



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4858634/26

(22) 10.08.90

(46) 07.06.92. Бюл. № 21

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

(53) 661.666.2(088.8)

(56) Ko Young Shin und Hanns-Peter Bochm. Beobachtungen von Stapelfehlrdmungen bei der Oxydation, der zweiten zur ersten Stufe des Graphithydrogensulfats. - Z. Naturforsch., 1984, 39 d, s. 768-777.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА

2

(57) Изобретение относится к технологии углеродистых материалов, в частности к способу получения бисульфата графита. Цель - сокращение продолжительности процесса и снижение расхода реагентов. Сущность способа заключается в том, что порошок исходного графита обрабатывают при постоянном перемешивании раствором персульфата аммония в 98,5-100%-ной серной кислоте при редокс-потенциале раствора 1,3-1,8В. Продолжительность процесса 8-15 мин, что в 2-2,5 раза меньше, чем в прототипе.

Изобретение относится к технологии углеродистых материалов, в частности к способу получения соединения внедрения в графит - бисульфата графита, отвечающего формуле $C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4$ с высокой степенью расширения при термообработке для получения пенографита, который может быть использован в качестве компонента экзотермических противоусадочных смесей, композиционных материалов, для изготовления графитовой фольги для металлургической, химической, электронной промышленности и других отраслях техники.

Известна для получения расширенного графита (пенографита) обработка порошка натурального графита при перемешивании в растворе окислителя - персульфата аммония 1-10 мас. % в 96-98%-ной серной кислоте в течение от 30 мин до 48 ч с образованием бисульфата графита.

Недостатком этого способа является длительность процесса и недостаточно низ-

кие значения насыпной плотности пенографита.

Известен способ получения бисульфата графита, включающий обработку порошка графита в растворе персульфата аммония и оксида серы и/или фосфора в 95%-ной серной кислоте в течение, например, 3 мин, который обеспечивает получение пенографита с насыпной плотностью до $1,7 \text{ кг/м}^3$.

Недостатками этого способа являются многокомпонентность окислительного раствора, что усложняет технологию, и неопределенность состава продуктов химической обработки, приводящих к неоднородности получаемого при дальнейшей обработке пенографита.

Наиболее близким к предлагаемому техническим решением является способ получения бисульфата графита, включающий химическую обработку при перемешивании порошка графита в растворе окислителя - персульфата аммония в 98%-

ной серной кислоте в течение 30 мин при комнатной температуре.

Недостатком известного способа является значительный расход реагентов: для получения первой ступени бисульфата графита 9 г персульфата аммония на 1 г графита и 60 мл H_2SO_4 на 1 г графита, а также длительность реакции при окислении графита от второй до первой ступени. Повышенный расход окислителя, кроме того, способствует активному протеканию побочного процесса, что приводит к выжиганию углерода, потере массы графита и ухудшению характеристик пенографита.

Целью изобретения является сокращение продолжительности процесса и снижение расхода реагентов.

Предлагаемый способ включает химическую обработку при перемешивании порошкообразного графита в растворе окислителя – персульфата аммония в 98,5–100%-ной серной кислоте с редокс-потенциалом 1,3–1,8 В.

Для стабильного синтеза первой ступени бисульфата графита, повышения его выхода и снижения расхода окислителя необходимо использовать окислительный сернокислый раствор с редокс-потенциалом 1,3–1,8 В. Снижение и повышение редокс-потенциала (окислительно-восстановительного) ниже и выше указанного предела приводит или к получению второй ступени бисульфата графита, что не обеспечивает значительного расширения графита, или к слишком бурному протеканию процессов, которые затрудняют внедрение H_2SO_4 в графит и отрицательно влияют на структуру бисульфата графита и свойства пенографита.

Использование H_2SO_4 концентрации 98,5–100% связано с тем, что именно этот диапазон обеспечивает наибольший выход первой ступени за более короткое время и снижение расхода реагентов при получении бисульфата графита; при отклонении от предлагаемого предела цель не достигается.

Пример 1. Готовят окислительный раствор из 40 г персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в 500 мл 98,9%-ной H_2SO_4 . Определяют редокс-потенциал окислительного раствора с помощью Н-образной потенциометрической ячейки с цифровым вольтметром постоянного тока относительно водородного электрода сравнения. Он составляет $E = 1,4$ В. Берут 100 г графита марки ГСМ (порошок фракции 100–500 мкм), ведут обработку в растворе при комнатной температуре и перемешивают в течение 15 мин. Затем отфильтровывают твердую фазу на стеклянном фильтре и кон-

тролируют ступень полученного соединения внедрения серной кислоты в графит рентгенофазовым анализом. В результате получают первую ступень бисульфата графита $(\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4)$ с периодом идентичности $l_c = 7,99$ Å. Расход персульфата аммония составляет 0,4 г, а H_2SO_4 – 5 мл на 1 г графита.

Бисульфат графита подвергают гидролизу, промывают водой и сушат при 100°C ; полученный окисленный графит термообработывают при 1000°C , в течение 1–3 с для расширения в печи. В результате получают порошок пенографита с насыпной плотностью $1,2 \text{ кг/м}^3$, из которого изготавливают графитовую фольгу.

Пример 2. Проводят по примеру 1, но берут 400 мл 98,5%-ной серной кислоты; E раствора 1,8 В; обработку графита в окислительном растворе ведут в течение 8 мин. Получают первую ступень бисульфата графита с $l_c = 8,00$ Å.

Удельный расход персульфата аммония 0,4 г, а серной кислоты – 4 мл на 1 г графита.

Пример 3. Проводят по примеру 1, но берут 300 мл 100%-ной H_2SO_4 ; E раствора 1,3 В; обработку графита в окислительном растворе ведут в течение 8 мин. Получают первую ступень бисульфата графита с $l_c = 8,03$ Å.

Удельный расход персульфата аммония 0,4 г, а серной кислоты – 3 мл на 1 г графита.

Пример 4 (по известному способу). Готовят 500 мл раствора, содержащего 368 г персульфата аммония в 98%-ной H_2SO_4 и измеряют редокс-потенциал окислительного раствора. Он составил 1,85 В. 8 г графита (порошок 100–500 мкм) ГСМ обрабатывают при перемешивании данным раствором. В процессе химической обработки наблюдается выделение газов, ощущается запах озона, связанные с разложением окислителя и приводящее к его дополнительному расходу. Через 30 мин получают первую ступень бисульфата графита с $l_c = 8,01$ Å (при обработке в течение 15 мин получают вторую ступень $\text{C}_{48}^+\text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$). Последующие гидролиз, промывку водой, сушку и термообработку проводят по примеру 1, что приводит к получению пенографита с насыпной плотностью $4,2 \text{ кг/м}^3$.

Расход персульфата аммония 9 г, а серной кислоты – 62 мл на 1 г графита.

При использовании окислительного раствора с $E = 1,2$ В $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в 96%-ной H_2SO_4 даже при обработке в течение 30–60 мин, получают только вторую ступень бисульфата графита.

По предлагаемому способу получают бисульфат графита первой ступени в 2-2,5 раза быстрее и с меньшей затратой реагентов по сравнению с известным способом, полученный пенографит имеет меньшую насыпную плотность, что позволяет получать из него качественную графитовую фольгу.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения бисульфата графита, 10
включающий обработку при перемешива-

нии исходного порошкообразного графита раствором персульфата аммония в концентрированной серной кислоте, отличающийся тем, что, с целью сокращения продолжительности процесса и снижения расхода реагентов, обработку ведут раствором персульфата аммония в 98,5-100%-ной серной кислоте с редокс-потенциалом 1,3-1,8В.

15

20

25

30

35

40

45

50

Редактор И.Дербак

Составитель В.Авдеев
Техред М.Моргентал

Корректор Э.Лончакова

Заказ 1973

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101