



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 28.03.74 (P. 169901)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1977

MKP C04b 35/52  
B01k 3/08

Int. Cl.<sup>2</sup> C04B 35/52  
C25B 11/12

CZYTELNIA

Urząd Patentowy  
Warszawa

Twórcy wynalazku: Czesław Dunajewski, Mirosław Lebiedziejewski, Ma-  
ria Szudek, Jan Kolowca, Krystyna Kordacz

Uprawniony z patentu: Sąddeckie Zakłady Elektro-Węglowe, Nowy Sącz  
(Polska)

### Sposób wytwarzania wyrobów z węgla i grafitu

1

Przedmiotem wynalazku jest wytwarzanie wyro-  
bów z węgla i grafitu o zwiększonej wytrzymałości  
mechanicznej, odznaczających się dobrą przewod-  
nością elektryczną, zwłaszcza elektrod grafitowych  
na bazie koksu naftowego, pakowego oraz innych  
surowców węglowych i grafitowych.

Znane i najczęściej stosowane sposoby wytwa-  
rzania wyrobów np. elektrod grafitowych polegają  
na wymieszaniu suchego zestawu koksu z lepisz-  
czem — pakiem powęglowym w podwyższonej tem-  
peraturze do otrzymania mieszaniny o konsystencji  
ciastowatej, formowaniu kształtek przez prasowanie  
blokowe lub przelotowe, wstępnej obróbce, wypa-  
laniu w komorowych piecach kręgowych oraz gra-  
fitowaniu w elektrycznych piecach qporowych typu  
Achesona.

Znany sposób wytwarzania drobnoziarnistych ma-  
teriałów węglowo-grafitowych przeznaczonych do  
specjalnych zastosowań np. na .wysokooporowe  
szczotki elektryczne, polega na użyciu jako lepiszcza  
niektórych żywic syntetycznych, zmieszaniu go z su-  
chym zestawem surowców, uformowaniu kształtek  
o niewielkich gabarytach, utwardzeniu celem spoli-  
meryzowania lub polikondensacji lepiszcza żywicz-  
nego, a następnie skoksowaniu i ewentualnej gra-  
fityzacji. Otrzymane w ten sposób materiały w wy-  
niku złej na ogół zdolności do grafityzacji karboni-  
zatorów z żywic, cechują się stosunkowo wysoką  
opornością właściwą i dlatego stosowane są głównie

2

jako określona klasa materiałów do wyrobu szczo-  
tek elektrycznych.

Powyższe sposoby pozwalają jedynie na otrzyma-  
nie np. elektrod grafitowych przeznaczonych do lu-  
kowych pieców elektrycznych przenoszących obcią-  
żenia prądowe rzędu 12—16 A/cm<sup>2</sup>, natomiast nie-  
nadają się do eksploatacji w piecach dużej mocy,  
w których występują obciążenia prądowe rzędu  
20A/cm<sup>2</sup>.

10 Znane są także sposoby wytwarzania elektrod  
standartowych przez jedno lub wielokrotne nasycie-  
nie półfabrykatów syciwem pakowym, połączone  
z dodatkową obróbką termiczną. Jednak sposoby  
te wyraźnie zwiększają koszty wytwarzania, prawie  
dwukrotnie wydłużają cykl procesu produkcyjnego  
15 oraz realizowane mogą być tylko na dużej insta-  
lacji do nasycania.

Z opisu patentowego Republiki Federalnej Nie-  
miec nr 1671179 znany jest sposób wytwarzania  
20 kształtek węglowych, który polega na zmieszaniu  
sproszkowanego wypełniacza węglowego z lepisz-  
czem żywicznym, utwardzeniu przez ogrzanie, skok-  
sowaniu lepiszcza i ewentualnym przeprowadzeniu  
tej mieszaniny w grafit przez ogrzanie do tempera-  
25 tury 2200°—2800°C. Jako lepiszcze stosuje się mie-  
szaninę złożoną z co najmniej 20% żywicy epoksy-  
dowej pozbawionej grup hydroksylowych, powsta-  
łej z eteru poliglicydylowego wielowodorotlenowe-  
go fenolu oraz bezwodnika kwasu wielokarboksylo-  
wego. Natomiast jako żywicę epoksydową stosuje  
30

się eter dwuglicydylowy bis-(4-hydroksyfenylo)-metanowy lub eter dwuglicydylowy bis-(4-hydroksyfenylo)-dwumetylometanowy.

Stwierdzone zostało doświadczalnie, że można otrzymać udoskonalone wyroby grafitowe np. elektrody o wysokich własnościach fizyko-mechanicznych oraz niskiej oporności właściwej, przenoszące obciążenia prądowe rzędu 20A/cm<sup>2</sup>, przez stosowanie dodatków modyfikujących do paku.

Według wynalazku, do paku elektrodowego ogrzanego do temperatury 80°—200°C wprowadza się 5—40% wagowych żywicy syntetycznej, korzystnie poliestrowej nienasyconej lub nasyconej i ewentualnie 0,1—2,0% wagowych inicjatora polimeryzacji i ewentualnie 0,1—20% wagowych kalafonii, po czym otrzymane lepiscze miesza się w mieszalniku z węglowym wypełniaczem ogrzanym do temperatury 50°—120°C, do czasu uzyskania masy węglowej. Następnie z otrzymanej masy węglowej formuje dowolne kształtki przez prasowanie blokowe lub przelotowe, wstępnie obrabia, wypala w komorowych piecach kręgowych lub tunelowych oraz grafituje w elektrycznych piecach oporowych typu Achesona i innych piecach wysokotemperaturowych. Jako inicjatory polimeryzacji stosowane są nadtlenki lub wodoronadtlenki organiczne, nadtlenki dwukumylu cykloheksanonu lub nadtlenki alkilowe. Dobór inicjatora następuje w zależności od rodzaju użytej żywicy i warunków temperaturowych procesu mieszania. Kalafonia o ile stanowi składnik masy węglowej, wprowadzana jest w stanie stałym lub w roztworze furfurułu.

Jako wypełniacz węglowy stosowane są rozdrobnione koksy niskopopiołowe, sadze, antracyty oraz grafity sztuczne i naturalne.

Zaletą wynalazku jest zmniejszenie napięcia powiechniowego lepiscza przez jego modyfikację, ułatwienie penetracji do porów koksu oraz łatwiejsze formowanie kształtek, zwłaszcza elektrod grafitowych na skutek częściowej polimeryzacji żywicy w lepisczu. Ponadto po zwęgleniu żywicy uzyskuje się stosunkowo dużą pozostałość masy stałej łączącej ziarna wypełniacza węglowego, cechującą się gęstością i dobrą zdolnością do grafityzacji. Szczególną zaletą wynalazku jest możliwość otrzymywania wyrobów o dowolnych gabarytach, zwłaszcza elektrod grafitowych wielkowymiarowych.

Przykład 1. Do przygotowanego w mieszalniku dwuzetowym zestawu rozdrobnionego koksu węglowego o zawartości popiołu około 1%, ogrzanego do temperatury 50°C, wprowadza się lepiscze w stosunku 4:1 zawierające pak węglowy i żywicę poliestrową nienasyconą otrzymaną z glikolu propylenowo-dwuetylenowego i bezwodnika maleinowego i ftalowego użytych w stosunku wagowym 20:1, przy czym żywicę poliestrową wlewa się do paku ogrzanego do temperatury 80°C i dokładnie miesza. Następnie z otrzymanej masy węglowej formuje się dowolne kształtki na prasie blokowej lub przelotowej, wstępnie obrabia, wypala w komorowych piecach kręgowych lub tunelowych oraz grafituje w elektrycznych piecach oporowych typu Achesona.

Przykład II. Do przygotowanego w mieszalniku dwuzetowym zestawu rozdrobnionego koksu pakowego o zawartości popiołu około 1%, ogrza-

nego do temperatury 120°C, wprowadza się lepiscze w stosunku 4:1 zawierające pak węglowy i żywicę poliestrową nasyconą otrzymaną z kwasów dwukarboksylowych i alkoholi wielowodorotlenowych oraz kalafonię użytych w stosunkach wagowych 10:1:0,5, przy czym kalafonię najpierw rozpuszcza się w żywicy poliestrowej, wlewa do paku ogrzanego do temperatury 120°C i dokładnie miesza. Pozostałe operacje technologiczne jak w przykładzie I.

Przykład III. Do przygotowanego w mieszalniku dwuzetowym zestawu rozdrobnionej mieszaniny koksu pakowego i antracytu o zawartości popiołu około 3%, ogrzanego do temperatury 80°C, wprowadza się lepiscze w stosunku 4:1 zawierające pak węglowy i żywicę poliestrową nienasyconą, otrzymaną z glikolu propylenowo-dyuetylenowego i bezwodnika maleinowego i ftalowego, kalafonię oraz dodatek inicjatora — nadtlenku dwukumylu użytych w stosunkach wagowych 4:0,5:1:0,02, przy czym kalafonię najpierw rozpuszcza się w żywicy poliestrowej zawierającej rozpuszczony dodatek inicjatora, wlewa do paku ogrzanego do temperatury 160°C i dokładnie miesza. Pozostałe operacje technologiczne jak w przykładzie I.

Przykład IV. Do przygotowanego w mieszalniku dwuzetowym zestawu rozdrobnionej mieszaniny koksu naftowego i sadzy lampowej o zawartości popiołu około 1%, ogrzanego do temperatury 100°C, wprowadza się lepiscze w stosunku 4:1 zawierające pak węglowy i żywicę poliestrową nienasyconą, otrzymaną z glikolu propylenowo-dwuetylenowego i bezwodnika maleinowo-ftalowego oraz dodatek inicjatora — nadtlenku benzoilu użytych w stosunkach wagowych 5:1:0,05, przy czym w żywicy rozpuszcza się inicjator, wlewa do paku ogrzanego do temperatury 120°C i dokładnie miesza. Pozostałe operacje technologiczne jak w przykładzie I.

Przykład V. Do przygotowanego w mieszalniku dwuzetowym zestawu rozdrobnionego koksu naftowego i (lub) grafitu sztucznego względnie naturalnego o zawartości popiołu około 1%, ogrzanego do temperatury 120°C, wprowadza się lepiscze w stosunku 4:1 zawierające pak węglowy i żywicę poliestrową nienasyconą, otrzymaną z glikolu propylenowo-dwuetylenowego i bezwodnika maleinowo-ftalowego oraz dodatek inicjatora — wodoronadtlenku alkilowego użytych w stosunkach wagowych 3:2:0,1, przy czym w żywicy rozpuszcza się inicjator, wlewa do paku ogrzanego do temperatury 160°C i dokładnie miesza. Pozostałe operacje technologiczne jak w przykładzie I.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobów z węgla i grafitu przez wymieszanie sproszkowanego wypełniacza węglowego z lepisczem żywicznym, utwardzeniu przez ogrzanie, prasowanie, wypalanie i grafitowanie w temperaturze 2200°—2800°C, ~~znamienny~~ tym, że do paku elektrodowego ogrzanego do tempera-

5

tury 80°—200°C wprowadza się 5—40% wagowych żywicy syntetycznej, korzystnie poliestrowej nienasyconej lub nasyconej i ewentualnie 0,1—2,00% wagowych inicjatora polimeryzacji ewentualnie 0,1—20% wagowych kalafonii w stanie stałym lub w postaci roztworu, po czym otrzymane lepiszcz

5 miesza się z węglowym wypełniaczem ogrzanym do temperatury 50°—120°C, a następnie z otrzymanej masy węglowej formuje dowolne kształtki za po-

6

mocą prasowania blokowego lub przelotowego, wypala i grafituje.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako inicjatory polimeryzacji stosuje się nadtl

5 enki lub wodoronadtlenki organiczne, korzystnie nadtl

enki benzoilu i nadtl

enek dwukumylu lub nadtl

enki alkilowe, a jako wypełniacz węglowy stosuje się rozdrobnione koksy niskopopiołowe, sadzę, antracyty oraz grafity sztuczne i naturalne.