

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43011

120, 31/04
Kl. 121, 33

Pechiney Compagnie de Produits Chimiques
et Électrométallurgiques

Paryż, Francja

Commissariat à l'Énergie Atomique

Paryż, Francja

Sposób wytwarzania czystego grafitu

Patent trwa od dnia 26 lutego 1957 r.

Pierwszeństwo: 29 lutego 1956 r. (Francja).

Znane sposoby otrzymywania czystego grafitu z reguły wymagają stosowania specjalnego stadium oczyszczania, oddzielnego od innych faz produkcji.

Sposób według wynalazku, pozwala na równoczesne przeprowadzanie procesu grafityzacji oraz oczyszczanie produktu, przy czym otrzymany czysty grafit nadaje się do stosowania do reakcji jądrowych. Poza tym sposób ten umożliwia wytwarzanie czystego grafitu, niezbędnego do budowy reaktorów jądrowych, przy użyciu jako surowca wyjściowego zwykłego koksu naftowego, bez konieczności używania materiałów węglowych dobranych pod kątem widzenia ich niskiej zawartości boru, czy też materiałów uprzednio oczyszczonych.

Sposób według wynalazku nie ogranicza się do wytwarzania grafitu zawierającego bardzo małą ilość boru, lecz umożliwia także usuwanie innych zanieczyszczeń z koksu naftowego, a w szczególności wanadu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wprowadza się do reakcji związku chlorowcowe w fazie gazowej podczas procesu grafityzacji w piecu tak, że zgrafityzowane produkty nasycone są w dostatecznych ilościach oczyszczającymi parami tych związków w czasie, gdy temperatura osiąga punkt odpowiadający należytemu stopniowi oczyszczenia. Temperatura, do jakiej należy ogrzać produkty grafityzacji oraz prężność oczyszczającej pary i szybkość reakcji zależy od rodzaju użytego zwią-

ku chlorowcowego, ewentualnie związków chlorowcowych i warunków reakcji.

Grafit otrzymuje się zazwyczaj w piecach oporowych typu przemysłowego, znanych jako piece Acheson'a, w których produkt, mający być przerobiony na grafit, działa jak opór elektryczny i jest otoczony mieszaniną izolującą cieplnie, mającą w przybliżeniu skład $\text{SiO}_2 + 3\text{C}$. Ta mieszanina zawiera duże ilości zanieczyszczeń szkodliwych dla grafitu. Z drugiej strony mieszanina ta silnie wchłania wspomniane związki chlorowcowe, które łatwo wiążą się z krzemionką. Pomimo jednak tych niedogodności sposób według wynalazku umożliwia gospodarczo opłacalne otrzymywanie bardzo czystego grafitu.

Jedną z cech wynalazku jest to, że przerabiane materiały węglowe oddziela się od warstw mieszaniny izolującej cieplnie, o przybliżonym składzie $\text{SiO}_2 + 3\text{C}$, za pomocą warstwy ziarnistego koksu o grubości co najmniej 200 mm. Dzięki temu zapobiega się pochłanianiu przez mieszaninę izolującą chlorowcowego związku ewentualnie związków, użytego jako czynnik oczyszczający i utrzymuje się wymagane ciśnienie cząstkowe par oczyszczających przez dostatecznie długi czas w przestrzeni zajętej przez oczyszczane materiały węglowe.

Związki chlorowcowe stosuje się w ilości 0,5 do 20% w stosunku do wagi przerabianych materiałów węglowych, przy czym mogą one być wprowadzane niżej podanymi metodami.

Dodawanie do masy materiałów, które mają być oczyszczane, w czasie sporządzania z nich pasty do wyciskania lub prasowania.

Mieszanie związków chlorowcowych z materiałem węglowym mającym postać kulek lub pyłu, stosowanych w piecach do grafityzacji (np. kulki w piecach oporowych lub pył węglowy stosowany jako uszczelnienie w piecach indukcyjnych).

W obu tych przypadkach związki chlorowcowe powinny mieć temperaturę przechodzenia w parę, wyższą od 2000°C .

Wkładki, składające się z cienkiej warstwy związków chlorowcowych, umieszczone wśród ziaren koksu otaczających przerabiane materiały w odpowiedniej odległości od nich, aby podczas ogrzewania czynnik oczyszczający osiągnął wymaganą prężność pary w czasie, gdy masa grafityzowana ma temperaturę odpowiadającą właściwemu stopniowi oczyszczenia.

To postępowanie umożliwia stosowanie związków chlorowcowych mających, w warunkach panujących w piecu, temperaturę parowania zasadniczo niższą od tej, do której należy ogrzać przerabiane materiały, aby osiągnąć skuteczne oczyszczenie.

Związki chlorowcowe dodaje się bezpośrednio do substancji stanowiącej opór elektryczny w chwili, gdy jej temperatura jest dostatecznie wysoka dla zapewnienia właściwej szybkości reakcji. Można tego dokonać za pomocą rur grafitowych z wylotem do masy stanowiącej opór, przy czym związki chlorowcowe wprowadza się jako ciała stałe (proszek, pastylki lub części stałe zawieszane w gazie) lub jako ciecz, ewentualnie w stanie gazowym.

Inną ważną cechą wynalazku jest to, że piec buduje się tak, aby uniknąć przedostawania się gazu lub par z mieszaniny izolującej cieplnie do strefy, w której znajdują się materiały do wytwarzania grafitu. W tym celu szybkość ubytku ładunku w piecu jest tak ustalona, aby strumienie gazów uchodziły przez boczne ściany nie mając możliwości przechodzenia przez opór elektryczny od dna do wierzchołka.

Osiąga się to następującymi sposobami:

Zwiększa się wysokość, do jakiej mieszanina izolująca jest umieszczona ponad oporem.

Nad masą stanowiącą opór elektryczny umieszcza się przesłonę, wykonaną np. z jednej lub kilku warstw materiałów, mających zdolność zwęglania się (kilku warstw tektury, warstwy włókien celulozowych sklejonych żywicą itp.), ewentualnie bardzo drobno sproszkowany węgiel (koks lub grafit).

Pod oporem i w miejscach zetknięcia się kulek, pastylek węglowych z mieszaniną izolującą cieplnie umieszcza się rury wciągowe dla gazów.

Poniżej podane są przykłady stosowania sposobu według wynalazku w elektrycznych piecach oporowych typu Acheson'a przedstawionych na fig. 1 — 3 w przekroju pionowym.

Oznaczenia cyfrowe na rysunku są następujące: 1 — mieszanina stanowiąca izolację cieplną, zawierająca $\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{SiC}$, 2 — przesłony złożone z trzech nałożonych na siebie warstw zlepionych włókien celulozowych, 3 — pastylki materiału węglowego otaczające masę stanowiącą opór, 4 — materiały poddawane procesowi grafityzacji i stanowiące opór elektryczny, 5 — usuwalne bloki betonowe tworzące ściany, 7 — palenisko betonowe.

Na fig. 2 — 6 oznacza wkładkę z fluorku sodowego, umieszczoną w warstwie pastylek węglowych 3. Na fig. 3 8 oznacza dziurkowane rury grafitowe, umieszczone w odległości 1 m wzdłuż pieca, na przemian z prawej i lewej strony.

Przykład I. Materiał węglowy, z którego ma być otrzymany grafit, przygotowuje się przez wytłaczanie pasty sporządzonej przez zagniatanie w temperaturze 150° C mieszaniny 78 części koksu naftowego, 22 części smoły węglowej i 3 części fluorku magnezu. Otrzymany produkt spieka się w temperaturze 800° C w zwykłych piecach do spiekania. Po ewentualnym nasyceniu smołą materiał ten załadowuje się do pieca elektrycznego do grafityzacji, zbudowanego zgodnie z fig. 1.

Jeżeli stosuje się piec oporowy, wówczas między dwoma punktami doprowadzenia prądu umieszcza się opór z właściwych materiałów (około 20 ton) z przekładką z ziarnistego materiału węglowego, przy czym opór jest cieplnie odizolowany przez mieszaninę piasku z koksem około 600 mm grubości, a między oporem i izolację umieszcza się 300 mm grubą warstwę z pastylek 3 z materiału węglowego.

Poza tym między warstwą pastylek 3 i górną oraz dolną warstwą izolacji umieszcza się przesłonę 2 ze zwęglających się materiałów, jak np. kilka nałożonych na siebie warstw tektury lub kilka warstw utworzonych z włókien celulozowych związanych żywicą fenolową.

Następnie przepuszcza się prąd elektryczny, regulując tak, aby od 1000° C temperatura wzrastała o 50° C na godzinę aż do osiągnięcia w środku oporu temperatury 2900° C.

Otrzymany w ten sposób grafit ma przekrój chwytny dla neutronów cieplnych o wielkości $3,8 \pm 0,2$ milibarnów, nawet gdy ten sam surowiec przerabiany bez zastosowania czynników oczyszczających daje znacznie wyższy przekrój, rzędu np. 5 milibarnów.

Przykład II. Materiał do wytwarzania grafitu otrzymuje się przez wyciskanie lub prasowanie węglowej pasty otrzymanej, przez zagniatanie mieszaniny 78 części koksu i 22 części smoły w temperaturze 150° C. Po spieczeniu w temperaturze 800° C i ewentualnym nasyceniu smołą materiał ten załadowuje się do pieca do grafityzacji, takiego jak opisany w przykładzie I, lecz między pastylki węglowe, 200 mm powyżej i 200 mm poniżej materiału

przerabianego (fig. 2), umieszcza się dwie poziome wkładki 6 z fluorku sodowego. Ilość fluorku sodowego w każdej wkładce równa jest 2,5% ilości materiału przerabianego. Piec ogrzewa się jak w przykładzie I. Otrzymany grafit ma przekrój chwytny $3,6 \pm 0,2$ milibarnów.

Przykład III. Materiał przygotowuje się i załadowuje do pieca jak w przykładzie II, ale zgodnie z fig. 3 poprzez boczną warstwę izolacji cieplnej przeprowadza się rury grafitowe 8, umożliwiające wprowadzenie strumienia gazu do materiału stanowiącego opór. Strumień gazu składa się z mieszaniny 50% azotu i 50% freonu ($CF_3 Cl_2$). Gaz ten wprowadza się wtedy, gdy temperatura w materiale przekracza 2000° C i z taką szybkością, żeby ilość wprowadzonego freonu wynosiła 1% ilości przerabianego materiału, a czas wprowadzenia wyniósł 3 godziny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czystego grafitu nadającego się do prowadzenia procesów jądrowych, znamienny tym, że podczas grafityzacji wprowadza się do reakcji związku chlorowcowe w stanie gazowym tak, że materiały poddawane grafityzacji zostają nasycone dodatkową ilością oczyszczającej pary w czasie, gdy ich temperatura wynosi co najmniej 2000° C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się związki chlorowcowe w ilości wynoszącej od 0,5 do 20% wagowych ilości materiału grafityzowanego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że materiały węglowe, które podczas grafityzacji mają być oczyszczone i które tworzą w piecu opór elektryczny, oddziela się od otaczającej je warstwy izolacji cieplnej warstwą z ziarnistego koksu o grubości co najmniej 200 mm
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że związki chlorowcowe mające zdolność parowania, przynajmniej częściowo, w temperaturze zasadniczo niższej od 2000° C, umieszcza się w piecu do grafityzacji w taki sposób, iż czynnik oczyszczający osiąga swą temperaturę parowania w czasie, gdy temperatura materiału przerabianego na grafit przekracza 2000° C.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że szybkość ubytku ładunku jest tak ustalona,

iz strumień gazu z mieszaniny izolującej ciepnie uchodzi przez boczne ściany pieca nie napotykając ładunku tworzącego opór pieca, a składającego się z materiałów węglowych, które mają być przerobione na grafit.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na niektórych powierzchniach oporu umieszcza się przesłony, składające się co najmniej z jednej warstwy produktu węglowe-

go, oddzielającej opór i warstwę ziarnistą od mieszaniny izolującej ciepnie.

Pechiney Compagnie de
Produits Chimiques
et Électrométallurgiques
Commissariat
à l'Énergie Atomique

Zastępca: mgr inż Adolf Towpik,
rzecznik patentowy

Fig. 1

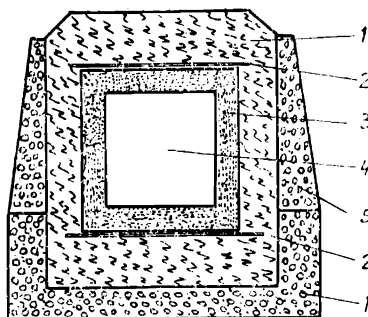


Fig. 2

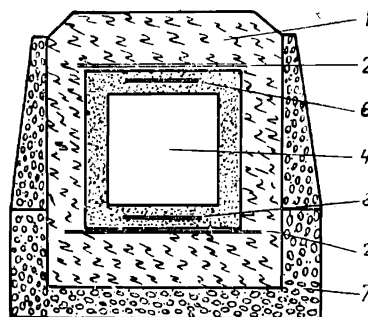
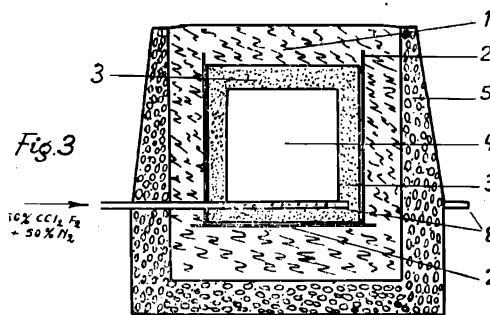


Fig. 3



BIBLIOTEKA
Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej