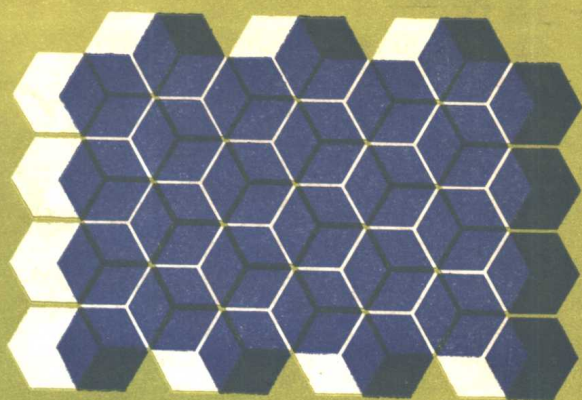


TAN
HE
SHIMO
ZHIPIN



炭和石墨制品



炭 和 石 墨 制 品

下 册

李圣华 编著

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书比较全面地叙述了炭和石墨制品的生产工艺和性能，以及其应用概况，并介绍了国内外炭和石墨制品的新产品、新技术和新设备。

全书分为四个部分。分为上、下册，上册包括第一部分介绍炭和石墨材料的物理化学性质；第二部分介绍各类炭和石墨制品的性能、应用与质量要求；下册包括第三部分介绍生产炭和石墨制品的主要原料；第四部分叙述生产炭和石墨制品的主要工艺过程。

本书可供冶金、化工、电子、航天和核工业等部门从事炭和石墨制品生产、科研的科技人员、技术工人及管理人员使用，也可供有关院校的师生参考。

炭和石墨制品

下 册

李圣华 编著

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 8 5/8 字数226千字

1984年8月第一版 1984年8月第一次印刷

印数00,001~1,750册

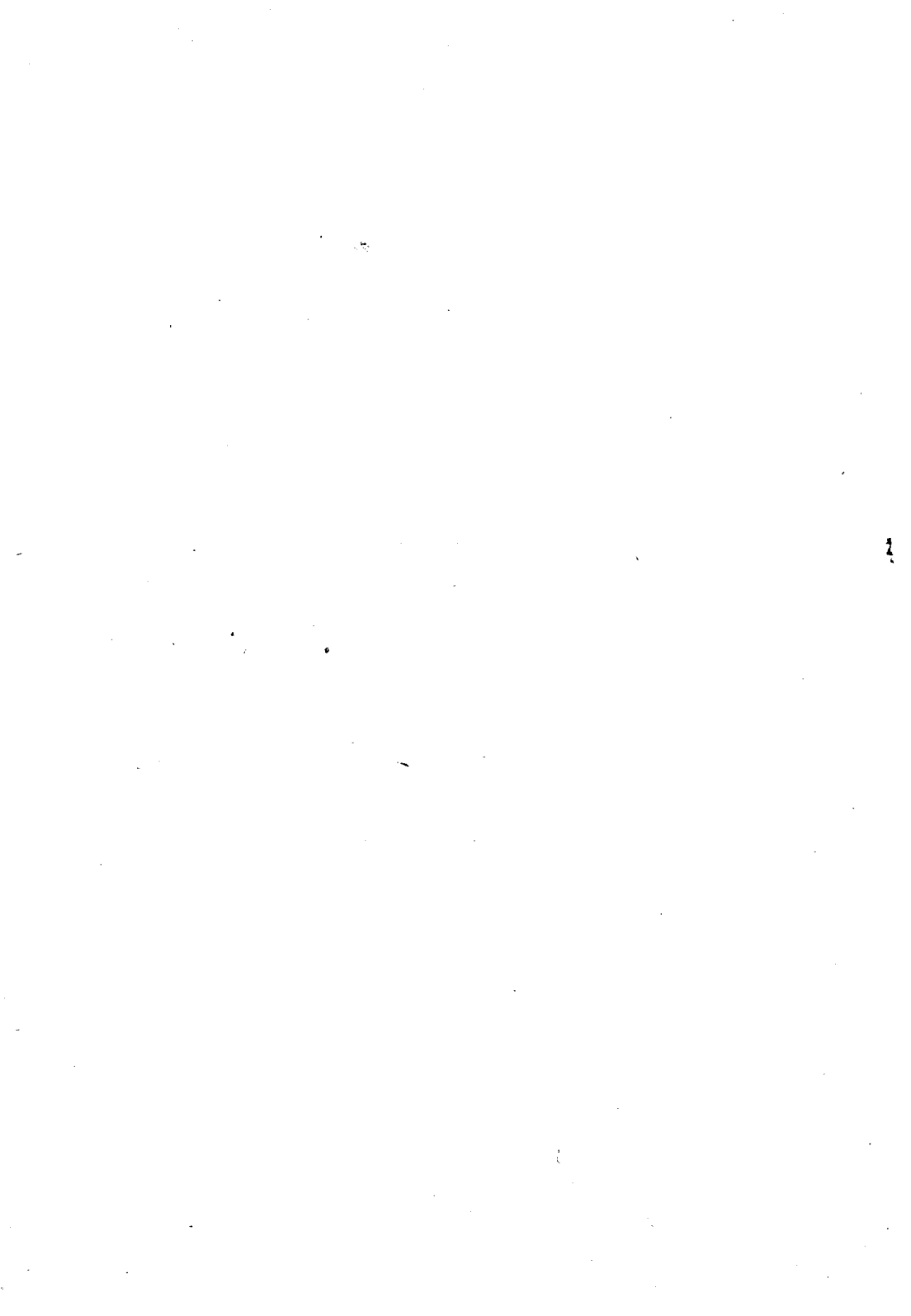
统一书号：15062·4088 定价1.30元

目 录

第三部分 生产炭和石墨制品的主要原料	1
第二十章 石油焦	3
第一节 焦化原料及焦化反应	3
第二节 焦化生产工艺	7
第三节 石油焦分类与质量指标	12
第四节 针状焦的性质与生产	16
第二十一章 无烟煤和天然石墨	22
第一节 无烟煤的分类与质量	22
第二节 天然石墨的分类与选矿	26
第二十二章 冶金焦与沥青焦	32
第一节 冶金焦的性能与生产	32
第二节 沥青焦的性能与生产	39
第二十三章 煤沥青	44
第一节 煤沥青的组分	44
第二节 煤沥青的物理化学性质	46
第三节 改性沥青	53
第四节 煤沥青的生产	57
第四部分 生产炭和石墨制品的主要工艺过程	63
第二十四章 煅烧	65
第一节 煅烧的一般概念	65
第二节 回转窑煅烧	69
第三节 罐式炉煅烧	76
第四节 其它煅烧方法	87
第二十五章 配料	93
第一节 选择原料及其组成比例	93
第二节 粒度组成的选择	95
第三节 粘结剂的选择	102
第四节 生产返回料的使用	106
第五节 工作配方的计算	108

第六节 配料设备·····	111
第二十六章 混捏·····	113
第一节 沥青对固体炭素原料颗粒的润湿作用·····	113
第二节 混捏设备·····	116
第三节 混捏工艺·····	123
第四节 载热体加热方法·····	127
第二十七章 压型·····	130
第一节 模压成型·····	130
第二节 挤压成型·····	134
第三节 振动成型·····	146
第四节 等静压成型·····	155
第五节 真空成型工艺·····	160
第二十八章 焙烧·····	164
第一节 焙烧的一般概念·····	164
第二节 倒焰窑焙烧·····	170
第三节 隧道窑焙烧·····	172
第四节 环式炉焙烧·····	177
第五节 浸渍后的二次焙烧工艺·····	193
第六节 加压焙烧工艺·····	196
第二十九章 石墨化·····	202
第一节 石墨化过程及其转化条件·····	202
第二节 石墨化炉·····	213
第三节 石墨化供电设备·····	221
第四节 石墨化炉的工艺操作·····	229
第五节 石墨化炉的电气操作·····	243
第六节 生产高纯石墨制品的石墨化工艺·····	251
第三十章 浸渍·····	254
第一节 浸渍的一般概念·····	254
第二节 浸渍剂的物理性质及对浸渍效果的影响·····	261
第三节 浸渍设备与浸渍工艺·····	263
第四节 低渗透性石墨的浸渍工艺·····	266
主要参考文献·····	269

第三部分 生产炭和 石墨制品的主要原料



第二十章 石 油 焦

石油焦是生产各种炭和石墨制品的重要原料，石油焦是石油炼制工业的副产品。这种焦炭的特点是灰分比较低（一般小于1%），并且在高温下容易石墨化（即由无定形碳转化为人造石墨比较容易）。石油焦的质量与性能受原油质量与炼制方法的影响，使用石油焦为原料生产的各种炭和石墨制品的性能与质量和石油焦的性能和质量关系很大。所以研究炭和石墨制品生产，应该对石油焦的生产过程及性能有一个比较深入的了解。在本章中主要介绍四个方面的内容：焦化原料及焦化反应；两种焦化工艺（釜式焦化与延迟焦化）；石油焦的分类与质量控制；针状焦的性质和生产。

第一节 焦化原料及焦化反应

一、渣油的组成

石油焦是由渣油经过焦化反应而得到的。原油经过常压或减压蒸馏，分别得到汽油、煤油、柴油和蜡油，还剩下的一部分残余物称为渣油。渣油的组成很复杂，各种原油的性质不同，得到的渣油性质也不同；就是同一种原油，经过不同工艺条件的常压或减压蒸馏装置（还有热裂化及热解装置）得到的渣油，其性质也往往差别很大。表20-1为从大庆原油及胜利原油经过减压蒸馏得到的渣油分析结果举例。我国延迟焦化装置所用的渣油，比重一般都小于1，而且残炭量都不太大（如8~15%），含盐量却比较高，含硫量除少数地区的渣油外都比较低。

渣油与原油同样都是由各种烃类和非烃类化合物组成，渣油中的烃类化合物因化学结构不同可分为烷烃、环烷烃、芳香烃三大类。

1. 烷烃

大庆及胜利减压渣油的性质

表 20-1

分析项目	单位	大庆减压渣油	胜利减压渣油
比重(d_4^{20})		0.9241	0.9612
残炭值	%	7.978	12.09
凝固点	℃	28	42.8
含盐量	毫克/升	100.52	70~90
含硫量	%	0.0371	1.36
渣油占原油比例	%	39.0	49.6

烷烃的通式为 $C_{2n}H_{2n+2}$ (n 为碳原子数)。石油中分子量较小的烷烃在常温常压下呈气体状态, 中等分子量的烷烃在常温常压下为液体, 分子量大的烷烃 ($C_{16}H_{34}$ 以上) 在常温常压下为固体。

碳原子数目相同的烷烃又可分为正构烷烃 (直链烷烃) 和异构烷烃 (支链烷烃)。正构烷烃如甲烷、乙烷、丁烷……正庚烷; 异构烷烃如异丁烷、异戊烷、异辛烷等。

2. 环烷烃

环烷中碳原子间依靠单链环状结合的烃叫环烷烃。环烷烃的通式为 C_nH_{2n} (n 为碳原子数)。在石油组分中常见的环烷烃为五员环或六员环, 如环戊烷、环己烷。在渣油中的环烷烃一般分子量较大, 因此只能是带较长侧链的环烷烃, 最简单的带侧链的环烷烃为甲基环戊烷。

3. 芳香烃

具有苯环结构的环状烃称为芳香烃, 这种烃类又可分为单环、双环、稠环数种, 在渣油中它们都可能是带有相当长的侧链。常见的单环、双环、稠环芳香烃如苯、萘、菲、蒽等。

4. 沥青质与树脂质

沥青质组分是一种棕色到黑色的不挥发的无定形 (非晶体) 高分子有机化合物, 以胶体状态高度分散在渣油中。当加入正己烷或正戊烷一类溶剂时, 沥青质很快沉淀下来; 若加入另一类溶剂如苯、吡啶或二硫化炭时, 沥青质则悬浮于其中。除在表面吸附少量烃类化合物外, 沥青质是由碳、氢、氧、氮、硫、钒及镍

等元素组成的杂环非烃化合物，分子量在3000~5000之间。

树脂质（有时称胶质）组分和沥青质有相似之处。树脂质组分是一些呈粘稠状态的复杂化合物，和烃类化合物一起蒸馏时易于挥发，树脂质组分溶于正戊烷，但不溶于丙烷。树脂质组分因含有较多的氧、氮及硫而不同于沥青质组分，两者的平均分子量相差200~300个单位。在重柴油馏分中沥青质脱去一个脂族基能转化为树脂质。

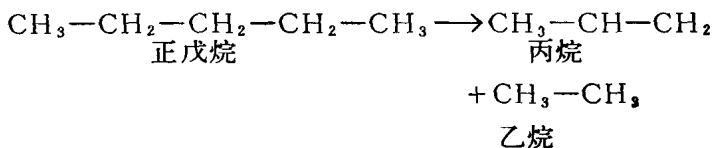
沥青质与树脂质组分在高温焦化过程中，倾向于脱去直链烃化物和芳香基，生成无序的及高度交键结构的无定形焦炭。这种焦炭把由芳香烃缩聚后生长出的石墨晶体结构的微晶表面加以覆盖，或妨碍微晶的合并，因此，用树脂质—沥青质组成含量较高的渣油焦化而得到的石油焦，其石墨化性质较差。

二、焦化反应

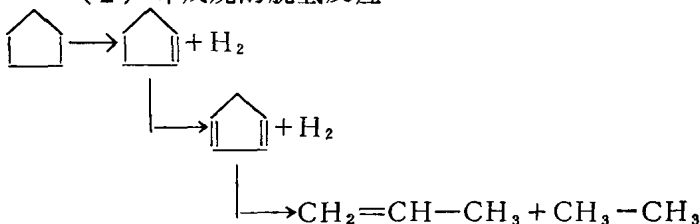
1. 烷烃及环烷烃的分解反应及脱氢反应

当渣油加热到一定温度，渣油中的烷烃及环烷烃即产生分解反应及脱氢反应如：

(1) 正戊烷的分解反应



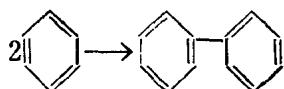
(2) 环戊烷的脱氢反应



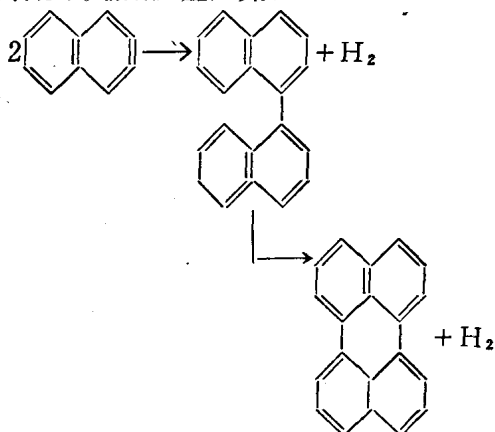
2. 芳香烃的热反应

芳香烃很难在芳环上发生断裂，这是由于芳香环有很高的热稳定性。但是，反应可以向分子量更大的方向进行，即缩聚反应。

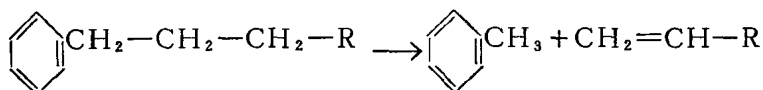
在550℃时苯就能生成联苯等稠环芳香烃：



其它芳香烃的缩聚反应，如：



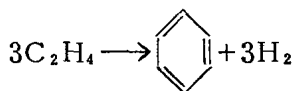
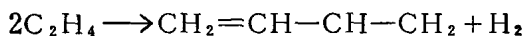
芳香烃的侧链断裂反应：



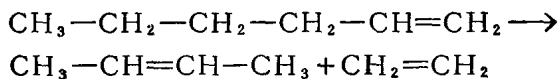
3. 烯烃的热反应

直馏装置产生的渣油虽然没有烯烃成分，但在焦化反应过程中由于烷烃的断裂，脱氢反应中可能出现大量的烯烃（不饱和烃）。这些烯烃产物仍然可以发生进一步的二次反应，二次反应包括烯烃的缩聚反应和断裂反应。

（1）烯烃的缩聚反应



（2）烯烃的断裂反应



4. 树脂质和沥青质在高温条件下和稠环芳香烃具有相同的性质, 发生缩聚反应, 最后生成焦炭。

三、石油焦的生成

综合上述焦化反应, 成焦过程大致可分为下列几类:

1. 渣油中的树脂质、沥青质缩聚生成焦炭:

树脂质 → 沥青质 → 焦炭

2. 渣油中芳烃与稠环芳烃的缩聚反应生成焦炭:

芳烃 }
稠环芳烃 } → 高分子缩聚物 → 树脂质 → 沥青质 → 焦炭

3. 反应的中间产物缩聚生成焦炭

烷烃 }
带长侧链的环烷烃 }
带长侧链的芳烃 } → 稠环芳烃 → 高分子缩聚物 → 树脂质 →
→ 沥青质 → 焦炭

总而言之, 可以认为渣油焦化反应主要是缩聚反应。这是以渣油中的芳香烃、烷烃、环烷烃、树脂质及沥青质的存在为内因, 通过温度、压力、时间等外因作用的最终结果。

第二节 焦化生产工艺

渣油的焦化工艺种类很多, 但不论那一种工艺, 其共同点都是加热裂解, 使渣油深度裂解为气体产物、汽油、柴油、腊油和固体产品——石油焦。在石油炼制工业中, 焦化工艺有釜式焦化、平炉焦化、延迟焦化、接触焦化和流化焦化等。

最早出现的是釜式焦化和平炉焦化, 这两种焦化工艺的焦化温度比较高, 生成的石油焦含挥发分较低、焦炭硬度较大。这两种焦化工艺都属于间断生产, 生产效率低, 并且劳动条件较差, 在逐渐被淘汰。接触焦化由于工艺及设备结构复杂、维修费用高而发展不快, 采用这种工艺的炼油厂很少。目前, 世界上广泛采用的焦化工艺是延迟焦化, 其次是流化焦化, 但是流化焦化得到的焦炭实收率低, 而且多数为粉焦, 不能满足用户的要求, 所以

流化焦化的发展也受到一定限制。只有延迟焦化、由于它工艺不太复杂、操作方便、装置灵活性大、开工率高及开工周期长等优点，所以发展很快，成为当前石油焦生产的主要方法。

我国石油焦生产，在六十年代中期以前以釜式焦化为主，以后逐渐转向延迟焦化，目前只有极少数炼油厂保留了釜式焦化。现将釜式焦化及延迟焦化分别加以介绍。

一、釜式焦化

釜式焦化在渣油焦化工艺中历史悠久。这种焦化工艺设备较简单、操作较容易，生产的石油焦质量比较高，但这种工艺对焦化原料有严格的选择性，而且焦化釜使用寿命短、耗钢材较多，出焦时劳动条件很差。我国目前还有少量卧式焦化釜还在使用，这种焦化装置的流程举例如图20-1所示。

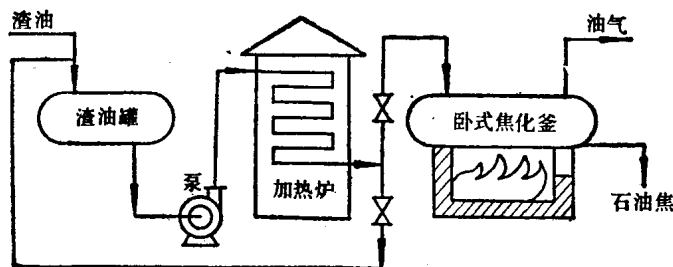


图 20-1 卧式釜焦化工艺流程示意图

釜式焦化装置通常由几座焦化釜组成，它们都有公用的气体分离器、泵、贮油罐等设备，但每一座焦化釜都是单独生产，釜式焦化的主要操作过程叙述如下。

1. 装料

每座焦化釜装入渣油量一般为釜容积的40~50%，釜内渣油装入量与渣油性质有关。如原料渣油比重较大，树脂质组分含量较多，则焦炭的产率就比较高，因此每次装入渣油量应适当减少，否则由于生成过厚的焦饼，焦化釜的釜底容易烧坏。加料前釜内要先用蒸汽吹洗，以防渣油挥发的气体与空气混合后发生爆炸。

2. 升温及馏出

釜式焦化的工艺过程主要决定于渣油的性质，也和焦化釜的

构造及温升速度有关。当渣油中树脂质及沥青质组分含量较高时，温升速度较慢，则易在釜底先期形成结构致密的焦炭层，热阻很大，从而降低了釜内的反应温度，使釜内的焦化反应进行不彻底。因此应该用快速升温的方法，使釜内尽早形成一个剧烈的沸腾层，比较均匀的进行焦化反应，正常焦化反应釜内的最高温度达到700℃左右。

3. 烘焦及均热

烘焦的目的，是为了彻底完成焦化反应，并从焦炭中继续驱除部分挥发分，烘焦时间的长短与烘焦温度有关，也与釜内装料量有关。烘焦到一定程度即可熄火，熄火后再进行数小时的均热，焦炭在不那么高的温度下继续保持一段时间，这样对提高焦炭的质量及延长釜底寿命都有好处。

4. 蒸汽吹扫及冷却

均热后用蒸汽吹入焦化釜，目的是为了从釜内驱出可燃气体，以免当打开人孔时进入釜内的空气会与可燃油气混合形成爆炸性气体，同时吹入的蒸汽也可起到冷却作用。蒸汽吹扫可使焦炭温度很快降到320℃以下，一般情况下应冷却到200℃以下才能出焦，否则焦炭易燃烧起火。

5. 出焦

当釜内温度降低到200℃以下时，就可以打开出焦口。卧式焦化釜出焦一般为半机械化操作，装料前在釜底预先铺上金属链条及刮焦器，焦炭即在金属链条及刮焦器周围生成。出焦时接上电动绞车，将链条、刮焦器及焦炭一起拉出釜外。

有的釜式焦化装置采用吹氧工艺（即所谓氧化焦化），吹氧焦化的优点是可以适当降低炉膛温度及缩短焦化生产周期。由于氧化焦化是放热反应，因此釜内各处温度比较均匀；减少了釜式焦化时常出现的釜底局部过热现象，因而有利于延长焦化釜的寿命，但氧化焦化得到的石油焦的石墨化性能较差。

二、延迟焦化

延迟焦化与其它形式焦化工艺一样，都是使渣油深度反应分

解出气体、汽油、柴油、腊油并残留下焦炭。延迟焦化与其它工艺的不同点，是渣油以很高的流速流过加热炉的炉管，渣油加热到焦化反应所需的温度（ 500°C 左右），再进入一个数十米高的焦化塔，渣油在焦化塔里靠自身带入的热量，进行焦化反应（热裂化反应及缩聚反应）。图20-2为延迟焦化工艺流程举例。

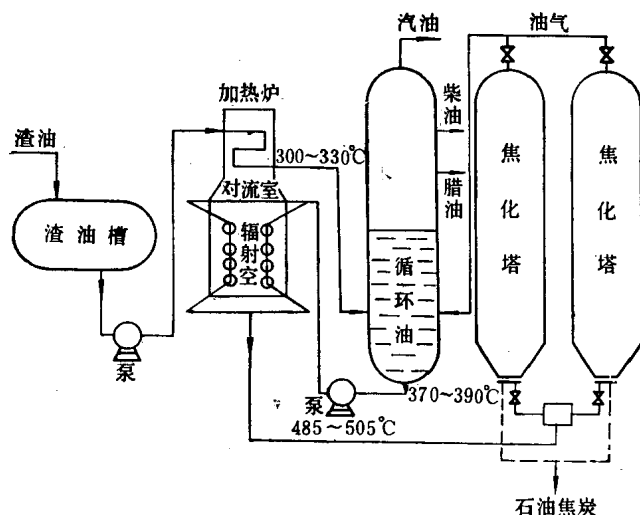


图 20-2 延迟焦化工艺流程示意图

渣油虽然在流经加热炉时获得了反应所需的温度，但由于渣油在炉管内的流速很快，热裂化反应及缩聚反应来不及发生就离开了加热炉，而把反应推迟到焦化塔内进行，所以称做延迟焦化。为了使焦化不要在炉管内进行，工艺上采用炉管注水（或注蒸汽），以加快渣油流速，尽管缩短渣油在炉管内的逗留时间。

延迟焦化的工艺装置一般是一台加热炉配两座焦化塔，加热到一定温度的渣油进入两座焦化塔中的一座，当焦炭逐渐在焦化塔内生成并达到一定高度后，即将热渣油切换到另一座焦化塔中。对于焦化塔以外的汽-液产品回收分馏系统来说，是连续生产的。而对于两座焦化塔来说，只有其中一座处于焦化操作状

态，而另一座处于出焦及准备状态，两者交替进行，所以延迟焦化整个装置是连续生产的，但对每一座焦化塔来说是周期性间断生产。

如以四座焦化塔为一组的焦化装置为例，正常生产时，总是由两座焦化塔处于生产阶段，其它两座焦化塔处在准备出焦（或正在出焦）或油气预热阶段，每24小时内总有两次出焦，两次切换焦化塔。焦化塔生产周期的长短，是根据焦化塔的容积、渣油性质、每次处理量、循环比等情况变化来编排。

焦化塔的主要操作过程可分为下列步骤。

1. 空塔准备

在前一个生产周期结束后，应认真检查塔内焦炭是否已出尽，再打开进料阀，用蒸汽吹扫试通。从塔底给入蒸汽以赶走塔内空气，为下一步的油气预热打基础，以免在塔内形成爆炸性气体。

2. 油气预热

为了使焦化塔内温度升高到一定程度，预先从正在生产的焦化塔引入高温油气预热。新塔的预热时间一般情况下不少于8小时，使塔顶温度达到380℃以上（接近分馏塔塔底的温度）。

3. 进油

通过切换阀，向已经预热好的空塔送热渣油，渣油在塔内进行焦化反应，同时从塔顶排出油气，焦炭在塔底生成并逐渐向上增高。

4. 吹气

塔内进油够一定数量后进行切换（每次进油约需24~36小时），由于刚切换时塔内温度仍然很高，必须进行冷却才能出焦。冷却的程序是先进行“汽提”，“汽提”实际上是吹入少量蒸汽，其目的是吹扫进料管线，同时使焦炭内的挥发分有所减少。“汽提”时间一般为30~40分钟。“汽提”后改为大量吹汽，用大量蒸汽冷却焦炭，同时还可以继续提出少量油气，并有利于改善焦炭质量，大量吹汽一般需3小时左右。

5. 给水冷却

给水是进一步冷却焦炭的有效办法。用蒸汽冷却到 200 多度后，塔内温度不容易再下降了，这时即可大量通入冷却水，部分水在焦炭层内汽化，同时带走大量热量，当塔顶温度下降到不高于 70℃ 时，停止给水。

6. 水力出焦

由高压水泵产生的高压水，经过高压水龙带及钻杆引向水力出焦器的喷嘴，从水力切焦器喷嘴喷出的高压水，形成高压射流，借高压射流的强大冲击力，将石油焦切割下来，同时随水流从塔底出焦口排出到冷却池，钻杆不断地升降和转动，直到把塔内的焦炭全部卸出为止。

第三节 石油焦分类与质量指标

一、三种不同类型的石油焦

可以把不同外形和质量的石油焦分为三类，即海绵状焦、蜂窝状焦和针状焦。

1. 海绵状焦

也即所谓无定形焦，这是用含树脂质及沥青质组分较高的渣油为原料生产的石油焦。从外观上看，结构疏松，如海绵状，焦块上充满气孔，孔与孔之间的焦壁较薄，孔隙之间几乎没有内部连接。这种石油焦在高温下转化为石墨时，具有较高的热膨胀系数，而且这种焦一般含杂质较多，因此不适宜用于生产炭和石墨制品，多数作燃料使用。

2. 蜂窝状焦

这种焦是由含中等数量的树脂质-沥青质组分的渣油生产的。焦块内的小孔一般呈椭圆形，焦孔内部大多互相连接，分布较均匀。当沿着焦块边部切片时，可以看到里面的蜂窝状结构。用这种焦炭为原料经过石墨化后，可以生产出质量较好的石墨制品。

3. 针状焦

针状焦是由芳烃组分含量很高的热裂化渣油或催化裂化渣油