J. of Nuclear Sci. and Tech.
No. 43, pp. 56-60, 2008

مجله علوم و فنون هسته‌ای
شماره ۴۳، صفحات ۶۰-۵۶، ۱۳۸۷

Sci. and Tech. note
یادداشت علمی و فنی

تولید گرافیت با درجه خلوص بالا

رسول صدیقی*[۱و۲]، میکائیل آبافت یگانه[۱]، علی قادری[۱]، کامران رجبی[۱]، محمدرضا کرمی[۱]، میریعقوب هاشمی[۱]
۱- مجتمع پژوهشی بناب، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۹۶-۵۶۵۱۵، بناب- ایران
۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۹۱۶۱- ۱۱۳۶۵، تهران- ایران

چکیده: در این مقاله مراحل تولید گرافیت با خلوص بالا در مجتمع پژوهشی بناب ارائه داده می‌شود. در ابتدا مراحل مختلف تولید گرافیت توضیح و پس از آن تجزیه و تحلیل‌های ساختاری شبکه بلوری گرافیت به کمک پراش اشعه ایکس، چگالی و آنالیز شیمیایی مواد اولیه آن ارائه خواهد شد. چگالی نمونه ساخته شده $1/86\ g/cm^3$ بدست آمده که آن را برای خیلی از کاربردهای حساس صنعتی مناسب می‌نماید. این نمونه دارای بالاترین درجه خلوص می‌باشد که برای اولین بار در ایران به آن دست یافته‌ایم. مراحل تولید و تشخیص ساختاری گرافیت با درجه خلوص بالا توضیح داده خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: *کک، گرافیت، ساختار بلوری، گرافیته کردن، چگالی*

Production of High Pure Graphite

R. Sadighi*[1,2], M.A. Yeganeh[1], A. Ghaderi[1], K. Rajabi[1], M.R. Karami[1], M.Y. Hashemi[1]
1- Bonab Research Center, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 56515-196, Bonab – Iran
2- Department of Physics, Sharif University of Technology, P.O Box: 11365-9161, Tehran- Iran

Abstract: In this paper, production of high grade pure graphite in Bonab Research Center is reported. Firstly, we will explain the various graphite production process and the results of crystal lattice analysis such as XRD, density and chemical analysis are proposed. The density of manufactured sample is 1.86 g/cm^3 which makes it suitable for many high sensitive technical applications. This is the highest grade purity that has been achieved in Iran. The process of manufacturing and the structural diagnosis of the prepared graphite is explained.

Keywords: *Coke, Graphite, Crystal Structure, Graphitization, Density*

*email: sadighi@sharif.edu
تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۸۵/۵/۱۴ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۸۵/۱۱/۱۰

۱- مقدمه

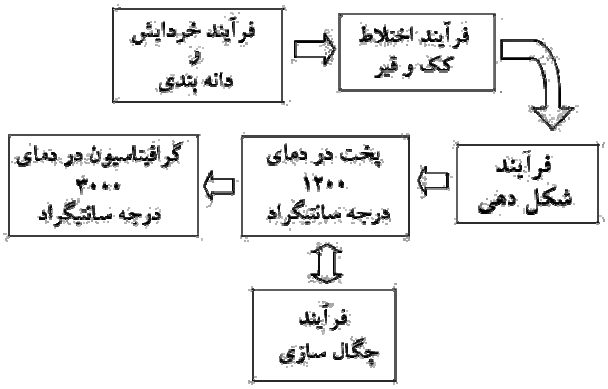
ساخت انواع گرافیت در فناوریهای جدید با توجه به تنوع کاربردهای آن روبه افزایش است. در کشور ما با وجود وفور مواد اولیه مورد نیاز، از جمله کُک نفتی و قیر قطران، به تولید این ماده حیاتی توجه چندانی نشده است. از کاربردهای مهم گرافیت می‌توان به استفاده از آن در صنایع هسته‌ای، تهیه آلومینیوم، خودروسازی، صنایع فضایی نظیر افشانه موشک و پره‌های هدایت، تهیه مبدلهای حرارتی دما بالا، صنایع مخابرات، پزشکی اشاره کرد.

کشورهای بزرگ و صنعتی، تولید و عرضه این محصول را در اختیار خود دارند. به عنوان مثال، کشور چین ۸۰ درصد تولید کل گرافیت جهان را به خود اختصاص داده است. از کشورهای دیگر صاحب فناوری تولید انواع گرافیت، می‌توان به آمریکا، ژاپن، آلمان، روسیه، ایتالیا و فرانسه اشاره کرد.

در عمل، گرافیت به دو صورت طبیعی و مصنوعی یافت می‌شود. گرافیت طبیعی از معادن استخراج می‌شود و معمولاً همراه با مواد معدنی دیگر است، بنابراین استخراج این نوع گرافیت، نیازمند حجم بالایی از فرایندهای استخراج، مانند فرایند شناورسازی کف به منظور تغلیظ گرافیت است.

۲- کلیاتی درباره‌ٔ تهیه گرافیت

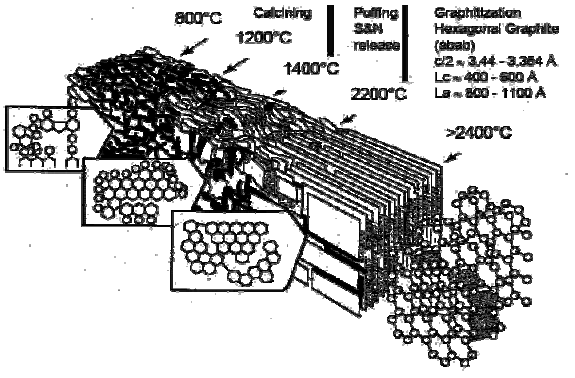
گرافیت مصنوعی از کک نفتی و قیر قطران بدست می‌آید. این گزارش مراحل و نحوه تولید این نوع گرافیت و آنالیزهای آن در مجتمع پژوهشی بناب را شرح می‌دهد. نمودار مراحل تولید گرافیت در شکل ۱ نشان داده شده است.



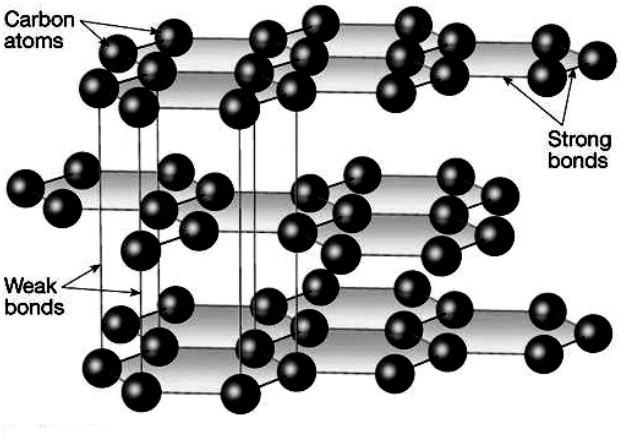
شکل ۱- نمودار مراحل تولید گرافیت.

یکی از روشهای متداول تولید گرافیت استفاده از کک نفتی و قیر قطران زغال سنگ است. کک نفتی در دمای $1300\ ^{\circ}C$ به کک کلسینه تبدیل می‌شود. ماده اصلی سازنده گرافیت کک است و از قیر هم به عنوان پیوند دهنده استفاده می‌شود. در این روش ابتدا کک نفتی مرغوب در اندازه‌های مشخص دانه‌بندی شده و نسبت‌های مشخص از هر دانه‌بندی انتخاب و با قیر مذاب مخلوط می‌شود. این مخلوط سپس به وسیلهٔ پرس، یا اکسترودر شکل‌دهی می‌گردد. در اثر این شکل‌دهی، نمونه شکل محصول نهایی مورد نظر را به خود می‌گیرد. نحوه شکل‌دهی درکیفیت و تنوع کاربرد گرافیت نقش بسزائی دارد. در مرحله بعدی در کوره $1300\ ^{\circ}C$، فرایند پخت انجام می‌گیرد[۱]. چرخهٔ پخت در این کوره اهمیت زیادی در تعیین خواص گرافیت تولیدی دارد. بطوریکه با افزایش مدت پخت و اعمال سیکل پخت آرام، تعداد ترک‌های ایجاد شده در گرافیت خام در اثر خروج مواد فرار به خوبی کاهش می‌یابد. پس از پخت، چگالی قطعه تولیدی بررسی می‌شود، چنانچه از چگالی مطلوب برخوردار نباشد، مرحله بعدی مرحله چگال‌سازی خواهد بود [۲]. در صورتیکه چگال‌سازی انجام گیرد دوباره قطعه به کوره پخت $1200\ ^{\circ}C$ برده می‌شود و بعد از پخت به کوره گرافیته‌کردن منتقل می‌شود، در غیر اینصورت مستقیماً به کوره گرافیته‌کردن انتقال می‌یابد [۳]. در شکل ۲ تغییر ساختار مواد اولیه با تغییر دما نشان داده شده است.

بطوریکه مشاهده می‌شود، برای تشکیل ساختار بلوری اعمال دمای بالاتر از $2400\ ^{\circ}C$ ضروری است [۲ و ۴].



شکل ۲- نمودار فرایند تغییرات در ساختار غیر گرافیتی کربن بهنگام تبدیل به ساختار گرافیتی در اثر عملیات حرارتی.



شکل ۳- ساختار بلوری و پارامترهای شبکه گرافیت از نظر تئوری.

پس از پخت در کوره گرافیته‌کردن که مهمترین قسمت تولید گرافیت محسوب می‌شود، ساختار شبکه‌ای گرافیت به صورت شکل ۳ در خواهد آمد.

۳- مواد و روش کار

۳-۱ انتخاب مواد اولیه

برای تولید نمونه گرافیت مورد بحث، از قیر قطران زغال‌سنگ اصفهان و کک نفتی خریداری شده از کشور چین با مشخصات مندرج در جدول ۱ استفاده شده است.

جدول ۱- آنالیز کک کلسینه و قیر مصرفی.

ماده اولیه	مشخصات	مقدار
کک کلسینه	کربن	٪ ۹۹/۲۱
	مواد فرار	٪ ۰/۲۵
	خاکستر	٪ ۰/۵۴
	سولفور	٪ ۰/۰۴۳
قیر قطران زغال‌سنگ	نقطه نرمی (C.I.A) °C	۱۱۸-۱۱۵
	چگالی در ۲۵ °C	۱/۳-۱/۲
	کربن	۵۵
	بنزن نامحلول	٪۴۰-۳۵
	کنیولین نامحلول	٪۱۴-۱۲
	کسر C/H.	۱/۵
	خاکستر	٪ ۰/۵
	آب	٪ ۰/۵
	سولفور	٪ ۰/۵
	تقطیر در ۳۶۰ °C	٪۵

یکی از پارامترهای تأثیرگذار در خواص گرافیت تولید شده درصد گوگرد می‌باشد بطوریکه درصد بالای آن باعث مشکلات عدیده‌ای در حین پخت و گرافیته‌کردن از جمله ایجاد ترک و عدم شکل‌گیری کامل ساختار بلوری در گرافیت تولیدی می‌گردد. مضاف بر آن بسته به نوع مصرف گرافیت تولیدی مقدار ناخالصی موجود در آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. مثلاً در مصارف هسته‌ای، خیلی پائین بودن ناخالصی به‌ویژه عناصری با سطح مقطع جذب نوترونی بالا نظیر $^{10}B(n,\alpha)^{7}Li$ بسیار مهم است.

۳-۲ خردایش و دانه‌بندی

نوع و درصد دانه‌بندی مواد اولیه مورد استفاده در تولید گرافیت نقش مهمی در خواص گرافیت تولیدی خواهد داشت. دانه‌بندی‌های ریزتر، چگالی و مشخصات الکتریکی و مکانیکی بهتر را موجب خواهد شد، ولی رسیدن به دانه‌بندی ریز و جداسازی آن، از نظر فنی بسیار مشکل و سیکل پخت آن طولانی‌تر می‌باشد. شکل ذرات کک به دلیل اینکه پرس یا اکسترودینگ متمایل به سمت دهی مرجّح در ذرات ناهمسان می‌باشد در فرایند شکل‌دهی حائز اهمیت زیادی است.

برای تولید نمونه گرافیتی اخیر ۷۰ درصد وزنی نمونه از کک با دانه بندی (۷۰ درصد زیر ۱۰۰ میکرون، ۳۰ درصد بالای ۱۰۰ میکرون) و با ۳۰ درصد وزنی از قیر قطران زغال سنگ بطور همگن مخلوط شده است.

۳-۳ شکل‌دهی

برای شکل‌دهی از دستگاه پرس یا « اکسترودر» با فشار بالا استفاده می‌شود. نمونه گرافیت خام با قطر ۴ cm و طول ۶ cm با استفاده از پرس هیدرولیک با فشار $۲/۱*۱۰^{۷}$ Pa در دمای بالاتر از نقطه نرمی قیر قالب‌گیری شده است.

۳-۴ پخت

یکی از مهمترین مراحل تولید گرافیت فرایند پخت است که در آن مواد فرار و هیدروکربورهای سبک از نمونه خارج و ساختار اولیه تشکیل می‌شود و به اصطلاح، فرایند کربونیزاسیون صورت می‌گیرد. به علت خروج سریع مواد فرار در محدوده

دمایی $200\ ^{\circ}C$ الی $800\ ^{\circ}C$ ، در صورتیکه سرعت پخت زیاد باشد ترک‌های سطحی و عمقی در نمونه ایجاد شده و ساختار ناقصی به دست می‌آید که در مراحل بعد تأثیر منفی در استحکام و رسانندگی نمونه خواهد داشت. برای به حداقل رساندن این اثرهای منفی، باید حدالامکان پخت به آرامی صورت گیرد. حداکثر دمای مورد نیاز در این مرحله $1000\ ^{\circ}C$ تا $1200\ ^{\circ}C$ است. سرد کردن نمونه به آرامی انجام می‌گیرد تا از اعمال شوک حرارتی بر نمونه جلوگیری شود. در این مرحله از یک کوره قابل برنامه ریزی و کنترل رایانه‌ای که از دقت بسیار زیادی برخوردار است، استفاده شده است. در نمودار ۱ سیکل پخت مورد استفاده برای نمونه مورد بحث نشان داده شده است [۳ و ۵].

۳-۵ چگال‌سازی

برای افزایش چگالی قطعات پخت شده در کوره $1200\ ^{\circ}C$ فرایند چگال‌سازی در اتوکلاو تحت فشار و دمای معین انجام می‌گیرد. بهینه‌سازی و طراحی این دستگاه بار دوم در مجتمع پژوهشی بناب انجام گرفته است. برای اینکار نصب دو عدد تنظیم کننده دما، جداسازی مسیر تزریق قیر از مسیر سیستم خلاءسازی، همچنین تزریق گاز و عایق بندی مناسبتر محفظه برای بالابردن بازده دستگاه انجام گرفت. معمولاً با انجام چگال‌سازی تا سه مرتبه، چگالی نمونه از حدود $0/1\ g/cm^3$ تا $0/2\ g/cm^3$ افزایش می‌یابد.

۳-۶ گرافیته‌کردن

آخرین و حساس‌ترین مرحله در تولید گرافیت، گرافیته‌کردن می‌باشد. فرایند گرافیته‌کردن در دمای بالاتر از $2400\ ^{\circ}C$ صورت می‌گیرد که در طی این فرایند ساختار بلوری تشکیل شده و صفحات گرافیتی شکل می‌گیرند[۶]. در این کوره مدت انجام گرافیته‌کردن و حداکثر دمای اعمال شده جزو پارامترهای مهم محسوب می‌شوند. نمونه مورد نظر در کوره گرافیته‌کردن با سیکل پخت نمودار ۲ انجام گرفته که به مدت یک ساعت در دمای $2900\ ^{\circ}C$ ثابت نگه داشته شده است. اندازه‌گیری دما به صورت چشمی و با استفاده از یک پیرومتر دقیق صورت گرفته و ثبت شده است. دقت در این مرحله و انتخاب سیکل پخت ضروری است. از این مرحله می‌توان جهت خالص‌سازی گرافیت تولیدی استفاده کرد و مقداری از ناخالصی‌های موجود را تحت حرارت زیاد و جریان گاز خارج نمود.

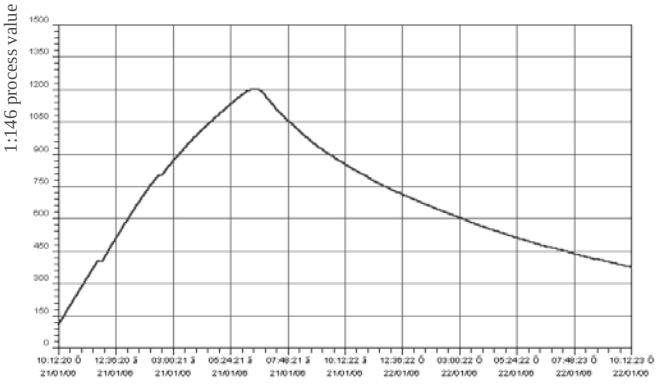
۴- نتایج و آنالیز نمونه تولیدی

۴-۱ آنالیزهای مربوط به شناسایی ساختار بلوری

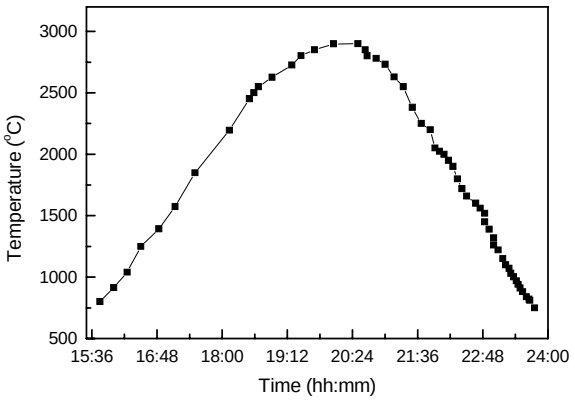
برای اطمینان از تشکیل ساختار گرافیتی و نیز بدست آوردن اطلاعات مربوط به ساختار نمونه از آنالیز XRD گروه فیزیک دانشگاه ارومیه استفاده شد که نتایج از نظر تطابق و قیاس با نمونه ساخته شده تا حد زیادی قابل قبول و استناد است. طیف مربوط به آنالیز XRD بر روی نمونه، در شکل ۴ آمده است.

بطوریکه در این طیف XRD مشاهده می‌شود طیف زمینه از شدت بسیار پایینی برخوردار می‌باشد که بیانگر تشکیل کامل ساختار کریستالی و وجود درصد بسیار کم نواحی آمورف در گرافیت تولیدی است.

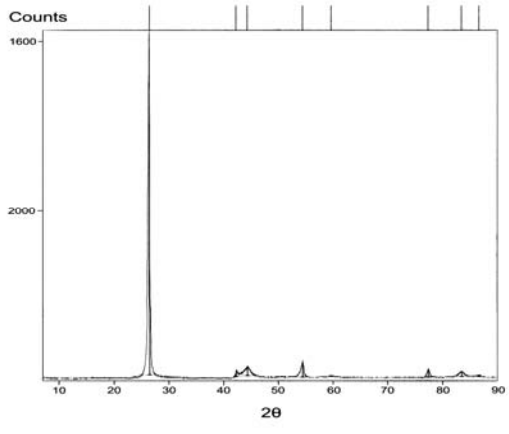
بطوریکه در شکل ۴ مشاهده می‌شود پیک با درصد ۱۰۰ مطابق با شدت ۱۶۰۰ می‌باشد که از صفحات (۰۰۲) ناشی شده



نمودار ۱- نمودار سیکل پخت گرافیت خام.



نمودار ۲- نمودار سیکل گرافیته‌کردن.



شکل ۴ – طیف XRD حاصل از نمونه.

که در آن فواصل بین صفحه‌ای ۳٫۳۷۵۶۳ انگستروم می‌باشد که تطابق بسیارخوبی با مقدار تئوری ۳٫۳۵ انگستروم دارد.

۴-۲ درجه گرافیته کردن

یکی دیگر از پارامترهای مهم در تولید گرافیت مصنوعی درجه گرافیته‌کردن نمونه است. درجه گرافیته‌کردن از رابطه زیر حساب می شود[۷]:

$$\overline{d} = 3.354g+3.44(1-g)$$

که در آن $\overline{d}$ مقدار متوسط فاصله بین لایه‌ها و g درجه گرافیته‌کردن است. با استفاده از فرمول بالا مشاهده می‌شود که نزدیک به ۷۵٪ نمونه با جهت بلوری (۰۰۲) تشکیل شده است. پارامترهای مربوط به ساختار بلوری در جدول ۲ ارائه شده است که تطابق خوبی با پارامترهای تئوری موجود در نوشتارهای مربوط به گرافیت دارد.

۴-۳ اندازه گیری چگالی

چگالی نمونه با روش ارشمیدس طبق فرمول زیر اندازه‌گیری شد.

$$B = \frac{D}{(W - S)}$$

جدول ۲– پارامترهای مربوط به ساختار بلوری نمونه تولیدی.

Crystallographic parameters	
Crystal system	Hexagonal
Space group	P63/mmc
Space group number	194
a (Å):	2.4704
b (Å):	2.4704
c (Å):	6.7244
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000

که در آن B چگالی واقعی، D وزن خشک، W وزن تر و S وزن غوطه‌وری نمونه است. با این روش چگالی بدست آمده بیش از ۱٫۸۶g/cm^3 می‌باشد.

چگالی ظاهری نمونه مورد بحث با استفاده از استوانه مدرج نیز اندازه‌گیری شد و مقدار آن ۱٫۹g/cm^3 بدست آمد. این چگالی خیلی نزدیک به چگالی گرافیت مورد استفاده در طراحی عناصر سوخت هسته ای دما – بالا (۱٫۹–۱٫۹۵g/cm^3) است.

همچنین آنالیز محصول نهائی با دستگاه جذب اتمی انجام گرفته است که نتایج در جدول ۳ مندرج است. بررسی مقدار ناخالصی‌ها نشان می‌دهد که گرافیت تولید شده با داشتن کمتر از ۱۹۰ppm ناخالصی از درجه خلوص بالایی برخوردار است.

جدول ۳– جدول آنالیز عناصردر نمونه تولیدی بر حسب ppm.

نام عنصر	مقدار	نام عنصر	مقدار
Fe	30.5	Zn	9.4
Al	<5	Mn	<1
Ca	44.5	Mg	4.6
Cr	<3	Li	<1
Ni	52.5	Pb	<2
K	10.8	Cd	<1
Cu	5.7	V	<20

References:

1. G. Savage, Chapman and Hall, “Carbon – Carbon Composites,” (1993).
2. A.H. Stiller, “Method of producing high quality, high purity, isotropic graphite from coal,” U. S. Patent, No. 5705139 (1998).
3. B.T. Kelly, “Physics of Graphite,” 17-19 (1981).
4. Research Development Corp. of Japan, “Process For Producing Graphite,” U.S. Patent, No. 4876077 (1989).
5. A.W. Moore; H.F. Volk, J.K. Merrow; “Graphite electrode and method of making,” U. S. Patent, No. 4061600 (1977).
6. J.M. Dreyfus, “Graphite cathode for the electrolysis of aluminum,” U. S. Patent, No. 6627062 (2003).
7. Schwemer; C. Warren, “Method of producing homogeneous carbon and graphite bodies,” U. S. Patent, No. 4071604 (1978).