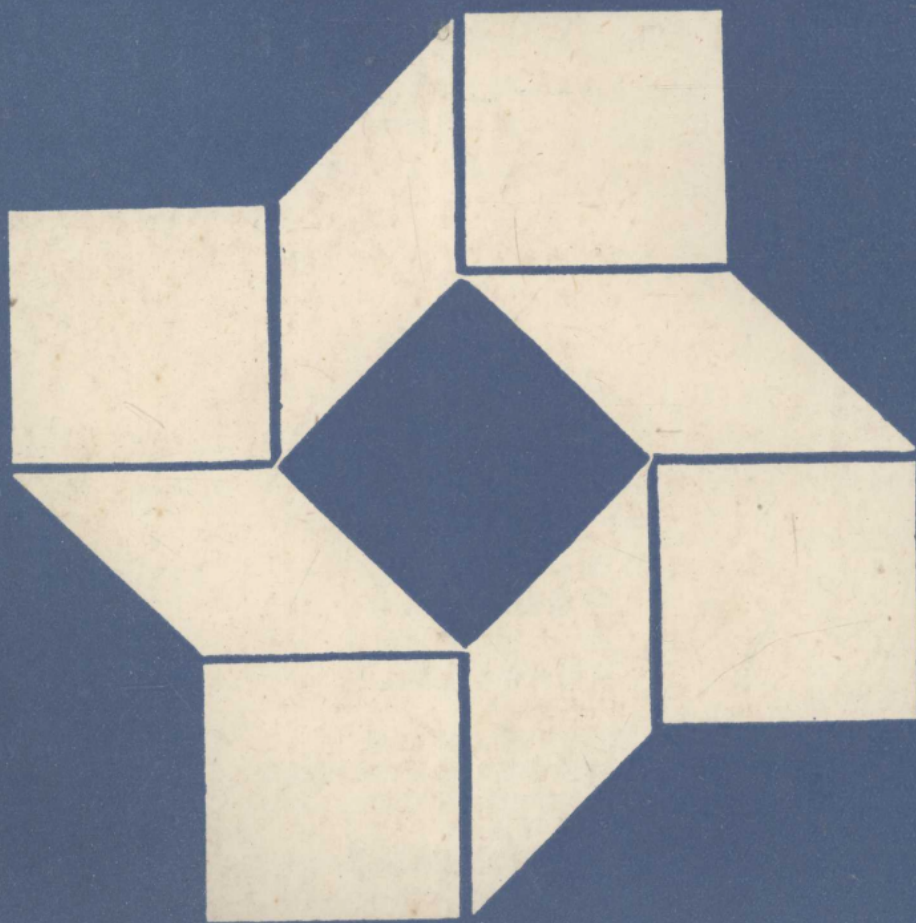


6 石墨制品工艺学

徐淘 主编

高等学校试用教材



武汉工业大学出版社

责任编辑：崔庆喜

封面设计：周利群

ISBN: 7-5629-0643-2/TQ·57

定价：2.85元

高等学校试用教材

石墨制品工艺学

徐 淘 主编

常德祥 杨 桦 姚书典 主审

武汉工业大学出版社

鄂新登字13号

内 容 提 要

本书较系统地介绍了天然石墨制品的工艺技术知识,同时也简要地介绍了碳素制品工艺。

本书以天然石墨提纯,石墨微细粉制备,石墨酸与石墨盐工艺,膨胀石墨与柔性石墨工艺,胶体石墨工艺,石墨坩埚、石墨电极及石墨耐火材料等制品为主要内容。

本书是非金属矿类选矿工程专业(专科)教材,亦可供冶金、机械、电力、化工及石油等部门从事科研、设计、生产及管理的专业人员参考。

高等学校试用教材
石墨制品工艺学
徐 洵 主 编
责任编辑 崔庆喜

武汉工业大学出版社出版
新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销
湖北省通城县印刷厂印刷

开本: 787×1092mm 1/16 印张: 10.625 字数: 215千

1992年11月第1版 1992年11月第1次印刷

印数: 1~1300册

ISBN 7-5629-0643-2/TQ·57

定价: 2.85元

前 言

本教材是为适应建材高等学校非金属矿类选矿工程专业的教学改革需要,根据国家建材局第二届高等学校非金属矿类专业教材编审委员会制定的教材编审计划和《石墨制品工艺学》课程的教学大纲而编写的。

全书分两篇共十二章。第一篇主要介绍碳素制品的工艺原理、方法与设备;第二篇是全书的重点,主要介绍天然石墨制品的工艺知识,包括:天然石墨提纯,石墨微细粉碎,石墨插层化合物,膨胀石墨和柔性石墨,氟化石墨、胶体石墨以及石墨耐火材料及制品的工艺知识,并引用了较多的生产实际资料,内容基本上覆盖了天然石墨制品的重要种类。

参加本书编写的人员有:杨新春(第一、二、六章)、任京成(第三、四章)、张玉春(第五章)、李皆荣(第七、十一章)、徐洵(第八、九、十章)、陈维轩(第十二章第一、二、三节)、马钦祥(第十二章第四、五、六节)。全书由徐洵统一修改定稿。

本书初稿于1990年5月完成,6月中旬在淄博召开了审稿会,由武汉工业大学北京研究生部姚书典教授,武汉工业大学资源工程系曹宪滨副教授、袁楚雄副教授、袁继祖副教授,山东南墅石墨矿常德祥高级工程师,中国建筑工业出版社杨桦副编审共同审阅了书稿。他们对书稿提出了许多宝贵意见和修改建议。根据审稿会意见,编者对书稿进行了认真修改,最后由姚书典教授终审定稿。本书在编写过程中,还得到了国家建材局咸阳非金属矿研究所张金铭高级工程师的帮助和指导,还有院内外的一些单位和个人也给予了合作和帮助,编者在此向他们表示衷心的感谢。

由于我们的理论和实践知识有限,时间又非常仓促,错漏之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1991年5月

目 录

第一篇 碳素制品工艺

第一章 碳和石墨材料	(1)
第一节 碳和石墨的结构	(1)
第二节 碳素制品的原材料	(3)
第三节 碳素制品的粘合剂	(7)
第二章 碳素材料的预处理	(11)
第一节 原料的煅烧	(11)
第二节 碳粉与粘合剂的混合	(16)
第三章 碳素制品的成型	(18)
第一节 成型的理论基础	(18)
第二节 模压成型	(21)
第三节 挤压成型	(24)
第四节 振动成型	(28)
第五节 成型技术发展前景	(29)
第四章 碳素制品的焙烧	(30)
第一节 概述	(30)
第二节 焙烧体系中的气氛	(32)
第三节 升温 and 加压对焙烧的影响	(33)
第四节 焙烧用填料	(35)
第五节 焙烧制度	(36)
第五章 碳素制品的石墨化	(39)
第一节 石墨化机理	(39)
第二节 石墨化炉	(43)
第三节 石墨化炉供电装置	(47)
第四节 石墨化工艺操作	(50)

第二篇 石墨制品工艺

第六章 天然石墨的提纯	(56)
第一节 概述	(56)
第二节 化学提纯原理与工艺	(57)
第三节 石墨提纯设备	(59)
第七章 石墨微细粉碎	(64)
第一节 概述	(64)
第二节 悬辊式磨粉机	(64)

第三节	气流粉碎机	(66)
第四节	高速粉碎机	(70)
第五节	振动磨粉机	(70)
第六节	微细分级机	(72)
第八章	石墨插层化合物	(74)
第一节	概述	(74)
第二节	石墨插层化合物生成机理及制法	(77)
第三节	石墨插层化合物的应用举例	(81)
第九章	柔性石墨	(83)
第一节	概述	(83)
第二节	石墨膨胀原理与设备	(86)
第三节	影响柔性石墨性能的因素	(87)
第四节	柔性石墨制品的成型	(92)
第五节	柔性石墨复合材料	(95)
第六节	柔性石墨的应用效果	(98)
第十章	氟化石墨	(100)
第一节	概述	(100)
第二节	氟化石墨的生成机理	(100)
第三节	氟化石墨性质	(105)
第四节	氟化石墨合成工艺与设备	(110)
第五节	氟化石墨的应用与改性	(115)
第十一章	胶体石墨	(120)
第一节	概述	(120)
第二节	拉丝用胶体石墨润滑剂	(120)
第三节	精密锻造用胶体石墨润滑剂	(123)
第四节	显象管用胶体石墨涂料	(126)
第五节	油剂胶体石墨润滑剂	(130)
第六节	胶体石墨性能的测试方法	(134)
第十二章	石墨坩埚及其它石墨制品	(139)
第一节	石墨坩埚生产工艺概述	(139)
第二节	生产石墨坩埚的原料	(140)
第三节	石墨坩埚生产工艺	(145)
第四节	石墨耐火材料制品生产	(155)
第五节	石墨电极及电刷生产	(158)
第六节	石墨铅笔芯生产	(160)
附表		(162)
参考文献		(163)

第一篇 碳素制品工艺

第一章 碳和石墨材料

碳和石墨材料及其制品的物理—化学性质取决于它们的物质结构，碳的聚集方式大致可分为金刚石、石墨、焦炭、碳纤维、碳黑、热解炭、玻璃状炭、活性炭等。其中，天然结晶的碳有金刚石、石墨和线性碳。

碳和石墨材料物质结构的差异，主要是由于碳原子间的化学键不同。例如：极硬的金刚石，碳—碳键是 sp^3 杂化态；极软的石墨，碳—碳键是 sp^2 杂化态；线性碳键是 sp 杂化态。其次是由于物质分子的排列镶嵌结构的不同，导致碳素物质性能的千差万别。

石墨是碳在常温常压下热力学上最稳定的物质。从无定形碳到结晶形碳中，有许多中间结构，它们大部分没有完善的晶体结构，统称过渡形式的碳。

第一节 碳和石墨的结构

一、碳原子及其价态

碳是元素周期表中的第6号元素，原子核内有6个质子，6个中子，核外有6个电子。碳还有极少量的同位素，如碳-13，碳-14等。碳的平均原子量为12.001。

碳原子的基态电子层只有两个未成对的价电子。此外只能形成两个共价键。因此，基态碳原子是二价的。

绝大部分碳化合物中的碳为四价。当基态原子受到激发，碳原子就有四个未成对的价电子，从而成为四价。在所有四价碳的化合物中，碳原子处于三种价态中的一种状态，这就是四面体键、三角形键和线形键。

1、四面体键

碳原子的四个等值价键是由1个 s 电子和3个 p 电子杂化而成的 sp^3 杂化态。四个键的电子轨道形状相同，但方向不同，每一轨道的对称轴指向四面体的顶角，任意两键之间的夹角都是 $109^\circ 28'$ ，从而构成一系列连续的三维刚性四面体键。

2、三角形键

在具有双键的不饱和有机物、芳香族化合物和石墨中，碳原子仅有三个等值价键分布在直角坐标的 XY 平面上，互成 120° 夹角。这种等值键是由1个 s 电子和2个 p 电子杂化而成的 sp^2 杂化态。每个键中， s 成分由 $1/3$ ， p 成分由 $2/3$ 。碳原子的第四个电子，又名 π 电子，它的哑铃形对称的电子云指向直角坐标的 Z 方向，成为 π 键。由于 π 键的引力作用，碳—碳键长度有所缩短，由乙烷中的 $1.54 \times 10^{-10}m$ 缩短到乙烯中的 $1.35 \times 10^{-10}m$ 。

苯分子中的 π 键又不同于乙烯中的 π 键，苯分子呈六角平面结构，有六次对称轴。即苯分

子中所有碳-碳键长都是相等的。这就必须部分采用多中心分子轨道。苯分子中的六个 π 电子是共有的，它们按六个碳-碳键平均分子，这种键叫做非定域键或离域键。这种现象称为共轭现象，这类分子就称为共轭分子。对于石墨和类石墨层面，也是碳-碳共价键加共轭 π 键， π 电子可以自由地在层面间漂移，并对相邻层面提供一种键力。由于它能使石墨具有热导电性，与金属中的自由电子类似，所以，在碳石墨物质中 π 键亦称金属键。

石墨层间有一种较弱的键，它不是电子云离域的原子间作用力，而是分子或原子间一些弱的作用力，称为范德华键。总之，石墨中有三种键在起作用，即碳-碳共价键、共轭 π 键和范德华键。

3、线形键

在乙炔($\text{CH}\equiv\text{CH}$)和氢氰酸($\text{HC}\equiv\text{N}$)分子中，碳-碳、碳-氮原子间是三键，这类分子的几何形态为直线型，碳原子的一个 s 电子与一个 p 电子作线性杂化为 σ 键。其余二个 p 电子形成二个 π 键，这样就生成两个杂化了的 sp 电子云，键角 180° 。

二、石墨的晶体结构

一切含碳物质在常压下热处理的最终产物为石墨。达到的石墨化程度则视一系列条件而定，如母体的分子结构，碳化条件，催化剂的存在，热处理温度等，在可石墨化碳（即软碳）未能转化成三维石墨结构以前，碳基体主要是杂乱定向的，六角网格层面堆积起来的砌块体，这种结构称为乱层结构。碳质母体结构和生成条件的不同，除 sp^2 杂化态的碳原子外，还有 sp 和 sp^3 杂化态的碳原子，形成许多具有广泛不同性能的中间的或过渡的结构。下面着重论述石墨的晶体结构。

利用各种物理方法，可以对石墨晶体进行深入的研究。石墨晶体是由大量碳原子组成的六角环形网状结构的多层叠合体。在同一六角环形中C-C键长为 $1.42 \times 10^{-10}\text{m}$ ，相邻的层间距离为 $3.354 \times 10^{-10}\text{m}$ ，所以层与层之间的结合力小得多，在六角环形C-C共价键的碳原子结合力达 502.416kJ/mol ，而层与层的结合力只有 83.736kJ/mol 。

石墨层与层之间的相对位置有两种排列形式，因而形成两种石墨晶体。一种是六方晶系石墨，另一种是菱面体晶系石墨。六方晶系是六角环形网状体，层与层之间的结合呈ABAB重叠，即第一层的位置与第三层相对应，第二层的位置与第四层相对应，如图1-1所示。大多数天然石墨与人造石墨是属于六方晶系结构。

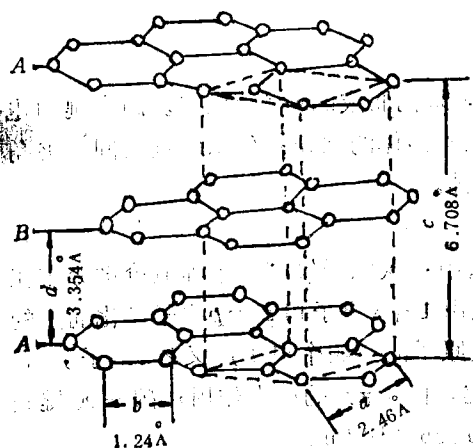


图1-1 典型石墨晶体结构

菱面体晶系石墨结构是六角环形网状体。层与层之间的结合呈ABC、ABC重叠，即层与层的排列每隔两层重复一次。第一层的位置与第四层相对应，第二层的位置与第五层相对应，第三层的位置与第六层相对应。菱面体晶系石墨实际上是一种有缺陷的石墨。在结晶较完善的天然石墨中，呈ABAB结构的六方晶系石墨约占80%左右，而呈ABC、ABC结构的菱面体晶系石墨只占20%左右，当受到机械或化学方法处理后，由于石墨的层面间结合力较弱，呈ABC、ABC结构的石墨所占的比例有所增加。在各种人造石墨中，呈ABC、ABC结构一般是很少的，基本上都是ABAB结构，即六方晶

表1-1

各种碳素原料的特征及适用范围

原料种类	制造方法		主要特征	适用范围	主要机能
石油焦	石油重质渣油的热解	延迟焦化	原料的产地、质量和焦化条件,对焦化的纯度、择优取向度、石墨化性能有很大的影响。石油焦的石墨化性能好,纯度高,热膨胀系数小,各向异性因素大	炼钢用石墨化电极,电解用阳极板,反应堆石墨砌体	导电性,耐热,冲击性
		流化焦化	焦碳颗粒呈球状,各向同性,石墨化性能差	不适用于做碳素原料	
沥青焦	煤沥青焦化(焦炉法和延迟焦化法)		温度比石油焦高,各向异性因素较小,石墨化性能较差,焦炉法的灰份较大	电解用阳极板,电火花加工用电极	导电性,耐腐蚀和氧化,纯度高,机械强度高
天然沥青焦	用天然硬沥青焦化		焦炭呈0.1~1.0mm直径的球形,各向同性高,颗粒强度、纯度、石墨化性能和机械加工性能均不如石油焦	高温气冷原子反应堆	中子减速和反射能力,高密度对辐射的稳定性
碳黑	天然气、液态碳氢化合物的热解或不完全燃烧		颗粒很细,纯度高,可作为高密度制品的填料。可减少制品的各向异性,制品电阻率高,整流性能好。	电刷,机械用,碳制品	导电性,润滑性,耐磨损,整流性能
天然石墨	分鳞片和土状二类,须预先除去杂质		鳞片状石墨具有完善的石墨结构,质软,润滑性好,各向异性因素大,导电性好。	坩埚,润滑剂,电刷,电极,炭棒等。	同上
无烟煤	各地变质程度不同,含挥发份约10%,须经最烧预先除去脉石		质地致密,气孔少,耐腐蚀,耐氧化。	高炉碳块	高温下强度高,体积稳定,耐碱性熔融物的腐蚀

一、石油焦

石油焦是石油提炼后的重质渣油（如常压后减压蒸馏的渣油、常压直馏渣油、热裂化渣油等），经过加热分解和聚合而形成的固体碳质材料。

石油焦的结构主要分三类：一是玫瑰花型结构，二是镶嵌结构，三是定向的纤维状结构。玫瑰花型结构处于某些气孔内壁的连接处或最厚壁的中央，这些地方也散布着镶嵌结构、定向结构。主要是在大气孔的周围或作为气孔壁，很薄的气孔壁，也是由定向结构组成的。在反射偏光显微镜下插入敏感色片，可以观察到样品的反射干涉光。当转动载物台时，玫瑰花型结构的对比度不变，一直是紫红色。而镶嵌结构和定向的纤维状结构，则由黄转蓝或由蓝转黄。表现出择优取向性。

如果原料油中芳香族化合物含量高（60%以上），侧链少而短，苯不溶物和杂质含量（特别是硫）少，则这样油类的化学反应性就较低，而热稳定性高，其中呈圆片状的稠环芳烃又比直线形稠环烃稳定性高，平面度大，在焦化过程中形成的中间相的可塑性就大，它在较宽的温度范围内仍保持很好的可塑性，流动性好。所结的焦表面平滑，呈有光泽的长纤维结构。破碎后，颗粒呈细长针状（石墨化时容易生成石墨的层状结构）。顺着纤维方向的电阻系数小，这是典型的针状结构特征。这种针状结构的焦占多数时，这种焦就称为针状焦。

如果原料油中含较多的沥青液，由于它是化学活性大的物质，焦化时将形成结构疏松的定向性很差而石墨性能不良的焦炭。

如果原料油中的硫含量高，生产的石油焦在石墨化时会发生爆裂，使制品开裂。这种异常膨胀的大小随焦炭品种而异。

原料油中的硫含量和焦化条件，还决定着石油焦中的灰分含量，高硫石油焦中的金属杂质含量也越高，主要有硅、铁、铝、钙、钛、钒等。钛和钒对碳素制品特别有害。

针状焦质量指标中，很重要的一项是测定热膨胀系数，它和焦炭的微晶结构有密切的关系。微晶结构不同，很敏感地从热膨胀系数反映出来。而其他手段都不那么有效。国产石油焦的质量指标见表1-2。

表1-2

国产石油焦质量指标

项 目	1 ^号 焦	2 ^号 焦	3 ^号 焦
灰分%	<0.3	<0.8	<1.0
硫分%	<0.1	<0.1	<1.5
挥发分%	<0.7	<0.7	<12
水分%	<3.0	<3.0	<3.0
1300℃煅后密度(kg/m ³)	>2080	>2000	—
小于25mm粉焦%	<4.0	<4.0	—

二、沥青焦

沥青焦由煤沥青焦化而得，它的物理、机械性质和石油焦近似。在电炭制品生产中，可用沥青焦代替石油焦，从而可以省去原焦的煅烧工序。沥青焦的气孔率比石油焦低。前者约55~57%，后者约64~68%。因而它的机械强度较高，但它的纯度比石油焦低。

必须指出，粘合剂焦和填料焦的结构和性能是不同的。粘合剂焦主要是镶嵌结构，晶粒小，强度高，但化学活性较大。填料石油焦主要是纤维状结构，晶粒大，石墨化性能好，化学稳定性较大，在块状制品受氧化性介质侵蚀时，粘合剂焦将较易反应，使制品发生粉化现象。

国产沥青焦质量指标如下：

灰分：不大于0.5%；水分：不大于3.0%

硫分：不大于0.5%；挥发分：不大于1.0%

密度：2000kg/m³；小于25mm颗粒含量：不大于4.0%

由于沥青焦的成焦温度高达1100℃，故一般在使用前不必经过煅烧，但所含水分须烘干。

三、天然石墨

天然石墨是一种非金属矿物，常与石英、长石等共生组成含石墨的岩石，或在深度变质的煤层中生成。按其结晶形态分为显晶质和隐晶质两大类。前者结晶粗大，呈鳞片状或块状，后者晶粒小，晶形不明显，俗称土状石墨。

1、显晶质石墨

显晶质石墨的形成方式依地质条件不同而异。我国鳞片石墨矿床，大都属于区域变质矿床。其岩石是含有大量有机质的沉积岩。这种岩石在地层的高温高压下，经过中深程度的区域变质作用，碳质气化，在适宜的地质条件下结晶而成石墨。与石墨共生的矿物主要为长石、石英、透辉石、透闪石等。粒度一般为3mm以下。石墨含量在3~10%范围内，个别可达20%。石墨矿石经过破碎与磨矿，再进行浮选，可获得含碳90%以上的石墨精矿。

还有一种致密结晶石墨，又名块状结晶质石墨，是由气成作用而形成。地球深处的高温高压含碳气体沿着裂隙上升，在接近地表温度和压力较低的岩缝中，冷凝为粗大的结晶石墨。矿体充填在片麻岩开口裂隙中；厚度由几厘米至几米。石墨含量很高，一般达60%以上，有的高达80~90%。其中含有一些石墨单晶，典型的为斯里兰卡石墨。

2、隐晶质石墨

这种石墨的晶粒很小，平均尺寸为0.01~0.1μm，肉眼难于辨认其晶形，故称隐晶质石墨。商品名土状石墨或无定形石墨。这种石墨是由煤田受热力接触变质作用而生成。保留着煤矿外貌和层状结构。矿石为黑色致密块状，有从无烟煤过渡到石墨的特征。石墨含量由60~80%，最低只有15%。我国湖南郴州和新化，吉林盘石的石墨矿属于这一类型。

隐晶质石墨可选性差，一般品位较高的矿石经手选、磨粉即为成品，但品位低的矿石则须浮选。

鳞片石墨的导电、导热、润滑和抗氧化性能均好。多用来制造电刷、石墨坩埚、润滑材料、软质铅笔芯、石墨电极和柔性石墨等。

土状石墨晶粒小，其性能比鳞片石墨差，但土状石墨的制品机械强度较高，多用于铸造电池炭棒、电极等方面。

四、碳黑

碳黑是有机物不完全燃烧的粉状产物。主要成分是碳，它是由 $(90\sim6000)\times10^{-10}\text{m}$ 原生颗粒组成。在原生颗粒上还有一些侧链。

碳黑是生产硬质电化石墨电刷和弧光炭棒的主要原料之一。由于它具有极细的粒度，碳原子排列不规则，颗粒大部分为球状，而且纯度较高，故用碳黑为主要原料制造的产品具有下列特点：各向同性、电阻系数大、机械强度高、纯度高。在制造高密度制品时，可加入少量碳黑，用它来填充焦炭颗粒间的微小空隙。

X—射线衍射研究证明，碳黑粒子属于乱层结构。它的表层由3~5层平行的碳原子六角网格组成。虽然平行堆叠，却不成石墨结构，越深入到颗粒中央，层面的排列就越无秩序。在晶体间有许多极小的孔隙，故其密度仅达 $1700\sim 1900\text{kg/m}^3$ 。2800℃以上才能部分地石墨化。

由于碳黑粒径小，比表面积大，能吸收很多的粘合剂，故常先与煤沥青混合，成型焙烧，粉碎，作为第一阶段碳黑料，使它的工艺性能稳定。

第三节 碳素制品的粘合剂

粘合剂是指能将粉末、颗粒状物质粘合成一个整体的物质。常规工艺中使用的粘合剂有煤焦油-沥青，各种人造树脂等，它们具有如下功能：

(1) 使碳素料粉塑化，而具有较高的压力侧传系数，保证压块有足够的密度和强度。这些粘合剂在一定的温度范围内，有适当的粘度和表面张力，对碳粉有良好的浸润能力。

(2) 煤焦油-沥青含碳量高，焦化时生成的“粘合焦”具有和填料相似的物理-化学性质，使粉粒固结成整体。并且具有要求的机械强度和其它性能。各种人造树脂在固化或焦化后也具有类似的作用。

对粘合剂的选择视成型方式、成型设备和制品的用途而定。对于一般制品，无论挤压或模压，大都用中温煤沥青或中温沥青与葱油、煤焦油混合物，以降低其软化点。对于高强度高密度模压制品，目前倾向于使用高温沥青（软化点达110℃）。而某些碳黑制品用辊压代替热混合时，甚至可用软化点达120~150℃的硬沥青。

碳素制品工艺中的一个重要工序是焙烧。其本质是使压件中的粘合剂受热焦化的过程。所以正确选用粘合剂及其用量，是一个重要问题。而粘合剂的加工改性是改善碳素制品质量的一个有效途径。

不论是煤焦油或沥青，还是人造树脂，它们的化学活性都很高，因此性质不稳定。在贮藏、运输与使用过程中不断变性，运输也不方便，需专用车辆。加热时所产生的烟气有一定的毒性，要注意改进运输设备和预防人中毒。

一、煤焦油与煤沥青

1、煤焦油与煤沥青的生产

煤焦油是烟煤焦化的副产物。煤的焦化有两类：一为高温焦化，温度达1000~1300℃，其主要产品为冶金焦炭，副产品是煤焦油和煤气。煤焦油约占3%，主要含芳香烃，密度为 $1150\sim 1260\text{kg/m}^3$ ，可作为碳素生产的粘合剂；另一类为低温焦化，温度达500~600℃，主要产品为煤焦油和半焦，是煤的综合利用的一种形式。低温焦油主要含石蜡烃和环烷烃，密度为 $950\sim 1140\text{kg/m}^3$ ，挥发份高达91%，不宜作粘合剂。

在电炭生产中，使用的煤焦油须预先蒸馏至270℃，以驱除萘以下的轻馏份，因为萘和其它轻馏分的析焦量低，挥发的温度范围窄，易使制品在焙烧时开裂。

煤焦油蒸馏至320℃后的所得物为软沥青或称熬煮煤焦油。其软化点控制在52~56℃，蒸馏到360℃后，所得物为中沥青，其软化点范围65~80℃。焦化厂蒸馏煤焦油的目的，在于得到各种有机溶剂和有机物：轻油（<170℃），酚油（170~210℃）、萘油（210~230℃）、洗油（230~300℃）、蒽油（300~360℃），由此再精馏获得各种单体。

2、改质沥青

我国碳素工业向来使用中温煤沥青为粘合剂。由于它在常压焙烧时的析焦量只有55~60%，满足不了技术上对碳素材料的要求。同时中温沥青在使用和运输等方面的不便，以及对环境有污染等，因而需要一种改质沥青来代替它。目前，沥青改质的工业方法有两种：

（1）热聚法改质沥青：将中温沥青加热熔化输入密闭釜中，缓慢加热到规定温度，在一定的压力下保持一段时间，沥青分子进行聚合反应，中间相小球体充分成长，互相融合，分子量增大，从而使沥青软化点提高，导致析焦量的增大。最佳反应条件是：温度400℃，气压 $(8.106 \sim 1.01325) \times 10^5 \text{ Pa}$ ，在此条件下聚合时间4~8小时。

（2）闪蒸法改质沥青：经过管式炉蒸馏所得的中沥青（软化点80~90℃），流入闪蒸塔内，在距塔底约1.5m高的位置上喷滴出来。由于闪蒸塔顶部是用蒸汽喷射泵造成塔内真空最大可达 $5.33288 \times 10^3 \text{ Pa}$ ，故中沥青即在360~370℃进行减压蒸馏，在很短时间内，沥青软化点即提高到110~120℃，用齿轮泵打到冷却塔中，用水喷淋冷却。

3、煤沥青的物理和化学性质

构成煤沥青的成分大部分是结构复杂的芳香族和杂环化合物。它们在加热、光照、放置过程中，会不断发生氧化、分解和聚合反应。是一种随所处环境而变化的活性物质，很难作纯质的定量研究。例如，沥青本身或用溶剂萃取出来的沥青各部分，或多或少都具有粘合性和可塑性。但从各组分中分离出来的单质，则多为晶体，它们的熔点比沥青的软化点高。因此，可以认为，沥青是多种化合物的共溶体或缔合物胶体，不是简单的混合物。因而，沥青各种物理-化学性质互有关系，可以联系起来分析。

沥青的粘度与软化点：沥青的最明显的性质是它的粘度对温度的敏感性极强。例如，软化点为60℃的中沥青，在25℃时粘度为 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，70℃降为 $10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，120℃时约为 $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，它在管中流动时，在一定的温度下，粘度随压力增大而增大，不遵守牛顿定律，属于塑性流动。但当流动性增大以后，沥青渐趋较少偏离理想的流动状态。

二、合成树脂粘合剂

合成树脂可用作某些碳素制品的粘合剂和浸渍剂。制品为不透性的，机械强度高，但它的耐热性和耐腐蚀性，则随所用树脂的品种和性能而异。因此，树脂的选用须视碳素制品的工作条件和技术要求而定。

碳素生产中，最常用的合成树脂有热固性酚醛树脂、环氧树脂、呋喃树脂等。兹将它们的工艺性能分述如下：

1、酚醛树脂

常用的酚醛树脂是酸性缩合的线型热塑性树脂。商品树脂有的呈粉状，用时须用酒精溶解。有的呈半流体状，为含树脂50~55%的酒精溶液，用时须再加入一些酒精稀释，使它的流动性增大，粘度降低。一般用作挤压石墨管的粘合剂时，用较高粘度；用作接合剂或热模压石墨的粘合剂时，用中等粘度；用作浸渍剂时，用低粘度。

酚醛树脂的化学稳定性良好。除了硝酸、浓硫酸、氢溴酸、卤素和苛性碱以外，对其他

酸、碱、盐类都很稳定。对各种有机溶剂也很稳定。为了增进它的耐碱性能，可加入 α,γ -二氯丙醇20%使它改性，改性后的树脂在30%的苛性钠溶液中，在100℃下稳定。

2、环氧树脂

环氧树脂有极强的粘合力，这是由于它含有极性基团。环氧基很活泼，能与接触表面的被诱导极化的原子形成化学键。它在固化时没有副产物，故收缩率小，没有气泡。因它含有芳环、醚键等稳定的结构单元，故抗溶剂能力强，有一定程度的耐酸耐碱能力。在100℃以下稳定。按制造的配料比和反应条件的不同，常用的环氧树脂规格如表1-3所示。

表1-3 环氧树脂的规格

项 目 \ 品 种	6101	634	637	601
分子量	350~400	450~600	500~700	900~1000
环氧值(w)	0.4~0.47	0.38~0.45	0.30~0.40	0.18~0.22
有机氯值(w)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
无机氯值(w)	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
软化点 ℃	14~22	20~28	20~35	64~76
挥发份 %	<1	<1	<1	<1

表中的环氧值指100g的环氧树脂中，所含环氧基的质量份数。它决定了固化剂的用量，环氧值愈高则粘合性愈强。有机氯和无机氯与介电性能有关，含量愈小则电绝缘性能愈好。

环氧树脂是一种塑性的线性聚合物。要加入适当的固化剂与环氧基作用后，才能变为体形结构而固化。表1-4列出固化剂和固化条件供选用。

环氧树脂的粘度颇高，作为浸渍剂应用时，须用溶剂或专用稀释剂加以稀释。非活性的

表1-4 环氧树脂的固化剂和固化条件

种 类	名 称	用 量 %	固 化 条 件	
			温 度 ℃	时 间
常温固化剂	乙二胺	6~8	室温	1~7天
	二次乙基二胺	10~11	室温	2~5天
	间苯二胺	14~15	120	3小时以上
	顺丁烯二酸酐	30~40	65	12小时以上
加温固化剂	邻苯二甲酸酐	30~45	160~200	4小时
	均苯四甲酸酐	14~26	180	3小时
	联苯胺	21~24	210~230	2.5小时
	三乙醇胺	15~20	120~160	3小时
	聚酰胺	30~50	160~200	2~3小时

稀释剂有甲苯、二甲苯、丙酮等。因它们将在固化时逸出，产生气泡，影响粘合剂和粘合强度，一般加入 5~15% 即可。

3、环氧酚醛树脂

酚醛树脂固化后为一种硬脆物质，抗机械冲击性能差。为了克服这一缺点，可将环氧树脂与酚醛树脂合用。而酚醛树脂本身又可作为环氧树脂的固化剂。由于环氧树脂固化后，生成交联的体形结构，其交联键较长，具有一定的弹性，因此这种复合树脂的抗弯、抗冲击能力都比单纯的酚醛树脂强。制备时，可用如下配方：

酚醛树脂（换算成干基）	32.5%
环氧树脂（6101）	67.5%
甲苯（环氧树脂用量的10.4%）	7.0%
酒精和甲苯 7 : 3 的溶剂适量	

4、呋喃树脂

呋喃树脂是指分子中带有呋喃环的树脂的总称。以糖醛为原料聚合而成。常用的有糖醇树脂、糖酮树脂、糖酮醛树脂等。

呋喃树脂的特点是耐碱能力很强，在酸性介质中也很稳定。它在酸、碱介质中的工作温度达180℃，它固化很快，贮存中粘度变化小，可用作碳素材料的浸渍剂、胶合剂。制造化工设备用的不透性石墨，固化剂常用苯磺酰氯、盐酸或硫酸乙酯。用量为树脂的10%左右。将固化剂加入树脂中，搅拌均匀，用作胶合剂或表面涂层。将树脂浇注成需要的形状，如坩埚、套管、圆板等，再缓慢加热炭化或再经高温处理即成为各种玻璃状炭制品。