

QS-BI, 6.2%; QI, 0%。

表1 Ashland系列石油沥青的理化性质

性能	石油沥青			煤沥青
软化点 (ASTM—D2398)/℃	76.7	115.6	148.9	104.4
焦化值 (ASTM—D2416)/%	36.3~38	50~51	63	58
苯不溶物 (ASTM—D2317)/%	3.5~4.0	5.0~5.5	28	27.9
喹啉不溶物 (ASTM—D2318)/%	痕量	痕量	0.5	13.4
真密度 (ASTM—D2320)/(g·cm ⁻³)	1.185~1.19	1.22~1.228	1.24	1.32
灰分 (ASTM—D2415)/%	0.1	0.1		
硫/%	1.3~2.8	1.3~2.8	1.3~2.8	1.0
平均分子量	380	487	530	340
碳/%	92.4	93.1	94.0	94.1
氢/%	5.7	5.4	4.4	4.4
Brookfield/Pa·s ⁻¹				
162.8℃	0.086	0.7	1.6	1.4
176.7℃	0.035~0.045	0.275~0.39	0.78	0.44
190.6℃	0.03	0.14~0.18	0.39	0.274
204.4℃		0.88		

A-240 shiyou liqing

A-240 石油沥青 (A-240 petroleum pitch)

A-240 石油沥青是美国 Ashland 石油公司的 J. W. Newmann 等于 20 世纪 60 年代中后期从石油系高芳香度重质渣油出发, 研制成功的一种高性能沥青。这种沥青作为黏结剂、浸渍剂和基质材料, 其性能远优于一般煤沥青; 以其优异的流变性能和几乎不含喹啉不溶物的宏观均一性, 在制备高应变石墨、高性能沥青基碳纤维、沥青基炭—炭复合材料等新型炭材料方面, 发挥了重要作用。目前, A-240 沥青及其系列产品, 已被国际炭素科技界公认为适于制备以液相炭化为主要工艺过程的高质量炭素材料。

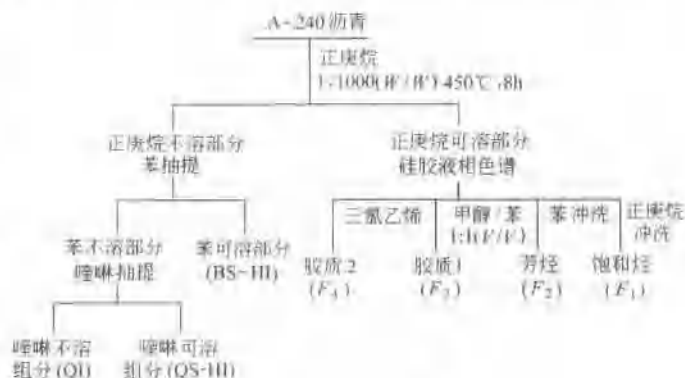
制备工艺要点 石油原料经蒸馏切取 260~593℃ 馏程的粗柴油作为最初原料, 将粗柴油输入流化床催化裂化反应器经深度裂化, 裂化产物经蒸馏分离掉轻组分(汽油、石脑油、煤油和炉油), 釜底流出重质产物称泥柴油。泥柴油经催化剂分离后得到中间原料澄清油。澄清油先经蒸馏脱去轻组分, 取其 204~538℃ 组分输入热裂化反应器(反应温度 454~649℃; 压力 2.07~6.9 GPa, 停留时间 3~6 s), 产物经分离轻组分后的重质部分经恒温保持一定时间后, 再经减压蒸馏脱去轻组分, 即得最终产品 Ashland 系沥青。

性质 Ashland 系列石油沥青的理化性质见表 1。

低硫 A-240 沥青是经加氢脱硫后制得, 其硫含量下降到 0.25%, BI 下降到达 2.5%, 密度下降到 1.21, 灰分降到 0.02%, 其他性能和 A-240 沥青相当。

组成和结构 沥青的族组成分析数据具有较大的工艺应用价值。A-240 石油沥青分离(见图), 所得各组分的含量为: F_1 , 0.4%; F_2 , 36.0%; F_3 , 0.5%; F_4 , 0.1% BS-HI 56.8%;

A-240 沥青的化学组成十分复杂, 至今未见用化学方法或色谱法逐个鉴别其中化合物的报道。用场解吸质谱法(FDMS)对 A-240 沥青的 F_2 和 BS-HI 组



A-240 沥青族组成分离流程

分的化学组成分析表明, F_2 中主要含分子量为 242~436 的多环芳烃, 绝大部分化合物的芳核为蒽位缩合构型, 核上富含氯化芳香结构, 个别含硫化物呈噻吩环和芳环互相稠合的状态, 烷基取代从 C_1 到 C_4 。BS-HI 组分中化合物分子量分布范围为 294~784, 分子结构多与 F_2 中的主要成分相似, 但在此组分中含大量多核片芳烃分子, 核片之间以亚甲基或联芳键相连。

用 ^{13}C 和 ^1H 核磁共振波谱法分析可以获得 A-240 沥青平均分子结构的各项参数。对 A-240-TBS (即全沥青脱去苯不溶组分) 及 A-240-F, A-240-BH3 三个组分样品所测得的平均分子结构参数见表 2。与煤沥青相比, A-240 石油沥青在组成结构上有四大特征: 1) A-240 沥青仅含极少量苯不溶物的组分 (图 1 中 QS-BI 为 6.2%) 不含喹啉不溶物; 2) A-240 原沥青及其组分的芳碳率 ($f_a = C_a/C$) 为 0.82~0.85, 显著低于煤沥青 (后者 f_a 为 0.92~0.95); 3) A-240 沥青的芳核缩合度很低, 为敞开型结构和蒽位型结构, 而煤沥青中分子的芳核主要以迫位构型为主, 也含有一定的芳核为蒽位构型的分子; 4) A-240 沥青分子的芳核上带有一个脂环, 核上侧链碳数为 2~4。煤沥青分子以无取代多环芳烃为主, 芳核上不带脂环, 只有少数芳环上连有单甲基。

表 2 A-240 沥青平均分子结构参数

项 目	C	C_a	C_p	R_A	n	C_p	$C_{\text{侧}}$	$C_{a, \text{侧, 侧}}$
A-240-TBS	38.632	320.0	7.2	4.8	2.4	3.9	-1.7	
A-240-F	25.621	513.4	5.1	2.8	1.6	2.5	0.7	
A-240-BH3	44.437	423.0	8.2	5.1	3.2	3.8	-2.6	

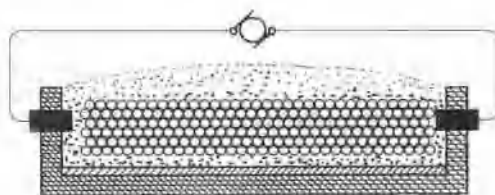
注: C—平均分子总碳数; C_a —芳碳; C_p —芳核外周碳数; R_A —芳环数; n—侧链数; 包括稠芳脂环; $C_{\text{侧}}$ —脂环碳数; $C_{\text{侧}}$ —侧链总碳数, 不包括脂环; $C_{a, \text{侧, 侧}}$ —三个芳环连接处的四级芳碳数, 负值表示缩合度低于蒽位, 为多核片 (敞开型) 结构

(钱树安)

aqixun shimohuili

艾奇逊石墨化炉 (Acheson furnace) 以发明者艾奇逊 (E. G. Acheson) 的名字命名的一种石墨化炉。艾奇逊炉于 1895 年发明并首先在美国取得专利, 它的雏形是: 在耐火材料构筑的长形炉体内, 装入炭的坯料和颗粒料, 组成导电的炉芯。在炉芯的四周是绝热保温材料。作为炉头的两上端墙上设置有导电电极, 并与电源相连接, 构成通电的回路 (见图)。当电路接通, 炉芯由于电阻的作用即发热升温, 使炭的坯料在 2200~2300℃ 的温度下, 经高温

热处理而转变为人造石墨。



艾奇逊炉

艾奇逊炉由炉本体和供电系统的变压器及连接这两部分的短网组成。

特点 艾奇逊炉在其发展过程中, 虽然做了很多改进, 发生了很大变化, 但仍遵循最初的原理, 保持其固有的特点。

(1) 以外加热的方式为主, 构成导电炉芯的是作为制品的炭的坯料和作为电阻料的炭的颗粒料。虽然制品既是发热的电阻, 也是被加热的对象, 但相比之下电阻料的电阻要大得多, 因此制品石墨化所需的热量主要靠电阻料的传热。制品的加热是先从表面开始再逐渐向内部渗入的, 这种外加热的方式造成温度分布不均和产生热应力, 一般炭制品的导热性都比较差, 当炉温上升较快时, 就可能产生明显的外热内冷的情况, 出现裂纹废品, 在实际生产中用“开始功率”和“上升功率”来限制送入炉内的电量, 达到控制炉温的目的, 由于艾奇逊炉的送电功率受到限制, 通电时间不能缩得太短, 所以产能小, 电耗高, 同时产品质量因为温度不均而较差。

(2) 艾奇逊炉为间断周期性操作, 一般的 5~7 台炉为一个生产单元, 炉组中只有一台炉送电, 其他炉则分别进行装炉、冷却、卸炉、清炉、修炉等作业。对每台炉子而言, 加热送电只需 3~5 天, 而一个生产周期却需 12~15 天, 因为生产周期长, 所以单产能力低, 又因为生产中要使用大量的电阻料和绝热保温材料, 有大量的热量消耗在这些物料的加热和蓄热上, 所以艾奇逊炉的热效率比较低, 只有 30%~35%, 如果再把 20% 多的电损失计算进去, 能量利用的总效率就只有 23%~28%。

(3) 因为生产中要使用大量的电阻料和绝热保温材料, 又是间断作业, 所以装出炉的工作量很大, 并有大量粉尘, 炉子运行期间还有大量的有害气体逸出, 如 CO 、 SO_2 等, 作业的环境较差。

(4) 用艾奇逊炉进行石墨化的方法简单, 容易实现, 生产可靠, 故障少。这也是艾奇逊炉得以迅速推广和广泛应用的原因。

展望 艾奇逊炉自问世后即在世界各国获得迅速发展。在相当长一个时期,几乎石墨化生产中都是用的艾奇逊炉,人们已经习惯将它等同于石墨化炉,虽然它只是石墨化炉的一种炉型。艾奇逊炉在其发展过程中分两个阶段,即初期的交流石墨化炉和20世纪60年代以后发展起来的直流石墨化炉。两者虽然采取相同的炉形,但是由于送入的电流种类不同,直流炉比交流炉在各项技术指标上都要优越,因此直流炉逐渐代替交流炉。艾奇逊炉除按电流种类有交流炉和直流炉之分外,尚有置于炉车上的可移式石墨化炉,用途特殊的化学净化炉,炉芯按

“Π”字形布置的Π形炉,等等,20世纪80年代串接石墨化炉出现后,以其先进的技术而引起世界各国的关注。它的崛起打破了石墨化生产中几乎都是采用艾奇逊炉的局面,虽然艾奇逊炉现在仍占有相当大的比重,但串接炉的迅速发展,必将逐渐取代艾奇逊炉,但串接炉只适合单一的大规格产品的生产,而且技术较为复杂,所以艾奇逊炉不会完全被取代,而仍将在石墨化生产中,特别是在中小炭素厂占据一定地位。

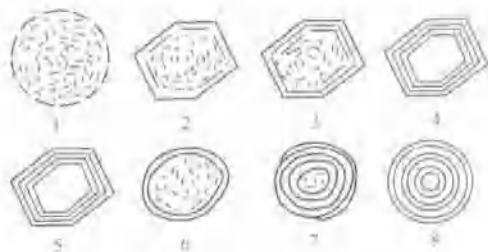
(徐中行 楼盛枢 洪建中)

B

bajicong

巴基葱 (buckyonion) 由碳原子构成的多层同心球状结构,以其形似洋葱故名。这种碳的存在形态为巴西同步加速器国家实验室的乌噶(D. Ugarte)于1992年首先发现。巴基葱最多可达数十层,层与层之间的距离固定为0.34 nm,与多层碳纳米管层与层之间的距离相同。

用电弧法制备碳纳米管所得阴极沉积物的芯部,除含有纳米管外,还含有石墨微粒及无定形碳。这种石墨微粒的一部分就是多面体形的巴基葱;这种巴基葱在电子显微镜的高能电子束的轰击下可转变为典型的球状巴基葱。乌噶正是用这种办法,在电子显微镜下完成了他的里程碑式的发现的。球状巴基葱的生成过程表示在附图上。图中1~4为在石墨电极之间电弧放电中生成多面体形巴基葱的过程,5~8为角状葱在高能电子束轰击下生成球状葱的过程。

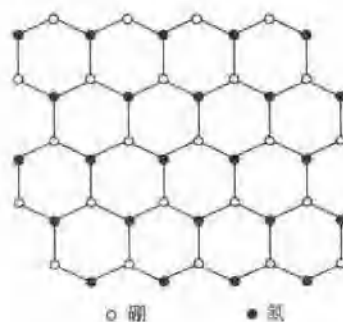


巴基葱生成过程示意图

(黄启震)

baishimo

白石墨 (white graphite) 六方氮化硼的别称。与石墨中的六角碳网相似,六方氮化硼中氮和硼也组成六角网状层面(见图)。互相重叠,构成晶体。晶体与石墨相似,具有反磁性及很高的异向性,晶体参数两者也颇为相近。



氮化硼六角网状层面

石墨与六方氮化硼的晶胞参数对比

项 目	$a/\mu\text{m}$	$c/\mu\text{m}$	c/a	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
				计算	实测
石墨	246.4	673.6	2.73	2.26	2.255
六方氮化硼	250.4	666.1	2.66	2.27	2.29

六方氮化硼为白色晶体,熔点近3000℃,耐高温,化学性能极为稳定,耐强酸腐蚀,具有很高的电绝缘性能。

(黄启震)

baitanhei

白炭黑 (white carbon black) 由极细的氧化硅颗粒组成的,外观蓬松,类似烟黑的一种白色填充材料。其中氧化硅的直径为7~40 μm。第二次世界大战中,由于炭黑供应不足,德国首先制造出这种炭黑代用品。后来以“气硅”(Aerosil)为商品名称而闻名于世,其用途已扩展到油漆、黏合剂、化妆品等行业。白炭黑的体积密度极小,可以和苯炭媲美。

(黄启震)

baitan

白碳 (white carbon) 素碳的别称。有时其他块碳也被误称为白碳。

(黄启震)

Be-8 (diamond Be-8) 金刚石在高压下的一种变体。硅在周期表上与碳同属于IV A族。硅的高压金属相,用淬火法急速冷却,可得到一种准稳定结构,称为Si-III。具有与Si-III结构相同的一种晶态炭素,炭素理论界普遍认为大有存在的可能,认为是金刚石在高压下的一种变体,在碳的P-T相图上常标明其位置(见碳相图)。这种金刚石变体称为Be-

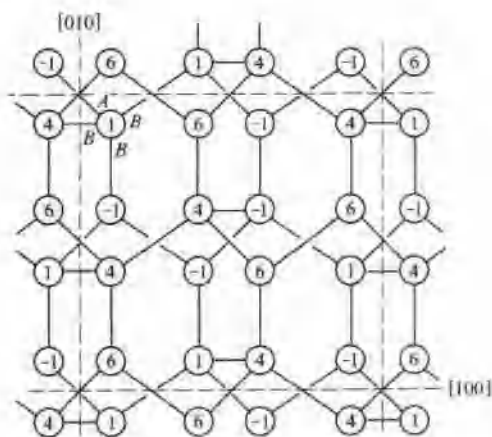
8, Bc 表示体心立方, 8 表示一个晶胞中含有 8 个碳原子。与立方金刚石相同, Bc-8 的配位数为 4, 碳原子之间的键合为 sp^3 型。立方金刚石中, 每一碳原子与 4 个碳原子相键合, 4 个 C—C 键的长度相等。在 Bc-8 中, 每个碳原子也是与 4 个碳原子相键合, 但在这 4 个 C—C 键中, 只有 3 个互相相等, 另一个则

与之不同。量子力学计算表明 Bc-8 的内聚能在常压下比金刚石低 $0.69 \times 10^5 \text{ eV} \cdot \text{Pa}$, 由金刚石转变为 Bc-8 的转变压力为 1.11 TPa。Bc-8 在常压下不稳定。

普通金刚石(立方金刚石)、郎德石(六方金刚石)和 Bc-8, 这 3 种金刚石的性能对比如下:

种 类	晶格参数		晶胞碳原子数 n	体积弹性模量 B^*/GPa	内聚能 $E_{\text{int}}/\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$	晶胞密度 $d_{\text{c.c.}}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	晶胞中碳原子体积 $V_{\text{c.c.}}/\text{nm}^3 \cdot \text{atom}^{-1}$
	a/pm	c/pm					
普通金刚石	356.7		8	443	8.17	3.516	5.67×10^{-3}
郎德石	252	412	4	440	8.14	3.516	5.67×10^{-3}
Bc-8	443.6		8	411	7.48	1.826	10.9×10^{-3}

下图是 Bc-8 结构中两个复层沿 [001] 轴投到 (001) 面上的投影, 由此可清楚地了解其结构的细节。[100] 及 [010] 轴用虚线表示。碳原子上的数字, 表示该原子在 (001) 面上的高度 (单位为 $a/10$)。每个碳原子与 4 个相邻的碳原子相连, 其中三个连键长度相等, 图上标记为 B, 另一连键与之不同, 图上标记为 A。



Bc-8 的结构

参考书目

S. B. Fahy, Electronic properties, structural phase transitions, and bonding of carbon in the solid state, U. M. I., Michigan, 1987.

(黄启震)

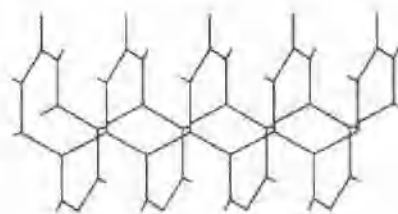
Bct-si tan

Bct-4 碳 (carbon Bct-4) 碳的同素异形体之一, 拟议中的一种具有金属性的完全由 sp^3 键合组成的三维结构。碳的同素异形体中, 具有金属性者有 Bc-8, Sc-4 等好几种, 大都根据碳原子的性质, 在理论上可以预见其存在或可以进行人工合成。

Bct-4 碳, 又称为 $3d-sp^2$, 是这些预测中较为著名的一种, 常出现在炭素理论家的笔下; 1983 年由霍夫曼 (R. Hoffmann) 等提出, 并进行了不少计算和推断。

Bct-4 碳由多烯链 ($-C=C-$), 互相重叠交联而成 (见图)。这种结构, 其 sp^2 碳键之间夹角始终保持 120° , 不发生畸变; 但相邻的多烯链的 π 电子云靠得太近, 却产生所谓“ π 畸变”。多烯链中的 C—C 键长取为 0.144 nm, 则多烯链之间的垂直距离为 0.2494 nm。这一距离太近, 使多烯链的电子云拥挤在一起, 这点使人难以接受; 但霍夫曼等认为, 正是这种强制性的互相靠近, 才使这种结构具有金属性。

Bct-4 碳的密度推断为 2.97 g/cm^3 , 介于石墨 (2.27) 和金刚石 (3.51) 之间, 其晶体属于四方晶系的 D_{4h}^{29} (国际符号 $J4_1/\text{amd}$), 每一晶胞中含有 4 个碳原子, 与 ThSi_2 的晶体结构相似。体积压缩模量 B_0 为 360 GPa (金刚石为 440)。计算表明其硬度仅次于金刚石。Bct-4 碳的总能量为 -70 eV/C , 比石墨 (-71.00 eV/C) 略高, 热力学稳定性略低于石墨, 但其动力学稳定性之高则可与金刚石媲美。



Bct-4 碳结构图

(黄启震)

beishao gongyi jichu

焙烧工艺基础 (fundamental of baking technology) 炭素制品的生制品在焙烧炉中的

焙烧过程,黏结剂的迁移和炭化及生制品在焙烧过程中的物理化学变化。焙烧是在隔绝空气和在填充料保护下,把压制后的生制品按规定升温速度进行加热的热处理过程。生制品用煤沥青作黏结剂,在焙烧过程中一般排出相当于生制品重量 10% 左右的挥发分,黏结剂进行炭化,在骨料颗粒间形成焦炭网络,将不同粒度的骨料牢固地粘结成一个整体,从而使焙烧后的制品具有固定的几何形状并获得所需要的物理化学性质。炭素制品的性能虽然与原料的品种、配料、混捏和成型关系较大,但焙烧条件对焙烧制品的性能有着重要影响。焙烧工序的调节和控制就是为了使制品具有均匀的结构、正确的几何形状和防止内外缺陷(如内外裂纹、体积密度差异过大、变形)的生成。

焙烧过程 在焙烧时,生制品中黏结剂分解、缩聚、成焦并不是均匀进行,而是呈现一定阶段性,大致上可把焙烧过程分为 4 个阶段。

低温预热阶段(明火温度约 350℃,制品温度在 200℃ 左右) 当生制品加热到 200℃ 时,黏结剂开始软化,生制品呈现塑性状态,但还没有明显的化学和物理化学变化,主要排出吸附水。这时,由于制品体内的温差和压力差,黏结剂产生迁移,这阶段的升温速度要快一些。

黏结剂成焦阶段(明火温度 350~800℃,制品温度 200~700℃) 在这阶段,黏结剂开始分解,排出大量挥发分,与此同时,分解产物进行缩聚,形成中间相。当制品温度达到 450~500℃ 时,形成半焦。进一步加热时,半焦转变为沥青焦。为了提高沥青析焦率,改善制品理化性能,该阶段必须均匀缓慢地升温。若升温过快,挥发分急剧排除,制品内外温差加大引起热应力,就会导致裂纹的生成。此外,在这阶段排除的大量挥发分充满着整个炉室,这些气体在炽热的生制品表面分解,而产生固体碳,沉积在生制品的气孔和表面上,提高了产焦率,并使制品的孔隙封闭,强度提高。

高温烧结阶段(明火温度 800~1100℃,制品温度 700~1000℃) 制品达到 700℃ 以上,黏结剂焦化过程基本结束。为了进一步提高制品的理化性能,还要继续升温到 900~1000℃。这时,化学过程逐渐减弱,内外收缩逐渐减少,而真密度、强度、导电性都在增加。在高温烧结阶段,升温速度可以提高一些,在达到最高温度后,还要保温 15~20 h。

冷却阶段 冷却时,降温速度可以比升温速度稍快一些,但由于制品热导率的限制,制品内部降温速度小于表面的降温速度,因而从制品中心到表面形成大小不同的温度梯度及热应力梯度。若热应力

过大,会引起内外收缩不均匀而产生裂纹,所以降温也要有控制地进行。

焙烧时黏结剂的迁移 焙烧过程中,黏结剂的迁移是使焙烧制品产生轴向和径向不均匀的一个主要因素。根据前苏联有关专家研究,黏结剂迁移有下列规律:(1)黏结剂的迁移有两个阶段,第一阶段在混捏过程中发生,第二阶段在焙烧过程中发生。(2)在 120℃ 左右,黏结剂就开始迁移,之后,黏结剂的迁移速度急剧增加,在 180~200℃ 时达到最大值,温度高于 230℃,黏结剂的迁移过程就停止了。(3)黏结剂迁移过程中,有选择性迁移现象,即黏结剂中的轻质组分更易于迁移。(4)黏结剂迁移与重力有关系,液态黏结剂都是从上端向下端迁移。(5)在相同温度条件下,骨料的粒度组成愈粗,黏结剂就愈容易迁移。(6)加热时,升温速度愈慢,迁移程度愈大,这就更说明焙烧过程的低温阶段,升温速度应该快,以减少黏结剂的迁移。

沥青焦的生成 焙烧的主要目的是使黏结剂成为沥青焦,把骨料颗粒粘结成一个整体。黏结剂焦化的实质是炭化反应。一般炭素制品都用煤沥青作为黏结剂,煤沥青的成焦过程即是煤沥青进行分解、环化、芳构化和缩聚等反应的综合过程。煤沥青的炭化是液相炭化,在 350~400℃ 之间形成中间相小球体,这种小球体随加热温度提高进行融并、长大,最终生成可石墨化炭。但黏结剂的炭化过程与单纯沥青的炭化过程有着一定的差异,这一方面是因为黏结剂沥青中含有 10%~20% 的游离碳,它会妨碍中间相小球体的融并和长大,另一方面,更为突出的是因为黏结剂沥青填满骨料的间隙,以薄膜形态受到热处理,从而使它的炭化有以下特点:(1)黏结剂是在与骨料表面接触的情况下进行炭化,所以不能忽视骨料表面活性的影响。实际上,黏结剂沥青在焙烧过程中的炭化具有氧化脱氢的特征。骨料表面在与黏结剂混合前已不同程度地吸附了 O_2 、CO 和 CO_2 等,在加热到 300℃ 时,就对黏结剂中各组分进行有选择的化学吸附,这些骨料具有与黏结剂分子或官能团进行氧化—还原反应的活性。附图为石油焦粉和中温沥青混合物及单纯沥青加热的差热分析曲线。由图可见,石油焦和中温沥青混合物在 270~300℃ 的范围内有很强的放热峰,而单纯沥青在此温度范围内的峰很弱,证明在这一温度区间内,骨料表面与黏结剂之间有放热反应的化学结合。骨料表面吸附的氧和碳的氧化物将促进黏结剂分子的脱氢缩聚作用,也将促使骨料表面和黏结剂交叉键的形成和沥青提前固化。这种反应将妨碍中间相小球体的

生成,从而降低这种由黏结剂炭化生成的沥青焦的可石墨化程度。黏结剂氧化脱氢、缩聚反应的结果是使析焦量增加,焙烧品的密度和强度提高。(2)黏结剂与骨料接触面呈薄膜状,所以反应面积大,反应(热分解和热缩聚)速度快,影响中间相小球体的融并与长大。(3)黏结剂填满骨料间隙,流动性受限制,逸出气体(气泡)引起液相搅拌不均匀。以上这些原因,都使黏结剂炭化后生成的沥青焦的石墨化性能远较骨料焦差。

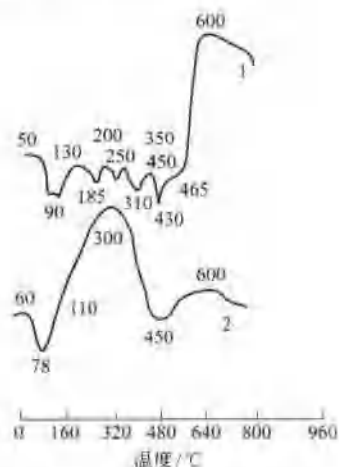


图1 沥青混合物与单纯沥青的差热分析曲线
1—单纯沥青;2—30%煤沥青与酚后焦的混合物

生制品在焙烧阶段的变化 在焙烧过程中,生制品的体积收缩,其物理化学性质发生了一系列变化。

生制品的体积变化 在焙烧过程中,生制品的外表尺寸一直在变化。总的来说,它的体积是收缩,但有时尺寸也可能出现增大。生制品体积的不均匀收缩会导致内外缺陷的产生,直到形成裂纹。收缩与压型时压实程度、压制方法、黏结剂质量和用量、骨料的煅烧程度、煅烧温度和加热速度等有关。这些因素通常是交织在一起的。收缩是随着焙烧温度的升高而逐渐产生的。冷压成型制品出现收缩的温度低,热压成型和气孔率低的生制品在开始加热时不产生收缩,在100℃时体积开始增加,到400℃达到最大值,从400℃开始收缩速度急剧增加,直到800℃之后,收缩速度下降。生制品收缩与压型时压实程度的关系列于表1。生制品的体积密度愈低和压型时单位压力愈小,则收缩愈大。

生制品收缩与黏结剂含量呈线性关系。生制品中含黏结剂量过大时,收缩加大,易于产生变形并出

现裂纹。黏结剂的性质对收缩也有影响,轻质黏结剂的挥发分排出量大,对收缩的影响大。沥青中不溶于苯(或甲苯)的物质含量增加,则收缩减少。收缩与配料的粒度组成也有一定的关系,混合料的粒度组成愈细,收缩就愈大。此外,制品收缩在很大程度上与焙烧条件有关,如装入生制品的炉室尺寸、生制品在炉室中的分布位置、填充料的物理性质和粒度组成、燃气介质等。这些都是各种焙烧品和同一根制品不同部位产生不均匀收缩的重要原因。

表1 制品收缩与压实程度关系(冷压制品)

压型时压力 /MPa	生制品体积 密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	焙烧品体积 密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	焙烧时平均 体积收缩率/%
6.4	1.348	1.440	12.3
32	1.425	1.467	11.9
96	1.554	1.536	9.2
127	1.594	1.541	8.0
192	1.633	1.560	7.0
256	1.654	1.564	6.2

生制品物理化学性质在焙烧过程中的变化 对生制品在焙烧过程中物理化学性质的变化进行了定量分析,其结果列于表2。焙烧制品与生制品相比较,真密度由 1.76 g/cm^3 提高到 $1.97\sim 2.109\text{ g/cm}^3$;体积密度由 $1.65\sim 1.709\text{ g/cm}^3$ 下降到 $1.50\sim 1.60\text{ g/cm}^3$;电阻率由极大逐步下降到 $3.5\sim 7.0\ \Omega\cdot\text{m}$;气孔率由3%~4%上升到20%~30%;重量损失为9%~13%;体积收缩为2%~3%。

表2 焙烧过程中生制品物理化学变化

焙烧 温度 /℃	挥发分 /%	真密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	体积 密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	气孔率 /%	重量 损失 /%	电阻率 / $\Omega\cdot\text{m}$
15	13.69	1.76	1.68	3.06	0	
100	13.49	1.76	1.66	5.78	0.17	1.66×10^{-2}
200	13.16	1.78	1.58	11.09	2.05	1.42×10^{-2}
300	11.2	1.78	1.55	13.19	3.43	9.97×10^{-3}
400	6.06	1.81	1.49	17.82	7.73	5.68×10^{-3}
500	1.26	1.84	1.47	20.29	9.59	2.71×10^{-3}
600	0.96	1.87	1.46	21.99	9.77	1.39×10^{-3}
700	0.79	1.89	1.48	22.08	9.89	1.77×10^{-3}
800	0.60	1.92	1.49	23.14	9.89	9.2×10^{-5}

续表 2

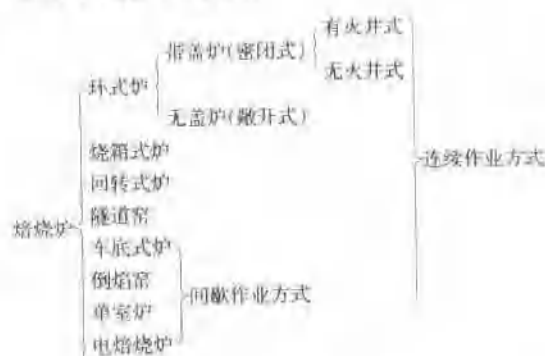
焙烧温度 /℃	挥发分 /%	真密度 /g·cm ⁻³	体积密度 /g·cm ⁻³	气孔率 /%	重量损失 /%	电阻率 /Ω·m
900	0.32	1.95	1.49	23.63	10.06	8.2×10^{-5}
1000	0.28	1.96	1.50	23.67	10.32	6.5×10^{-5}
1100	微量	1.97	1.50	23.76	10.71	6.0×10^{-5}
1200	微量	1.99	1.50	23.79	10.78	55×10^{-5}

(钱湛芬)

beishao lu

焙烧炉 (baking furnace) 对成型的炭素制品进行焙烧热处理的热工设备。焙烧前的生制品是由焦炭颗粒与黏结剂两部分组成的。其焙烧过程是在焙烧炉隔绝空气的条件下,按一定的升温速度,以间接加热的方式进行的。炭制品通过 900—1100℃ 的温度焙烧,黏结剂排出挥发分,残留物被焦化等一系列复杂的物理化学变化,形成的焦炭网络将所有不同尺寸的焦炭颗粒牢固地连接在一起,从而使焙烧后的制品具有一定的机械强度、耐热、耐腐蚀及良好的导热、导电性能,以满足使用及进一步热加工(石墨化)的需要。

分类 焙烧炉是炭制品生产中,焙烧这一工序所使用的炉窑的通称。各种焙烧炉按其结构形式和作业方式可作如下分类:



特点 焙烧炉的种类虽然很多,但作为炭素制品的焙烧设备都具有共同的特点:(1)在焙烧过程中都有大量的挥发分排出。这是一种高热量的可燃气体,在焙烧炉的实际条件下可以在炉内烧掉一部分,另一部分则进入烟道和净化系统。烧掉的挥发分为炉子提供大量的热量,未烧掉的挥发分在温度较低部位则可能沉积焦油,影响正常操作。(2)炭素

制品在高温下会因黏结剂软化而变形,接触空气还会氧化。因此,生制品无论装入何种型式的焙烧炉内,都在制品周围填塞填充料(冶金焦或砂),用以保持制品的外形并隔绝空气防止制品氧化。而制品焙烧所需热量是通过先行加热的填充料传递给制品。制品的加热和焙烧是采用间接加热方式进行。

各种焙烧炉型有各自的特点,环式焙烧炉是一种由若干个炉室首尾相连组合成的环形炉。其特点是装制品的炉室是固定的,而对炉子供热的火焰系统则是周期性移动的。随着火焰系统的移动,炉室及其中的制品逐渐完成从低温到高温然后冷却的整个焙烧过程。烧箱式炉在炉子结构及运行方式上与环式炉类似,但制品不是装在料箱内,而是装在烧箱内加热,因而制品受热比较均匀。但烧箱直接与炽热烟气接触,烧箱有一定的消耗。回转式炉与环式炉恰好相反,火焰系统是固定的,炉室随转盘回转作周期性移动。因而装出炉是在一固定位置用机械操作,隧道窑和车底式炉的共同点是制品装在窑车上。随窑车进出炉子。不同的是车底式炉是制品装在烧箱内焙烧,隧道窑可采用料箱式也可采用烧箱式焙烧作业;隧道窑是连续作业,窑内温度场是稳定的,制品随窑车在窑内移动,经过不同的温度带,而完成预热、焙烧、冷却的整个过程。车底式炉是间歇作业,制品随窑车进入炉内,炉子才逐渐从低温到高温,然后再冷却后窑车退出炉体。在整个焙烧期间,窑车不再移动,直至制品焙烧结束,窑车才移出炉外进行出炉、检修和下一炉的装炉作业。由此可见,窑内温度场与隧道窑不同,是不稳定的,是随时间而变化的。倒焰窑和单室炉属于典型的间歇作业的类型,结构简单。倒焰窑烟气的流动遵循“倒焰”的原则,即从燃烧室进入炉膛的上升炽热烟气,到达炉顶后,又被炉底分布的吸火口抽足,从而形成所谓“倒焰”。单室炉的特征是只有一个焙烧室,可以采用烧箱式焙烧技术。炉子虽然不大,但由于采用了循环风机、烟气循环、燃烧控制等先进技术,仍能获得满意的焙烧效果。电焙烧炉是按电热原理工作的,炉体结构和运行方式与艾奇逊炉类同。也是间歇作业的炉子。所有间歇作业的炉子其温度场都是不稳定的。

应用范围 环式焙烧炉由于产能大、能耗低、产品质量稳定,因而获得了广泛应用,是世界上应用得最广泛的炭素焙烧炉,配备多功能天车可以使装出炉实现机械化作业。完善的净化系统不会造成对环境的污染。环式焙烧炉的缺点是炉体结构复杂,投资大,对厂房结构要求较高。隧道窑和车底式炉由于采用了循环风机和自动控温等先进技术,故可以

获得较小的炉内温差,因而产品质量较好。在一些技术比较发达的国家获得了应用和推广。但产能及能耗指标上不如环式焙烧炉。倒焰窑和单室炉适合于多品种、小批量的生产,倒焰窑技术上比较落后,燃料以煤为主,在一些经济比较落后的国家还有使用。单室炉由于技术上先进,产品质量好,故有较好的推广前景。电焙烧炉是炭素工业在发展过程中早期出现的炉型,除个别老企业,现已很少使用。在中国的炭素行业里,大中型企业都是使用环式焙烧炉,只有小厂使用倒焰窑,而且也正在逐渐被淘汰。

二次焙烧炉 焙烧炉按焙烧工艺的不同要求,可分为一次焙烧炉和二次焙烧炉。一次焙烧炉是对成型的生制品进行焙烧,二次焙烧则是对浸渍品进行再焙烧,有些产品要进行多次浸渍和焙烧,所用焙烧炉都一样,通称二次焙烧炉。由于一次、二次焙烧的工艺要求不同,虽属同一种炉型,但在炉子结构和材质、温度控制、装炉方式等方面也不完全相同。二次焙烧炉具有以下特点:(1)炉膛控制温度较低(650~700℃)。(2)采用金属烧箱进行装炉,烧箱和制品间可以不加填充料。(3)对炉内气氛的含氧量有更严格的控制。(4)能有效地处理及利用浸渍品排出的焦油和挥发分,较好地解决炉温控制和环境污染的问题。

参考书目

E.Φ.查雷赫著,沈阳有色冶金设计院翻译科译,电极生产,冶金工业出版社,北京,1958。

E.Φ.查雷赫著,贵阳铝镁设计研究院情报科译,电极与电炭企业的工艺与设备,北京,1979。

(徐中行 洪建中)

beishao maopi shimohuo

焙烧毛坯石墨化 (graphitization of baked carbon product) 焙烧毛坯在2000~3000℃的高温下进行热处理,使碳网格微晶尺寸增大,晶层间距缩小,晶格常数接近天然石墨,从而获得石墨电极所需要的物理化学性能。焙烧毛坯石墨化是石墨电极生产过程中的关键工序,石墨电极的物理化学性能在很大程度上由石墨化温度决定,生产高质量的石墨电极温度应达到2800℃以上,从经济上看生产1t石墨电极要消耗5000kW·h左右的电量,石墨电极生产成本中电力费用约占25%~35%,而电量的80%左右消耗在石墨化炉中,因此在保证产品质量的前提下如何降低电能消耗也是石墨化工序的重要任务。

石墨化炉类型 目前石墨电极生产厂广泛使用的石墨化炉都是电热炉,即用大量的电能将焙烧品

加热到石墨化所需的高温,石墨化炉按加热方式区分可以分为直接加热炉和间接加热炉两种,按石墨化炉和供电装置的相对位置区分,可分为移动式石墨化炉和固定式石墨化炉两种。如按运行方式区分可以分为间歇生产和连续生产两类,按用电性质区分还可分成直流石墨化和交流石墨化两种。直接加热炉是指电流直接通过被石墨化的焙烧品,这时装入炉内的焙烧品既是通过电流产生高温的导体,又是被加热到高温的对象。生产石墨电极主要使用直接加热石墨化炉,直接加热石墨化炉有两种炉型,一种称为艾奇逊石墨化炉,另一种称为串接石墨化炉(英文简称LWG炉)。艾奇逊石墨化炉历史悠久,在炭素厂内早已普遍应用,但是20世纪80年代串接石墨化炉作为一种节能炉型已经在生产大规格电极的炭素厂中推广使用,随着石墨电极质量的不断提高和产品截面的增大,串接石墨化炉有不断增加的趋势。间接加热的石墨化炉专利报道很多,实际应用的很少,20世纪70年代初英国摩根公司研制成功一种间接加热的连续生产石墨化炉,只能生产小规格的电炭制品。由于直流供电设备有利于保持电网三相平衡、功率因数高,20世纪80年代中国炭素厂的石墨化炉大多数已将交流供电改为直流供电,直流供电投资较大,除变压器外,需配备相应容量的整流机组将交流电整流为直流电后输入石墨化炉,5种不同类型的石墨化炉分别介绍于下。

艾奇逊石墨化炉 这一种炉型是19世纪末在生产碳化硅的电阻炉基础上改造而成,主要特点是装入炉内的焙烧品与电阻料(焦粒)共同构成炉阻,通电后产生2000~3000℃的高温使焙烧品石墨化。艾奇逊石墨化炉的结构比较简单:石墨化炉砌在钢筋混凝土基础上,由相同结构的炉头砌体和炉尾砌体及两者之间的长方形炉身构成,炉头及炉尾砌体都是外侧砌耐火砖,内侧上、下部砌炭块,中部砌石墨块,数根导电电极(石墨电极)穿过炉头和炉尾砌体,导电电极的直径和数量根据石墨化炉通电时电流强度而定。(图1)在通电期间导电电极温度不断升高,因此要对导电电极进行冷却,冷却方式有表面直接淋水冷却或间接冷却,间接冷却又可分为在电极内部钻孔通水冷却和电极表面安装冷却夹套两种方式。装入焙烧品的长方形炉身底部砌数层耐火砖,炉身两旁用耐火砖砌炉墙,也可用耐热混凝土制成的墙板立放在炉两侧。小型艾奇逊石墨化炉炉身長10~12m、炉身宽2m左右,每次可装入20t左右的焙烧品。中型艾奇逊石墨化炉炉身長14~16m、炉身宽3m左右,每次可装入焙烧品40~60t。大型艾奇逊石墨化炉炉身長18~20m、炉身宽4.0m左右,

每次可装入焙烧品 100 t 左右。一种长达 25—30 m 的超长型艾奇逊炉, 炉身窄长, 装炉量也只有 100 t 左右。艾奇逊石墨化炉虽然结构简单, 容易维修, 装卸半成品都用吊车进行, 操作比较方便, 但有如下缺点: (1) 通电时间长, 热损失大, 能量利用率低, 在通电加热期间大量电能用于加热电阻料及炉头、炉尾砌体, 而且炉外层保温料向周围空间散失的热量也很多, 因此, 只有 35% 左右的电能是用于加热焙烧品使之转化为石墨电极, 电能利用效率较低; (2) 石墨化炉中装入焙烧品和电阻料的空间称为炉芯, 艾奇逊石墨化炉的炉芯各处温度差别较大, 炉芯中心部位与炉芯两侧靠近保温料处的温度可相差数百度, 炉芯上部与下部的温度差也可达数百度, 因此同一炉产品的电阻率有一定差别, 炉内加热温度的不均匀也是造成部分产品产生裂纹的主要原因; (3) 装卸炉时粉尘大, 且在通电加热期间排出大量有害气体, 污染环境; (4) 生产周期长, 一台石墨化炉从清炉开始到装入产品, 通电加热、冷却, 卸出产品, 生产周期长达 12—14 天, 而其中通电加热只需 2—3 天, 虽然每个炉组设有 6—8 台石墨化炉, 但每台石墨化炉在 1 个月内只能周转 1.5—2 次; (5) 必须使用大量的冶金焦粒为电阻料, 每吨焙烧品要消耗 300 kg 左右。

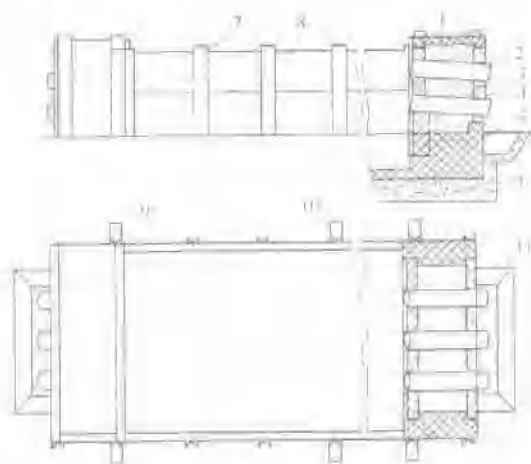


图1 艾奇逊石墨化炉示意图

1—炉头内堆石墨块砌体; 2—导电电极; 3—堆石墨粉的炉头空间; 4—炉衬及块砌体; 5—耐火砖砌体; 6—混凝土基础; 7—炉侧槽钢支柱; 8—炉侧活动插板; 9—炉头拉板; 10—吊挂移动母排排的支承板; 11—水槽

U形石墨化炉 艾奇逊石墨化炉的一个变种, 在供电变压器输出电压及电流的允许范围内, 为了提高石墨化炉的热效率及节约电能, 炉身适当长一些是有利的, 但炉身长度有时受到厂房跨度的限制,

因此设计了一种将纵长的艾奇逊石墨化炉从中间折弯 180° 成为炉头与炉尾位于同一侧的新炉型 (图 2), 只是在炉身中间砌一道隔墙, 把炉身分成两个平行的装料区, 与炉头及炉尾砌体相对的一面炉墙内侧砌石墨块, 使电流能从一个装料区经过石墨块砌体导入另一个装料区, 这种 U 形石墨化炉的优点是相对的增加了炉身长度, 可以多装一些焙烧品, 输电母线都在炉子一端, 省去了炉两侧的移动母线, 每吨半成品的耗电量也略低于一般型式的艾奇逊石墨化炉, 但存在炉内电流分布不均匀的缺点 (导致炉内温度的不均匀), 因此装在不同部位的石墨电极的质量有一定差异, 而且中间隔墙容易烧坏。这种石墨化炉的生产工艺与艾奇逊炉相同。

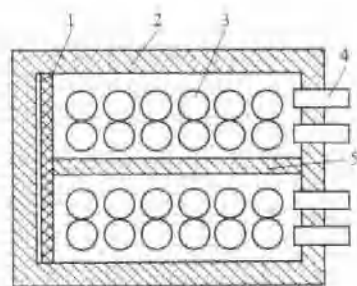


图2 U形石墨化炉示意图

1—石墨块砌体; 2—炉墙; 3—装入产品 (焦炭); 4—导电电极; 5—隔墙

移动式石墨化炉 石墨化炉不是砌在钢筋混凝土基础上而是砌在钢结构的轨道车上, 轨道车可沿铺设在地面的轨道左右移动 (图 3), 但是供电装置的位置是固定的, 艾奇逊石墨化炉或串接石墨化炉都可以设计成移动式炉, 6—8 台石墨化炉构成一个炉组, 以便供电变压器轮流向每一台石墨化炉供电, 移动式石墨化炉可以将装卸产品和通电分别在两个厂房内进行, 并且使连接石墨化炉的输电母线的长度大大缩短, 与移动式石墨化炉相对应的形式是移动式变压器与固定位置砌筑的石墨化炉结合生产, 即将供电变压器安装在轨道车上, 当哪一台石墨化炉需要通电时, 带有变压器的轨道车便移动到这一台炉的炉头, 接上输电母线后通电。

串接石墨化炉 特点与生产工艺见“串接石墨化”。

间接加热的连续生产石墨化炉 一种专供生产小型炭制品的卧式双通道连续生产石墨化炉 (图 4)。这种双通道连续生产石墨化炉有一个固定的高温区, 高温区用石墨板材砌成, 通道全长为 7 m, 其中有 5 m 长埋藏在炭黑保温料内, 两端各有 1 m 在保

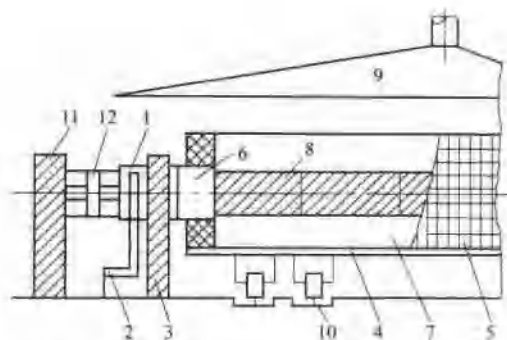


图3 炉头两轴加压的移动式石墨化炉示意图

1—固定导电电极；2—导电母线；3—导向装置；4—炉头上的石墨化炉；5—耐火砖炉墙；6—炉身上的导电电极；7—保温料；8—装入产品；9—通风罩；10—轨道；11—排料槽；12—液压机构

温料外，炭黑保温料外面为可以通水冷却的双层钢板焊成的外壳，供电设备为一台140 kV·A的单相交直流变压器，输出电压为12 V，一对导电夹持器夹在石墨双通道的固定位置上，这种连续生产石墨化炉双向逆流进料，由机械顶推装置每分钟推进25 mm，经过石墨通道的全部时间4.5 h左右，生产的产品直径为50 mm以下、长为1 m以内，通道内高温区温度可达到2500℃，每小时产量为45 kg，每吨产品耗电2700 kW·h，由于通道内能自行保持微量正压，因此不必通惰性气体保护。

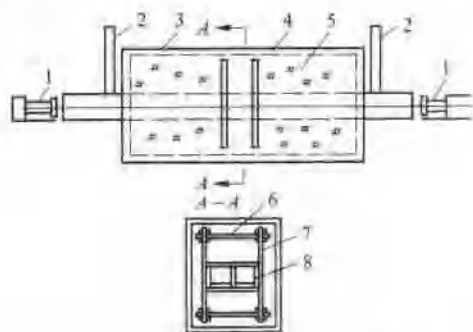


图4 双通道连续生产石墨化炉示意图

1—顶推机；2—烟囱排气；3—炉外壳；4—冷却水管；5—炭黑保温料；6—顶拉杆；7—石墨块；8—石墨向体(高温通道)

石墨化炉组 每一台石墨化炉的生产操作是由清炉、小修、装炉、通电、冷却及卸炉等6个内容组成并循环进行，艾奇逊石墨化炉的一个生产周期一般为12~14天，其中通电只需2~3天，为了充分利用供电变压器的能力，每一套供电设备可配置6~8台石墨化炉，供电设备几乎是连续运行，只是在一台炉通电结束时有一小时左右倒换输电母线接点(清理

接点及上紧接点)和检查供电设备的停电时间，一套供电设备与6~8台石墨化炉构成一个石墨化炉组，一个石墨化炉组中总有一台石墨化炉处于通电状态中，其他炉子分别处于装炉、冷却、卸炉、清炉、小修等操作过程中，每一个炉组的生产按照事先编排好的运行计划进行。

石墨化胀缩 焙烧品的线尺寸从通电开始到1200℃左右呈膨胀状态，进入原料焙烧温度(1200~1450℃)以后，继续上升到1600℃左右这一期间出现收缩，进一步提高温度在1600~2000℃这一区间由于原料中硫和氮的逸出引起“气胀”，因此这一期间焙烧半成品线尺寸的膨胀程度和原料中硫、氮含量及加热速度有关，当温度上升到2000℃以上，半成品的线尺寸又由膨胀转为收缩，石墨化的全过程是收缩量大于膨胀量，因此焙烧品经过石墨化后直径及长度都有减少，最终收缩量的多少受很多因素的影响，如原料性质、粒度组成、混捏时的黏结剂用量及成型方法、压力大小，以及焙烧和石墨化的最终温度，曾对75%石油焦和25%沥青焦配料生产的普通功率石墨电极进行过收缩测定，测定的数据列于附表。

焙烧品在石墨化过程中的收缩

产品直径/mm	收缩量/%			体积密度/g·cm ⁻³	
	直径	长度	体积	焙烧半成品	石墨化半成品
200	1.40	0.43	3.03	1.547	1.562
250	1.57	0.67	3.78	1.57	1.587
300	1.57	0.67	3.84	1.53	1.543

(李圣华)

beishao pin quexian

焙烧品缺陷 (defect of baking carbon body) 焙烧品外观存在的裂纹、弯曲、变形等。焙烧品应按工序技术标准逐根进行外表检查，并按规定取样分析其物理机械性能，焙烧品外表如发现有以下缺陷应作废品处理。

纵裂 纵裂是沿产品纵长方向出现的裂纹，一般来说产生纵裂纹的原因有以下3点：(1)生坯装入炉内时靠加熟火墙太近，导致局部升温过快，生坯局部表面的挥发分分解速度过快，使生坯产生不均匀膨胀或收缩；(2)焙烧升温曲线制订不合理，主要是在挥发分大量排出阶段升温过快，而造成产品内部与外表温差过大，产品表面已经结焦，而内部还在继续排出挥发分而引发表层产生裂纹；(3)冷却期降温

速度过快,产品表层与内部收缩不一致也会产生裂纹。上述几种情况如碰到生坯的黏结剂用量偏低或挤压压力不足,生坯内部结合有缺陷,则焙烧中产生纵裂的可能性大大增加。

横裂 横裂是沿产品圆周方向产生的裂纹,主要是生坯质量偏低所引起,其原因有以下6点:(1)挤压成型时糊料温度较低,预压压力不足或预压时间较短;(2)挤压机加压柱塞返回时将料室内糊料拉断,再次挤压时没有接合好,焙烧时容易出现横裂。(3)前后两批糊料的塑性差别较大而且结合不好,造成压出的生坯内部结构有缺陷,虽然生坯表面未发现问题,但在焙烧中容易导致横裂;(4)原料煨烧程度不足,在焙烧过程中骨料颗粒产生二次收缩,则可能在产品表层出现不规则的小裂纹(网状裂纹);(5)黏结剂用量偏少;(6)升温过快,导致上下温差过大。

弯曲及变形 弯曲是产品在纵长方向的弯曲度超过了允许尺寸偏差,变形是在产品纵长方向或圆周方向出现的局部隆起或凹陷并超过了允许尺寸偏差,产生原因有下列5点:(1)生坯糊料含黏结剂数量偏多,焙烧时容易出现弯曲和变形;(2)焙烧装炉操作不当,如装炉时炉箱温度过高,装炉延续时间过长,装人生坯后未及时用填充料填充生坯周围的空隙;(3)填充料含水分过大,填充料没有填实,产品四周有局部空区;(4)装炉时生坯不垂直或上下层产品搭配不合理,下层产品受压较大;(5)炉室状况不佳(炉底有裂缝因而将部分填充料漏掉,产生无填充料的局部空区)。

氧化 产品的一端或表面由于接触空气,在高温下发生氧化烧蚀,经检查局部尺寸已不符合技术条件规定的偏差范围,产生氧化的原因有以下4点:(1)产品装炉时生坯周围填充料没有填实或焙烧中发生填充料局部沉陷,致使产品局部暴露在高温焰气中;(2)顶部填充料厚度不够;(3)产品出炉后未及时散开、聚集在一起而导致温度升高引起表面氧化;(4)炉箱砌体有裂缝,高温焰气直接进入箱内接触产品而发生氧化。

分层 焙烧品经冷却和清理后,用小铁锤敲击产品表面,如从回声中听到“泼一泼”的哑音,有经验的人员可判断产品内部有分层,即内部有较大面积的片状空隙。产品内部产生分层的原因主要在成型工序,如挤压成型时糊料温度与料室或挤压型嘴温度不相适应,或前后两批糊料塑性的差异较大,从而导致糊料的外层与内层前移速度差别较大,这两部分糊料挤压时没有结合好,导致生坯内部形成分层。糊料中混进了水、油或硬料块也会影响糊料之间的结合而产生分层。

空头 焙烧品的一端出现蜂窝状松散结构,生产炭块及大规格电极时易出现这种情况,其主要原因是挤压成型的糊料黏结剂用量偏多或配料中粉状小颗粒数量偏少,属于焙烧的原因有低温阶段升温速度过慢,时间又长,致使黏结剂偏析数量增加,部分骨料颗粒产生下沉现象,焙烧后形成空头。

杂质 在配料或混捏时不慎混入金属物件或其他杂质(如螺钉、铁块、石子),焙烧后暴露在产品表面。

碰损 半成品在装炉或出炉时受到外力碰撞,在一端或表面产生掉块,超过了允许尺寸偏差。

物理机械性能不合格 炭块、炭质电极等产品还需要取样分析其体积密度、孔隙率、机械强度、电阻率等指标,指标不合格应作废品处理。

(李圣华)

bershaosui

焙烧碎 (baked scrap) 炭素制品在焙烧后产生的废品以及炭块、炭质电极等炭素制品在加工时的切削碎等物料的统称。焙烧碎的机械强度高,因此焙烧碎加入到各类产品的配料中,有利于提高各类产品的机械强度,根据各类产品所用原料的不同,焙烧碎分为多灰焙烧碎和少灰焙烧碎两类。用石油焦、沥青焦为原料生产的制品所产生的焙烧碎称为少灰焙烧碎;而用无烟煤、冶金焦为原料生产的制品所产生的焙烧碎称为多灰焙烧碎。多灰焙烧碎只能用于生产炭块、炭质电极、电极糊等多灰制品,而少灰焙烧碎可以用于生产少灰制品,也可用于多灰制品。焙烧碎都是破碎成中小颗粒使用,由于焙烧碎机械强度较高,所以应选择适宜的破碎设备,如先用锤式破碎机粗碎,再用带筛球磨机细碎成中小颗粒后使用。

(李圣华)

bershao tianchongliao

焙烧填充料 (packing material for baking)

焙烧时用于覆盖生坯、填充间隙以防止生坯氧化、变形的散粒状材料。填充料的功能有以下4个方面:(1)使加热火焰不能与生坯直接接触以防止生坯氧化;(2)固定生坯形状,因生坯加热到一定温度会软化并在自重或外力作用下产生变形,在生坯周围用填充料填充可以防止生坯变形;(3)传导热量,焙烧时燃料燃烧产生的高温通过填充料传导给生坯;(4)保留挥发分的排出通道,生坯在焙烧时排出的挥发分通过填充料颗粒之间的空隙排出,所以填

充料在焙烧过程中有很重要的作用。

对填充料的要求是:(1)在焙烧的最高温度下不熔化也不与生坯发生化学反应;(2)在焙烧过程中填充料所占的体积不应有大的变化;(3)具有较好的导热性;(4)材料易得,而且价格比较便宜。最好的填充料是粗粒河沙,它的热导率较高而吸附性较低,也不需要事先加工,但是河沙的流动性大而且不结块,容易通过炉体的裂缝流入炉底烟道,严重时造成烟道局部堵塞。国外有的炭素厂将河沙与煅烧过的无烟煤以1:1组成混合填充料使用,这种填充料在焙烧品表面附着后易于清理。由于使用河沙作填充料,操作工人容易得硅肺,因此多数炭素厂使用冶金焦破碎后作为焙烧填充料,虽然焦粉导热性能较差且吸附性高,粘附在产品表面不易清理干净,但是使用焦粉作填充料不易引起堵塞炉底烟道等现象,装卸产品时的粉尘对操作工人的危害远低于河沙。使用焦粉作填充料,焙烧车间要设有填充料加工部,安装回转式冷却窑、对辊破碎机及圆筒筛等设备。出炉时卸出的填充料只要将已经氧化及灰分烧熔成块的料挑出,其余部分经冷却、破碎后可继续使用。

(李圣华)

bolton

玻璃炭 (glassy carbon) 断裂表面上可观察到与普通玻璃同样的贝壳状组织的炭素材料。20世纪60年代初首先被日本学者发明的玻璃炭呈现黑色而不具有透明性,但经研磨后可以获得镜面,并具有高硬度和气体不透性等特征。

玻璃炭由酚醛树脂、呋喃树脂等热固性树脂或纤维素等有机物炭化而得,其微观结构由十分微小的石墨晶粒随机取向而构成。

制法 玻璃炭的制备方法见图1。



图1 玻璃炭工艺流程图

当以纤维素作为原料时,将含有2%—3%纤维素的浆液装入圆管内,经离心脱水后,在15—40℃下数日间缓慢干燥成型。以热固性树脂作为原料时,一般采用多重涂布法,以防止热固化时因大量脱水而产生裂纹。两种方法的共同点是在干燥或热固化及炭化初期过程中原料重量急剧减少,体积收缩率大,因而需严密控制工艺条件,制成的玻璃炭的厚度一般小于8mm。采用其他方法可制备多孔状玻璃炭和纤维状玻璃炭。

结构 玻璃炭是一种非常均质的材料,仅含有0—5mol%约2—10nm的微细孔隙,石墨化处理后的玻璃炭的晶粒为10—20个碳原子层相互间复杂地交缠在一起而形成连续的带状结构(图2)。而热处理温度较低时,玻璃炭的石墨晶粒更小,仅为几个碳原子层且无序排列。

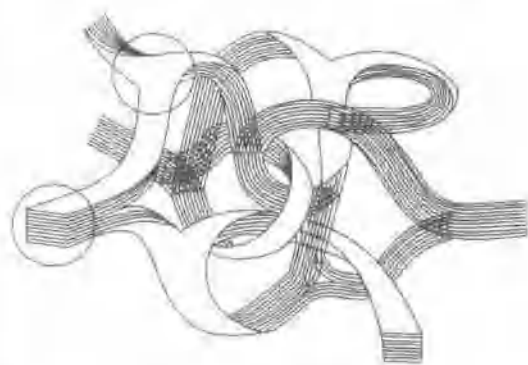


图2 玻璃炭带状结构模型

性质 玻璃炭的最大特点是不透气性,完全的各向同性和具有类似玻璃的断裂表面。其基本性能见表1所示。由于玻璃炭为均质结构,故很小的结构缺陷将导致强度显著下降。硬度非常高,但抗机械冲击性能差,而且不具有自润滑性。玻璃炭具有优良的抗氧化和抗酸腐蚀性,但其抗碱腐蚀性较差。

表1 玻璃炭的性质

项 目	指 标
假密度(容积密度)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.3—1.5
开口气孔率/%	0—5
透气性/ $\text{cm}^2\cdot\text{s}$	10^{-8} — 10^{-12}
弯曲强度/ MPa	90—200
弹性模量/ GPa	28—33
肖氏硬度	90—120
电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	$(40\sim65)\times10^{-4}$
线膨胀系数/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$(2.0\sim3.4)\times10^{-6}$
热导率/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	$(1\sim4)\times4.18$

应用与发展 玻璃炭被广泛用于电子工业用加热板和容器,金属冶炼用熔融盐电解容器,分析用特殊电极材料,并且在人工齿根等生物材料,火箭喷嘴等航天材料领域也可望得到应用。多孔玻璃炭作为隔热材料,过滤材料和催化剂载体以及纤维状玻璃炭作为特殊活性材料也正被逐渐实用化。

(成会明)

putouxing shimo

不透性石墨 (impervious graphite) 对气体、蒸汽、液体等流体介质具有不渗透性的石墨制品。石墨材料是一种特殊的非金属材料,它不仅具有良好的物理机械性能和加工性能,而且还具有优异的耐腐蚀性和高的热导率,因此,是制造化工防腐设备的理想材料。作为结构材料的石墨制品还包含一些高分子材料或其他成分,以适应不同的使用条件。

特性 不透性石墨具有以下一些特性

耐腐蚀性 除强氧化性介质如硝酸、浓硫酸、铬酸、次氯酸、双氧水、强氧化性盐类溶液及某些卤素外,可耐绝大多数酸、碱、盐类溶液、有机溶剂等的腐蚀。除添加有氟塑料的材料外,其耐腐蚀性主要取决于添加成分。例如,应用最广的酚醛树脂浸渍石墨和挤压石墨耐酸不耐碱,呋喃树脂浸渍石墨耐强氧化性酸又耐碱,水玻璃浸渍石墨耐碱不耐稀酸等。

导热性 随制造工艺不同,可有不同的热导率。例如,不含其他成分的高致密不透性石墨制品的热导率可达 $130 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;应用最广的酚醛树脂浸渍石墨的热导率可达 $110 \sim 130 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是碳钢的3倍,不锈钢的6倍,而挤压或模压成型的压型酚醛石墨及氟塑料石墨的热导率为 $20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右,已得到应用的石墨聚乙烯管及石墨聚丙烯管的热导率仅为 $1 \sim 3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

由于石墨晶体平行于层面方向的热导率远大于垂直于层面方向的热导率,所以,无论是挤压成型还是模压成型,石墨制品的热导率都具有各向异性。

线膨胀系数 随制造方法和所用原料及配比不同而有较大差异。按石墨电极生产工艺制造的石墨制品的线膨胀系数 α 为 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。同样按石墨电极生产工艺制造,但经树脂(如酚醛树脂)浸渍的石墨制品,其 α 值可增大50%左右;挤压酚醛石墨管的 α 为 $(8 \sim 24) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,而石墨聚丙烯管和石墨聚乙烯管的 α 可达 $(30 \sim 57) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

耐热冲击性 耐热冲击性与材料的抗拉强度及

热导率平方根成正比,与其线膨胀系数及弹性模量成反比。应用最广的浸渍石墨因其线膨胀系数小,热导率高,相对于抗拉强度的弹性模量较低,因而具有很高的耐热冲击性。它的耐热冲击性远高于其他常用脆性非金属材料,因而在腐蚀性介质换热情况下,尤其是在燃烧炉中具有优势。而用高分子材料与石墨粉共混后挤压或模压成型的石墨制品,因线膨胀系数大幅度上升,热导率大幅度下降,而导致耐热冲击性变差。

分类及应用 不透性石墨按制造工艺分,可分为浸渍石墨、压型石墨、浇铸石墨和复合(增强)石墨等。

浸渍石墨 基材基本上是按石墨电极的生产工艺采用比石墨电极生产用骨料颗粒小的细颗粒配方制造的,也可用石墨电极坯材或冶金用矩形石墨块材作石墨设备制造用材,但其强度和加工性能等物理机械性能要比前者差。

石墨材料通常包含有较多的气孔,是可透或微渗透的。采用抽真空—加压浸渍的方法使浸渍剂如液态高分子材料或无机材料填入石墨材料的气孔,并经加热固化,即得所谓的浸渍石墨。浸渍石墨可以是不透的,也可以是微渗透的。最常用的浸渍剂为热固性酚醛树脂,其次是呋喃系列树脂、二乙烯基苯树脂。另外,还可用环氧树脂、聚四氟乙烯(分散液)、聚苯乙烯树脂、有机硅树脂等作浸渍剂,也可以用水玻璃浸渍,以适应较高的使用温度。浸渍石墨基本上保留了基体石墨材料的众多优点,如高的热导率等,因而得到广泛应用。

压型石墨 是以石墨粉为骨料加黏结剂(有时还加其他添加剂)经混合成糊料后在模具内挤压或模压成型,并经加热固化而得到的一种成型石墨制品。所用黏结剂可以是热固性树脂,也可以是热塑性树脂、沥青或其他黏结剂。热固性树脂是酚醛树脂、呋喃树脂和环氧树脂。热塑性树脂主要采用氟塑料、聚氯乙烯和聚丙烯。挤压石墨制品主要是挤压酚醛石墨管道。国内采用将石墨粉与热固性酚醛树脂共混后,在挤管机里加压成型,同时加热固化成可以使用的不透性石墨管。但一般地在挤出后还需要再次热处理,以使管中的树脂完全固化,也有以焦粉为骨料,沥青为黏结剂,通过与石墨电极相同的生产工艺制造石墨化管,并经浸渍而得到不透性(浸渍)石墨化管的。用这种石墨化管制造列管式石墨换热器,由于管子材质和与之胶接的浸渍石墨制管板的材质接近,二者的性能,尤其是热膨胀系数也接近,因而对消除热应力的影响,延长设备使用寿命十分有利。当然,这种管子的制造难度和生产成本要

比石墨粉—树脂挤压石墨管高。模压石墨主要是用作设备衬里的砖、板。尺寸较大的板坯也用于制造板式石墨热交换器。和浸渍石墨相比,压型石墨制品的热导率较低,线膨胀系数和弹性模量较高,因而抗热冲击性能稍差。

浇铸石墨 通常是将石墨粉、热固性树脂、固化剂及其他添加剂混匀后的糊料浇注到模具内,然后,经固化成型而制得的一种不透性石墨制品。最常用的热固性树脂为酚醛树脂,也可以用环氧树脂等。浇铸石墨与压型石墨的区别,主要在于前者在成型过程中不加压。浇铸石墨的性能取决于所用树脂的品种及配比,也受热处理温度、时间的影响。浇铸石墨通常用于制造不透性石墨零件。由于其物理机械性能不如压型石墨,目前已很少应用。

用增强材料与石墨基材复合,可形成复合(增强)石墨。被增强的石墨基材可以是块材、板材或管材。可用作增强材料的有碳纤维、石墨纤维、玻璃、硅、铝、硼等纤维以及由它们组成的布或毡。其中,尤以碳纤维及其织物用得最多。此外,还可通过将陶瓷、金属等敷覆于石墨制品表层来达到增强的目的。在被增强的石墨基材中,只要有少量增强材料存在,即可取得明显的增强效果。例如,在25 mm厚的石墨板上粘贴一层10 mm厚的炭布,其抗弯强度可增大40%,又如用6000根左右直径 $8\mu\text{m}$ 的石墨纤维束交叉缠绕于 $\phi 37/\phi 50\text{ mm}$ 石墨管的外壁,在石墨纤维束仅占外表面 $1/5$ 的情况下,管子的水压爆破强度即可由7.5 MPa提高到10.5 MPa。复合(增强)不但可提高材料的强度,还可提高材料表面的耐磨蚀和耐冲蚀性能。敷覆陶瓷的目的,主要也是提高石墨材料的耐磨蚀和耐冲蚀性能。

不透性石墨广泛应用于各种化工过程中腐蚀严重的环节,绝大多数用于需要对腐蚀性物料进行加热或冷却(冷凝)的场合,也用于腐蚀性物料的洗涤、吸收、反应、焚烧等单元操作。主要用它们制造各种类型的石墨设备,也用于制造管道、管件、密封元件或衬里砖、板等零部件。在化工、冶金、轻工、机械、电子、纺织、航天等工业部门及众多行业的三废治理中,不透性石墨制品正发挥着愈来愈重要的作用。

(姚建)

butoxing shimo zhipin kangchongji qiangdu de ceding
不透性石墨制品抗冲击强度的测定 (determination of impact strength of impervious graphite product) 测定不透性石墨制品试样的抗冲击强度。试样在冲击负荷作用下破坏时所吸收

的功(冲击吸收功),除以试样缺口底部横截面积所得商,即为试样的抗冲击强度。试样带有V形缺口,其尺寸应符合图1规定。图2为冲击强度试验示意图。

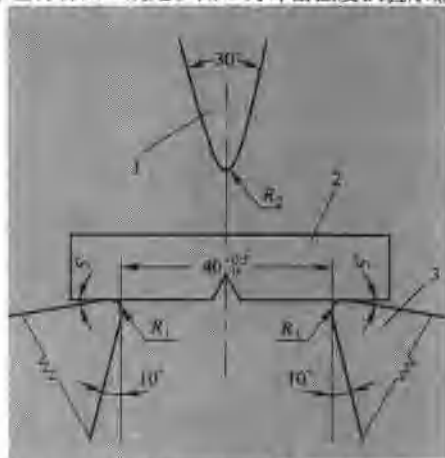


图1 试验机的试样支座及摆锤刀刃尺寸

1—摆锤;2—试样;3—支座

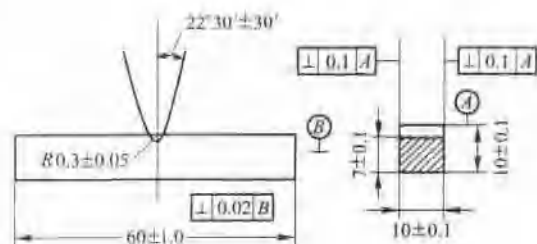


图2 冲击强度试验示意图

试验机的标准打击能量为0.490J和3.923J。摆锤刀刃开始接触试样的瞬时打击速度为2.9 m/s。用游标卡尺测量缺口处的宽度和厚度。根据试样预期冲击消耗功选择试验机量程,调整试验机简支架跨距 $40\text{ mm}\pm 0.5\text{ mm}$ 。将试样紧贴支座放好,并利用试样找正器使摆锤刀刃正好能打击在缺口中心背面。记录试样经摆锤冲击后断裂时的冲击功。按式(1)计算冲击吸收功:

$$A_K = A - \Delta A \quad (1)$$

式中 A_K 为试样冲击吸收功,J; A 为试样断裂的冲击功,J; ΔA 为冲击试验机消耗功,J。由试验机说明书查出。

再按式(2)计算出冲击强度:

$$a_K = A_K / b \cdot h \quad (2)$$

式中 a_K 为冲击强度, J/m^2 ; b 为试样缺口处宽度,m; h 为试样缺口处高度,m。

(袁继雄)

butouxing shimo zhipin kangla qiangdu de ceding

不透性石墨制品抗拉强度的测定 (determination of tensile strength of impervious graphite product) 测定不透性石墨试样受拉伸断裂时单位面积上承受的载荷。块材、管材和粘结件抗拉试样的尺寸分别如图 1、2、3 所示。

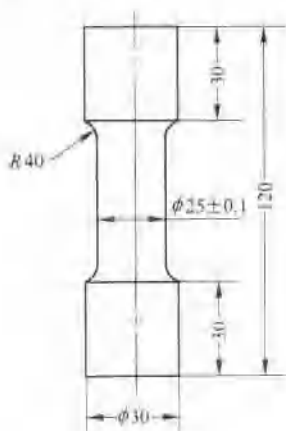


图 1 不透性石墨块抗拉试样

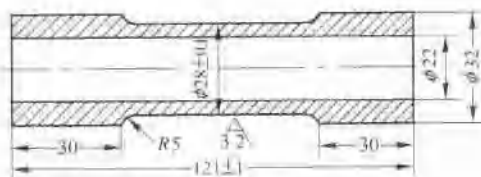


图 2 石墨管抗拉试样

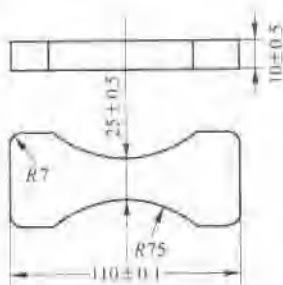


图 3 粘结件抗拉试样

用游标卡尺测量试样最小截面处的尺寸,并计算截面面积。将试样放入夹具中,调整试样与上下夹具的轴线在同一中心线上。以均匀缓慢的速度施加拉力至试样有效部位被破坏,记取载荷值。按下式计算试样的抗拉强度:

$$\sigma_t = P/S$$

式中 σ_t 为抗拉强度,MPa; P 为破坏载荷, N; S 为试样有效部位截面积, mm²。

(袁经链)

butouxing shimo zhipin kangya qiangdu de ceding

不透性石墨制品抗压强度的测定 (determination of compressive strength of impervious graphite product) 测定不透性石墨制品试样的抗压强度。

试样尺寸为:块材 45(±0.1) mm × 45(±0.1) mm; 管材高度等于公称外径, 极限偏差 ± 0.1 mm, 浇铸件和粘结件 25(±0.1) mm × 25(±0.1) mm。试样受压面平行度允许差 0.05 mm。用游标卡尺测量试样直径(管材应测内径)。将试样放在试验机工作台面中央,以 10~15 MPa/s 的加载速度连续均匀。无冲击地施压至试样破坏,记录极限负荷值。块材、浇铸件和粘结件试样的抗压强度按式(1)计算。

$$\sigma_c = 4P/\pi D^2 \quad (1)$$

式中 σ_c 为抗压强度, MPa; P 为压缩载荷极限值, N; D 为试样直径, mm。

管材的抗压强度按式(2)计算:

$$\sigma_c = 4P/\pi(D^2 - d^2) \quad (2)$$

式中 D 为试样外径, mm; d 为试样内径, mm。

(袁经链)

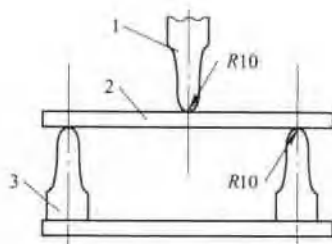
butouxing shimo zhipin kangzhe qiangdu de ceding

不透性石墨制品抗折强度的测定 (determination of flexural strength of impervious graphite product) 测定不透性石墨制品试样的抗折强度。

试样的尺寸为:块材 120(±0.5) mm × 20(±0.1) mm × 20(±0.1) mm, 平行度不大于 0.1 mm/100 mm, 管材长度等于管外径的 5 倍加 30 mm, 粘结剂浇铸件 120(±0.5) mm × 20(±0.2) mm × 20(±0.2) mm。

采用两点支撑一点加载的试验装置(三点法)见图。

块材上压头的宽度应大于试样宽度, 管材压头压在试样上的部位为半圆凹槽形, 其半径及宽度均与试样半径相同。支座跨距为:块材等于 100 mm ± 0.5 mm; 管材等于试样外径的 5 倍。用游标卡尺测量块材的宽度与厚度或管材的内外径。调整好支座跨距, 放好试样, 使上压头与支座的轴向均垂直于试



抗折强度试验装置
1—上压头;2—试样;3—支座

样轴。将压头压在试样上,以 5 mm/min 的加载速度均匀无冲击地施加负荷至试样断裂,记录断裂时负荷值。石墨块材与管材的抗弯强度分别按式(1)和(2)计算:

$$\sigma = 3PL/Bh^2 \quad (1)$$

$$\sigma_t = 8PLD/\pi(D^4 - d^4) \quad (2)$$

式中 σ 为块材抗折强度,MPa; σ_t 为管材抗折强度,MPa; P 为断裂负荷; N ; L 为支点跨距,mm; B 为试样宽度,mm; h 为试样厚度,mm; D 为石墨管外径,mm; d 为石墨管内径,mm。

(袁经琰)