



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 129933

(13) C2

(51) МПК

C01B 32/23 (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 00749	(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), ЛіТяньцзюнь (CN), У Мін (CN)
(22) Дата подання заявки:	14.02.2024	(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 (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)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	11.09.2025	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	UA 4490 A1, 27.12.1994 SU 767023 A1, 30.09.1980 CN 1608982 A, 27.04.2005 CN 116081616 A, 09.05.2023 CN 104591139 A, 06.05.2015 CN 117534066 A, 09.02.2024 RU 2140487 C1, 27.10.1999
(41) Публікація відомостей про заявку:	04.09.2024, Бюл.№ 36		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	10.09.2025, Бюл.№ 37		

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

Винахід належить до галузі нових матеріалів, зокрема способу одержання розширеного графіту, який застосовують для виготовлення високотемпературних ущільнювальних матеріалів в енергетичному обладнанні теплових і атомних електростанцій, в обладнанні хімічного і

UA 129933 C2

нафтохімічного виробництва. Природний графіт спочатку обробляють розчином, що містить сірчану кислоту і окиснюючий реагент, яким є дихромат калію, перемішують протягом 5-20 хвилин та відокремлюють тверду фазу від рідкої, потім обробляють фторуючим реагентом 2-4 години при температурі 75-85 °С, де як фторуючий реагент додають розчин біфториду амонію. Промивають деіонізованою водою, додають розчин аміаку до значення рН 9-11, а потім додають розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, нагрівають до температури 50-100 °С протягом 0,5-2,0 годин, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію. Відокремлюють тверду фазу від рідкої, висушують та швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С. Дихромат калію беруть із розрахунку 17-24 г дихромату калію на 100 г природного графіту. Біфторид амонію беруть із розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту. На 100 г природного графіту беруть 25-40 г динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти. Технічний результат: зменшення числа стадій процесу та збереження високої чистоти одержуваного розширеного графіту.

Винахід належить до галузі нових матеріалів, зокрема способу одержання розширеного графіту, який застосовують для виробництва високотемпературних ущільнювальних матеріалів в енергетичному обладнанні теплових і атомних електростанцій, в обладнанні хімічного і нафтохімічного виробництва.

Відомий спосіб отримання розширеного графіту, описаний в патенті RU 2057065, МПК C01B 31/04, дата публікації 27.03.1996 р. Спосіб здійснюється наступним чином. Пероксид водню під тиском до 1 МПа вводять під шар сірчаної кислоти у співвідношенні 1:(6-20) м. ч. залежно від потрібного масового співвідношення графіту і сірчаної кислоти у складі інтеркальованого графіту. Концентрація сірчаної кислоти становить 93,5-100 %, концентрація перексиду водню 35-55 %. Сірчану кислоту та перекис водню механічно перемішують у поєднанні з барботажем при безперервному охолодженні до температури нижче 40 °С протягом 1-15 хв до утворення однорідної суміші. Потім у суміш засипають природний кристалічний графіт, подрібнений до розмірів частинок 0,09-1,5 мм, інтенсивно перемішують у поєднанні з барботажем протягом 10-20 хв до утворення окисненого графіту. Потім реакційну суміш виливають у холодну воду при інтенсивному перемішуванні, не допускаючи підвищення температури вище 40 °С. Твердий продукт відокремлюють від рідкої фази методом фільтрування, промивають водою. Отримують окиснений графіт у вигляді паст. Для отримання розширеного графіту висушують пасту і піддають термоудару.

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

До недоліків аналога можна віднести підвищену крихкість виробів, виготовлених з розширеного графіту, отриманого за способом-аналогом.

Відомий спосіб одержання розширеного графіту, який описаний у патенті CN102320596 А, МПК C01B31/04, дата публікації 18.01.2012р. Спосіб приготування включає наступні етапи:

1) рівномірне змішування лускатого графіту з перманганатом калію, додавання рідкої хлорної кислоти та подальша взаємодія при температурі 35-40 °С при перемішуванні протягом 60-120 хв з отриманням суміші;

2) додавання до суміші чистої води, промивання до значення рН 5,5-6,5, потім зневоднення та сушіння з отриманням інтеркальованого лускатого графіту;

3) остаточне поміщення інтеркальованого лускатого графіту в муфельну піч та проведення миттєвого розширення.

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

Істотними недоліками аналога є вибухонебезпечність, обумовлена спільним використанням калій перманганату та хлорної кислоти.

Найбільш близьким до способу одержання розширеного графіту є патент CN 114890415 А, МПК C01B 32/215; C01B 32/225, дата публікації 12.08.2022р. Відповідно до цього патенту процес одержання розширеного графіту здійснюють у 9 стадій. Змішують дисперсний природний графіт з плавиковою кислотою і соляною кислотою, масове співвідношення кількості дисперсного графіту, що додається до плавикової кислоти становить 1:0,08-0,20, а до соляної кислоти - 1:0,15-0,50. Суміш витримують протягом 5-15 годин. Тверду фазу відокремлюють від розчину на фільтрі, промивають водою до рН 7 і віджимають на фільтрі. Змішують отриману тверду фазу з розчином, що містить плавикову, соляну та азотну кислоти, і витримують протягом 2-4 год. Масове співвідношення твердої фази до плавикової кислоти становить 1:0,08-0,20, до соляної кислоти - 1:0,05-0,20, до азотної кислоти - 1:0,03-0,15. Тверду фазу відокремлюють від розчину на фільтрі, промивають деіонізованою водою до зникнення іонів хлору та віджимають на фільтрі. Після висушування тверду фазу змішують з розчином перекису водню в концентрованій сірчаній кислоті та витримують протягом 0,5-3,0 годин. Масове відношення твердої фази до концентрованої сірчаної кислоти становить 1:5-15, а до перекису водню - 1:0,4-0,6. Тверду фазу відокремлюють від розчину на фільтрі, промивають водою до нейтральної реакції, висушують і термообробляють при температурі 800-950 °С. Чистота отриманого розширеного графіту може сягати більше 99,95 %, а питома поверхня може сягати 38,52-39,63 м²/г.

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

Недоліками способу є багатостадійність, трудомісткість.

В основу винаходу поставлена задача, в способі одержання розширеного графіту шляхом зміни параметрів і введення нової послідовності дій, забезпечити зменшення кількості стадій при збереженні високої чистоти розширеного графіту, що отримується.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання розширеного графіту, який включає обробку природного графіту фторуючим реагентом, обробку розчином, що містить сірчану кислоту і окиснюючий реагент, відділення твердої фази від рідкої фази, промивання водою, висушування і термообробку, згідно з запропонованим винаходом спочатку природний графіт обробляють розчином, що містить сірчану кислоту і окиснюючий реагент, в якому окиснюючим реагентом є дихромат калію, потім обробляють фторуючим реагентом, де як фторуючий реагент беруть розчин біфториду амонію, промивають деіонізованою водою, додають розчин аміаку до значення рН 9-11, а після додають розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, нагрівають до температури 50-100 °С протягом 0,5-2,0 годин, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, відокремлюють тверду фазу від розчину, висушують і швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

Згідно з запропонованим способом дихромат калію беруть з розрахунку 17-24 г калію дихромату на 100 г природного графіту.

Згідно з запропонованим способом біфторид амонію беруть з розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту.

Згідно з запропонованим способом на 100 г природного графіту беруть 25-40 г динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти.

Позитивним технічним результатом є зменшення кількості стадій процесу при збереженні високої чистоти одержуваного розширеного графіту.

Спосіб, який заявляється, здійснюється наступним чином. Природний флотаційно збагачений графіт, що містить 94-97 % вуглецю, обробляють розчином дихромату калію в концентрованій сірчаній кислоті з розрахунку 17-24 г дихромату калію на 100 г природного графіту. Отриману суміш перемішують протягом 5-20 хвилин. Потім, після відокремлення від рідкої фази, тверду фазу обробляють розчином біфториду амонію, який беруть з розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту. Суміш витримують 24 години при кімнатній температурі або 2-4 години при нагріванні до 75-85 °С. Після фільтрування тверду фазу промивають деіонізованою водою, додають розчин аміаку до значення рН 9-11, а потім - розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, на 100 г природного графіту беруть 25-40 г динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти. Нагрівають до температури 50-100 °С протягом 0,5-2,0 години, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію. Тверду фазу відокремлюють від рідини, висушують та швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

Для здійснення способу який заявляється брали:

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

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

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

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

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

Біфторид амонію ГОСТ 4518-75;

Дихромат калію ГОСТ 4220-75 Калій двохромовокислий. Водний розчин аміаку;

Динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) ГОСТ 10652-73 Сіль динатрієва етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтової кислоти, 2-водна (трилон Б);

Деіонізовану воду

Можливість здійснення способу, що заявляється, підтверджується наступними прикладами.

Приклад 1. Флотаційно збагачений графіт фірми Xiang Yang, China, що містить 94 % вуглецю, обробляють розчином калію дихромату в концентрованій сірчаній кислоті з розрахунку 24 г дихромату калію на 100 г природного графіту. Отриману суміш перемішують протягом 5 хвилин. Потім після відокремлення від рідкої фази тверду фазу обробляють розчином біфториду амонію, який беруть з розрахунку 20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту. Суміш витримують 4 години при нагріванні до 75 °С. Після фільтрування тверду фазу промивають деіонізованою водою, додають розчин аміаку до значення рН 11, а потім - розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, на 100 г природного графіту беруть 40г динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти. Нагрівають до температури 100 °С протягом 0,5 годин, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію.

Тверду фазу відокремлюють від рідини, висушують та термообробляють при температурі 1200 °С. Отримують розширений графіт чистотою 99,95 %.

Приклад 2. Флотаційно збагачений графіт фірми Titan Metals and Minerals Limited, India, що містить 97 % вуглецю обробляли так, як описано в прикладі 1, за винятком того, що змінювали параметри способу, наведені в прикладі 2 таблиці. Чистота одержаного розширеного графіту 99,98 %.

Приклад 3. Флотаційно збагачений графіт фірми Qing Dao, China, що містить 94,7 % вуглецю обробляли так, як описано в прикладі 1, за винятком того, що змінювали параметри способу, наведені в прикладі 3 таблиці, чистота одержаного розширеного графіту 99,96 %.

Приклад 4. Флотаційно збагачений графіт марки ГТ-2 Завал'євського графітового комбінату, що містить 96,4 % вуглецю обробляли так, як описано в прикладі 1, за винятком того, що змінювали параметри способу, які наведені в прикладі 4 таблиці. Чистота одержаного розширеного графіту 99,95 %.

Таблиця

Приклад №	Вміст вуглецю, % мас	Маса дихромату калію на 100 г графіту, г	Час перемішування, хвилин	Маса біфториду амонію на 100 г графіту, г	Час витримування з біфторидом амонію, г	Температура нагрівання з біфторидом амонію, °С	Значення рН розчину	Маса ЕДТА на 100 г графіту, г	Температура нагрівання з ЕДТА, °С	Час нагрівання з ЕДТА, год.	Температура термоудару, °С	Чистота розширеного графіту, %
1	94,0	24	5	20	4	75	11	40	100	0,5	1200	99,95
2	97,0	17	20	10	2	85	9	25	50	2,0	800	99,98
3	94,7	20	10	12	3	80	10	30	80	1,0	1000	99,96
4	96,4	20	15	15	3	80	10	35	90	1,0	1100	99,95

Отримані приклади підтверджують досягнення технічного результату: зменшення кількості стадій процесу за збереження високої чистоти одержуваного розширеного графіту.

Спосіб, який заявляється, може бути реалізований у промислових масштабах на стандартному устаткуванні з незначним доопрацюванням.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання розширеного графіту, що включає: обробку природного графіту фторуючим реагентом, обробку розчином, що містить сірчану 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 сірчану кислоту й окиснюючий реагент, в якому окиснюючим реагентом є дихромат калію, перемішують протягом 5-20 хвилин та відокремлюють тверду фазу від рідкої фази, потім обробляють фторуючим реагентом 2-4 години при температурі 75-85 °С, де як фторуючий реагент беруть розчин біфториду амонію, промивають деіонізованою водою, додають розчин аміаку до значення рН 9-11, потім додають розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти, нагрівають до температури 50-100 °С протягом 0,5-2,0 годин, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, відокремлюють тверду фазу від рідкої фази, висушують і швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що дихромат калію беруть з розрахунку 17-24 г дихромату калію на 100 г природного графіту.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що біфторид амонію беруть з розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на 100 г природного графіту беруть 25-40 г динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти.