

化工设备设计全书

石墨制化工设备

《化工设备设计全书》编辑委员会
许志远 等编



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

化工设备设计全书

石墨制化工设备

《化工设备设计全书》编辑委员会
许志远 等编

化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

石墨制化工设备/许志远等编. —北京:化学工业出版社, 2002.10
(化工设备设计全书)
ISBN 7-5025-4013-X

I. 石… II. 许… III. 石墨-应用-化工设备
IV. TQ050.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 070763 号

化工设备设计全书

石墨制化工设备

《化工设备设计全书》编辑委员会

许志远 等编

责任编辑:辛 田

责任校对:李 林

封面设计:蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 17½ 字数 538 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4013-X/TQ·1583

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

京工商广临字 2002—24 号

前 言

《化工设备设计全书》第一版由原化学工业部化工设备设计技术中心站组织全国高校、科研、设计、制造近百家单位参与编写。

《化工设备设计全书》以结构设计、强度计算为主,从基础理论、设计方法、结构分析、标准规范、计算实例等方面进行了系统的阐述,并对相应的化工原理作简介。《全书》在重视结构设计、强度计算的同时,结合化工过程的要求去研究改进设备的设计,提高设备的效率,降低设备的成本,以求实现化工单元操作的最佳化,并力求反映当前国内及国际的先进技术。《全书》自20世纪80年代出版发行后,因其内容的实用性,得到化工、石化、医药、轻工等相关行业的设备专业人员欢迎。

近十余年来,我国化工装置的设计,化工设备的研究、开发、制造和标准化工作有了较大的发展,建造设备用的结构材料也有了新的进展,有必要对《全书》的内容加以更新、补充,以适应现代工程建设要求,满足广大工程技术人员,特别是年轻一代工程技术人员需要。中国勘探设计协会、中国石化集团上海医药工业设计院、全国化工设备设计技术中心站组成了《化工设备设计全书》编辑委员会,负责《全书》的修订工作。《全书》的修订原则是“推陈出新”,以符合现代工程建设要求。

《化工设备设计全书》计划出版15种,计有:《化工设备用钢》、《化工容器》、《高压容器》、《超高压容器》、《换热器》、《塔设备》、《搅拌设备》、《球罐和大型储罐》、《废热锅炉》、《干燥设备》、《除尘设备》、《铝制化工设备》、《钛制化工设备》、《石墨制化工设备》和《钢架》等。

本书为《石墨制化工设备》,原编写者为:龚健中、林定浩、白网荣、许志远、王志文。随着我国的改革、开放,国民经济迅猛发展,从事化工防腐设备的科技工作者和生产者为石墨制设备在生产领域的应用和技术发展做出了不懈的努力。与此同时,国外石墨设备制造商(或独资、或合资)将外国先进的生产制造技术和性能优良的细颗粒超细颗粒的化工设备专用石墨材料引入我国,促进了我国石墨设备制造技术和产品质量的不断提高。

为了及时总结和扩大应用这些先进的技术,进一步促进我国石墨设备设计、制造水平的提高和发展,由中国寰球化学工程公司许志远高级工程师负责进行了修改和补充。本书的具体修改、补充工作由董阳宝和楼嘉昆二位高级工程师执笔,最后,由许志远高级工程师定稿。

在本书的修改、补充过程中,得到了南通山剑石墨设备有限公司总经理、南通石墨设备设计研究所姚建所长的热情帮助;中国化工防腐蚀协会张炎明副秘书长、中国化工装备总公司周长河副处长、上海卡朋罗兰化工设备公司宋广澄总经理提供了不少信息和资料;还有,锦西化工厂李宏道先生以及沈阳防腐蚀机械技术开发公司、上海碳素厂等从事石墨设备的研究、制造、使用单位的朋友,也给予了大力帮助和支持,对此表示衷心的感谢!

《化工设备设计全书》编辑委员会

2002年5月

内 容 提 要

《化工设备设计全书》包括 15 种, 计有: 《化工设备用钢》、《化工容器》、《高压容器》、《超高压容器》、《换热器》、《塔设备》、《搅拌设备》、《球罐和大型储罐》、《废热锅炉》、《干燥设备》、《除尘设备》、《铝制化工设备》、《钛制化工设备》、《石墨制化工设备》和《钢架》等。

本分册是《石墨制化工设备》, 重点介绍了不透性石墨的性能和制取方法, 对不透性石墨制设备的结构设计、计算及其加工制造工艺、使用要点和维修方法等方面做了重点论述。另外, 本分册对透性石墨及其制品也做了简要的介绍。

本分册可供从事石墨设备设计、研究及化工防腐蚀工作的工程技术人员、科技工作者以及高等院校有关专业的师生参考。

目 录

第一章 概述	1
参考文献	3
第二章 不透性石墨材料及制造工艺	4
第一节 人造石墨的制取	6
第二节 人造石墨的技术性能	6
一、热性能	7
二、化学稳定性	8
三、物理机械性能	10
第三节 不透性石墨	10
一、浸渍类不透性石墨	11
二、压型不透性石墨管	23
三、浇注石墨	31
四、增强石墨复合材料	33
五、粘接剂和粘接工艺	34
六、柔性石墨	42
参考文献	44
第三章 不透性石墨制设备	45
第一节 不透性石墨制设备的设计特点、 类型及典型结构	45
一、概述	45
二、不透性石墨制设备的设计特点	45
三、石墨制设备类型	46
四、不透性石墨制设备典型结构	47
第二节 不透性石墨制换热设备	49
一、概述	49
二、列管式石墨换热器	49
三、块孔式石墨换热器	64
四、板式及板槽式石墨换热器	94
五、其他结构形式的石墨换热器	104
六、蒸发器	108
第三节 石墨制反应设备和吸收设备	109
一、概述	109
二、石墨合成炉	109
三、降膜式石墨吸收器	117
四、“三合一”石墨合成炉	124
五、合成炉结构和技术的新进展	127
第四节 塔器及容器	130
一、概述	130
二、填料塔	131
三、泡罩塔	134
四、筛板塔	137
第五节 石墨泵	139

一、概述	139
二、石墨离心泵	139
三、喷射泵	145
第六节 石墨机械类设备	146
一、刮板式石墨薄膜干燥机	146
二、石墨搅拌机	146
第七节 管道、管件	147
一、概述	147
二、管道	148
三、管件	149
四、旋塞	153
第八节 石墨衬里设备	153
一、材料	153
二、设备结构	154
三、衬里结构	154
四、结构节点参考图	155
五、预应力胶泥衬里	160
第九节 石墨设备的选型、应用及维护	164
一、概述	164
二、石墨换热器的结构选型、使用和维 护检修	164
三、不透性石墨化工设备的应用	177
参考文献	184
第四章 不透性石墨设备设计计算	186
第一节 传热计算	186
一、传热速率方程	186
二、热负荷计算	186
三、平均温度差的计算	187
四、传热计算	191
五、垢层热阻估计	198
六、传热面积计算	199
七、列管式石墨换热器设计计算中的结 构问题	200
八、列管式换热器设计的基本步骤	202
九、关于块孔式石墨换热器传热计算中 的一些问题	202
十、换热器传热性能的测试	204
第二节 流体阻力计算	205
一、流体阻力计算的一般概念	206
二、直管阻力计算	207
三、局部阻力计算	208
四、列管式换热器的阻力计算	209

五、块孔式石墨换热器的阻力计算·····	210	第二节 换热设备的制造·····	239
第三节 石墨设备零部件的强度计算·····	211	一、列管式换热器·····	239
一、概述·····	211	二、块孔式换热器·····	242
二、内压石墨圆筒的强度计算·····	213	第三节 吸收设备·····	244
三、外压及真空石墨圆筒的强度计算·····	215	一、组装·····	244
四、石墨换热管的强度计算·····	216	二、零部件及成品检验·····	244
五、石墨块孔的孔间壁厚强度计算·····	217	三、安装注意事项·····	244
六、受压石墨圆平板的强度计算·····	218	第四节 设备衬里的施工·····	244
七、石墨管板的强度计算·····	220	一、酚醛胶泥衬石墨砖板的施工·····	244
八、石墨设备的温差应力计算·····	222	二、水玻璃胶泥衬石墨砖板的施工·····	246
九、石墨矩形平板的强度计算·····	227	三、施工注意事项·····	248
十、矩形石墨封头的强度计算·····	229	参考文献·····	248
十一、板槽式石墨元件的强度计算·····	232	附录 A 透性石墨·····	249
符号说明·····	233	一、材料·····	249
参考文献·····	234	二、设备及应用·····	249
第五章 不透性石墨设备的制造·····	235	参考文献·····	250
第一节 不透性石墨加工制造工艺·····	235	附录 B 原材料分析及物性测定·····	251
一、材料的选择与拼接·····	235	一、原材料分析·····	251
二、石墨零部件机加工·····	237	二、石墨材料物理机械性能测定·····	254

第一章 概 述

在化工、医药、石油化工、冶金、轻工、食品、纺织以及国防、电子、三废治理等国民经济众多领域,由于介质的强腐蚀性,要求诸多制作设备的材料,既要能防腐蚀,又要有良好的传热性能。而石墨材料就成为理想的设备结构材料。

石墨分为天然石墨和人造石墨两种。天然石墨有鳞片状和片状两类。天然石墨纯度较低,一般含杂质高,组织松散发滑,工业上多用于冶金电极糊、坩埚铸造模型、电视机显像管等,将其作为化工防腐蚀用材的可能性,尚待进一步探索。

人造石墨是由焦炭、沥青混捏、压制成型,在窑炉中隔绝空气焙烧,在 1300℃ 下保持 20 天左右,再在 2400~3000℃ 高温下石墨化处理(未经石墨化处理的制品,不具备石墨性能)。

人造石墨在焙烧过程中,由于有机物质分解成气体逸出,使石墨材料形成多孔性。国内电极石墨的气孔率一般达 20%~30%;而国外的化工专用石墨,由于其颗粒细,甚至超细,气孔率只有 10% 左右。这些气孔,往往多数呈通孔,对气体和液体有很强的渗透性。这种透性石墨在电力、冶金、原子能等工业中应用较多。为了扩大其在工业中的应用范围,采取一定措施,堵塞石墨的空隙,使其成为不透性石墨材料,可以在化工生产中推广应用。

不透性石墨主要用来制造化工设备,它包括浸渍石墨、压型石墨、浇注石墨三种。浸渍石墨以浸渍剂不同可分为合成树脂浸渍石墨、水玻璃浸渍石墨、沥青浸渍石墨;压型石墨分为模压型和挤压型两种;浇注石墨分为常压成型和加压成型石墨等等。近年来出现的增强石墨,是石墨材料大家庭中的新成员。它是采用碳纤维、玻璃纤维、铝纤维增强,或将陶瓷等复合在石墨表面,并一同浸渍而成。它与未增强的普通浸渍石墨相比,其承压能力、抗弯强度大大高于未增强的普通浸渍石墨,抗磨蚀性能也优于后者。

不透性石墨具有下列优点。

(一) 优良的化学稳定性

例如,被采用最广泛的酚醛型不透性石墨,除了强氧化性酸和强碱外,对大部分酸类和碱类都是稳定的。呋喃型不透性石墨则具有优良的耐酸性和耐碱性。不透性石墨材料在化工生产中常见的一些典型的介质中的耐腐蚀性能可参见第二章表 2-10、表 2-13 和表 2-17。

(二) 导热系数高

在非金属材料中,不透性石墨是导热系数高于许多金属的惟一结构材料,从几种常用的结构材料的导热系数可以看出,它仅仅次于铜和铝,比不锈钢大 5 倍,比碳钢大 2 倍,居于非金属材料之首,故大量用来制作换热设备。不透性石墨材料的导热系数与其他防腐蚀材料的导热系数的比较,可见第二章图 2-3、图 2-6、表 2-3、表 2-4。

(三) 线胀系数小

石墨的线胀系数一般在 $(5\sim 27)\times 10^{-6}\times 1/^\circ\text{C}$ 范围内,对温度变化的敏感性小,用它制作的设备能在高温下维持原来的形状和机械强度,与陶瓷、搪玻璃及高硅铸铁等耐蚀材料相比,具有高得多的热稳定性,它能够很好的抵抗热冲击。几种常用结构材料的线胀系数见第二章图 2-4、图 2-7、表 2-2。

(四) 压型石墨元件表面不易结垢

石墨和大多数介质之间的“亲和力”极小,所以污垢不易附结在表面。

(五) 机械加工性能良好

石墨除不能压延和锻制外,可以进行各种机械加工。

(六) 石墨的密度小

用它制成的石墨设备比相应的金属设备质量轻。

但石墨材料是一种非均质的脆性材料,机械强度较低,尤其是抗拉强度和抗弯强度分别为抗压强度的 1/2.5 和 1/7 左右。因此由石墨制作的设备不宜用于操作压力太高的场合,石墨的物理机械性能见第二章表 2-6、表 2-7、表 2-9。

由于不透性石墨有着上述优点,尤其是利用其突出的导热性,制成的石墨换热器得到了广泛的应用。英国的艾奇逊电极公司(British Acheson Electrodes Ltd)早在 1936 年就成功研制了不透性石墨列管式换热器,在 1947 年成功研制了块孔式石墨换热器;日本碳素股份有限公司在二战后成功研制了压型不透性石墨换热器。从不透性石墨问世以来,国外使用的石墨换热器中,列管式换热器占绝大多数,并最先向标准化、系列化、大型化发展。目前,先进国家付诸应用的单台石墨换热器面积,列管式的已达 1076m²,系列产品最大的大型石墨换热器达 1670m²。20 世纪 60 年代以后,许多国家又趋向于发展更先进、耐压更高的块孔式石墨换热器。如法国的 HP 型圆块孔式石墨换热器,耐压达 0.8~1.5MPa,法国卡朋罗兰

集团 (Groupe Carbone Lorraine) 生产的圆块孔式石墨换热器的面积已达 1500m^2 , 最大的可达 1950m^2 , 耐压达 1.6MPa , 与介质接触的表面温度最高可达 400°C 。而美国石墨换热器设备公司的块孔式石墨换热器的使用压力可达 2.1MPa , 使用温度可达 800°C 。德国 SIGRI 电极公司生产的 diabon 和 durabon 换热器, DK72 型块孔式石墨换热器耐压达 1.6MPa , 列管式 R73 型、S73 型耐压达到 $0.4\sim 0.6\text{MPa}$, 最高达 1.2MPa 。此外, 美国和德国的有关工厂还生产了用石墨作外壳的列管式石墨换热器。美国石墨换热器设备公司生产的以石墨材料作外壳的列管式石墨换热器, 其壳径为 730mm 、耐压 $\leq 0.3\text{MPa}$; 而德国生产的 GG66 型列管式石墨换热器 (以石墨材料为外壳) 的壳程耐压 $\leq 0.5\text{MPa}$, 使用温度可达 $700\sim 1200^\circ\text{C}$ 。

为了使不透性石墨制品得到更广泛的应用, 法国、日本、德国、美国、英国等已经研制了成本更低、质量更好、适用于化工设备的细颗粒模压石墨材料, 同时也加紧对浸渍剂和浸渍工艺的研究, 例如, 美国研制了聚苯浸渍剂。英国研制成功的换热面积为 39m^2 , 用聚四氟乙烯浸渍的耐高压不透性石墨换热器, 用于将浓度为 60% 、温度为 150°C 的硫酸, 加热到 162°C 、浓缩至 66% (加热介质压力为 $1.47\sim 1.61\text{MPa}$, 温度为 $210\sim 250^\circ\text{C}$)。聚酯树脂浸渍剂已在生产中得到应用。在日本, 较多采用改性酚醛树脂为浸渍剂, 另一些新的浸渍剂, 如二乙烯基苯 (DVB) 也已在工业生产中应用。二乙烯基苯的粘度为酚醛树脂的 $1/2$, 价格为其 1.25 倍, 比酚醛树脂具有更优良的耐腐蚀性能, 除强氧化性的浓硝酸、 96% 以上的浓硫酸外, 能耐大部分强腐蚀性介质, 如任何浓度的醋酸, 在 15% 的硝酸和 5% 的氢氟酸的混合液中可用 2 年。对一些早已广泛应用的浸渍剂, 如酚醛类、呋喃类, 还在不断地改进浸渍工艺, 以期达到最佳效果。

除了换热器外, 这些工厂还生产石墨制的离心泵、液下泵、喷射泵、旋涡泵、垂直无轴封泵、沉水式泵等泵类及各种规格的管道、管件、阀门等等。还有利用石墨砖、板、条制作设备的衬里, 在高温、高压的腐蚀性场合下, 采用石墨砖板作预应力衬里, 往往能获得十分理想的效果。

我国在 20 世纪 50 年代末期开始不透性石墨的应用研究, 虽然起步较晚, 但在石墨新设备的应用研究方面取得了可喜的成绩。与此同时, 还逐步形成了一支以高等院校、科研、设计和制造单位为主体的科技队伍。我国对石墨设备的开发、应用, 首先在氯碱、盐酸工业试用获得成功, 之后逐步向硫酸、磷酸、磷肥、农药等部门推广应用, 以后又逐渐推广到冶金、医药、食品等工业部门。现在, 国民经济诸多部门,

包括机械、纺织、轻工、建材、原子能、环保等等工业部门, 都有石墨设备的应用。石墨设备的结构形式, 也由当年的列管式换热器、三合一盐酸合成炉, 到现在的填料塔、大型槽罐, 以至于制造难度较大的石墨泵和真空过滤机等化工单元操作设备, 形成了我国目前形式和品种较全、性能和质量有所突破的较为完整的产品系列。进入 20 世纪 80 年代以来, 相继编制了《石墨设备制造条件》、《不透性石墨管、管件的技术条件》和多种结构形式的单元设备产品系列的行业标准。跨入 21 世纪, 有关部门还在酝酿制订《石墨制压力容器安全技术规范》, 将为稳定和提高石墨制品的质量和性能及其在使用中的安全可靠提供更好的保证。目前国际上已应用的石墨设备的绝大多数形式、品种, 在我国也已成功研制并应用。不仅如此, 我国还研制、开发了自己特有的新品种, 例如, 大型透性石墨衬里磷酸萃取槽 (设备尺寸为 $\phi 13500\text{mm}\times 4400\text{mm}$)、目前国内最大的石墨 HCl 合成炉 (炉内径 $\phi 1000\text{mm}$, 高 11700mm)、圆块式石墨硫酸稀释冷却器、炭 (石墨) 质支撑体动力成形膜设备等, 为我国的经济发展作出了贡献。

20 世纪 90 年代以后, 国际上著名的石墨设备专业厂商, 如法国罗兰集团、德国 SGL 碳素公司等, 先后在我国建立石墨设备的独资企业或中外合资企业, 将所在国的高性能石墨材料、先进的加工工艺、制造技术以及新型的石墨设备引入我国, 并推广应用, 促进了我国石墨设备行业的技术水平的提高。例如, 上海卡朋罗兰化工设备公司的石墨设备主体材料的组织结构采用石墨微颗粒或极微颗粒 (粒径在 0.3mm 以下, 甚至到 0.001mm)、空隙率小 (10% 左右) 的石墨材料。高交联树脂、高温处理过的树脂、聚四氟乙烯树脂作为浸渍剂, 石墨换热管和某些零部件采用碳纤维增强, 使石墨件的机械性能、防腐性能和耐高温性能有很大的提高, 从而使石墨设备的允许使用温度和允许使用压力大大提高。如法国罗兰集团, 1998 年为塞内加尔生产的列管式石墨换热器, 其面积达 1024m^2 , 使用温度达 133°C , 设计压力达 0.6MPa 。上海卡朋罗兰化工设备公司自 1977 年至 2001 年 3 月, 共生产了各种类型石墨换热器近 200 台 (套), 其中除了少量出口日本与韩国外, 大部分都用于国内磷酸、磷肥和精细化工等工艺操作条件较为苛刻的化工生产场合, 解决了化工生产中较高温度的防腐蚀设备的难题。同时, 更好地满足了工艺设备大型化的要求, 扩展了石墨设备的使用范围。

尽管如此, 我国石墨设备行业的总体水平还不高, 因为当前制作石墨设备的主体材料绝大部分仍以电极石墨为主, 浸渍剂的品种亦不多。电极石墨内部组织颗粒粗大 (粒径在 $6\sim 10\text{mm}$ 左右), 空隙率高

(一般在 20% 左右), 机械性能差, 导致石墨设备的性能和质量低下。因此, 如何发展化工专用石墨, 提高石墨材料的机械物理性能, 开发高性能浸渍剂新品种, 改进石墨设备的加工制造工艺, 从而提高石墨设备的性能和质量, 是我们今后工作的目标和重点。

参 考 文 献

- 1 兰州化工机械研究所等编写. 不透性石墨. 石油、化工实用防腐蚀技术·第 11 册. 北京: 燃料化学工业出版社, 1974
- 2 郑炽主编. 化工过程及设备. 上海: 上海科技编译馆, 1964
- 3 化工设备设计手册编写组. 非金属防腐蚀设备. 上海: 上海人民出版社, 1972
- 4 不透性石墨设备技术标准编写组. 不透性石墨设备技术标准编制说明. 1980
- 5 中国腐蚀与防护学会主编. 李士贤, 姚建, 林定浩编著. 石墨. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 6 中国化工防腐蚀技术协会. 石墨制压力容器安全技术规范 (修改稿). 2001
- 7 南通山剑石墨设备有限公司, 南通石墨设备设计研究所, 上海卡朋罗兰化工设备公司, 沈阳防腐蚀机械技术开发公司等专业厂商. 产品介绍. 样本

第二章 不透性石墨材料及制造工艺

人造石墨是用石油焦炭、沥青焦炭作原料，经煅烧、粉碎、筛分、配料、混捏（加入煤沥青）、压型、高温焙烧和石墨化等过程而制成。这种制成的碳材料和石墨材料（碳材料为基材的化工设备应用，本文不作详述）本身还存在 20%~30% 左右的孔隙率，而这种孔隙又具有开孔、闭孔、孔与孔相连接的通孔，以及内部开裂结构性质。这样气体、液体、蒸汽等介质很容易串连渗透，严重影响了将它作为化工石墨设备的使用目的。

为了达到人造石墨这一应用目的，采用各种工艺手段，对它进行不透性处理，最有效地堵塞孔隙，消除通孔程度，使其不会因工作介质的温度、压力和腐蚀等影响而渗漏，并改善其机械性能。人造石墨、不透性石墨及制品的工艺流程见图 2-1 (a)，法国罗兰集团人造石墨制造工艺见图 2-1 (b)，人造石墨的成型方式及其对石墨机械性能的影响见图 2-1 (c)。

不透性石墨材料，按不同处理方法和采用不同的密实介质，分成许多种类，如表 2-1 所列。

表 2-1 不透性石墨的种类

种 类	形 式	方 法
浸渍石墨	1. 热固性树脂浸渍石墨 (1) 酚醛树脂浸渍石墨 (2) 改性酚醛树脂浸渍石墨 (3) 呋喃树脂浸渍石墨 ① 糠酮树脂浸渍石墨 ② 糠醇树脂浸渍石墨 (4) 其他热固性树脂浸渍石墨 ① 环氧树脂浸渍石墨 ② 呋喃-酚醛树脂浸渍石墨 2. 热塑性树脂浸渍石墨 (1) 聚四氟乙烯分散液浸渍石墨 (2) 其他热塑性树脂浸渍石墨 ① 聚苯乙烯浸渍石墨 ② 聚氯乙烯浸渍石墨 3. 无机材料-水玻璃浸渍石墨 4. 高强度高密度石墨 (1) 多次浸渍沥青管 (2) 改性沥青浸渍石墨 (3) 渗碳型 5. 浸渍石墨化管	以人造石墨为基材 用各种介质进行浸渍
压型石墨管	合成树脂压型石墨管 1. 热固性树脂压型石墨管 (1) 酚醛树脂压型石墨管 (2) 呋喃系树脂压型石墨管 ① 糠酮树脂压型石墨管 ② 糠醇树脂压型石墨管 (3) 其他热固性树脂压型石墨管 ① 糠酮-甲醛树脂压型石墨管 ② 酚醛-环氧树脂压型石墨管 2. 热塑性树脂压型石墨管 (1) 聚氯乙烯树脂压型石墨管 (2) 聚丙烯树脂压型石墨管 3. 300℃ 中温处理压型石墨管	以各种树脂配合人造 石墨热压聚合
浇注石墨	1. 常压成型 2. 加压成型	
增强石墨	表面碳纤维复合或陶瓷复合物增强	

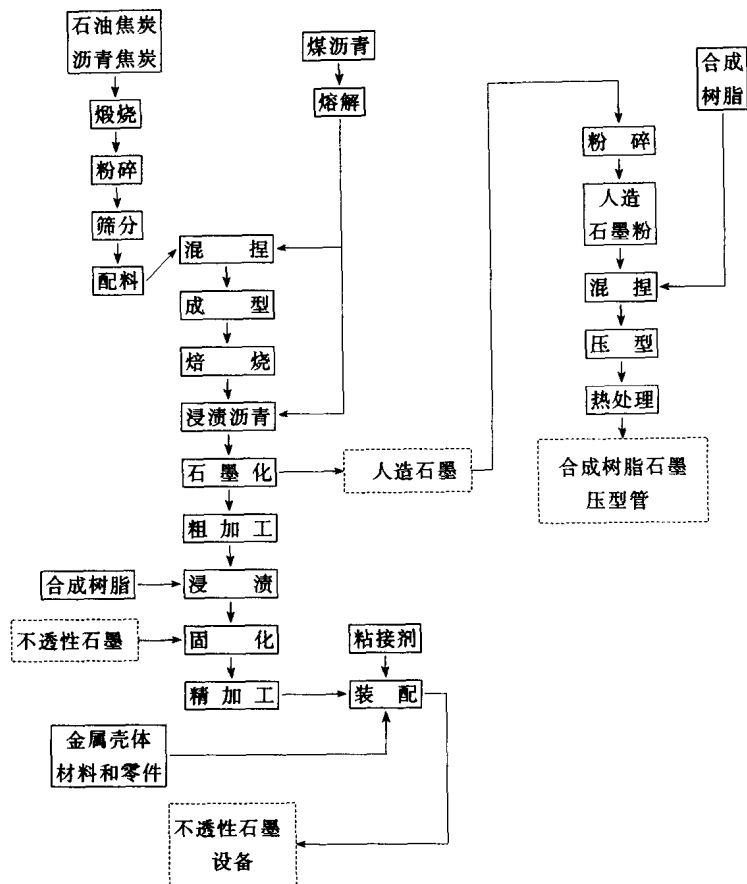


图 2-1(a) 人造石墨、不透性石墨及制品的工艺流程
浇注石墨工艺流程见本章第三节“三、浇注石墨”一节

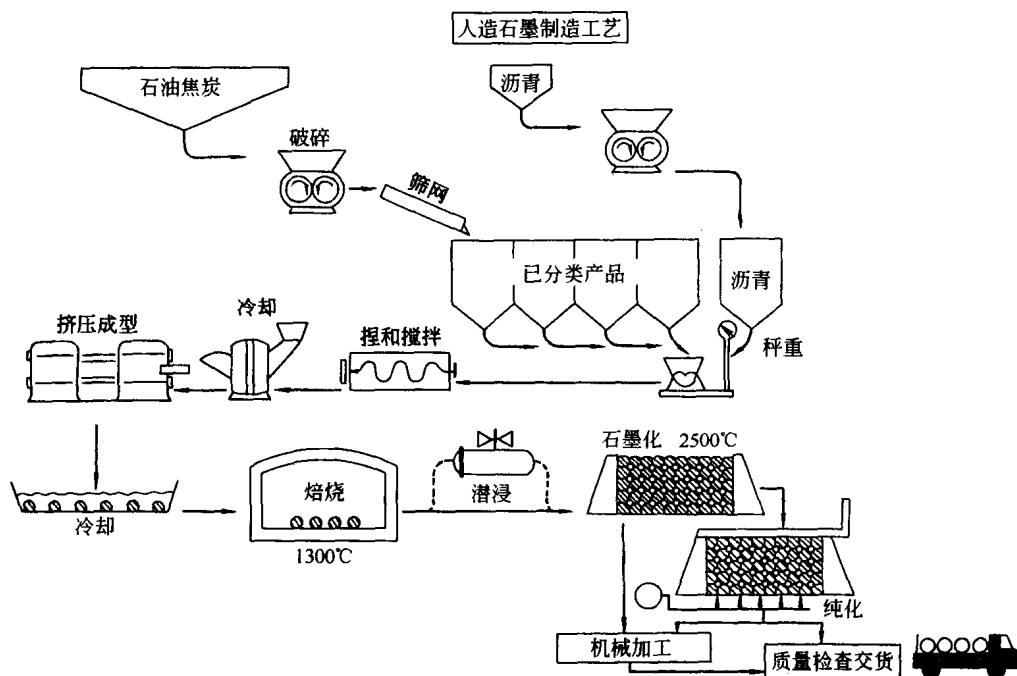


图 2-1(b) 人造石墨制造工艺

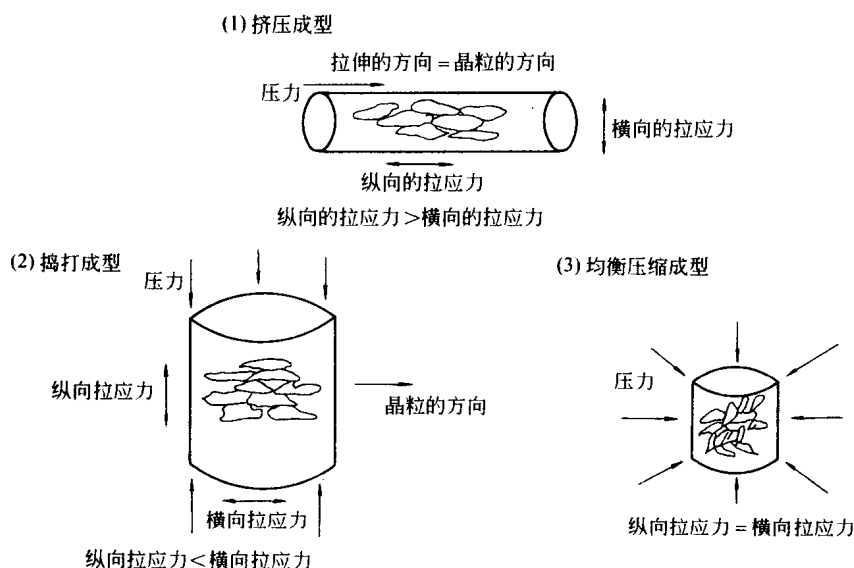


图 2-1(c) 人造石墨的成型方式及其对石墨机械性能的影响

第一节 人造石墨的制取

人造石墨的关键工艺过程在于最后热处理工序。系采用石油焦炭、沥青焦炭等碳素材料，以及沥青粘结剂，经配料、混捏、成型的坯料，先加热处理转化（碳化）成碳素固体坯料，后转化（石墨化）成人造石墨固体坯料。这种转化形式在于热处理及热处理的最高温度，前者约 1300℃ 左右，后者必须在 2500℃ 以上的高温，方能将碳材料进一步转化成为石墨，即所谓人造石墨。

在高温下热处理，由碳转化成完善的人造石墨的机理，当前仍在不断探索与研究，但是通过 X 衍射，测定人造石墨的晶格状态证明，从无定形炭转化成多晶结构的人造石墨，其温度范围应在 3000 ~ 3300℃。

在大规模工业性生产中，很难达到这个高温。不过碳在高温热处理转化过程中，至 2000℃ 时，其导热性能与导电性能，就有很大改变。在这个温度下已能够达到石墨的良好特征，有良好的导热性与导电性。为此，在 2500℃ 高温下，热处理后的人造石墨，其导热性比碳材料高 16 倍，导电性能高 4 倍，并且结构比碳材料更具润滑和易加工性。这样，人造石墨的主要技术性能，可以近似于天然石墨。

人造石墨的成型，一般有三种方法，即挤压成型、捣打成型和均衡压缩成型。成型的方法不同，影响石墨的机械特性的方向 [参见图 2-1 (c)]。因此，制作不同用途的石墨设备要采用不同成型方法的石墨材料。

第二节 人造石墨的技术性能

石墨在晶体学上的分类属六方晶系，是由许多互相叠合的碳原子网状层面所组成。每一层内，碳原子排列成正六角形，三个相邻的碳原子以共价键联结，成为一个二度空间无限伸展的网状平面（称为基面）。叠在一起的相邻基面相依错开，上层有一个碳原子处在下层六角网格的中央，如图 2-2 所示。每隔一层，碳原子的位置相同，成为 ABABAB……的三度空间有序排列，呈密集六方堆积。原子间距离为 0.142nm，基面间距离为 0.335nm。

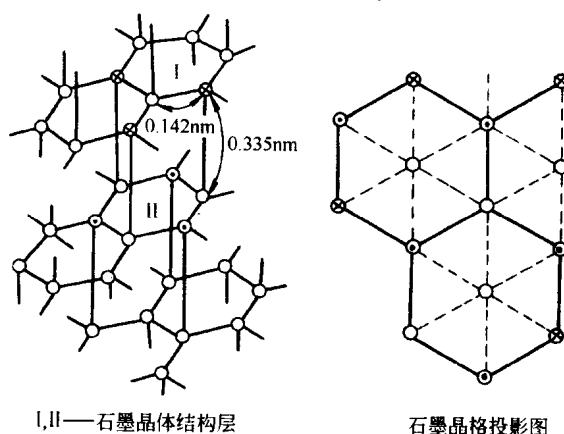


图 2-2 石墨的晶体结构

人造石墨在石墨化以前，大都是无定形碳形式。这些无定形碳的初始物质，都是属于稠环芳香烃一类。当稠环芳香烃焦化时，就留下了芳香族六角平面的碳原子网格，即与石墨基面相似的晶体结构，但碳

原子间的距离比石墨稍小一些。石墨的碳原子间距离为 0.142nm，而人造石墨的碳原子间距离为 0.141nm。

在碳素原材料组分中，含有一小部分灰分。形成人造石墨后，在结构中仍含有 0.5% 左右的灰分，使石墨的碳原子点阵中夹杂有外来原子，如硼、氧、硫、氮、磷等。这些外来原子有些能和碳原子化合成很难分解的化合物，如碳化硼等。另外，也因为与碳素原材料的密度、结构不一，成为乱层结构，造成许多缺陷，如：基面堆积缺陷、螺旋形错位、晶界错位、空洞缺陷、气孔和晶体交织缺陷等等。所以人造石墨材料在技术性质上，尚有一些参数波动或差异，主要是它们不同程度地存着上述某种缺陷或有几种缺陷的原因。

人造石墨的种种晶体缺陷，可以在高温处理下减少，随着热处理温度（2000℃ 以上）的提高，一切带有缺陷的碳素原材料，都将逐渐向石墨晶体转化，因而它们之间在性能上的差别就逐渐缩小。

由于构成整个人造石墨坯体的碳素颗粒是杂乱排列的，甚至构成碳素原材料本身的细小雏晶也是杂乱排列的，所以，即使所有的雏晶都已经转化为石墨，但就整块石墨坯体来说，它的晶体完善程度还是不高的，是一种“多晶石墨”，内部还有许多在一般石墨化温度下未能消除的缺陷^[5]。

这就是人造石墨的理化性能同理想石墨的理化性能存在差异的原因。

但人造石墨采用不渗透处理后，作为不透性石墨材料，其理化性能仍是卓越的，是可以作为化工防腐蚀设备的理想材料。

现将石墨的主要技术性能分述如下。

一、热性能

石墨具有很低的线胀系数，其范围在 $(0.5 \sim 4) \times 10^{-6} \times 1/^\circ\text{C}$ ，碳素材料的范围为 $(4 \sim 7) \times 10^{-6} \times 1/^\circ\text{C}$ ，见表 2-2。但这还同石墨的种类和各向异性程度有关，即易石墨化的石墨制品（如焦炭基）的线胀系数比难石墨化的石墨制品（如炭黑基）的线胀系数低。这种

表 2-2 石墨材料的线胀系数

材 质	线 胀 系 数 $\alpha_t, 10^{-6} \times 1/^\circ\text{C}$			
	20~100℃	20~200℃	20~300℃	20~400℃
人造石墨//	2.85	3.37	3.46	3.78
人造石墨⊥	2.94	3.10	3.21	3.50
炭	2.21	2.45	2.67	3.07

注：// 系指与压制平行的方向；⊥ 系指与压制垂直的方向。

易石墨化的石墨制品也表现出石墨化性能良好，所以随石墨化程度的提高，其线胀系数也不会再增大；另外石墨制品在各向异性程度的变化上，一般表现是垂直于挤压方向的线胀系数要比平行于挤压方向的大 10%~60%。

石墨的比热容为 $711.8 \text{ J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) (20^\circ\text{C})$ ，并随温度上升而增长。

石墨有很高的熔点和升华温度，在通常大气压下，石墨的熔点约为 4000℃。它还有温度升高机械强度也随之升高的特性。直至 2500℃ 时，一般金属如：金、银、铜、铁和一些非金属材料都熔化变形，或成气态，而石墨的机械强度几乎是室温状态下的两倍。

石墨能经受热冲击，它在空气中 450℃ 工作时，结构稳定而不被破坏，在高温下具有还原性，并且在中性介质中热稳定性很高。

石墨是理想的非金属耐腐蚀导热材料，常温下导热系数比碳钢大 2 倍，比铅大 3~3.5 倍，比不锈钢大 4 倍；石墨的导热系数随温度升高而下降（见表 2-3），而炭则相反，随温升导热系数逐步增大。在室温时具有很高的导热系数，这种性能对传热设备来讲，是很理想的，见图 2-3、图 2-4 和表 2-4^[1,3,8,9,26]。

表 2-3 石墨材料的导热系数 $\lambda \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$

温度 ℃	石墨 //	石墨 ⊥	浸渍石墨 //	浸渍石墨 ⊥
25	77.0	83.0	104.7	96.5
100	70.0	76.0	96.5	88.4
200	62.7	68.0	88.7	79.7
300	58.0	59.0	75.6	68.6
400	47.0	48.0	60.5	57.7

注：// 系指与压制平行的方向；⊥ 系指与压制垂直的方向。

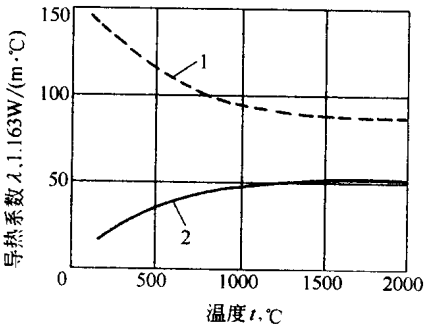


图 2-3 炭和石墨的导热系数

1—石墨；2—炭

表 2-4 石墨同其他防腐蚀材料的导热系数比较

序号	防腐蚀材料	导热系数 λ , $W/(m \cdot ^\circ C)$
1	聚氯乙烯	0.143~0.155
2	辉绿岩板	0.58~0.989
3	辉绿岩胶结剂	0.58
4	玻璃	0.93
5	耐酸陶砖、陶板	1.05
6	防酸瓷漆	0.989
7	耐酸瓷砖瓷板	1.10~1.45
8	浇注石墨	9.30
9	炭	10.47
10	阿尔札米特胶结剂 ^①	17.45~23.26
11	压型石墨	34.89~23.26
12	ATM 材料 ^①	34.89~23.26
13	钢	46.52~81.41
14	橡胶	37.8
15	黄铜	58.15~116.3
16	铅	30.24~34.89
17	浸渍石墨	104.67~127.93
18	人造石墨	116.3~151.19
19	铝	203.53

① 为前苏联生产的不透性石墨和胶结剂。

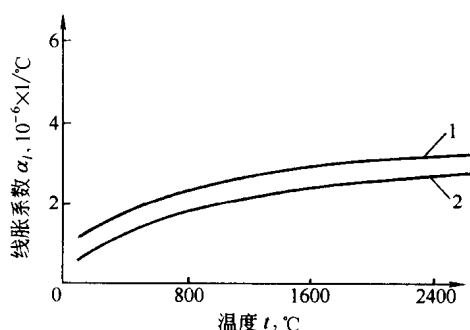


图 2-4 石墨的线胀系数与温度曲线

1—石油焦基的粗粒材料；2—石油焦基的细粒材料

二、化学稳定性

石墨同其他材料比较，化学稳定性较好。因此能够广泛地作为防腐蚀的结构材料，以代替黑色或有色金属材料，特别是代替不锈钢，其效果更为显著。

石墨在 400℃ 以下的空气中，不受氧化作用，石墨除强氧化性的酸，例如硝酸、发烟硫酸、铬酸、王水、卤素等化学介质以外，在所有化学介质中均很稳定。

人造石墨材料的化学稳定性见表 2-5。

人造石墨材料在氯离子介质中具有特有的耐腐蚀性能，它与价格昂贵的奥氏体不锈钢、有色金属、贵重金属相比有广阔的发展前途，见图 2-5。

表 2-5 人造石墨的化学稳定性^[4,28]

介 质		耐 腐 蚀 性 能
空气		在 400℃ 以下稳定, 450℃ 开始有轻微氧化, 高纯石墨 520~560℃ 开始氧化
水蒸气		在 640℃ 开始有反应, 接近 1000℃ 时, 生成 CO 和 H ₂
氮气		在氮气中加热至 3000℃ 无显著反应, 但在电火花的高温下, 可生成氰(C ₂ N ₂)
干燥氢气		在 1100~1500℃ 下化合成 CH ₄
潮湿氢气		在 1000℃ 以上生成 CO 和 CH ₄
二氧化碳		在 600℃ 开始生成微量 CO
二氧化硫		在 700~1000℃ 下生成 CS ₂
元 素	氟	干, 湿均不耐蚀
	氯	对干气耐蚀; 湿气高温时腐蚀; 氯水高温时腐蚀
	溴	干、湿气及液体均不耐蚀
	碘	浓度<90%, 常温时耐蚀; 100% 液体及碘气不耐蚀
	钙	严重腐蚀
	锂	严重腐蚀
碱		碱的水溶液: 沸点以内无反应
氢氧化钾		50% 氢氧化钾水溶液: 350℃ 以上受破坏

续表

介 质		耐 腐 蚀 性 能
无 机 酸	硫酸	浓度<80%稳定;浓度90%,100℃时不耐蚀,浓度>90%时不耐蚀
	盐酸	沸点以内无反应
	硝酸	浓度<10%、100℃不耐蚀;浓度20%、80℃不耐蚀;浓度30%、50℃不耐蚀;
		浓度>50%时不耐蚀,浓硝酸:受氧化,生成苯六酸,HCN或CO ₂ +N ₂ O
	铬酸	浓度>20%、50℃不耐蚀,浓度>50%时不耐蚀
	氯磺酸	浓度>10%时不耐蚀
	氯酸	不耐蚀
	次氯酸	不耐蚀
	王水	不耐蚀
	其他无机酸	耐蚀
盐		强氧化性盐类溶液:如重铬酸盐、高锰酸盐中受氧化,其他盐类溶液中不受腐蚀
有机酸类		耐蚀
有机化合物		耐一切有机化合物

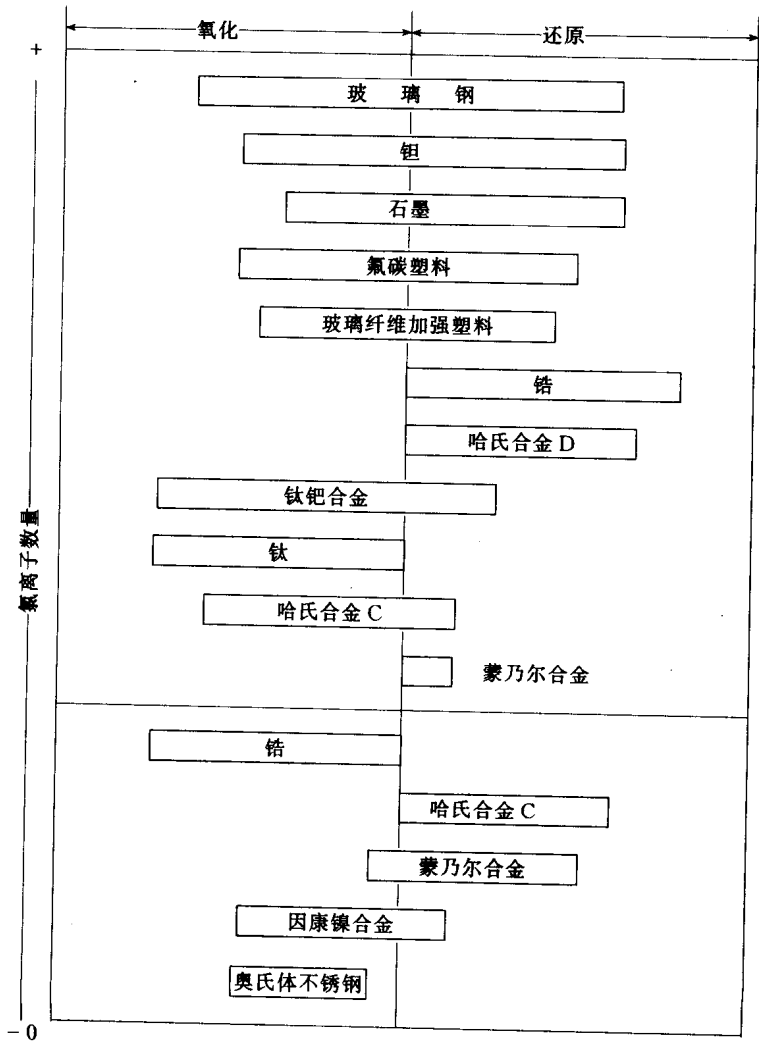


图 2-5 材料腐蚀性能比较

表 2-6 人造石墨的物理机械性能平均值^[2]

制品类型	容积密度	孔隙率 %	机械强度, MPa		弹性模量 MPa	比电阻 $\Omega(\text{mm}^2/\text{m})$	导热系数 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	线胀系数 $10^{-6}\times 1/^\circ\text{C}$
			抗压	抗弯				
石墨电极、石墨阳极、石墨圆柱体、石墨板	1.58~1.65	27~30	12~36.6	5.3~18.3	4319.4~10500	8.35~10.3	122.07~151.98	1.08~1.98
中等颗粒致密石墨、圆柱、板	1.68~1.78	21~25	35.2~38.7	15.5~19.7	8400~12600	8~10.7	115.56~157	1.44~2.70
核石墨	1.70	25	42.3	16.9	10500	7.02	172.94	2.16
细颗粒石墨	1.73	23	58.5	28.1	10500	10.7	116.3	2.34
高密度石墨	1.84	19	59.2	26	11900	11.8	108.86	1.98
再结晶石墨	1.95	13	50.7	38	18900	7	179.61	0.54
石墨砖	1.56	31	21.8	11.6	9800	8.5	148.63	1.80
石墨管	1.67	26	35.2	19.7	11900	8.5	148.63	1.80
不透性石墨砖	1.91	0.7	63.4	33	15400	8.5	148.63	4.14
不透性石墨管	1.87	0.7	63.4	33	15400	8.5	148.63	4.14
多孔性石墨	1.03~1.05	53	2.8~3.5	1.4~2.1	1400~2100	30~37.5		1.98
石墨机械材料	1.83	—	231	62	28000	—	20.47	2.34
(1) 化工用	1.75	—	112	33.8	13300	—	30.06	3.60
(2) 高温用	1.77	—	223	62	23800	—	13.72	2.70

三、物理机械性能

石墨是一种脆性的，硬度不太高的材料，易于加工和研磨，它的机械强度根据其结构和工艺条件而定，密度高的机械强度也高。一般的制品容积密度为 $1.55\sim 1.98\text{g}/\text{cm}^3$ ，其抗压强度为 $20\sim 68\text{MPa}$ ，它的机械强度还随温升而增大，在 $2000\sim 2500^\circ\text{C}$ 之间，其强度比室温时增加一倍。

用细颗粒碳材料制成的人造石墨，机械强度要比粗、中颗粒的人造石墨高，原因是粗颗粒间的接触面积较小，孔隙尺寸较大。因此用煤、沥青或树脂浸入制品孔隙，然后碳化或固化，不但可提高其不透性，而且能显著地增大机械强度。人造石墨的物理机械性能见表 2-6。

由于石墨在制造过程中，各类固体碳素粉末混合体的技术指标与颗粒差异，制品不可能具有同那些经过熔融、溶解和结晶材料一样的均一性，而是多少具有各向异性，因此人造石墨的各种性能指标都有一定的波动范围。

石墨制品的物理机械性质，直接影响到它的使用性能，作为化工用的人造石墨材料，最大的缺点就是多孔隙和开裂结构。一般均采取不透性处理后再进行加工使用。

第三节 不透性石墨

不透性石墨是化工生产中作为耐腐蚀和热传导的理想材料，它有以下优点。

① 良好的耐腐蚀性。例如由酚醛树脂浸渍的石墨，除强氧化性酸和强碱外，对大部分酸类都是稳定的；呋喃树脂浸渍的石墨有优良的耐酸性和耐碱性。

② 优良的导热性，其导热系数比一般碳钢大两倍多。几种常用结构材料的导热系数见图 2-6。

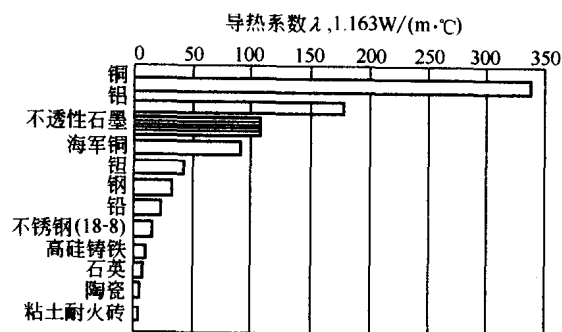


图 2-6 几种常用结构材料的导热系数

③ 线胀系数小，耐温度急变性好。几种常用结