-аналогом включає процес попередньої обробки розчиненням оксидів металів у розчині ЕДТА для їх видалення та основний процес розчинення кварцу в розчині плавикової кислоти. Оскільки оксиди металів видаляються у процесі попередньої обробки, чистота очищеного графіту становить 99,9 %, що є дуже високим показником. Високу чистоту можна використовувати для створення сучасних матеріалів, таких як графен.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, що заявляється, є: обробка графіту розчином ЕДТА в лужному середовищі, а також розчином, що містить іони фтору, промивання водою.

Істотними недоліками аналога є недостатньо ефективне очищення природного графіту.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є спосіб отримання чистого розширеного графіту у патенті CN114790000 А, МПК C01B 32/21; C01B 32/225; C09K 3/10, дата публікації 26.07.2022. Відповідно до цього патенту змішують 5 г природного лускатого графіту і 2 г твердого NaOH в нікелевому тиглі, додають 5 мл води, 2 мл діетилфумарату, 6 мл безводного етанолу, 1 мл діакрилату триетиленгліколю і диспергують ультразвуковими хвилями при температурі 70 °С; нікелевий тигель поміщають у муфельну піч і обпалюють при температурі 650 °С протягом 2 годин. Після відпалу промивають дистильованою водою до нейтральної реакції, фільтрують; додають 7 мл 36 %-вого розчину соляної кислоти, вилуговують при 70 °С протягом 1 години. Потім промивають до нейтральної реакції і сушать при 70 °С протягом 3 годин для отримання графіту високої чистоти. У хімічну склянку додають 2,5 г перманганату калію, 45 г хлорної кислоти, рівномірно перемішують, додають отриманий графіт високої чистоти, рівномірно перемішують, потім додають 0,4 г нітрату амонію, перемішують при 30 °С протягом 30 хвилин при швидкості перемішування до 200 об/хв. Потім продукт промивають дистильованою водою до нейтральної реакції, фільтрують з відсмоктуванням. Осад сушать при 70 °С протягом 3 годин. Графіт нагрівають при температурі 400 °С протягом 20 секунд, щоб отримати розширений графіт.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, який заявляється, є: обробка природного графіту реагентом, що очищає, обробка розчином, що містить кислоту і окиснюючий реагент, відділення твердої фази від рідкої фази, промивання водою, висушування і термообробка.

Недоліками способу є: застосування дорогих реагентів, що очищають, а також помірною чистотою одержуваного розширеного графіту.

В основу винаходу поставлена задача в способі одержання чистого розширеного графіту шляхом зміни параметрів і введення нових дій забезпечити зменшення вартості способу, а також підвищення якості чистого розширеного графіту.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання чистого розширеного графіту, який включає: обробку природного графіту реагентами, що очищають, і розчином, що містить кислоту і окиснюючий реагент, відділення твердої фази від рідкої фази, промивання водою, висушування і термообробку, згідно заявленого способу, природний графіт спочатку обробляють розчином, що містить кислоту і окиснюючий реагент, за які беруть концентровану сірчану кислоту і дихромат калію, а потім, після фільтрування і промивання твердої фази деіонізованою водою до нейтрального рН, обробляють очищуючими реагентами, за які беруть розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному середовищі, а потім

після фільтрування і промивання деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, беруть розчин біфториду амонію в соляній кислоті, потім тверду фазу відокремлюють від рідкої фази, промивають деіонізованою водою до відсутності іонів хлору, відділяють тверду фазу від рідкої фази, висушують і швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

5 Відповідно до винаходу, розчин, що містить кислоту і окиснюючий реагент складається з концентрованої сірчаної кислоти і дихромату калію в масовому співвідношенні від 27,7:1,7 до 45,5:2,5, а для обробки 100 г природного графіту беруть 300-480 г розчину дихромату калію в концентрованій сірчаній кислоті.

10 Відповідно до винаходу, розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному середовищі містить 8-10 мас. % динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти та 7-9 % мас. аміаку, причому на 100 г твердої фази беруть 250-400 см³ цього розчину.

Відповідно до винаходу, розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному середовищі і тверду фазу перемішують при температурі 50-100° С протягом 0,5-2 годин.

15 Відповідно до винаходу, розчин біфториду амонію в соляній кислоті беруть з розрахунку на 100 г твердої фази 450-550 см³ розчину біфториду амонію в соляній кислоті, в якому вміст біфториду амонію 2-4 мас. %.

20 Відповідно до винаходу, тверду фазу і розчин біфториду амонію в соляній кислоті перемішують протягом 6-12 годин при температурі 50-70 °С або протягом доби при кімнатній температурі.

Позитивним технічним результатом є підвищення чистоти розширеного графіту при зниженні вартості реагентів, що очищають.

Спосіб, що заявляється, здійснюється наступним чином. Природний флотаційно збагачений графіт, що містить 94-97 % вуглецю, спочатку обробляють розчином дихромату калію у концентрованій сірчаній кислоті. Концентрована сірчана кислота і дихромат калію в розчині, що окислює, взяті в масовому співвідношенні від 27,7:1,7 до 45,5:2,5. Для обробки 100 г природного графіту беруть 300-480 г розчину дихромату калію в концентрованій сірчаній кислоті. Після закінчення реакції окиснення тверду фазу відокремлюють на фільтрі від розчину, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН. Потім до промитої водою твердої фази додають розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному розчині з розрахунку 250-400 см³ цього розчину на 100 г твердої фази. Розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному розчині містить 8-10 мас. % динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти та 7-9 мас. % аміаку, причому на 100 г твердої фази беруть 250-400 см³ цього розчину. Розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному розчині і тверду фазу перемішують при температурі 50-100° С протягом 0,5-2 год. Потім тверду фазу відокремлюють на фільтрі від розчину, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію і додають розчин біфториду амонію в соляній кислоті з розрахунку на 100 г твердої фази 450-550 см³ розчину біфториду амонію в соляній кислоті, в якому вміст біфториду амонію 2-4 мас. % Тверду фазу та розчин біфториду амонію в соляній кислоті перемішують протягом 6-12 год. при температурі 50-70 °С або протягом доби при кімнатній температурі. Потім тверду фазу відокремлюють від рідкої фази, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору, відокремлюють тверду фазу від рідкої фази, висушують і швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

Для здійснення способу який заявляється брали:

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

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

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

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

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

Біфторид амонію ГОСТ 4518-75;

Дихромат калію ГОСТ 4220-75 Калій двохромовоокислий;

Водний розчин аміаку ГОСТ 3760-79;

55 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

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

Приклад 1. Природний графіт фірми Xiang Yang, що містить 94 % вуглецю, спочатку обробляють окиснюючим розчином дихромату калію в концентрованій сірчаній кислоті. Концентрована сірчана кислота і дихромат калію в розчині, що окислює, взяті в масовому співвідношенні 27,7:1,7. Для обробки 100 г природного графіту беруть 480 г розчину дихромату калію в концентрованій сірчаній кислоті. Після закінчення реакції окиснення тверду фазу відокремлюють на фільтрі від розчину, промивають деіонізованою водою до нейтрального pH. Потім до промитої водою твердої фази додають розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному розчині з розрахунку 400 см³ цього розчину на 100 г твердої фази. Розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному середовищі містить 8-10 мас. % динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти та 7-9 мас. % аміаку. Розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному середовищі і тверду фазу перемішують при температурі 50-100 °C протягом 0,5-2 год. Потім тверду фазу відокремлюють на фільтрі від розчину, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію і додають розчин біфториду амонію в соляній кислоті із розрахунку на 100 г твердої фази 450-550 см³ розчину біфториду амонію в соляній кислоті, в якому вміст біфториду амонію 2-4 мас. % Тверду фазу та розчин біфториду амонію в соляній кислоті перемішують протягом 6-12 год. при температурі 50-70 °C або протягом доби при кімнатній температурі. Тверду фазу відокремлюють від рідкої фази, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору, відокремлюють тверду фазу від рідкої фази, висушують і термообробляють при температурі 800 °C.

Приклад 2. Природний графіт фірми Titan Metals and Minerals Limited, що містить 97 % вуглецю, обробляли так, як описано в прикладі 1, змінюючи параметри способу. Параметри способу та чистота отриманого продукту наведено у прикладі 2 таблиці.

Приклад 3. Природний графіт фірми Qing Dao, що містить 94,7 % вуглецю, обробляли так, як описано в прикладі 1, змінюючи параметри способу. Параметри способу та чистота отриманого продукту наведено у прикладі 3 таблиці.

Приклад 4. Природний графіт фірми Завальєвський графітовий комбінат, що містить 96,4 % вуглецю, обробляли так, як описано в прикладі 1, змінюючи параметри способу. Параметри способу та чистота отриманого продукту наведено у прикладі 4 таблиці.

Таблиця

Приклад №	Зміст вуглецю в природному графіті, %	Масове співвідношення сірчаної кислоти до дихромату калію	Маса розчину, що окислює, на 100г графіту, г	Об'єм розчину ЕДТА на 100 г графіту, см ³	Вміст ЕДТА у розчині, % мас.	Вміст аміаку у розчині, % мас.	Температура нагрівання суміші твердої фази з ЕДТА, °C	Час нагрівання суміші твердої фази з ЕДТА, год.	Об'єм розчину біфториду амонію на 100 г графіту, см ³	Концентрація біфториду амонію, мас. %	Час перемішування суміші	Температура нагрівання суміші твердої фази з біфторидом амонію, °C	Температура термоудару, °C	Чистота розширеного графіту, %
1	94,0	27,7:1,7	480	400	10	9	100	0,5	550	4	6	70	800	99,90
2	94,7	45,5:2,5	300	250	8	7	50	2,0	450	2	12	50	1200	99,85
3	96,4	35,5:2,1	420	325	9	8	85	1,4	468	3	10	68	980	99,90
4	97,0	42,6:2,2	460	270	8	7	70	1,5	460	2	8	65	1100	99,92

Наведені приклади підтверджують досягнення технічного результату: підвищення чистоти розширеного графіту при зниженні вартості реагентів, що очищають.

Спосіб може бути реалізований у промисловому обсязі із застосуванням стандартного обладнання.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання чистого розширеного графіту, який включає: обробку природного графіту очищуючими реагентами і розчином, що містить кислоту і окиснюючий реагент, відділення твердої фази від рідкої фази, промивання водою, висушування і термообробку, який **відрізняється** тим, що природний графіт спочатку обробляють розчином, який містить кислоту і окиснюючий реагент, в якому як кислоту і окиснюючий реагент беруть концентровану сірчану кислоту і дихромат калію, відділяють фільтруванням тверду фазу від рідкої, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН, а потім обробляють очищуючими реагентами, за які спочатку беруть розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному середовищі, 250-400 см³ на 100 г твердої фази, очищуючий реагент і тверду фазу перемішують при температурі 50-100 °С протягом 0,5-2,0 годин, відділяють фільтруванням тверду фазу від рідкої, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, а потім беруть 450-550 см³ розчину біфториду амонію в соляній кислоті на 100 г твердої фази, тверду фазу і розчин перемішують протягом 6-12 годин при температурі 50-70 °С або протягом доби при кімнатній температурі; потім тверду фазу відокремлюють від рідкої, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору, відділяють тверду фазу від рідкої, висушують та швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що розчин, який містить кислоту і окиснюючий реагент, складається з концентрованої сірчаної кислоти і дихромату калію в масовому співвідношенні від 27,7:1,7 до 45,5:2,5, а для обробки 100 г природного графіту беруть 300-480 г розчину дихромату калію у концентрованій сірчаній кислоті.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти в аміачному середовищі містить 8-10 % мас. динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти та 7-9 % мас. аміаку.
4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що в розчині біфториду амонію в соляній кислоті вміст біфториду амонію - 2-4 мас. %.