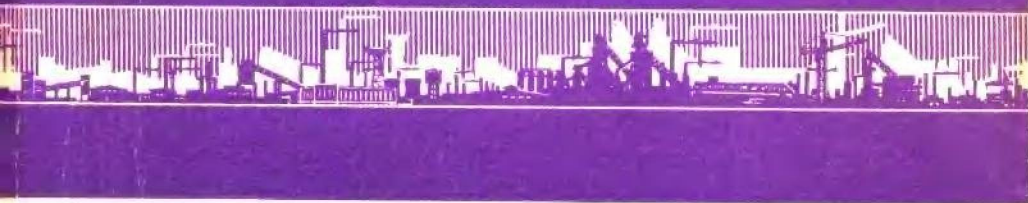


冶金生产技术丛书

YEJIN SHENGCHAN JISHU CONGSHU

炭和石墨制品生产



冶金工业出版社

81.27
407

冶金生产技术丛书

炭和石墨制品生产

《炭和石墨制品生产》编写组 编

冶金工业出版社

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

人民，只有人民，才是创造世界历史的动力。

一个粮食、一个钢铁，有了这两个东西就什么都好办了。

入门既不难，深造也是办得到的，只要有心，只要善于学习罢了。

出版说明

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，冶金工业战线上的广大职工，贯彻执行**鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义**的总路线，高举“**鞍钢宪法**”的光辉旗帜，坚持独立自主，自力更生，艰苦奋斗，勤俭建国的方针，抓革命，促生产，夺取革命与生产的新胜利。

为了适应冶金工业发展的需要，根据广大冶金工人学习生产技术知识的迫切要求，我们组织编写了一套《冶金生产技术丛书》，介绍冶金工业采矿、选矿、有色金属冶炼和加工、炼铁、炼钢、轧钢、金属材料等有关生产技术操作和基本知识，供冶金工人阅读，并给从事于冶金工业的干部和技术人员参考。

《炭和石墨制品生产》是这套丛书中的一种。

本书详细叙述了炭和石墨制品生产的工艺和操作技术，也简明的讲述了有关的基础理论，并列举了一些生产有关的计算方法。内容包括：制品分类，原料，破碎与筛分，配料，压型，焙烧，浸渍，石墨化及机械加工等。

由于水平有限，书中可能会有不少的缺点和错误，恳切希望读者批评指正。

目 录

第一章 总论	1
第一节 炭的存在形式与一般性质	1
第二节 炭和石墨制品生产发展概况	6
第三节 炭和石墨制品的主要用途	8
第四节 炭和石墨制品的生产工艺流程	10
第二章 炭和石墨制品的分类和品种	13
第一节 石墨化电极	14
第二节 石墨化阳极	17
第三节 石墨化块	19
第四节 预焙阳极	20
第五节 炭素格子砖	21
第六节 炭素电极	22
第七节 侧炭块	23
第八节 底炭块	25
第九节 高炉炭块	25
第十节 电炉炭块	26
第十一节 阳极糊	27
第十二节 电极糊	28
第十三节 底部糊	29
第十四节 粗缝糊	29
第十五节 细缝糊	30
第十六节 半导体及电子工业用的高纯石墨	30
第十七节 不透性石墨（石墨化工设备）	31
第三章 生产炭和石墨制品的原材料	34
第一节 石油焦	34
第二节 沥青焦	37
第三节 冶金焦	39
第四节 无烟煤	39

第五节	煤沥青	40
第六节	煤焦油	42
第七节	蒽油	43
第八节	天然石墨	43
第九节	石墨化碎	44
第十节	其他辅助材料	45
第四章	煅烧	46
第一节	煅烧的一般概念	46
第二节	原料在煅烧前的保管和预碎	54
第三节	煅烧设备	55
第五章	破碎和筛分	71
第一节	物料破碎的一般概念	71
第二节	破碎设备	72
第三节	筛分与筛分设备	89
第四节	破碎与筛分流程	94
第六章	配料方的编制与配料操作	97
第一节	不同品种产品对原料的选择	97
第二节	骨料粒度组成的选择	99
第三节	粘结剂的选择与使用	108
第四节	生产返回料的使用	110
第五节	各类炭和石墨制品配料方举例	111
第六节	工作配方的计算方法	113
第七节	配料的操作	116
第七章	混捏	117
第一节	混捏的目的	117
第二节	混捏设备	117
第三节	混捏的工艺操作	122
第四节	商品糊的成型(铸块)	124
第八章	压型	126
第一节	压型的目的和方法	126
第二节	压型设备	128
第三节	压型的工艺操作	133

第四节	挤压半成品的废品类型及其产生原因	139
第九章	焙烧	142
第一节	焙烧的一般概念	142
第二节	焙烧过程中的四个阶段	143
第三节	焙烧炉的分类和工艺操作	147
第四节	焙烧填充料的要求和加工	166
第五节	焙烧工序废品类型及其产生原因	168
第十章	浸渍	170
第一节	浸渍的目的	170
第二节	炭和石墨制品的总孔度和开口孔度	172
第三节	浸渍剂的物理性质及对浸渍效果的影响	173
第四节	浸渍设备	175
第五节	浸渍的工艺操作	176
第十一章	石墨化	181
第一节	石墨化的一般概念	181
第二节	石墨化过程及其转化条件	183
第三节	石墨化炉	186
第四节	石墨化供电设备	189
第五节	石墨化的工艺操作	197
第六节	石墨化炉的电气操作	205
第七节	石墨化工序废品类型及其产生原因	212
第八节	高纯石墨的生产	214
第十二章	机械加工	217
第一节	炭和石墨制品机械加工的目的和特点	217
第二节	加工设备	219
第三节	加工用的刀具及量具	224
第四节	石墨化电极及接头的加工工艺	230
第五节	炭块的加工	241
第六节	机械加工车间的通风除尘	242
第十三章	生产过程中的分析检验方法	244
第一节	水分的测定	244
第二节	灰分的测定	246

第三节	挥发物的测定	248
第四节	全硫量的测定	249
第五节	煤沥青软化点的测定 (环球法).....	251
第六节	煤沥青游离炭的测定	253
第七节	真比重的测定	254
第八节	粉末比电阻的测定	256
第九节	假比重的测定	259
第十节	抗压机械强度的测定	260
第十四章	原料质量与工艺条件对产品质量的影响	261
第一节	真比重	262
第二节	假比重	263
第三节	孔度	266
第四节	灰分含量	268
第五节	机械强度	270
第六节	比电阻	273
第七节	对其他一些物理化学指标的简述	275
第十五章	技术经济指标及其计算方法	279
第一节	产品品级率	279
第二节	工序成品率	280
第三节	产品总成品率	281
第四节	原料制备工序实收率与总实收率	281
第五节	每吨成品 (或工序半成品)原料消耗、辅助材料及动力 消耗	282
第六节	主要设备生产能力及运转率的计算方法	284

第一章 总 论

“科学研究的区分，就是根据科学对象所具有的特殊的矛盾性。因此，对于某一现象的领域所特有的某一种矛盾的研究，就构成某一门科学的对象。”

炭和石墨制品生产，是利用各种炭素材料经过一定的工艺过程加工制造各种炭制品、天然石墨和人造石墨制品的一门科学。通常泛指炭和石墨制品，就是这种经过一系列加工后具有一定外形及一定的物理化学性能的炭质或石墨质的导电材料或工程材料。今天的各种形式的炭和石墨制品的生产，是在人类研究自然界碳的存在和形成原因的基础上发展起来的。因此，当我们学习和掌握炭和石墨制品的生产技术时，应该首先对炭和石墨的一般性质有所了解。

第一节 炭的存在形式和一般性质

物质世界是由一百多种元素以不同的形态和不同的化合物、混合物组成的。碳在自然界中是一种很普通的元素。虽然它只占地壳元素总重的0.14%，但却是人们日常生活和工农业生产中十分重要和不可缺少的元素。

人们从矿物体中开采得到的碳有三种形态：金刚石、石墨和各种煤炭。金刚石和石墨是结晶形碳，各种煤炭为无定形碳。它们都是碳的同素异构体。

自然界存在三种不同形态的碳的同素异构体，这和他们形成时所经受的压力与温度密切相关。由于形成时的压力与温度不同，同样的碳元素可以生成不同形态和不同结构的物质，而且在一定的条件下又可以转化。例如，一些无定形碳加热到二千度(°C)以上的高温，可以转化为石墨，而石墨在极高的压力和高

温下又可以生成金刚石。人们利用这种碳的存在形式及其转化规律，生产人造石墨和人造金刚石。

金刚石、石墨和煤炭这三种碳的同素异构体的物理化学性质，有一致的地方，也有很多不同的地方。例如，它们在一定的温度下都能在空气中被氧化并生成二氧化碳。它们性质不同的地方也很多。下面对金刚石、石墨和煤炭的不同性质作一些介绍。

一、金刚石

纯金刚石的外观无色透明，通常由于夹杂的杂质元素不同而

呈现淡黄色、天蓝色、蓝色或红色，有强烈的光泽。金刚石属于等轴晶系，常成八面体，也有其他形状，它的晶体外形十分规整。由于金刚石的晶体构造中每个碳原子之间的距离都相等、且为共价键结合（见图1所示），因此它的强度很高，其硬度是所有矿物中最大者。它几乎不导电，导热性能也很差。透明的金刚石经

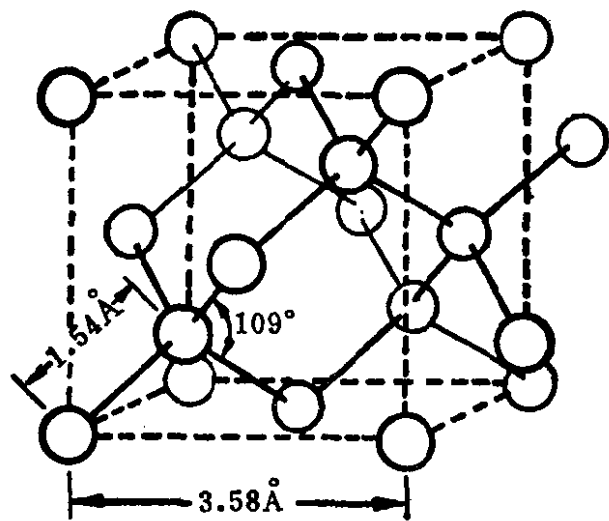


图 1 金刚石的晶体结构

琢磨可制成钻石，不透明或杂色的金刚石用作钻头和抽丝模板供钻探或金属抽丝用，小粒的金刚石可加工成高级轴承或研磨材料。

二、石墨

石墨与金刚石相比，在晶体结构与性质上都有很大的不同。石墨是一种碳原子之间呈六角环形片状体的多层叠合晶体（见图2）。从矿物体开采的天然石墨有两种：一种是鳞片状石墨，其颗粒外形为鳞片状，外观呈银灰色，有闪闪金属光泽，手摸有滑腻感并留有深灰色痕迹；另一种是土状石墨，颗粒外形为土粒状，呈深灰色，手摸之较少滑腻感。

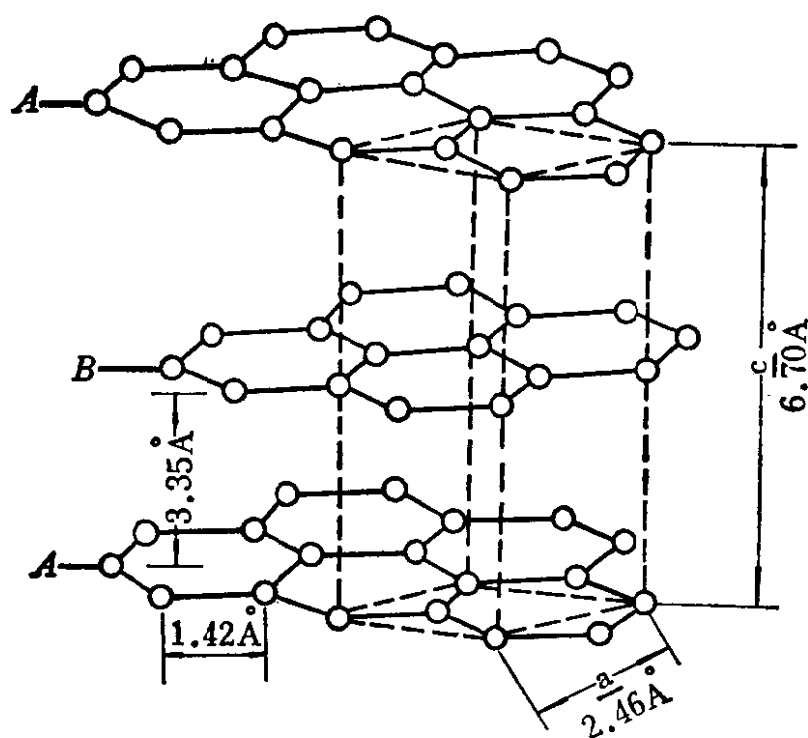


图 2 石墨的晶体结构

天然石墨一般含有较多的杂质，较好的天然石墨含碳量可达90%左右，但大多数低于此值。由某些无定形碳在高温下生成的人造石墨纯度要高得多，一般含碳量可达99%以上。石墨具有良好的导电性，虽然石墨的导电性不能与铜、铝等金属相比，但与许多非金属材料相比，石墨的导电性是相当高的。石墨的导热性甚至超过了铁、钢、铅等金属材料。石墨又有很好的耐腐蚀性，不论有机溶剂或无机溶剂都不能溶化它。在常温下，各种酸和碱对石墨都不发生化学反应，只是在500°C以上的温度才与硝酸、强氧化介质或氟气等起反应。

石墨又是一种能耐高温的材料。一般材料在2000°C以上早已化为气体或呈熔融状态，就是一些难熔金属在2500°C左右也会软化而失去强度。钨是所有已知材料中熔点最高的金属，熔点达到3410°C，但石墨在此温度下，如果是在还原性气氛中，是不会熔化的，只是在3700°C（常压）时升华为气体。一般材料在高温下强度逐渐降低，而石墨制品在加热到2000°C时其强度反而较常温

时提高一倍。石墨的弱点是耐氧化性能差。随着温度的提高，氧化速度逐渐加剧，有些研究单位测定石墨在450°C的热空气中、或在700°C的蒸气中、或在900°C的二氧化碳气流中每经过24小时都会损失1%的重量。

三、煤炭和焦炭

煤炭是泥煤、褐煤、烟煤及无烟煤等的通称。煤炭是几百万年以前的古代植物在地壳变动时埋入地下又受到一定的温度与压力炭化而成的。各种不同品种的煤炭的炭化程度相差很大，泥煤的炭化程度最差，因此泥煤中含有大量的挥发物，结构疏松；无烟煤的炭化程度要高得多。因此，无烟煤的挥发物含量较少，密度与强度也比较高。煤炭没有明显的结晶形态，它们通称为无定形碳。各种煤炭的形成过程和时间见表1。

成 煤 过 程					表 1
地 质 作 用				原始物质及递变产物	时 间
成 煤 过 程	第一 阶段	泥 炭 化 作 用	腐 泥 化 作 用	植 物 高等植物 ↓ 泥 炭 ↓ 褐 煤 ↓ 烟 煤 ↓ 无 烟 煤 物 低等植物 ↓ 腐 泥 ↓ 腐 泥 煤 长焰煤 气煤 肥煤 焦煤 瘦煤 贫煤	几 千 年 几 万 年
	第二 阶段	煤 化 作 用	成 岩 作 用		几 百 万 年 几 千 万 年
			变 质 作 用		几 亿 年

焦炭是另一种类型的无定形碳。焦炭不是开采得来的，而是用烟煤（炼焦煤）或某些含碳量高的物质（如石油沥青或渣油、煤沥青）在高温下隔绝空气加热使之焦化的产物。例如，用烟煤焦化后得到的冶金焦；用石油沥青或渣油焦化而得到的石油焦；用煤沥青焦化而得到的沥青焦。焦炭具有一些和一般煤炭不同的物理化学性质，如强度大、耐磨、抗压、含碳量高。多数焦炭在经过2000°C以上的高温处理后都能转化成石墨。

各种不同品种的煤炭（或焦炭）其物理化学性质相差很大。这种差别与各种煤炭（或焦炭）的初始原料种类、炭化程度（或热处理温度）及杂质含量直接有关。炭化程度越低（或热处理温度越低）或杂质含量越高，则煤炭（或焦炭）的导电性、导热性、化学稳定性越差。测定煤炭（或焦炭）中元素碳的含量及挥发物的含量可以间接了解各种煤炭（或焦炭）的炭化程度（或热处理的温度）。

元素碳是各种煤炭的主要成分。煤炭实际上是由碳、氢、氧这三种元素为主体以芳香烃缩合环为基本单元所构成的一种非常复杂的高分子有机化合物。煤炭中氧与氢元素的含量与炭化程度成反比，炭化程度越高，则氧与氢元素含量越少。煤炭中的其它元素含量比氧与氢还要少得多（见表2）。

几种主要煤炭与焦炭的元素组成 表 2

	碳 (%)	氧 (%)	氢 (%)	氮 (%)	硫 (%)
泥 煤	50~60	20~40	6~8	1~3	0.5~2
褐 煤	60~75	10~30	5~6	1~3	0.5~2
烟 煤	75~90	2~10	4~5	1~3	0.5~2
无烟煤	85~95	1~2	2~4	1~3	0.5~2
冶金焦	80~90	~0.2	~0.2	0.5以下	0.5~1.5
沥青焦	98~99	~0.2	~0.2	0.5以下	0.5
石油焦(生焦)	93~95	1~3	1~3	0.5以下	0.5~4
石油焦(煨后)	99.0	0.1	0.1	0.5以下	0.5

注：上述组成为不包括灰份杂质的元素组成。

煤炭的挥发物含量也是很重要的测定项目。挥发物是各种煤炭加热到一定温度所排出的可燃性气体。挥发物不是单一的成分，而是多种气体的混合物。它包括有氢、甲烷及其他碳氢化合物等。低分子碳氢化合物在较低的温度下分解和挥发；高分子碳氢化合物在较高的温度下分解和挥发。煤炭的炭化程度越高或热处理的温度越高，则挥发物的含量越少。各种泥煤的挥发物含量高达50~70%，褐煤的挥发物含量也达40~50%，各种烟煤的挥

发物含量约15~40%，无烟煤的挥发物含量较少，一般只有5~10%。经过1200℃左右高温焦化得到的冶金焦和沥青焦，其挥发物含量少于0.5%。石油焦的挥发物含量，由于焦化方法和温度不同波动在1~20%区间内。

无烟煤、石油焦、沥青焦和冶金焦是生产各种炭制品的主要原料，特别是石油焦和沥青焦是生产人造石墨的重要原料。用石油焦和沥青焦为原料生产的人造石墨产品，其质量比用天然石墨生产的还要好。

第二节 炭和石墨制品生产发展概况

由于炭和石墨具有一系列可贵的物理化学性质，如较好的导电性和导热性、耐腐蚀、耐高温等。因此，用各种焦炭和天然石

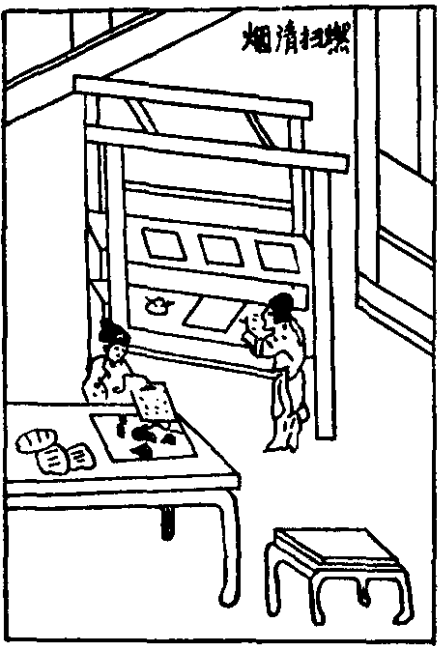


图 3 我国古代松烟制墨图

墨为原料生产的各种炭和石墨制品在各个工业部门应用很广。最早的炭制品，是以天然石墨与粘土混合后制成的熔炼金属用的坩埚和松烟制墨（图3）。它们已有数千年的历史。我国明朝的《天工开物》的冶铸第八卷即有记载。中国人民是一个勤劳勇敢的民族，我们的祖先在向自然界作斗争的过程中最早发明了冶炼铜、铁的技术，用铜或铁制成了各种生产工具、生活用具和作战兵器，以后又成功的冶炼了金、银、锡等许多种有色金属。由于

冶炼金属的需要，又发展了耐火材料的生产。用耐高温和耐腐蚀的天然石墨与粘土混合制成的坩埚，是熔炼金属的很好耐火容器。但是，作为导电材料使用的炭制品要晚得多。1800年用碳电极制造了一组实验室的电池，这是最早的碳质导电材料。到了

1810 年用木炭制成 用于产生 电弧的碳棒， 但是这种电弧碳棒的组织疏松， 机械强度很低， 易于被氧化。因此， 在高温下很快烧蚀。一直到 1842 年才实现了不用木炭而是用焦炭粉及结焦性煤生产碳电极的方法。碳电极的工业性生产是 1846 年左右开始的， 那时是用焦炭粉为原料并用糖浆作粘结剂。此外， 还研究成功了用煤焦油 或糖浆对 焙烧后的 产品进行 浸煮以减少孔度和提高强度的方法。1860 年开始了用天然 石墨制造 炼铁高炉用的内衬碳块代替过去常用的 耐火砖， 这是 近代 炭质 耐火 材料 使用 的开始。

十九世纪的七十年代， 世界上出现了电炉炼钢的新技术， 需要大量的耐高温的导电材料。1876 年以后， 制成了电炉炼钢用的天然石墨电极和炭素电极， 并在生产实践中逐渐形成了一套比较完整的炭制品制造工艺： 原料→破碎和磨粉→配料→与粘结剂混合成可塑性的糊状→加压成型→生制品的焙烧→机械加工。这为现代的炭和石墨制品工业奠定了工艺基础。此后不久又发明了电解炼铝和食盐电解（制取烧碱和氯气）。电解炼铝需要大量耐腐蚀、耐高温的筑炉材料和导电材料。食盐溶液电解也需要耐腐蚀的导电材料。炭制品完全适合于上述生产。由于电炉炼钢、电解炼铝及食盐电解工业的发展， 使炭制品的产量迅速增加， 规模也越来越大。

炭和石墨制品工业的又一次飞跃， 是在十九世纪末期发明了人造石墨电极（即石墨化电极）的生产方法之后。该法是将石油焦为原料生产的炭素电极加热到 2000°C 以上转化为结晶较为完善的石墨电极。它是在 1895 年试验成功的。石墨化电极与天然石墨电极或炭素电极相比， 质量大大提高， 如含杂质少、导电性能好、耐热性与耐急冷急热性高、化学稳定性好和热膨胀系数低等。虽然石墨化电极的生产成本要比天然石墨电极和炭素电极高得多， 但石墨化电极的质量高， 使用效果好， 所以产量日益增加。天然石墨电极及炭素电极的产量从此逐渐减少。

二十世纪的三十年代， 在化学工业中开始采用经过树脂浸渍

的石墨化产品作为耐腐蚀的结构材料（即不透石墨），开辟了炭和石墨产品又一新用途。

第二次世界大战期间和1945年以后，炭和石墨制品工业在质和量的方面又发生了新的跃进。这是和原子能工业和导弹、火箭等军事工业直接联系在一起的。1942年首先用高纯石墨块砌筑原子反应堆，并用石墨材料制成一些耐超高温的导弹与火箭零件。为了不同的军事工业需要，先后研制成功了若干种新型炭和石墨制品。这些新型炭和石墨制品，无论从产品理化性能或制造工艺上都标志着炭和石墨制品工业发展到更高的水平。

第三节 炭和石墨制品的主要用途

一、作为导电材料使用

用电弧炉或矿热电炉冶炼各种合金钢、铁合金或生产电石（碳化钙）、黄磷时，强大的电流通过炭素电极（或连续自焙电极——即电极糊）或石墨化电极导入电炉的熔炼区产生电弧，使电能转化成热能，温度升高到2000°C左右，从而达到冶炼或反应的要求。金属镁、铝、钠一般用熔盐电解制取，这时电解槽的阳极导电材料都是采用石墨化电极或连续自焙电极（阳极糊、有时用预焙阳极）。熔盐电解的温度一般在1000°C以下。生产烧碱（氢氧化钠）和氯气的食盐溶液电解槽的阳极导电材料，一般都用石墨化阳极。生产金刚砂（碳化硅）使用的电阻炉的炉头导电材料，也是使用石墨化电极。

除上述用途外，炭和石墨制品作为导电材料广泛用于电机制造业作为滑环和电刷，此外还用作干电池中的炭棒，探照灯或产生弧光用的弧光炭棒，水银整流器中的阳极等。

二、作为耐火材料使用

由于炭和石墨制品能耐高温和有较好的高温强度及耐腐蚀性，所以很多冶金炉内衬可用炭块砌筑，如炼铁炉的炉底、炉缸和炉腹，铁合金炉和电石炉的内衬，铝电解槽的底部及侧部。许多贵重金属和稀有金属冶炼用的坩埚、熔化石英玻璃等所用的石

墨坩埚，也都是用石墨化坯料加工制成的。作为耐火材料使用的炭和石墨制品，一般不应在氧化性气氛中使用。因为，无论是炭或石墨在氧化性气氛的高温下很快烧蚀。

三、作为耐腐蚀的结构材料使用

经过用有机树脂或无机树脂浸渍过的石墨材料，具有耐腐蚀性好、导热性好、渗透率低等特点，这种浸渍石墨又称为不透性石墨。它大量应用于制作各种热交换器、反应槽、凝缩器、燃烧塔、吸收塔、冷却器、加热器、过滤器、泵等设备，广泛应用于石油炼制、石油化工、湿法冶金、酸碱生产、合成纤维、造纸等工业部门，可节省大量的不锈钢等金属材料。不透性石墨生产已成为炭素工业的一个重要分支。

四、作为耐磨和润滑材料使用

炭和石墨材料除具有化学稳定性高的特性外，还有较好的润滑性能。在高速、高温、高压的条件下，用润滑油来改善滑动部件的耐磨性往往是不可能的。石墨耐磨材料可以在 -200°C 到 2000°C 温度下的腐蚀性介质中并在很高的滑动速度下（可达100米/秒）不用润滑油而工作。因此，许多输送腐蚀性介质的压缩机和泵广泛采用石墨材料制成的活塞环、密封圈和轴承。它们运转时无需加入润滑剂。这种耐磨材料是用普通的炭或石墨材料经过有机树脂或液态金属材料浸渍而成。石墨乳剂也是许多金属加工（拔丝、拉管等）的良好润滑剂。

五、作为高温冶金及超纯材料生产用的结构材料

如生产单晶硅用的晶体生长坩埚、区域精炼容器、支架、夹具、感应加热器等，都是用高纯度石墨材料加工而成的。用于真空冶炼中的石墨隔热板和底座，高温电阻炉炉管、棒、板、格栅等元件，也是用石墨材料加工制成的。

六、作为铸模、压模使用

炭和石墨材料的热膨胀系数小，而且耐急冷急热性好，所以可以用作玻璃器皿的铸模和黑色金属及有色金属或稀有金属的铸模。用石墨铸模得到的铸件，尺寸精确，表面光洁，不加工即可