



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1747382 A 1**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

(51)5 C 01 B 31/04

21 10 92

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4871839/04

(22) 09.10.90

(46) 15.07.92. Бюл. № 26

(75) В.В.Авдеев, К.В.Геодакян, Л.А.Монякина, И.В.Никольская, Н.Е.Сорокина, М.И.Иоффе и А.Г.Мандреа

(53) 661.666.2(088.8)

(56) Патент США № 4031083,

кл. С 01 В 31/00 (423-415), 1978.

Заявка ЕР № 0085125, кл. С 01 В 31/00, 1983.

Патент США № 4400433,

кл. С 01 В 31/04 (428-408), 1983.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОГРАФИТА

(57) Использование: для изготовления графитовой фольги, в качестве компонентов экзотермических противоударных смесей, композиционных материалов для различ-

2

ных отраслей техники. Сущность изобретения: дисперсный графитовый материал последовательно обрабатывают парами олеума при давлении паров 0,005-7,5 кПа и затем в жидком олеуме с содержанием свободного оксида серы (6^+) 5-30 мас.% или 50-60 мас.% подвергают продукт реакции гидролиза, промывают, сушат и подвергают окисленный графит термообработке для расширения. Обработку парами олеума ведут в течение 1-5 мин и последующую обработку в жидком олеуме проводят при 20-60°C в течение 10-60 мин. В качестве графитового материала используют природные графиты или черновой графитосодержащий флотоконцентрат дисперсностью 5-250 мкм с содержанием графита до 75-95 мас.%. 2 з.п.ф-лы, 1 табл.

Изобретение относится к технологии углеграфитовых материалов, в частности к способу получения расширенного графита (пенографита), который может быть использован в качестве компонента экзотермических противоударных смесей, композиционных материалов, для изготовления графитовой фольги для металлургической, химической, электронной и в других отраслях техники.

Известен способ получения расширенного графита, включающий обработку порошка кристаллического графита серной кислотой с добавкой олеума с последующим добавлением 80-90% пероксида водорода.

Способ не обеспечивает достаточно низкой насыпной плотности расширенного графита, отличается сложным составом

окислительного раствора, большими затратами реагентов и не предотвращает выбросы кислорода и озона в атмосферу, что повышает взрывоопасность процесса.

Известен способ получения расширенного графита, включающий обработку порошка кристаллического графита газообразным окислителем - оксидом серы (6^+) при 40-250°C.

Недостатком способа является то, что отходящие газы содержат значительное количество SO_3 и продуктов его разложения, что требует сложной системы улавливания; способ не обеспечивает низкой плотности расширенного графита и равномерности насыпной плотности по всему объему материала.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения расширенного гра-

(19) **SU** (11) **1747382 A 1**

фита, включающий химическую обработку дисперсного графитового материала (натурального графита) жидким олеумом, промывку, сушку и последующую термообработку окисленного графита для расширения при 600 – 800°C и выше.

Недостатком способа является недостаточно низкая плотность расширенного графита (4-9 кг/м³), причем равномерность плотности по объему расширенного графита не удовлетворяет требованиям по его применению. Кроме того, для достижения указанной плотности необходим большой избыток олеума.

Цель изобретения – уменьшение насыпной плотности, повышение равномерности насыпной плотности пенографита по объему и сокращение расхода реагента.

Поставленная цель достигается тем, что ведут химическую обработку дисперсного графитового материала последовательно парами олеума при давлении паров 0,005-7,5 кПа и затем в жидком олеуме с содержанием свободного оксида серы (6⁺) 5-30 мас.% или 50-60 мас.%.

Предварительно дисперсный графитовый материал обрабатывают парами олеума при давлении паров 0,005-7,5 кПа и используют олеум с содержанием свободного оксида серы (6⁺) 5-30 мас.% или 50-60 мас.%; дополнительно обработку парами олеума ведут в течение 1-5 мин и последующую обработку в жидком олеуме ведут при 20-60°C в течение 10-60 мин; в качестве графитового материала используют графитовый черновой флотоконцентрат дисперсностью 5-250 мкм с содержанием графита до 75-95 мас.%.

Предварительная обработка парами олеума (состоящими в основном из SO₃ – до 90-99 мас.% и остальное – пары H₂SO₄ при давлении 0,005-7,5 кПа приводит к равномерному насыщению графитового материала газообразным окислителем по всему объему. Это способствует последующему активному протеканию процесса химической обработки графита жидким олеумом и получению однородных продуктов реакции (бисульфата графита I-й ступени). В результате последующей термообработки получают пенографит с низкой насыпной плотностью по всему его объему. Однородность пенографита выражается в том, что насыпная плотность образцов пенографита по объему имеет разброс не более ± 3%.

Выбор предлагаемых пределов содержания свободного SO₃ в олеуме обусловлен тем, что при этих пределах олеум является жидким, что обеспечивает более легкую смачиваемость графита, оптимальное вре-

мя реакции и равномерное протекание химической реакции, что увеличивает однородность пенографита и снижает его насыпную плотность.

Оптимальными режимами обработки графитового материала парами олеума является 1-5 мин, и обработка жидким олеумом при 20-60°C в течение 10-60 мин для достижения поставленной цели. Предлагаемая обработка парами олеума позволяет использовать в качестве исходного графитового материала не только природный графит, но и черновой графитсодержащий концентрат дисперсностью 5-250 мкм с содержанием графита до 75-95 мас.%.

Пример 1. 10 г порошка природного графита марки ГСМ размещают на металлической сетке, которую помещают в реактор, и обрабатывают парами олеума, выделяющимися из жидкого олеума, нагретого до 60°C, в течение 3 мин при давлении паров 4,5 кПа, затем обработанный парами порошок графита вбрасывают в жидкий олеум (20 мл олеума с содержанием свободного SO₃ 30 мас.%) и выдерживают при 60°C в течение 20 мин при перемешивании.

Далее полученный продукт гидролизуют при охлаждении реакционной смеси до 3-5°C, отделяют окисленный графит и промывают его до pH 7 для промывных вод. Первая порция фильтрата, получаемая после гидролиза бисульфата графита, представляет собой 32% H₂SO₄, которая собирается отдельно для повторного использования. Термообработку высушенного окисленного графита проводят при 1000°C в течение 5 с в динамических условиях. Насыпная плотность пенографита по объему образца составляет 2,0 ± 0,07 г/л (2,0 ± 0,07 кг/м³).

В таблице представлены данные по насыпной плотности пенографита для режимных параметров предлагаемого способа (по примерам 1-4 и 7-9) по сравнению с известным (примеры 5 и 6, без предварительной обработки парами олеума).

Из представленных данных следует, что по предлагаемому способу получают однородный пенографит, имеющий значительно меньшую насыпную плотность, чем пенографит, полученный по известному способу. Предварительная обработка парами олеума позволяет получить пенографит с плотностью 1-3 г/л, что в 2-5 раз ниже плотности пенографита по известному способу. Материал более однороден по своим свойствам, чем пенографит, не подвергавшийся при синтезе дополнительной обработке парами SO₃. Как следует из таблицы, разброс значе-

ний насыпной плотности пенографита по предлагаемому способу не более 3%. Кроме того, предлагаемый способ позволяет свести к минимуму расход реагента, так как в процессе синтеза используют количество олеума, близкое к стехиометрическому, а при гидролизе получают ничем не загрязненную разбавленную серную кислоту, пригодную для повторного использования для различных целей.

Еще одним преимуществом предлагаемого способа является возможность использования в качестве исходного сырья черновых графитсодержащих флотоконцентратов с различным содержанием графита и широким диапазоном дисперсности. Такие концентраты являются промежуточными продуктами при переработке руд, содержащих наряду с графитом и другие полезные компоненты. В этом случае в процессе выделения вышеуказанных полезных компонентов необходимым этапом является очистка флотоконцентрата от графита, которую можно осуществить путем перевода графита, содержащегося в пробе, в пенографит, и дальнейшей сепарацией пенографита. Предлагаемый способ позволяет получить пенографит при использовании в качестве исходного сырья черновых флотоконцентратов: насыпная плотность его не превышает 2,0-3,5 г/л. Низкая насыпная

плотность полученного пенографита способствует эффективной очистке черновых флотоконцентратов от графита, а полученный в результате пенографит является ценным самостоятельным продуктом.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения пенографита, включающий химическую обработку дисперсного графитового материала в жидком олеуме, гидролиз, промывку продукта реакции, сушку и последующую термообработку окисленного графита для расширения, отличающийся тем, что, с целью уменьшения насыпной плотности, повышения равномерности насыпной плотности по объему пенографита и сокращения расхода реагента, предварительно дисперсный графитовый материал обрабатывают парами олеума при давлении паров 0,005-7,5 кПа и используют олеум с содержанием свободного оксида серы (S_2) 5-30 мас.% или 50-60 мас.%.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку парами олеума ведут 1-5 мин и последующую обработку в жидком олеуме ведут 10-60 мин при 20-60°C.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что, в кассете графитового материала используют графитовый черновой флотоконцентрат дисперсностью 5-250 мкм с содержанием графита до 75-95 мас.%.

Пример	Исходный графитовый материал	Давление паров олеума, кПа	Время обработки парами олеума, мин	Концентрация свободного S_2 в жидком олеуме, мас.%	Удельный расход олеума, мл/г графита	Время обработки в жидком олеуме, мин	Температура обработки в жидком олеуме, мин	Насыпная плотность пенографита, г/л
1.	Графит ГСН	4,5	3	30	2	10	60	2,0±0,02
2	Графит ГСН	0,005	5	5	3,5	60	50	3,0±0,1
3	Графит ГСН	4,0	1	50	1,2	40	30	1,5±0,05
4	Графит ГСН	7,5	1	60	1,1	30	20	1,0±0,03
5	Графит	-	-	-	-	-	-	4-9±0,4-0,9
6	Графит ГСН	-	-	30	3,0	60	40	5,5±0,5
7	Черновой графитовый концентрат с содержанием графита 75 мас.% дисперсностью 100-250 мкм	4,5	5	30	1,5	30	60	2,5±0,1
8	Черновой графитовый концентрат с содержанием 25 мас.% графита с дисперсностью 5-150 мкм	2,5	3	20	1,0	30	50	3,5±0,1
9	Черновой графитовый концентрат с содержанием 95 мас.% графита с дисперсностью 50-250 мкм	7,5	1	55	1,2	15	35	2,0±0,05

П р и м е ч а н и е. Температура термообработки в примерах 1 и 4 составляла 1000°C, в остальных примерах - 800°C.