

• 高等学校教学用书 •

冶金炭素材料 性能及生产工艺

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

PDG



新平知

解學

PDG

ISBN 7-5024-0975-0

TF·227(课) 定价2.25元

TM

Y

高等学校教学用书

冶金炭素材料性能 及生产工艺

东北工学院 姚广春 主编

冶金工业出版社

PDG

(京) 新登字036号

高等学校教学用书

冶金炭素材料性能及生产工艺

东北工学院 姚广春 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街高板院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 7 1/8 字数 184 千字

1992年5月第一版 1992年5月第一次印刷

印数 00,001~1,500 册

ISBN 7-5024-0975-0

TF·227 (课) 定价2.25元

新
学
社
PDG

前 言

本书按有色金属冶金专业《冶金炭素》课程教学大纲编写，其主要内容包括冶金炭素材料的物理、化学性能；冶金炭素材料在使用过程中的行为；冶金炭素材料生产的基本理论；冶金炭素材料生产工艺技术以及试验研究方法等。书中尽可能多地收集了国内外近几年较新的研究资料。

本书为有色冶金专业和冶金炭素材料专业的教学用书，亦可做为钢铁冶金专业的辅助教材，同时还可以供从事铝电解、炼钢及冶金炭素材料科研与生产部门的有关人员参考。

李金文副教授参加了本书的部分编写工作。此外，在本书编写过程中，蒙受邱竹贤教授的指导和审阅，特此表示感谢。

由于本人学识水平有限，书中可能会存在不少缺点和错误，敬希读者给予批评指正。

编 者

一九九〇年十一月

邱竹贤

PDG

目 录

1 绪论	1
1.1 炭素工业发展概况	1
1.2 自然界中的碳	2
1.2.1 自然界中的单质碳	2
1.2.2 碳原子结合方式	3
1.3 不同形态单质碳的性质	5
1.3.1 金刚石	5
1.3.2 石墨	6
1.3.3 无定形碳	7
2 冶金炭素材料的性能及检测方法	11
2.1 炭素材料的质量密度	11
2.1.1 真密度	11
2.1.2 体积密度	13
2.1.3 颗粒堆积密度	14
2.1.4 孔隙度	15
2.2 炭素材料的强度及硬度	16
2.2.1 抗压强度	16
2.2.2 抗弯强度	17
2.2.3 弹性模量	18
2.2.4 硬度	19
2.3 炭素材料的传热及热膨胀	20
2.3.1 炭素材料的导热系数	21
2.3.2 炭素材料的热膨胀系数	23
2.3.3 炭素材料的抗热震性	26
2.4 炭素材料的导电性能	28
2.4.1 炭素材料的比电阻	28
2.4.2 影响炭素材料比电阻的因素	28
2.5 炭素材料的化学反应	30

2.5.1	碳与气体的反应	31
2.5.2	碳与各种酸碱的反应	32
2.5.3	碳与金属生成碳化物的反应	32
2.5.4	碳与金属生成嵌入化合物的反应	33
3	冶金工业使用的炭素材料	37
3.1	预焙阳极和阳极糊	37
3.1.1	铝电解工艺对阳极性能的要求	37
3.1.2	铝电解反应	42
3.1.3	阳极消耗	42
3.1.4	炭阳极的活性	44
3.1.5	降低炭阳极消耗的添加剂	50
3.1.6	降低阳极过电压添加剂	52
3.2	阴极炭块	54
3.2.1	阴极炭块的特性	55
3.2.2	铝电解槽阴极破损特征	56
3.2.3	炭阴极破损机理	58
3.2.4	各种阴极炭块质量的评价	61
3.3	高炉炭块	65
3.3.1	高炉炭块的性能	66
3.3.2	高炉炭块内衬的破损及对策	66
3.4	石墨电极	69
3.4.1	石墨电极在冶金工业中的应用	69
3.4.2	石墨电极的质量标准	72
3.4.3	高功率和超高功率电炉用优质石墨 电极质量标准	72
3.5	冶金炭素材料生产工艺流程	74
4	制造冶金炭素材料的原料	76
4.1	石油焦	76
4.1.1	釜式焦化	77
4.1.2	延迟焦化	78
4.1.3	石油焦的质量标准	79
4.2	沥青焦	80

4.3	冶金焦	81
4.3.1	冶金焦的生产	82
4.3.2	冶金焦的质量标准	82
4.4	无烟煤	84
4.4.1	无烟煤的分类	84
4.4.2	无烟煤的质量	84
4.5	天然石墨	85
4.5.1	天然石墨的分类	85
4.5.2	天然石墨的选矿	86
4.6	煤沥青	87
4.6.1	煤沥青的生产	87
4.6.2	煤沥青的化学组成	88
4.6.3	煤沥青的分类	91
4.6.4	煤沥青的物理、化学性质	92
4.6.5	煤沥青的分析方法	96
5	原料的煅烧	100
5.1	煅烧目的	100
5.2	在煅烧过程中焦炭结构的变化	101
5.3	在煅烧过程中焦炭性能的变化	103
5.4	原料煅烧的工艺规范	107
5.5	回转窑煅烧工艺	108
5.5.1	回转窑的结构	108
5.5.2	回转窑的工艺操作	109
5.5.3	回转窑的二次和三次空气补给	111
5.6	罐式炉煅烧工艺	112
5.6.1	罐式炉的结构	113
5.6.2	罐式炉的工艺操作	114
5.7	电炉煅烧工艺	116
6	配料	118
6.1	配料的理论基础	118
6.1.1	各组分的体积比对制品结构和性能的	

	影响	119
6.1.2	粒度组成对制品性能的影响	119
6.1.3	各种颗粒的作用	124
6.2	冶金炭素材料制品原料的选择	126
6.3	粒度组成的选择	128
6.3.1	选择最大颗粒尺寸	128
6.3.2	选择粒度组成	129
6.4	粘结剂用量的选择	133
6.5	工作配方的计算	135
7	糊料的混捏	139
7.1	沥青对炭质颗粒的湿润性	139
7.2	沥青对炭质颗粒的渗透性	141
7.3	影响糊料混合均匀的因素	143
7.4	混捏设备及工艺	145
7.4.1	双轴搅拌混捏锅	145
7.4.2	双轴搅拌连续混捏机	147
8	冶金炭素材料制品的成型	151
8.1	模压成型	151
8.1.1	模压成型方法及原理	151
8.1.2	压块密度与压力的关系	152
8.2	挤压成型	155
8.2.1	挤压成型方法及原理	155
8.2.2	挤压成型所需压力的计算	157
8.2.3	挤压成型工艺	160
8.3	振动成型	161
8.3.1	振动成型方法及原理	161
8.3.2	振动台工作原理	162
8.3.3	振动成型设备	166
8.3.4	振动成型工艺	167
8.3.5	振动成型生产操作	171
9	冶金炭素材料制品的焙烧	172
9.1	煤沥青的变化过程	172

9.2	焙烧体系中的气氛	174
9.3	升温速度对焙烧后制品质量的影响	176
9.4	冷却速度对焙烧后制品质量的影响	178
9.5	焙烧温度对制品性能的影响	178
9.5.1	焙烧温度对孔隙度的影响	178
9.5.2	焙烧温度对比电阻的影响	179
9.5.3	焙烧温度对抗压强度的影响	179
9.5.4	焙烧温度对预焙阳极电解消耗的影响	180
9.5.5	焙烧温度对预焙阳极被空气氧化速率的影响	183
9.5.6	焙烧温度对预焙阳极被二氧化碳气体氧化速率的影响	183
9.5.7	焙烧温度对预焙阳极反电动势的影响	184
9.6	焙烧温度规范	185
9.7	倒焰窑焙烧	186
9.7.1	倒焰窑的结构	186
9.7.2	倒焰窑焙烧工艺	186
9.8	隧道窑焙烧	188
9.8.1	隧道窑的结构	188
9.8.2	隧道窑焙烧工艺	188
9.9	环式炉焙烧	190
9.9.1	环式炉结构	191
9.9.2	环式炉焙烧工艺	194
10	石墨化	198
10.1	石墨化过程	198
10.2	石墨化机理	201
10.3	石墨化过程的热力学	204
10.3.1	熵的变化	204
10.3.2	热焓的变化	205
10.3.3	吉布斯自由焓的变化	207

10.4	石墨化过程的动力学.....	208
10.4.1	温度对石墨化速度的影响.....	208
10.4.2	恒温时间对石墨化度的影响.....	210
10.4.3	石墨化过程的催化.....	210
10.5	石墨化炉	213
10.6	石墨化炉生产工艺.....	214
主要参考文献		217

1 绪 论

由于炭素材料具有一系列可贵的物理、化学性质，如具有良好的导电性、导热性、在高温下机械强度高和抗腐蚀等，且又价格低廉，货源充足，故炭素材料做为导电和耐火材料广泛地应用在冶金工业上，并在冶金工业发展过程中起着重要作用。炭素工业是伴随着冶金工业发展起来的。

1.1 炭素工业发展概况

使用最早的炭素材料是以天然石墨和粘土混合制成的熔炼金属用的坩埚。它在我国已有数千年的历史。但是用作导电的炭素材料的生产要晚得多。1800年第一次用炭电极制造了实验室电池，这种电极是最早的人造炭质导电材料。1842年人类才开始用焦炭粉及结焦性煤制造炭电极，工业性生产是在1846年左右才开始的。后来，在1860年开始用天然石墨制造炼铁高炉用的内衬炭块。

在十九世纪七十年代之前，炭素材料的生产规模很小，且工艺不成熟。炭素工业的真正兴起是在七十年代冶金工业大规模发展起来以后。由于冶金工业需用大量炭素材料，促使炭素工业大规模发展起来。

在十九世纪七十年代，世界上出现了电炉炼钢新技术，需要大量的耐高温的导电材料。为了满足这种需求，人们经过研究、摸索，在1876年以后制成了电炉炼钢用的天然石墨电极和炭素电极，并在生产实践中形成了一套比较完整的炭素材料制造工艺：原料→破碎→配料→与粘结剂混捏成糊→加压成型→生制品焙烧。这样，由于电炉炼钢的需要使炭素工业发展起来。在1883年以后，世界上又出现了电解法炼铝新技术，它需要大量的耐冰晶石熔盐腐蚀、耐高温的筑炉材料和导电材料。能够满足上

述性能要求且价格便宜的唯有炭素材料。这样，电解法炼铝的兴起就促使炭素工业迅速地发展起来。炭素制品的产量迅速增加，规模越来越大。

炭素工业发展的又一次飞跃是在十九世纪末期。在1895年人类发明了人造石墨电极的生产方法，即将以石油焦为原料生产的炭素电极加热到 2500°C 以上，它就转变成石墨结晶较为完善的石墨电极。人造石墨电极与天然石墨电极、炭素电极相比，具有灰分少、导电性能好、耐高温、抗热震性强、化学稳定性好及热膨胀系数小等优点。人造石墨电极在炼钢上的应用效果很好，提高了炼钢生产效率，促进了炼钢工业的发展。同时，由于炼钢工业的发展，炼钢工业对人造石墨电极的需求量越来越大，又促使炭素工业更快地发展起来。

1.2 自然界中的碳

碳在地壳中的含量为0.027%，在已知的100多种元素中，它在地壳中的含量占第13位。碳在自然界中分布十分广泛，在煤、石油、天然气、植物、动物、石灰石、白云石、水和空气都含有碳元素。碳在自然界中以单质和化合物两种形式存在。含碳化合物数量众多，目前世界上已知的就有一百多万种。而单质碳只有三种。

1.2.1 自然界中的单质碳

碳的单质在自然界中以三种状态存在，金刚石、石墨和无定形碳。金刚石是天然的，石墨有天然和人造两种。无定形碳的种类繁多，如焦炭、木炭、骨炭和灯黑等都属于无定形碳。煤的大部分成份也是无定形碳。煤是前地质时代有机物质的分解产物，所以常含有碳和氢、氮以及氧等元素的复杂化合物。煤的年代愈久，这些化合物的含量愈少。白煤是地质上最古老的煤，原来与碳化合的其它元素绝大部分已经失去。白煤的含碳量最高，达90%以上。它只含少量的氢和氧以及微量的氮，燃烧时只产生很短的火焰，因为只有少量的气体产生。无烟煤的变质作用程度仅

低于白煤，含碳量一般在80%以上。由于它含有的碳与氢、氮、氧等元素化合物较少，燃烧时只能产生较短的火焰，故称之为无烟煤。烟煤的地质年纪较轻，变质作用程度较低。它的含碳量在75~90%之间，其余是氢、氧和氮等。燃烧时放出很多气体组份，产生很长的火焰。

1.2.2 碳原子结合方式

在元素周期表中，碳原子属于第二周期第四族，原子序数为6。根据原子结构学说和量子力学的计算结果，碳原子应有6个电子，其中4个电子的主量子数为2，在基态充填 $1s$ 和 $2s$ 轨道，每一个轨道有自旋方向相反的一对电子。余下的两个电子在 $2p$ 壳层。这样形成的电子层结构是 $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$ ，如图1-1 (a)所示。

在 $2p$ 壳层中有两个没有成对的电子，在一定条件下碳原子的一个 $2s$ 电子可以激发到 $2p$ 轨道，形成 $1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$ ，如图1-1 (b)所示。

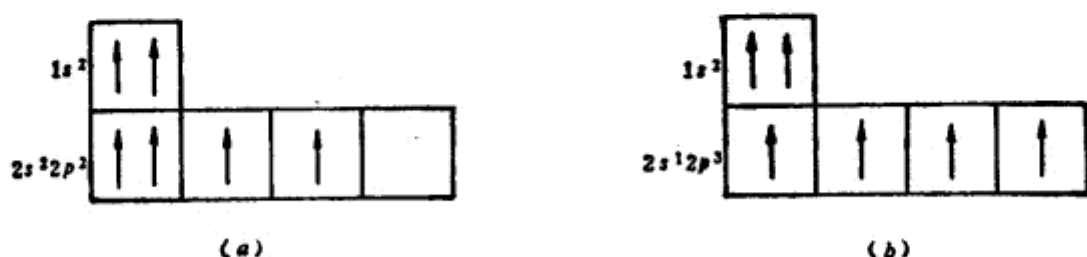


图 1-1 碳原子电子层结构图

(a) $1s^2 2s^2 2p^2$ 结构,

(b) $1s^2 2s^1 2p^3$ 结构

属于两个轨道上的4个电子在结合时，一般构成两种新的等价轨道，即杂化轨道，形成更稳定的化学键。这两种类型的轨道是： sp^3 型（正四面体型）、 sp^2 型（正三角型）。

当碳原子杂化成 sp^3 型时，原来的 $2s$ 和 $2p$ 壳层的4个电子沿碳原子周围均匀分配，都参与杂化，形成4个均等的空间轨道。电子云集中分布在一个四面体的4个顶角方向，形成4个共价键

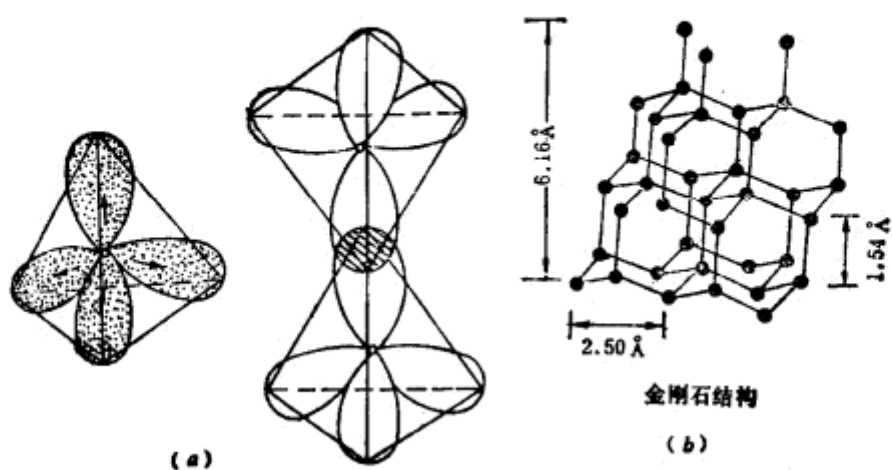
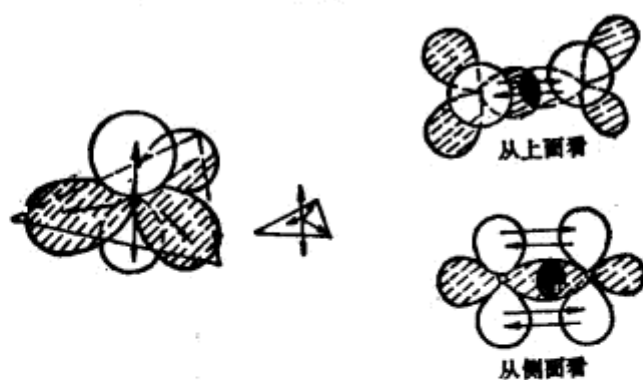


图 1-2 sp^3 杂化与金刚石结构



(a) sp^2 杂化轨道的电子云分布及双键 (黑代表 σ 电子云, 白代表 π 电子云)。

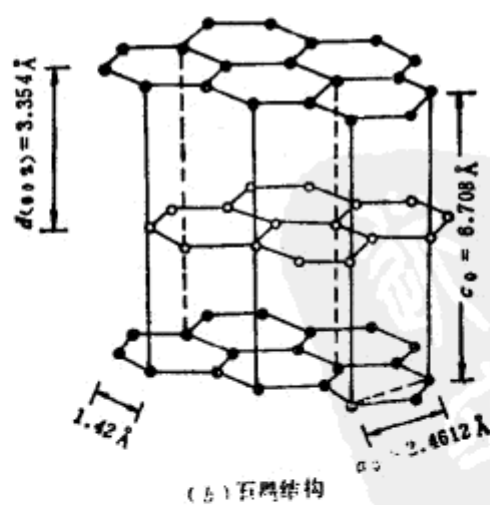


图 1-3 sp^2 杂化与石墨结构

(图1-2)。这4个键彼此等价，相互成 $109^{\circ}28'$ 角。它们是具有饱和性和方向性的强化学键，其键长为 $1.54\text{\AA}$ 。由这种共价键形成的典型物质是金刚石。牢固的共价键可以阻止所有面上的滑动，因此金刚石又脆又硬。

sp^2 型杂化时， $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 三个电子的轨道互相杂化后形成分布在同一个平面、互成 120° 角、而且完全等价的三个共价键，也叫 σ 键。剩下的 $2p_z$ 电子的轨道与 σ 电子所在的平面垂直，形成所谓 π 键(图1-3)。当这样的六个碳原子在正六角形的顶点，并在同一平面内配置时，就能形成六员环状结构。各原子的 π 电子属于非定域电子，在受到外电磁场作用时，可在六员环网上自由运动，形成类似金属键。由于 π 电子云的重叠程度比 σ 少，所以 π 键比 σ 键弱得多，容易发生断裂。石墨是碳原子进行 sp^2 型杂化形成的典型物质。石墨的层与层间是以 π 键相连，所以它可以象金属一样导电。

1.3 不同形态单质碳的性质

1.3.1 金刚石

在金刚石内，每个碳原子以共价键与其周围排列为四面体的四个其它碳原子相结合(图1-4)。它与其它碳原子之间的键长都相等，皆为 $1.54\text{\AA}$ 。因此，整个晶体形成一个巨大的碳分子。金刚石的碳原子的所有价电子都形成共价键，无自由电子，故无导电性。金刚石中的碳原子之间都是很强的相等的共价键，这样的结构使金刚石成为最坚硬的物质。它的无比硬度使它成为工业上的万能磨料。也正是由于它具有这样的特点，工业上还用它制做拉丝模具、切削刀具等等。金刚石还具有很高的折光率，折射系数为2.42，因此用它做装饰品。金刚石经过修磨之后便成为钻石。钻石具有极高的光亮度，照射它的光几乎被它全部反射出来。因此，多少世纪以来，钻石就被称之为宝石之王。

金刚石不与任何酸和碱发生化学反应。即使是热的浓硫酸、硝酸、盐酸，甚至氢氟酸也不能溶解它，不管是单一的还是混合

的酸。

金刚石在氧气中加热到 800°C 以上则燃烧，生成二氧化碳。这也证明了金刚石的确是由碳构成的。在惰性气体中，金刚石被加热到 1800°C 以上时，转化成石墨。因为在这样温度条件下，碳原子 sp^2 型杂化状态比 sp^3 型杂化状态更稳定。石墨在一定条件下也可以转化成金刚石，但是其条件要求很高($5000\sim 10000\text{MPa}$, $1000\sim 2000^{\circ}\text{C}$)。目前，已经能生产出人造金刚石，但是工业上应用的和做为装饰品的主要是天然金刚石。

1.3.2 石墨

理想的石墨结晶具有层状晶格。在层平面内，碳原子排成六角形。在层平面内每一个碳原子都和其它三个碳原子以 σ 共价键相联结，其键长为 $1.421\text{\AA}$ ，三个 σ 键互成 120° 角。在层平面之间则由很弱的范德华力(π 键)相联结，层与层之间有规则地排列。层间距离为 $3.354\text{\AA}$ 。层面与层面之间的碳原子具有一定的位置，它们互相对应。已知有两种排列形式。一种是每隔一层重复，形成 $ABABAB\cdots$ 式结构，属于六方晶系；另一种是每隔两层重复，形成 $ABCABCA\cdots$ 式结构，属于菱面体晶系。在天然石墨和人造石墨中，前者占绝大多数，后者只占百分之几到十几。图1-5(a)为六方晶系石墨结构，图1-5(b)为菱面体晶系石墨结构。

由于石墨中每个碳原子的 π 电子不固定，在平行于石墨六角层平面内能起到近似金属性质的电子传导作用，因此导电性良好。在电气、冶金等工业上用它制造电极。由于石墨的层与层之间的结合力很弱，各层容易滑动，故石墨可用做润滑剂。石墨在纸上划过，它的细小片状晶体就会粘附在纸上而留下灰色的线痕，所以又可用石墨制造铅笔芯。石墨耐烧灼、耐腐蚀，它与粘土混合可以制成熔化金属的坩埚。

石墨是层状结构，因此各向异性。例如在平行于层平面方向，导电良好，电阻值仅为 $4\sim 7\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ ，而在垂直于层平面方向则具有半导体性质，电阻值 $5\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ ，相差两