

71.224
818

炭石墨材料工艺

谢有赞 编著

Technology of Carbon and Graphite Materials

by

Xie Yu-Zhang

炭 工 料 材 墨 石

ZK547/05

湖南大学出版社



前 言

湖南大学化工系自1963年开办国内唯一招收炭素专业（现属该系无机非金属材料专业）本科生以来的20多年中，为有关科研、生产和管理部门输送了相当数量的炭素材料专业技术人才。由该专业教师根据教学大纲编著的教材，除满足本校的教学外，还深得有关方面的厚爱，致使外单位向该校索取教材的势头日高。但是，由于种种原因，历年所编的许多讲义，除有关课程的内容在《碳素》杂志连载过之外，一直未得到正式出版机会。在这种情况下，作者得到许多学者的鼓励与支助，在总结多年来的教学与科研的基础上，编著了这本《炭石墨材料工艺》，以飨读者。

随着科学技术的迅速发展，炭素领域的新工艺、新产品、新设备层出不穷，各方面不但对炭素材料专业的教学提出了更高的要求，而且期待有系统又实用的炭石墨材料的专著尽快问世。作者深感责任大，力难从心。因此，唯有下决心在紧迫的时间里，在总结多年教学科研经验的基础上，博采众长、尽快从眼前的大量资料中收集最新的科研成果和数据，遵循一个基本的工艺程序、重点阐明生产工艺原理，着力讨论从原料至成品的各工序的生产要点，并翔实地叙述常规炭石墨材料的特性和检测方法，力求使本书原理明确、要点突出、层次紧凑，成为一本既符合国情，又熔系统性、全面性、新颖性于一炉的、利于教学便于自学的教材和参考书，而不是把它编成包罗各种炭石墨制品、各种观点，各种理论的大全。本书若能引起机械、电机、冶金、化工、煤炭等有关材料科学的人们对炭石墨材料的关注与兴趣，或对该类材料的科研和生产起到疏导作用，或

为本行业的干部进修与专业培训提供合意的教材，作者将因如愿以偿而感到欣慰。

本书为了采用法定单位制，对文、图中的单位或经过换算，或以乘系数的方式表示。

本书由谢有赞为主编著并统稿，其中第一章由马冬、第十一章由艾丁编写。王秀贞为本书绘制了大部分插图。

应当指出，本书的出版与各方同仁和有关领导的支持息息相关，尤其是富源、漠桐、郴州、东安、天津、兰州、吉林、合肥、自贡、哈尔滨等炭素厂的领导和同志们，都在精神上、有的还在经济上给予了热情的支持。耀南、中赋同志也为本书提供了资料。在此，作者向大家致以诚挚的谢意。

由于作者才疏学浅，又时间仓促，书中之缺点和错误一定存在，敬希读者批评指正。

作者 1988年4月于长沙

序

金刚石、石墨、无定形碳是碳的三种同素异构体。炭石墨材料是指选用石墨或者无定形碳作为主要固体原料、辅以其它原料，经过特定的生产工艺过程而制得的无机非金属材料。现代炭石墨材料的应用范围相当广泛，品种相当繁多，其综合性能非常优异。它已经成为现代科学技术、特别是航天与核工业等部门所不可缺少的极为重要的工程结构材料、高温材料、导电材料、抗磨材料、功能材料。

二十世纪八十年代，全世界每年需要的炭石墨材料大约在一百万吨以上，如果将所有糊类产品计算在内，其需求量就更大。

我国现代炭石墨材料工业的出现，是以五十年代中期的抚顺人造石墨电极车间、吉林炭素厂、哈尔滨电碳厂投产为标志。经过30多年的发展，已初步形成了炭石墨材料工业体系。我国目前已能生产人造石墨电极约11万吨，如果包括其它压制品和糊类合计可达30万吨左右。

炭石墨材料是一种古老而又年青的新型材料，有其古老的产品，也有用现代科技进步所创造的产品。所谓古老，可以追溯到地球上有了人类，人们就对炭有了感受。在发现北京猿人的周口店洞穴中，同时发现了大量的炭和灰烬，这些炭是大约四十万年前的遗物，随后，人类更懂得用火和炭取暖与烧熟食物。对当时的人类来说，炭只是一种热源。公元前四十至五十世纪前后，人类发现了可以用炭炼铜炼铁的技术。后来，又能用天然石墨与粘土混合制作熔炼金属的坩埚。

在原始公社时期，我们的祖先就能用炭黑作彩陶的黑色颜料和精致的黑陶的配料。在中国湖南省长沙市马王堆发现的两

千一百多年前的西汉古墓中，用木炭填塞在外椁周围，形成吸潮层保护了棺椁、尸体和大批随葬品未受腐蚀，这说明我们的祖先在公元前对炭的化学吸附性能就有了较深的认识。我国用烟制墨，则是后汉时代。到唐朝，用木炭制着火药。用骨灰做解毒内服药。如此等等。

从比较粗糙的炭石墨制品应用于工业中到现代高质量的炭石墨材料问世，各工业先进国家也只有百多年历史。

1800年意大利人亚历山大·伏特(A. Volta)在巴黎科学院发表了他多年实验研究的原电池的论文，后来他提出在伏特电池(原电池)中可以用炭电极代替金属电极。就在同时，英国科学家戴维(H. Davy)，利用伏特电池，使两根木炭电极之间产生电弧。由于木炭电极强度低，易烧损，英国人佛考尔特(Foucault)用经煤焦油分解形成的一种硬炭，加工成小棒代替木炭，大大延长了电弧电极的寿命，从此，开辟了炭素材料在电气方面的用途。

1841年德国人本森(R. W. Bunsen)又将电池的铂电极改为炭素电极，并提出了制造炭素电极的方法。他的方法是用能结焦的煤粉和焦粉，以2:1比例混合，压成棒状，焙烧制成炭电极。其后，重铬酸电池等相继问世，这些一次电池都是以炭为正极的。

1846年，英国人斯梯特(Stait)和爱德华兹(Edwards)获得了用焦炭粉末加砂糖粘结剂制造电炉用电极和弧光炭棒的专利权，并开始了工业性生产。但是，这时的炭棒气孔率高，结构疏松。那时就有人建议用煤焦油或砂糖溶液浸到炭电极气孔中去，并经二次焙烧，减少制品气孔率，提高强度。

1855年在德国设立了制造电池炭棒的工厂。随后德国人在1860年用天然石墨制成炭板用作高炉内衬，1865年又用作锰钢冶炼炉的炉床，以代替粘土砖。

十九世纪七十年代，电炉炼制合金钢的技术有新的发展。1876年法国人卡尔（Carre）和布路什（Brush）制成了炭质与石墨质炼钢电极，他们提出的生产过程与现代工艺非常近似。

日本大约在1884年建立了第一家炭素企业，专门生产电池炭棒。

在十九世纪七十年代到八十年代，电机工业得到了飞快发展，炭素材料的应用也有了新进展。1877年美国人爱迪生用炭素材料制造了电话机上的振动膜、炭粒和炭素杯，构成了电话的送话器系统。

最原始的发电机内是用一束形如“刷子”的金属丝从电机的转子导出电能。随着电机的发展，这种“刷子”无法满足要求，后来制成的铜石墨块的“电刷”，虽能导出电能却无整流作用。直到1883年，法国人法比（Farbe）根据炭电极制造方法，制成了炭质电刷，除有传递电的功能外，还有润滑和整流作用。

1885年至1890年英、德等国相继建厂生产电刷。

1884年德国人巴恩斯（Barns）用天然石墨制造耐高温和耐化学腐蚀的衬垫材料。1886年开始将大量炭电极和阳极糊用于电解铝的生产。

1895年美国人艾奇逊（B.G. Acheson）在研究碳化硅的制造方法时发现了人造石墨。艾奇逊利用上述生产方法进一步研究，制成了电解和冶炼用的人造石墨电极，这是炭石墨材料科研和生产的巨大进展。

1899年，艾奇逊在尼亚加拉瀑布城设立了艾奇逊石墨公司（现联合碳化物公司炭素产品部），主要生产电解用阳极。

二十世纪初期，炭石墨材料工业取得了飞速发展，世界许多有名的炭素石墨工厂几乎都是那时兴建的。

从二十世纪开始，炭石墨材料工业伴随电热化学工业进一

步发展，石墨制品广泛应用到各个新兴工业部门中、如电解食盐制得氯气和烧碱。到了二十年代石油化学工业的兴起，又促进了炭素工业的发展。炭石墨材料已有导电制品、高温炉衬制品，耐化学腐蚀的制品。由于浸入合成树脂，使石墨具有不透气性，从而制成了化学工业广为应用的热交换器产品。

1942年美国入弗米 (E. Fermi)，在他发明的原子能反应堆中用了石墨作为中子减速材料。这种高纯石墨的生产成功，使人们对炭石墨材料的认识有了新的飞跃。后来英国的科尔达豪尔核电站使用了几千吨石墨。这充分说明了各国科学家长期以来潜心研究炭石墨材料的基本结构、各种物理化学特性及生产工艺原理有了巨大成果。

高纯石墨出现后，很快被应用于电子工业的锗和硅等提纯工艺中。各向同性的高密石墨不但是电炉冶金和电火花加工适用的电极材料，而且也是当今宇航工业不可缺少的材料之一。随着现代科学技术的发展，人们又研制出了接近单晶石墨的再结晶石墨和热解石墨以及非结晶的“玻璃型”碳。特别是在最近二十年中不断涌现的炭石墨材料新品种开拓了炭石墨材料应用的新纪元。这些新品种中，有柔软的、强度比钢还高的碳纤维、碳布，机械密封用的硬质石墨和柔性膨胀石墨，还有氟化石墨、硅化石墨以及石墨复合材料、石墨功能材料、石墨润滑剂、合成金刚石用石墨、镁碳砖、胶体石墨等。

可以预料：随着“四化”的推进，我国炭石墨材料工业的发展步伐会更快；从事研制石墨材料的科技人员会急增；对炭石墨材料的基础理论、工艺原理、生产和装备、以及新品种开发等方面的研究，均将日新月异获得新成就。

炭 石 墨 材 料 工 艺

Technology of Carbon and Graphite Materials

目 录

前 言

序 (序1~序4)

第一章 炭与石墨

第一节 炭的生成 1

第二节 烃类炭化 5

第三节 碳的同素异构体 9

第四节 炭与石墨 12

第五节 炭的石墨化 14

第二章 炭石墨材料生产用原料

第一节 石油焦 24

第二节 沥青焦 26

第三节 无烟煤 34

第四节 天然石墨 38

第五节 冶金焦 42

第六节 炭黑 44

第七节 煤沥青 46

第八节 树脂 56

第九节 其它辅助材料 57

第三章 炭素原料的煅烧

第一节 煅烧的意义 58

第二节 煅烧工艺与设备 65

第三节	罐式煅烧炉的烘炉	84
第四节	电热煅烧炉	86
第四章	炭石墨原料的破碎与筛分	
第一节	物料破碎原理	90
第二节	破碎机械	93
第三节	粉碎设备	112
第四节	筛分	125
第五章	炭石墨材料生产配料	
第一节	原料选择	130
第二节	粒度组成的选择	137
第三节	粘结剂的用量	141
第四节	返回料的使用	145
第五节	制品配方	146
第六节	配料计算	148
第七节	配料操作	155
第六章	混捏与糊料	
第一节	混捏原理	157
第二节	混捏设备	159
第三节	混捏工艺	165
第四节	辊压工艺	167
第五节	压粉的制备	168
第七章	压型	
第一节	压型方法	170
第二节	压型设备	171
第三节	炭石墨材料的挤压工艺	175
第四节	炭石墨材料的模压工艺	186
第五节	振动成型	195
第六节	等静压成型	202
第七节	成型中的抽气	207
第八节	捣固成型工艺	210

第八章	炭石墨材料的焙烧	
第一节	焙烧的机理	211
第二节	焙烧工艺	217
第三节	填充料的作用	225
第四节	焙烧新工艺	229
第九章	石墨化	
第一节	石墨化机理	234
第二节	石墨化过程	239
第三节	石墨化炉的结构	252
第四节	石墨化炉的生产工艺	261
第五节	石墨化炉的配电	269
第六节	石墨化炉传热方程式	277
第七节	高纯石墨的生产	284
第八节	炭石墨制品的机械加工	287
第九节	炭石墨工业环保	288
第十章	炭石墨材料的浸渍和密实	
第一节	浸渍与密实的意义	290
第二节	设备与工艺	295
第三节	密实工艺	305
第十一章	炭石墨材料检测技术	
第一节	炭石墨材料常用检测项目	313
第二节	煤沥青软化点与游离碳测定	320
第三节	炭石墨材料密度测定	323
第四节	粉末电阻率测定	327
第五节	炭石墨材料机械强度测定	330
第六节	石墨电极弹性模量测定	333
第七节	石墨电极氧化性测定	335
第八节	炭石墨材料热膨胀系数 (CTE) 测定	336
第九节	炭糊类检测试样的焙烧方法	339
第十节	电刷静态性能测定	341

第十二章	炭石墨材料的性质	
第一节	炭石墨材料的热学性质	347
第二节	炭石墨材料的电学磁学性质	358
第三节	炭石墨材料的力学性质	364
第四节	炭石墨材料的化学性质	375
第五节	炭石墨材料的织构性质	379
第十三章	炭石墨材料种类与应用	
第一节	炭糊类	391
第二节	炭制品类	403
第三节	炭阳极和炭电极	410
第四节	石墨阳极	415
第五节	石墨电极	420
第六节	电刷	431
第七节	炭石墨机械密封材料	436
第十四章	炭石墨材料化学工艺	
第一节	石墨层间化合物	439
第二节	氟化石墨	441
第三节	膨胀石墨	452
参考文献		458

第一章 炭 与 石 墨

第一节 炭的生成

一、自然界中的碳

从地球化学的观点来考察碳元素，碳以单质或化合物的种种形式分布在自然界中。大气和海水里中储蓄着充足的 CO_2 。大气和海水之间通过海面进行着 CO_2 的交换，一年之间的交换量可达大气和浅海含碳量的 $1/10$ 或 $1/5$ 。海水里的 CO_2 进行水合后成为 H_2CO_3 ，并解离成 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ，在 pH 为 $7.9 \sim 8.2$ 的海水里，大部分以 HCO_3^- 的形式存在。大气里的 CO_2 通过植物，而海水里的 CO_2 、碳酸盐和重碳酸盐主要通过浅海有光层里的植物、浮游生物，各自迁移到生物圈里。每年迁移的碳量也可达大气和浅海里存在碳量的 $1/10$ 或 $1/5$ 。而同等的碳量由生物的呼吸和遗骸的分解而回到大气和海洋里。与这种大气圈、水圈和生物圈之间的循环速度相比，通过地下地质过程的迁移速度是非常慢的。经过数亿年的漫长岁月，地下也积蓄了作为堆积物存在的大量的碳元素。由此可知，碳的资源以两种类型存在。一种是循环型的资源，由植物和动物所代表的生物与 CO_2 气体；另一种是循环速度很慢，但数量极大的堆积物。如表1-1。

金刚石存在于由地壳下地幔上部的岩浆，在火山爆发时遗留下来的金伯利岩火山筒中。由大陆盾状地带发现的这种超盐基性矿物形成的火山筒，垂直穿过在水平方向上堆积起来的地壳砂层，其断面的形状和大小不一，大的直径可达一公里。

石墨存在于变质岩和变质的石灰岩层中。因折皱而被压入

表1-1

自然界中碳元素存在比例

存在领域	碳元素存在		占第一位的元素及比例	备 注
	比 例	顺 序		
地球表面	0.08%(wt)	14	O (49.5%)	植物…
宇 宙	1.35×10^7	4	H (2.6×10^{10})	CO ₂ , …
地 壳	0.02%(wt)	16	O (46.4%)	石墨、金刚石
海 水	28mg/l	8	Cl (19000mg/l)	HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻

地壳深处的有机质堆积物，在高压下，因受岩浆及其伴随的气体和热水等高温作用偶而变为石墨。石墨几乎都同粘土或其他矿物一起被开采出来。其形状为块状、鳞片状、粉状等。

在自然界中，除金刚石、石墨近乎纯碳之外，还有炔碳。它是由具有sp杂化轨道的所谓二方碳构成的碳的另一种同素异构体。它常以银灰色或白色的针状晶体与陨石中似乎是熔融形态的石墨共存。其次，据说在2700~3000K和减压下，在碳升华时的最高温度下，也有炔碳被发现。

自然界中，无烟煤也是近乎纯碳的物质，其含碳量为90~95%。在人类生活进程中，还逐渐生产和利用了木炭、炭黑及焦炭。

总之，在自然界中，碳氢化合物置于高温高压条件下，经反应的生成物可能是炔碳、石墨和金刚石。但由于金刚石的生成条件相当苛刻，天然金刚石的获得极为稀罕。从碳氢化合物到纯碳的转移过程中，以向石墨结构物转化为更容易。

二、炭的生成

从自然界中取得的纯碳（例如炔碳、石墨）是历经漫长的转化过程的生成物。作为这些近乎纯碳的原始物，可以是煤、

石油、植物等。它们是H、O、N、S等有机物的混合体。煤含碳为60~90%，木材含碳为50%左右，石油含碳为80~90%，天然石墨含碳近100%。自然界中其它碳来源当然还有，如天然气、二氧化碳。因此，炭素原料的来源是非常广泛的。不过，从自然界中直接获取炭素原料决非轻而易举。要取得现代工业所需求的炭素原料，仅仅依赖从自然界的CO₂的生成循环取得碳氢化合物是不可想象的。这就是需要掌握开发以碳元素为基础的新型工业循环的科学技术的原由。

由碳氢化合物热解能生成许多产物，尤其是其最终产物是炭。此类热解技术的发展，为现代炭素工业开拓了新领域，给炭素工业带来了巨大活力。

从炭素观点来看，碳氢化合物转化为炭的过程称为炭化。其反应机理，将在下一节中作简单说明。本节我们注意的问题是碳氢化合物能够生成炭。

石油、煤等一般认为是在亿万年以前被埋入地层下的动物和植物，在隔绝空气、受地球热和地层高压等条件下作用转化的结果。这类物质，仍然为碳氢化合物，但已经有所炭化。而无烟煤可以看作是近乎炭化后期的产物。

同理，天然石墨可以认为已完全炭化，并且达到了石墨化，但是，由于各种状态的差异，也就难以认为所有的天然石墨具有同一形式。

自然界的碳，不管是哪种形式，均可理解它是有机物经热裂反应的生成物。自然界的有机物或者合成树脂等人造有机物。不管是气体、液体还是固体，只要在隔绝氧的条件下，在有热的作用下，就可以从烃类化合物生成炭。这就是工业上利用受热反应进行有机物的炭化的启示。

炭化将使碳氢化合物中的碳保留下来，而氢和其它元素通过受热分解被排除逸出。特别重要的是残留下来的碳原子重新

组合，形成碳的六角网面结构。表 1-2 列出了各种有机物炭化生成的炭。各种生成炭都是炭素工业的原料。

表1-2 炭素材料的生成

初 始 原 料	中 间 原 料	炭化时形态	生成的炭素材料
石 油	重 油	液 相	石油焦
煤		液 相	冶金焦
煤	煤焦油 沥青	液 相	沥青焦
植 物		固 相	木炭、活性炭
木 材	纤维素	固 相	纤维状炭
天 然 气		气 相	炭黑、热解炭、石墨晶须
合成高分子		固 相	硬质炭、纤维状炭

一般而言，往往称液相炭化生成物为焦，固相炭化生成物为炭。前者是软质炭，后者是硬炭。当然，有时也有例外。

对于炭化生成炭，主要是靠有机物受热脱氢反应。同样，采用非加热的方法，如用化学方法脱氢，也是可能的。有机物在浓硫酸或氢氟酸作用下，可以进行一定程度的炭化。

另外，通过射线辐照使有机物“架桥”或分解脱氢，也可炭化。但是，要完全炭化都离不开热的作用。

与脱氢生成炭相反，将石墨酸还原也可生成炭。

我们知道，碳在高温下与金属反应，可生成碳化物，在熔融金属中可溶解一定量的碳。同样，炭化硅等化合物，在熔融温度发生分解会游离出石墨；溶解有碳的铁，随着温度变化碳

的溶解度反而减少，也可游离析出石墨，它们往往是结晶程度很高的石墨。

总之，不同有机物在不同反应条件下，可以取得不同结构、不同结晶程度以及不同组合形式的炭。

第二节 烃类炭化

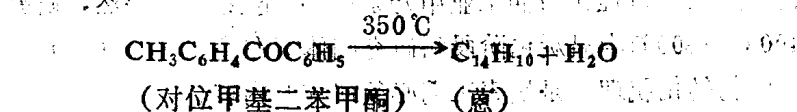
一、解热反应定义

大多数烃类物质，当在一定温度下单独存在时，随着时间的推移，不可避免地终将导致一系列的多阶段反应。这些反应，可以被概括为两大类，前期的热分解反应和后期的热聚合反应。但是，由于工业原料的组成的复杂性，以及反应路径的多方向性，这二类反应经常重叠或交差地进行，以致出现多种多样的产物。这一类过程在有机化学、石油化学和固体燃料化学中通常称为热解。但在炭素化学学科中则都被称作炭化。因为后者以固体炭为其目的产物。

热解的概念系泛指有机化合物在受热时所发生的分解或分解的重合而生成最终产物的过程。此反应过程可以在低至100℃多的液相中进行，如烷基丙二酸的分解。



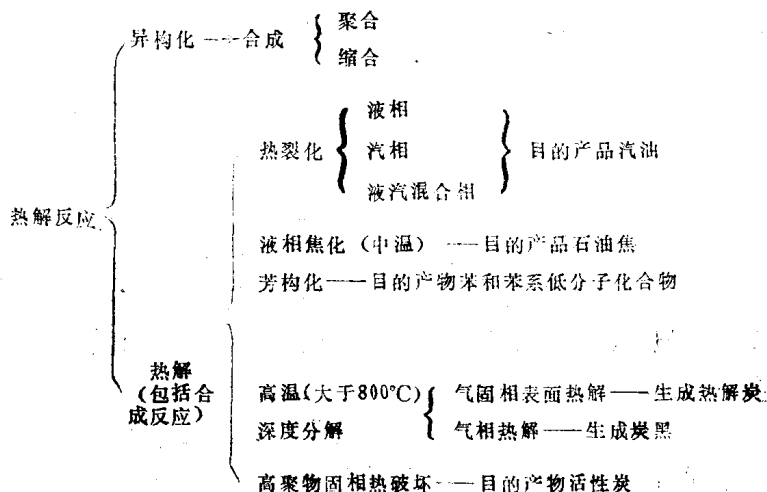
也可以在350℃左右的中温下进行，如：



也可在600~1000℃的高温下实现此过程，如丁烷在600℃的石英管中生成低分子烯和烷烃，或在莫涅耳金管中生成碳和氢。由此可见，热解这一名词不仅指一个大分子经热分解而生成小

分子这种一次反应，而且也包括一次分解产物的进一步缩合或聚合成大分子的二次反应。

有机物的热解过程可以归纳分类如下：



可见，由于反应物质的分子量大小和温度等条件的差别，热解反应可以独立进行于气、液、固不同的相或混合相的条件下。显然，由于内外条件（内在条件如反应分子结构，外部条件如温度、压力、状态等）的不同。反应体系将经历各自的路径而得到不同结构和性能的产物。

上述分类所涉及的范围仅限于中温液相热解和中温液相炭化。这二个过程在石油工业中乃是相互连接的。显然，研究400℃—600℃中温炭化阶段和研究固体炭在高温（3000℃）下的结构转化机理，是炭素工艺必须研究的内容。

二、中温液相热解过程的特殊性

中温（450℃左右）液相炭化和高温（750~1000℃）气相炭化的特点分述如下。