

中国洁净煤技术丛书



# 煤基炭材料

MEIJI TANCAILIAO

▶ 梁大明 孙仲超 等编著



化学工业出版社



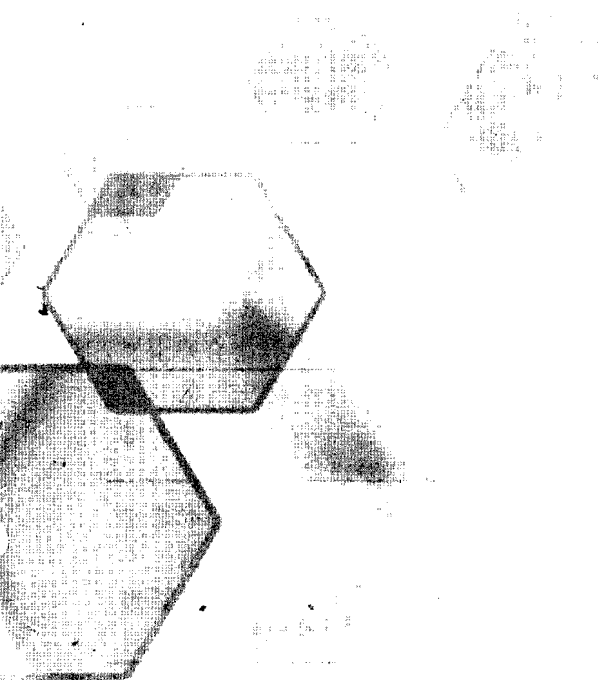
中国洁净煤技术丛书

中国煤炭出版社

# 煤基炭材料

MEIJI TANCAILIAO

► 梁大明 孙仲超 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

# 序

低碳经济和节能减排是目前社会经济活动的主旋律之一。所谓低碳经济，是指在可持续发展理念指导下，通过技术创新、制度创新、产业转型、新能源开发等多种手段，尽可能地减少煤炭石油等高碳能源消耗，减少温室气体排放，达到经济社会发展与生态环境保护双赢的一种经济发展形态。低碳技术包括洁净煤技术和二氧化碳捕集与储存技术（CCS）等。显然，洁净煤技术是低碳经济和节能减排的核心技术之一。煤炭是我国的基础能源，要实现到2020年我国单位国内生产总值二氧化碳排放比2005年下降40%~45%的目标，不断研究开发和推广应用洁净煤技术是最切实可行的技术途径。

我国富煤贫油缺气的资源特点决定了煤炭在我国一次能源生产和消费结构中的主导地位。我国煤炭生产和消费量占一次能源生产和消费总量的70%左右。预测到2020年，煤炭在一次能源消费构成中的比重不会低于60%，50年内不会低于50%，煤炭消费绝对量仍将逐年增加。因此保证煤炭能源的生产和供应是我国能源安全的根本要求，而大量煤炭能源的开发和利用必须以洁净煤技术的开发和应用为基础。

洁净煤技术（clean coal technology, CCT）是煤炭开发和利用中减少污染和提高效率的煤炭加工、转化、燃烧和污染控制等一系列技术的总称。我国洁净煤技术在20世纪90年代得到了高度的重视和快速的发展，于1995年成立了国家洁净煤技术推广规划领导小组，1997年制定了《中国洁净煤技术“九五”计划和2010年发展纲要》，成为促进中国洁净煤技术发展的指导性文件。《中国洁净煤技术“九五”计划和2010年发展纲要》指出，洁净煤技术主要包括煤炭洗选、加工、转化、先进燃烧技术、烟气净化等方面。随着洁净煤技术的发展，现阶段中国洁净煤技术包含四个领域、二十项技术，具体如下。

① 煤炭加工技术：选煤、型煤、配煤、水煤浆、低阶煤提质。

② 煤炭高效燃烧及先进发电技术：超临界和超超临界发电、循环流化床（CFBC）、煤气化联合循环发电（IGCC）、低 $\text{NO}_x$ 燃烧、高效工业锅炉与窑炉。

③ 先进煤炭转化技术：煤炭气化、煤炭液化、煤基多联产、煤炭制氢与燃料电池、煤制天然气。

④ 污染控制与资源化利用：烟气净化、电厂粉煤灰综合利用、煤层气开发利用、矿区生态环境技术、矿井水与煤矸石利用及资源化等。

在我国一系列技术政策和发展规划中，明确指出了洁净煤技术的科技发展方向。同时，通过一些产业政策和激励政策，鼓励洁净煤技术的发展和利用；在国家技术政策、环境政策以及激励机制的引导下，洁净煤技术的推广和应用取得了良好的效果。在推进全国能效水平逐步提高的同时，促进了环境状况的改善。

随着技术、经济的发展和市场需求的扩大，可生产洁净能源与化工品的新型煤化工技术得到了很大的发展，已有了较好的基础，能够生产车用燃料、石油化工品、电和热等能源产品，是我国未来煤炭利用的重要方向之一。新型煤化工产业在常规污染物治理和二氧化碳捕集方面也有独特的技术优势。可实现近零排放的煤基多联产系统是实现煤炭超清洁利用的重

要发展方向，是未来煤炭高效、洁净利用的发展趋势。我国对二氧化碳减排技术的重视程度日益提高。

本系列丛书以煤炭科学研究总院北京煤化工研究分院的中青年专家学者为主，并邀请有关方面的专家学者参与，比较全面地论述了洁净煤技术体系中的一些具体技术，包括其发展过程、发展现状和发展方向等，涉及洁净煤技术的诸多方方面面，是专业性较强的综合性参考资料，希望通过本系列丛书的出版，能够对我国洁净煤技术的发展和应用起到积极的推动作用，为我国节能减排目标的完成作出一些贡献。

濮洪九

2010年10月

# 前 言

炭材料是以炭质固体为主要原料，辅以其他原料经过特定生产工艺制得以碳元素为主体构成的材料。煤炭含碳量高，在自然界中储量丰富，价格低廉，因而以煤为主要原料制备的煤基炭材料已成为炭材料中的重要组成部分。

人类对煤基炭材料的使用从远古就已开始，并在使用过程中不断改进性能、创新品种。到 21 世纪的今天，煤基炭材料已被广泛应用在化工、环保、冶金、机械、航空、航天和半导体等领域，产品品种繁多、性质各异。

近年来，随着科学技术的进步，煤基炭材料学科发展迅猛，产品品种和应用领域也日益扩展，无论是产品性质，还是生产工艺，都已于传统的炭材料有很大不同。同时，它与周边学科的界限越发模糊，而且也愈加重叠交叉。为此，编者收集和整理了煤基炭材料近期的主要研究成果和国内外同行的相关资料编著了本书，系统阐述了煤基炭材料中活性炭、炭块、电极炭、C/C 复合材料的性质特点、生产工艺和应用情况，并介绍了近年来发展迅速的富勒烯、碳纳米管、碳分子筛等新型炭材料，希望能够给同行或有关人员以启发。

本书的主要编者有孙仲超、梁大明、李雪飞、熊银伍、李兰廷、李艳芳、刘春兰、国晖、董卫果等。

由于煤基炭材料涉及多个专业，专业面广，加上编者水平有限，书中难免有疏漏和不当之处，敬请读者和专家批评指正。

编 者

2010 年 7 月于北京

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| <b>第 1 章 炭材料基础</b> .....      | 1  |
| 1.1 碳的存在形式和结构 .....           | 1  |
| 1.1.1 金刚石 .....               | 2  |
| 1.1.2 石墨 .....                | 2  |
| 1.1.3 炆碳 .....                | 2  |
| 1.1.4 富勒烯 .....               | 2  |
| 1.1.5 无定形碳 .....              | 3  |
| 1.1.6 “碳”与“炭” .....           | 3  |
| 1.2 炭材料的发展历史 .....            | 4  |
| 1.3 炭材料的分类 .....              | 5  |
| 1.4 炭材料的生产原料 .....            | 7  |
| 1.4.1 生产用原材料 .....            | 8  |
| 1.4.2 黏结剂和浸渍剂 .....           | 11 |
| 1.5 炭材料的基本生产工艺 .....          | 12 |
| 1.5.1 原料的煅烧 .....             | 13 |
| 1.5.2 原料的破碎、磨粉、筛分、配料和混捏 ..... | 14 |
| 1.5.3 成型 .....                | 16 |
| 1.5.4 焙烧 .....                | 17 |
| 1.5.5 浸渍 .....                | 18 |
| 1.5.6 石墨化 .....               | 18 |
| 1.6 煤基炭材料 .....               | 20 |
| 1.6.1 原料煤的要求 .....            | 20 |
| 1.6.2 我国无烟煤资源分布情况 .....       | 21 |
| 1.7 小节 .....                  | 22 |
| 参考文献 .....                    | 22 |
| <b>第 2 章 煤基活性炭</b> .....      | 23 |
| 2.1 概述 .....                  | 23 |
| 2.1.1 煤质活性炭的现状与发展趋势 .....     | 23 |
| 2.2 煤基活性炭的主要生产工艺 .....        | 26 |
| 2.2.1 概述 .....                | 26 |
| 2.2.2 备煤 .....                | 28 |
| 2.2.3 成型 .....                | 28 |
| 2.2.4 炭化 .....                | 29 |
| 2.2.5 活化 .....                | 32 |

|            |                     |           |
|------------|---------------------|-----------|
| 2.2.6      | 成品处理                | 34        |
| 2.3        | 煤基活性炭的应用            | 34        |
| 2.3.1      | 概述                  | 34        |
| 2.3.2      | 液相应用                | 35        |
| 2.3.3      | 气相应用                | 41        |
| 2.3.4      | 用作工业催化剂或催化剂载体       | 47        |
| 2.3.5      | 土壤污染治理              | 47        |
| 2.3.6      | 用作双电层电容器电极          | 48        |
|            | 参考文献                | 49        |
| <b>第3章</b> | <b>炭块</b>           | <b>50</b> |
| 3.1        | 概况介绍                | 50        |
| 3.1.1      | 炭块介绍                | 50        |
| 3.1.2      | 炭块市场                | 51        |
| 3.2        | 炭块的生产工艺             | 53        |
| 3.2.1      | 炭块种类                | 53        |
| 3.2.2      | 炭块的生产工艺流程           | 55        |
| 3.3        | 炭块的应用               | 60        |
| 3.3.1      | 铝电解槽上的应用            | 60        |
| 3.3.2      | 高炉上的应用              | 67        |
| 3.3.3      | 电炉上的应用              | 70        |
|            | 参考文献                | 71        |
| <b>第4章</b> | <b>煤基电极炭材料</b>      | <b>72</b> |
| 4.1        | 自焙电极                | 72        |
| 4.1.1      | 自焙电极及电极糊            | 72        |
| 4.1.2      | 电极糊的生产工艺            | 74        |
| 4.1.3      | 自焙电极(电极糊)的性质特点      | 75        |
| 4.1.4      | 电极糊的内在质量要求          | 75        |
| 4.1.5      | 自焙电极(电极糊)的应用        | 76        |
| 4.1.6      | 自焙电极(电极糊)的常见故障和应对措施 | 77        |
| 4.1.7      | 国内外现状与趋势            | 78        |
| 4.2        | 超电电极                | 79        |
| 4.2.1      | 概述                  | 79        |
| 4.2.2      | 超电电极的制备工艺           | 80        |
| 4.2.3      | 超电电极材料的研究状况         | 80        |
| 4.2.4      | 活性炭电极的优化            | 81        |
| 4.2.5      | 超电电极材料的发展趋势         | 87        |
| 4.3        | 石墨电极                | 87        |
| 4.3.1      | 石墨电极的原料             | 87        |
| 4.3.2      | 石墨电极的理化指标及其特点       | 88        |
| 4.3.3      | 石墨电极的生产工艺           | 89        |
| 4.3.4      | 石墨电极的消耗与降耗技术        | 90        |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| 4.3.5 国内外石墨电极的生产概况     | 92         |
| 参考文献                   | 92         |
| <b>第5章 C/C 复合材料</b>    | <b>95</b>  |
| 5.1 概述                 | 95         |
| 5.1.1 C/C 复合材料基本概念     | 96         |
| 5.1.2 C/C 复合材料的性能      | 99         |
| 5.1.3 C/C 复合材料结构性能表征方法 | 103        |
| 5.2 C/C 复合材料的生产工艺      | 106        |
| 5.2.1 碳纤维的制备           | 106        |
| 5.2.2 坯体               | 108        |
| 5.2.3 致密化工艺            | 110        |
| 5.2.4 热处理工艺            | 116        |
| 5.2.5 抗氧化工艺            | 117        |
| 5.3 C/C 复合材料的应用        | 123        |
| 5.3.1 国防军事领域中的应用       | 124        |
| 5.3.2 民用领域中的应用         | 128        |
| 5.3.3 发展趋势与前景          | 132        |
| 参考文献                   | 132        |
| <b>第6章 其他炭材料</b>       | <b>134</b> |
| 6.1 富勒烯                | 134        |
| 6.1.1 富勒烯的发现           | 134        |
| 6.1.2 富勒烯的合成方法简介       | 135        |
| 6.1.3 自然界中的碳富勒烯        | 141        |
| 6.1.4 富勒烯的性质           | 142        |
| 6.1.5 碳富勒烯及其衍生物的应用研究   | 152        |
| 6.2 碳纳米管               | 161        |
| 6.2.1 碳纳米管的结构与性质       | 161        |
| 6.2.2 碳纳米管的制备          | 173        |
| 6.2.3 碳纳米管的应用          | 181        |
| 6.3 碳分子筛               | 186        |
| 6.3.1 碳分子筛的结构和性质       | 187        |
| 6.3.2 碳分子筛的制备          | 188        |
| 6.3.3 碳分子筛的应用          | 192        |
| 参考文献                   | 199        |



# 第1章 炭材料基础

炭材料，是以碳元素为主（一般碳氢原子比大于10）的物质和固体材料的总称。炭材料通常都是以石墨微晶构成的，不过在各种炭材料中，微晶的尺寸和微晶的三维排列有序程度有相当大的差别，由此形成了炭材料丰富多样的特点。

## 1.1 碳的存在形式和结构

碳的元素符号为C，原子序数为6，相对原子质量为12.01，属元素周期表中ⅣA族，电子分布状态为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。碳原子的6个基态电子的配置是在接近原子核的K层有2个（1s轨道），其外侧的L层有4个电子（2s轨道上2个，2p轨道上2个），因此很容易与邻近的碳原子形成各种共价键。当很多碳原子以 $sp^3$ 杂化轨道键合时，形成了金刚石；以 $sp^2$ 杂化轨道键合时，彼此间（平面方向）以3个共价键构成六角环形网状结构，由此形成了石墨和富勒碳、纳米碳；以 $sp$ 杂化轨道键合时，则构成了炔碳（线状碳）。

碳在自然界中分布十分广泛，以单质和化合物两种形态存在。在自然界中存在的碳单质有金刚石、天然石墨和煤炭三种形态。金刚石和石墨是晶态单质碳在自然界中存在的两种同素异形体，煤是天然存在的无定形碳的集合体。到目前为止，已经发现的碳的同素异形体有金刚石、石墨、无定形碳、富勒碳及纳米碳等中间型碳、炔碳等。由于晶体结构不同，碳的同素异形体的物理化学性质也有很大区别。无定形碳属于微晶形碳，某些无定形碳（如石油焦、沥青焦）在2500℃左右的高温下可转化为较完善的石墨晶体结构，其导电及导热等物理化学性能明显提高，纯净的石墨在高温高压下可转化为金刚石晶体结构。

碳的化合物数以万计，它是地球上形成化合物最多的元素。在水和大气中碳主要以 $CO_2$ 、碳酸和碳酸盐的形式存在；很多岩石矿物中都含有构成碳酸盐形式的碳；石油、沥青和天然气都是碳氢化合物；所有的动植物机体均由各种复杂的含碳有机化合物构成，碳被视为组成一切动植物的基本元素。

1776年法国的拉瓦锡（A. L. Lavoisier）发现了碳元素，并将其列入了元素周期表。1797年法国的特纳尔（L. J. Thenard）通过实验证实了金刚石和石墨都是碳元素的同素异形体。碳的同素异形体是完全由碳原子组成的碳元素的各种存在形式的总称，简称异形体。碳原子之间可互相连接成碳链、碳环、碳网平面、碳网曲面、多面体及其他空间封闭的和非封闭的结构。

碳的物理化学性质取决于其晶体结构。从晶体结构上讲，通常所说的炭材料都是以石墨微晶为基础构成的，不过在各种炭材料中，微晶的尺寸和微晶的三维排列的有序程度有相当大的差别。石墨、金刚石、无定形碳、炔碳、富勒碳都是碳元素的同素异形体，它们的晶体

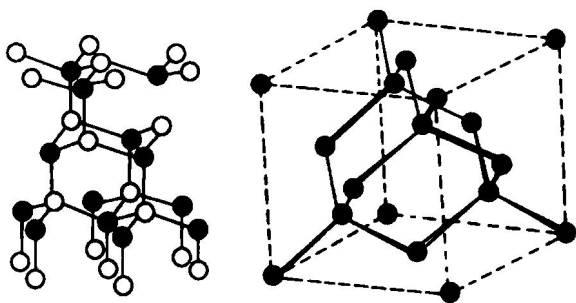


图 1-1 金刚石的原子结构

结构各异，因此它们的物理化学性质也有很大的差别。根据现代结构分析研究，证明无定形碳也是一种晶体，只是晶体很小，属于微晶型碳，无定形碳在适当的条件下有时可以转化为石墨，石墨在一定条件下可以转化为金刚石。

### 1.1.1 金刚石

金刚石是碳的同素异形体之一，碳原子之间以  $sp^3$  方式键合，晶格中的每

### 1.1.2 石墨

石墨是碳的同素异形体中的一大类。石墨具有完整的六角环形片状体叠合而成的层状晶体结构，分为天然石墨和人造石墨两大类。

石墨具有六角形碳网堆砌而成的层状晶体结构（图 1-2）。在晶体中碳原子外层电子轨道按  $sp^2$  杂化，每个碳原子与相邻碳原子形成平面内的 3 个  $\sigma$  键，并排列成六角平面的网状结构层面；与该平面垂直的  $2p$  轨道层面形成大  $\pi$  键，构成由相互平行的网状结构层面堆砌而成的层状晶体结构。层面上的 C—C 键长 0.1415nm，层间间距 0.33538 $\mu\text{m}$ 。层间大  $\pi$  键的形成使石墨具有金属光泽和良好的导电性、导热性和各向异性，各网层之间靠分子间力结合。使各层间可相对滑动，从而赋予石墨自润滑性能。

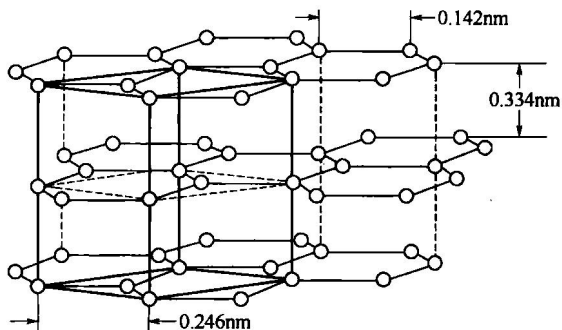


图 1-2 石墨的原子结构

### 1.1.3 炔碳

炔碳是碳的同素异形体中的一大类，其晶体由有序排列的共轭炔链或叠烯链构成，晶体中碳原子价态以  $sp$  杂化为主。炔碳是碳-碳间的三键结合 ( $C\equiv C$ )。

炔碳的碳原子以  $sp$  杂化的方式形成 2 个等价的杂化轨道，可分别与相邻的碳原子形成两个对称轴为同一直线（图 1-3），但方向相反的 2 个  $\sigma$  键，剩下的 2 个  $p$  轨道形成 2 个  $\pi$  键。

### 1.1.4 富勒烯

富勒烯，又称“布基球”或“巴基球”等，指完全由碳原子构成，有六元环和五元环结构的笼球状分子的统称，在碳六元环网格中引入 12 个五元环就得到封闭的笼球状（图 1-4）。 $C_{60}$  是富

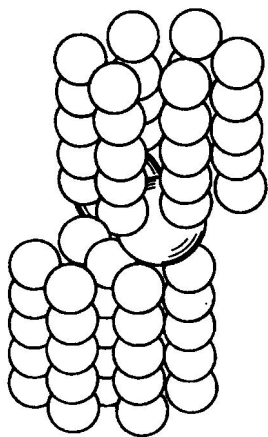


图 1-3 炔碳的原子结构

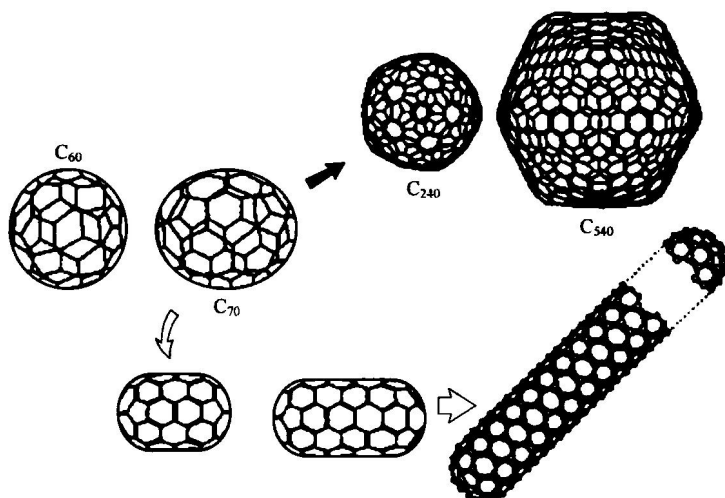


图 1-4 富勒碳的原子结构

勒烯的代表性分子，其结构中正二十面体的各顶点由 60 个碳原子占据，呈足球状。除  $C_{60}$  外，具有封闭笼球状结构的还可能有  $C_{28}$ 、 $C_{32}$ 、 $C_{50}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{84}$ … $C_{240}$ 、 $C_{540}$  等。

### 1.1.5 无定形碳

无定形碳是碳的同素异形体中的一大类，也是非晶态碳质物质的总称。无定形碳宏观上为非晶态，微观上含有直径极小的 ( $<30\text{nm}$ ) 二维石墨层面或三维石墨微晶。

从结构的角度看，无定形碳是以石墨微晶为基础的无定形结构。其微晶二维有序，另一维是不规则交联碳六角形空间晶格，这种尺寸不同的二维乱层堆砌起来的微晶球体或镶嵌体结构——乱层结构，其六角层面堆砌数只有 2~6，层间距为  $0.345\sim 0.37\mu\text{m}$ ，明显大于单晶石墨的层间距，且微晶排列紊乱，无取向性，使其总体呈现各向同性。正是这种结构导致了无定形碳，如活性炭巨大的比表面积和微孔容积，其空隙结构复杂，孔形各异，有圆形、裂口状、沟槽状和狭缝状；孔径分布宽，从大孔到微孔都有分布。介于微晶碳和结晶态之间的是乱层石墨结构样的过渡态碳。

### 1.1.6 “碳”与“炭”

“炭”和“碳”两字既有区别又有联系。材料学者将含有碳元素的化合物及其衍生物（如碳水化合物、碳酸盐、碳氢化合物）中的元素碳用“碳”字表示；而将 C/H 原子比在 10 以上，主要由碳元素组成的、多数为固体材料的（如煤炭、焦炭、炭电极、炭块等）用“炭”字表示，并统称为炭材料。

根据《科技术语研究》编辑部的《关于“碳”与“炭”在科技术语中用法的意见》，对“碳”与“炭”确定了以下规范用法。

**碳：**元素 C 对应的汉语名称，涉及碳元素、碳原子的名词及其衍生词、派生词，以及碳的化合物的名词及其衍生词、派生词，均用碳，如碳元素、碳原子、碳环、碳同位素、无定形碳、碳酸、碳素钢、芳香碳等。

**炭：**以碳为主并含其他物质的混合物，常用于各种工业制品，如炭粉、炭刷、炭前驱体、活性炭、炭气凝胶、玻璃炭、热解炭、积炭等。

## 1.2 炭材料的发展历史

人类发现和利用炭材料已有数千年的历史。公元100年，中国东汉成书的《说文解字》即有记载：“炭，烧木余也。”人类较早地了解木炭、煤炭的用途，以后又从自然界开采到天然石墨和金刚石。木炭最早被人类利用，开始是用于煮食和取暖，以后是用于冶炼金属。古代炼铜使用木炭为燃料和还原剂，中国隋唐时期（公元600年左右）开始用煤炼铁，明代已经能够生产焦炭，并改用焦炭作为冶炼金属的燃料和还原剂。

采煤和炼焦是近代工业的支柱之一，煤炭和焦炭等属于炭素原料，而不能算作炭素制品。中国汉代用松枝烧炭，同时得到的松烟残留物用于制墨，写字用的墨锭称为最早的炭素制品。北宋沈括所著的《梦溪笔谈》中曾描述过用岩石中流出的石油制成炭黑，炭黑当时也是制造墨锭的原料。墨锭在墨砚中研磨成墨汁，成为分散性很高的胶体炭素材料。在自然界中，金刚石是碳元素的5种同素异形体之一。金刚石是由纯碳组成的等轴晶系矿物，由于矿床稀少，开采困难，因而显得珍贵。碳的另一种同素异形体是天然石墨，是由碳组成的六方或三方晶系的自然矿物，重用利用天然石墨也有久远的历史，据明代宋应星著《天工开物》记载，明代已经拥有天然石墨与黏土混合后制造炼铜用坩埚的技术。可以说，从炭质或石墨质原料生产炭素制品用于人类生活或生产起源于中国。

炭材料研究是从19世纪伴随着炭素制品的大规模生产的需要而逐步形成的。18世纪及19世纪在欧美兴起的工业革命，需要大量的导电材料和耐腐蚀的结构材料，由于炭材料的特殊性能，首先被选中作为炼铁炉的内衬及电冶炼的导电材料。就数量而言，炭质或石墨质的炉衬炭块和导电用的石墨电极是近代炭材料制品中的两大类产品。20世纪以来，各种新型炭材料不断涌现，用途越来越广泛，品种越来越多，炭材料制品的工业生产规模也相应扩大，逐渐形成一个独立的工业部门。

18世纪，欧洲诸国出现了工业革命，炼铁业首先得到了发展，炭质耐火材料开始供砌筑炼铁高炉使用。随着电的发现及其广泛应用，作为导电材料的炭材料也陆续登场，1810年用木炭制成可产生电弧的炭棒，1842年发明了以焦炭为原料生产的炭电极，1855年在德国首先建立了生产电池炭棒的炭素企业，炭材料工业的雏形由此而诞生。

19世纪末，欧洲发明了电冶炼技术，初期的电炉冶炼使用由无烟煤及焦炭为原料制备的炭质电极，随后发明了以天然石墨为原料生产的天然石墨电极。

近代炭材料工业史上重要的里程碑是人造石墨的发明。1895年，美国的E. G. Acheson发现石油焦在2000℃以上的高温下可转变成晶体石墨，并于1897年工业化生产人造石墨电极。人造石墨电极的性能比炭质电极或天然石墨电极好得多，因此人造石墨电极的需求量日益增加并广泛应用于电炉钢冶炼。

在电炉炼钢工业高速发展的同时，电解铝工业也在迅速发展。铝电解槽需要用耐腐蚀且能导电的阴极炭块砌筑，上部导电材料为炭电极（预焙阳极或阳极糊）。电解铝使用的炭材料的数量比电炉炼钢所使用的石墨电极多得多，因此大多数电解铝厂都设立了铝用炭素生产分厂，在此基础上形成了铝用炭素材料工业。

19世纪70年代以后，电力工业开始发展。发电机需要用导电材料将它产生的电流输出，或将电流输入电动机。发电机最早使用铜刷为导体，但其易磨损。随后改用炭刷，效果很好，在此基础上形成了电炭工业，在19世纪末，英国、法国等国家建立了专门生产电工用炭的电炭厂。

1877年发明了电话，当时的电话采用炭质振动膜和炭粒作为送话器的材料。1907年发

明了酚醛树脂,用其对石墨块浸渍,固化后可制得耐腐蚀的不透性石墨材料,它广泛应用于化工行业。此类化工石墨设备成为炭材料工业的重要品种之一。

第二次世界大战末期,核能利用走上了历史舞台。石墨具有良好的中子慢化性能及散射截面大、高温强度高等优点,因此杂质含量极低的高纯高密度石墨成为建造核反应堆的首选材料。20世纪40~60年代,欧洲、美国及前苏联投入大量的人力物力从事核石墨的研究开发,使石墨材料的性能研究和生产技术大大向前推进,同时也促进了炭材料学科的发展。这种高纯高密石墨还被加工成冶炼高纯金属(非金属)的坩埚容器、加热元件及电子管栅极等产品。

20世纪50~60年代,世界处于冷战时代,军备竞赛加剧,加之航天事业迅速发展,因此石墨材料又一次受到重视。火箭及导弹部件需要质量轻、耐高温、耐烧蚀的新材料,而特制的高强高密石墨能满足这种需要,因此,许多火箭及导弹的部件采用高强高密石墨加工而成,如喷管内衬、方向舵等。为了进一步提高石墨的耐烧蚀性能,开展了在石墨部件表面渗涂金属或非金属的研究,研制成功了热解炭和热解石墨、渗硅石墨等。热解炭和热解石墨除用于航天器材外,还大量用于电子工业及生物工程材料(如人工骨、炭质心脏瓣膜等)和飞机刹车材料。此外,高强高密细颗粒结构石墨还被加工成铸造用模具、金属连铸结晶器部件、电火花加工模具等耐高温、耐烧蚀制品。在此期间还研制成功了玻璃炭、泡沫炭、膨胀石墨等多种新型炭材料。

20世纪60年代末,碳纤维及其复合材料问世。这是炭材料工业的又一重大成就。碳纤维的密度比铝低,但比强度高,碳纤维与多种树脂、金属复合后制成的碳纤维复合材料,是较理想的耐烧蚀材料和高强度的结构材料,多用于制造航天航空飞机和人造卫星的重要结构部件。20世纪80年代以后,碳纤维产量急剧增加,价格逐步下降,因此在许多民用机械设备(如汽车、自行车的外壳和骨架)以及运动器材(如网球拍、钓鱼竿)生产中也大量采用碳纤维复合材料,碳纤维已经成为炭材料工业有重要发展前途的新秀。

20世纪80年代中期发现了富勒碳(以 $C_{60}$ 为代表),90年代初研制出纳米碳和碳纳米管。科学家对此类新型炭材料的研究不断深入,并预言纳米碳将在未来的人类生活中扮演更加重要的角色。

炭材料是以碳元素为主体构成的材料,但由于这一学科的迅猛发展,富勒碳和纳米碳的发现极大地丰富了碳元素存在的多样性,并为创造更多的新型炭材料、开辟炭素材料应用的新领域,展示了广阔的前景。

新事物、新观念的不断涌现,使得炭材料的范围难以明确界定,这正反映着炭材料科学迅猛发展的事实。炭材料的范围日益扩展,它与周边学科的界限越发模糊,而且也越加重叠交叉,但其核心不变,即炭材料是以碳元素为主体构成的材料。目前,可看作是炭材料基础的四大典型晶态物质,即石墨、金刚石、富勒碳和炔碳,以及炭黑、焦炭、玻璃炭等过渡态炭,由这五种物质派生的相关材料,广义地说,也都可以称为炭材料。广义上讲,炭材料应该包括金刚石在内的所有同素异形体所形成的各种类型炭材料,但习惯上炭材料工业领域不包括天然金刚石的开采和人工合成,也不包括天然石墨的开采。

### 1.3 炭材料的分类

炭材料包括数百个品种和数千个规格的产品,按不同的标准有不同分类方式。

按材质划分,可将炭材料分为碳质、石墨质和半石墨质。

以无烟煤和冶金焦为原料,焙烧后不必进行石墨化,如砌筑铝电解槽及炼铁高炉内衬用

的炭块，采用石油焦或沥青焦等原料生产的不经石墨化处理的产品属于炭质炭材料。炭质炭材料的热导率较低，而电阻率较高，没有润滑性，且机械强度也较高。

石墨质炭材料则是以易石墨化的石油焦或沥青焦为原料，其产品焙烧后必须经过石墨化高温处理，从而使产品获得石墨的一系列特性，如较高的热导率和较低的电阻率，灰分很低，有良好的润滑性，但机械强度下降。

从炭质到石墨质的转化是由高温热处理来完成的，并且可通过热处理温度对炭材料的理化性能进行调控。这个高温处理过程称为“石墨化”。人们一般把在 2500℃ 左右高温处理制得的石墨称为“人造石墨”，以区别于天然石墨。然而即使热处理温度相同，但由于初始原料或炭化过程不同，因此所制备的炭材料的性能也有明显差异。

由于各种炭质原料在相同的高温下有的容易石墨化，有的不容易石墨化，因此将诸如石油焦那样容易石墨化的炭质原料称为易石墨化炭（或称为软炭），而将诸如炭黑那样的基本不能石墨化或很难石墨化的炭质原料称为难石墨化炭（或称为硬炭），它们的结构模型如图 1-5 所示。

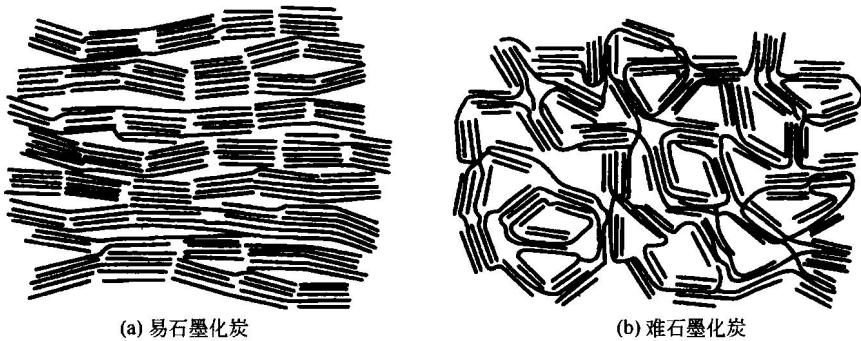


图 1-5 易石墨化炭和难石墨化炭

半石墨质炭制品是在生产某种炭质制品时使用电煨无烟煤为主要原料，并加入适量的石墨碎或天然石墨，产品结构中含有一定量的石墨成分，因此此类产品的电阻率比一般炭质制品低，但比石墨质炭材料高。现在铝电解槽就大量使用这类半石墨质底部炭块和半石墨质侧部炭块。铝电解槽还使用一种以石油焦为原料，但石墨化温度只有 2000℃ 左右的半石墨化块，其电阻率高于在石墨化温度为 2500℃ 左右生产的石墨化块，但机械强度和耐磨性高于石墨块。

按性能划分，可将炭材料分为石墨电极和石墨阳极类、炭质电极和炭阳极类、炭块类、糊类产品、特种炭和石墨制品、机械电子工业用炭制品、碳纤维及其复合材料和石墨化工设备等。

按服务对象划分，可将炭材料分为导电材料、结构材料和特殊功能材料三大类。

(1) 导电材料。如电弧炉用石墨电极、炭质电极、天然石墨电极、电极糊和阳极糊（自焙电极）电解用石墨阳极、电刷及电火花加工用模具材料等。

(2) 结构材料。如炼铁炉、铁合金炉、电石炉、铝电解槽等的炉衬（也成炭质耐火材料），核反应堆的减速材料和反射材料，火箭或导弹的头部或喷管内衬材料，化学工业的耐腐蚀设备，机械工业的耐磨材料，钢铁及有色金属冶炼工业连铸用的结晶器石墨内衬，半导体及高纯材料冶炼用器件等。

(3) 特殊功能材料。如生物炭（人造心脏瓣膜、人工骨、人工肌腱）、各种类型热解炭和热解石墨、再结晶石墨、碳纤维及其复合材料、石墨层间化合物、富勒族碳和纳米

碳等。

根据 GB/T 1426—2008《炭素材料分类》，炭材料可分为 10 大类。

(1) 炭素材料原料。各种炭素产品的生产原料，主要包括各种人造的和天然的碳质固体、有机烃类液体和气体以及炭素生产的返回料，包括石油焦、延迟焦、流化焦、煤沥青焦、针状焦、冶金焦、石墨化焦、无烟煤、天然石墨、木炭、炭黑、黏结剂、浸渍剂、煤沥青、石油沥青、黏结剂树脂、浸渍剂树脂等。

(2) 冶金用石墨制品类。用于钢铁冶金和有色冶金的各种石墨质炭素产品，如石墨电极、石墨块、石墨砖、石墨阳极等。

(3) 冶金用炭制品类。用于钢铁冶金和有色冶金各种炭素产品，如阴极炭块、预焙阳极、电炉炭块、自焙炭块、炭电极、炭阳极等。

(4) 冶金用炭糊类。用于钢铁冶金和有色冶金各种炭糊产品，如阴极糊、电极糊、炭焦糊、炭素泥浆、糊料等。

(5) 电泳机械用炭素材料类。用于电工与机械行业的各种炭素产品，如电刷、炭棒、石墨触点、石墨机械等。

(6) 化工用炭素材料类。用于化工行业的各种炭素产品，如不透性石墨、石墨设备、石墨管道等。

(7) 特种石墨制品类。用非传统工艺制取具有特殊的微观组织和晶体结构，呈现具有某种特殊性能和用途的石墨碳质炭素材料。用于电子、军工、航空航天、生物医学等行业，如核石墨、宇航石墨、光谱石墨、高纯石墨、石墨坩埚等。

(8) 特种炭制品类。用非传统工艺制取具有特殊的微观组织和晶体结构，呈现具有某种特殊性能和用途的碳质炭素材料。用于电子、军工、航空航天、生物医学等行业，如活性炭、多孔炭、热解炭、玻璃炭、炼钢用增碳剂、泡沫炭、炭薄膜、中间相炭微球、锂离子电池负极材料等。

(9) 碳纤维及其复合材料类。以碳纤维（包括石墨纤维）为主要结构材料和功能材料的各种产品和复合材料，如碳纤维、活性炭纤维、石墨纤维、炭布、炭毡、石墨毡炭、纤维复合材料等。

(10) 纳米炭材料类。至少有一维尺度为纳米级的各种炭素材料，如富勒烯、纳米炭管、纳米石墨微片、炭气凝胶等。

## 1.4 炭材料的生产原料

由于炭材料的性质和生产工艺的多样性，生产不同炭材料所采用的原料在化学结构、形态特征及物理化学性能上均存在很大差异，通常可以分为以下几类。

(1) 固体炭质原料。主要有石油焦、沥青焦、冶金焦、煤炭、天然石墨、人造石墨、炭黑和生产返回料（生碎、焙烧碎和石墨碎）等，其中石油焦和沥青焦又可分为普通焦和针状焦。

(2) 非炭质固体原料。主要有电工用炭生产用金属粉末、微孔砖生产用碳化硅和金属硅等。

(3) 黏结剂和浸渍剂。主要有煤焦油、煤沥青、石油沥青、合成树脂、润滑剂和低熔点合金等。

(4) 改性添加剂。主要有葱油、氧化铁和硬脂酸等。

在上述原料之外,炭材料生产中还采用一些保温料、填充料、电阻料等辅助物料,如石英砂、河沙、冶金焦粒和焦粉。而在生产一些特种炭材料和新型炭材料时则采用一些特殊原料,如聚丙烯腈纤维、气态烃类有机物等。

### 1.4.1 生产用原材料

炭材料生产中常见的固体炭质原料的种类、制备方法、特征及适用范围见表 1-1。

表 1-1 常见的固体炭质原料的种类、制备方法、特征及适用范围

| 种类   | 制备方法          | 特 征                          | 适用范围                 |
|------|---------------|------------------------------|----------------------|
| 石油焦  | 石油渣油的延迟焦化     | 低灰、易石墨化                      | 石墨电极、预焙阳极、炭电极        |
| 沥青焦  | 煤沥青经延迟焦化法或炉室法 | 低灰、低硫、低挥发分、易石墨化              | 石墨电极、预焙阳极            |
| 冶金焦  | 配煤焦炉焦化        | 灰分高、挥发分较低、不易石墨化              | 炭块、电极糊、炭电极           |
| 无烟煤  | 天然矿物          | 结构致密、机械强度较高、气孔少而小、灰分高、不易石墨化  | 炭块、电极糊、炭电极、特种炭制品     |
| 天然石墨 | 天然矿物          | 抗氧化性、耐热性、耐碱性好,导电、导热性良好,有自润滑性 | 电工、机械用炭制品、不透性石墨、膨胀石墨 |

为了合理选择、保管和使用固体炭质原料,一般按其所含无机物杂质的多少,将其分为少灰原料和多灰原料,少灰原料包括石油焦、沥青焦等,其灰分含量一般低于 1%;多灰原料包括冶金焦、煤炭等,其灰分一般为 10% 左右。

#### 1.4.1.1 石油焦

石油焦是石油渣油、石油沥青经焦化后得到的可燃固体产物,是所有特定的石油焦产品,如生焦、煅烧焦、针状石油焦的一个通用术语。石油焦的主要元素为碳,灰分含量很低,一般在 0.5% 以下。石油焦的外观为黑色或暗灰色的蜂窝状结构,焦块内气孔多呈椭圆形,且相互贯通。石油焦属于易石墨化炭,可以用来制造电阻率较低的石墨电极。

石油焦通常有下列 4 种分类方法。

(1) 按焦化方法区分,可分为延迟焦、釜式焦、流化焦和平炉焦。目前国内外大量生产的是延迟焦,釜式焦和平炉焦已经很少生产。

(2) 按热处理温度区分,可分为生焦和煅烧焦。生焦是由延迟焦化所得,含有大量的挥发分,机械强度较低。煅烧焦又称煅后焦,是氢含量小于 0.1% 的生焦经煅烧处理而得。国内大部分炼油厂只产生生焦,煅烧作业多在炭素厂进行。

(3) 按含硫量高低区分,可分为高硫焦、中硫焦和低硫焦。

(4) 按石油焦外观形态及性能区分,可分为海绵状焦、蜂窝状焦和针状焦。海绵状焦外观类似海绵,杂质含量较多,内部含有许多小孔,孔隙间焦壁很薄,这种焦不合作炭材料生产用原料。蜂窝状焦内部小孔分布比较均匀,有明显的蜂窝状结构,具有较好的物理力学性能,可以作为普通功率石墨电极、预焙电极和炭制品生产用原料。针状焦外表有明显条纹,焦块内部的孔隙呈细长椭圆形定向排列,破碎后呈细长颗粒,可作为生产高功率和超高功率石墨电极的原料。

一般来说,对石油焦使用影响较大的指标主要有灰分、硫分、挥发分和煅后真密度。我国延迟石油焦质量标准 (SH/T 0527—1992) 见表 1-2。



表 1-2 我国延迟石油焦质量指标

| 项 目                      | 质量指标      |      |      |    |      |      | 试验方法      |           |
|--------------------------|-----------|------|------|----|------|------|-----------|-----------|
|                          | 一级品       | 合格品  |      |    |      |      |           |           |
|                          |           | 1A   | 1B   | 2A | 2B   | 3A   |           | 3B        |
| 硫含量/%                    | ≤0.5      | ≤0.5 | ≤0.8 | ≤1 | ≤1.5 | ≤2   | ≤3        | GB/T 387  |
| 挥发分/%                    | ≤12       | ≤12  | ≤14  |    | ≤17  | 18   | ≤20       | SH/T 0026 |
| 灰分/%                     | ≤0.3      | ≤0.3 | ≤0.5 |    |      | ≤0.8 | ≤1.2      | SH/T 0029 |
| 水分/%                     | ≤3        |      |      |    |      |      | SH/T 0032 |           |
| 真密度/(g/cm <sup>3</sup> ) | 2.08~2.13 | 报告   | —    |    |      |      | SH/T 0033 |           |
| 粉焦量(块粒 8mm 以下)/%         | ≤25       | 报告   | —    |    |      |      |           |           |
| 硅含量/%                    | ≤0.08     | —    |      |    |      |      | SH/T 0058 |           |
| 钒含量/%                    | ≤0.015    | —    |      |    |      |      | SH/T 0058 |           |
| 铁含量/%                    | ≤0.08     | —    |      |    |      |      | SH/T 0058 |           |

(1) 灰分。石油焦炭灰分中的主要元素为铁、硅、钙、钠和镁，还有少量的钒、钛和铬，主要以它们的氧化物形式存在，这些灰分主要来源于原油中的盐类杂质。原油经脱盐处理后残留的杂质一般富集于渣油中，然后又全部转入石油焦。我国原油盐类杂质含量较少，因而石油焦炭灰分较低。石油焦的灰分还受延迟焦化的冷却水和卸焦用高压水中的含盐量影响，另外也与原料存放过程中是否受到泥沙、尘土污染有关。

一般来说，生产石墨电极和预焙电极的石油焦，要求灰分不高于 0.5%；生产高纯石墨制品的石油焦，要求灰分不高于 0.15%。

(2) 硫分。石油焦中的硫来源于原油，其存在形式可分为有机硫（硫醚、硫醇、磺酸等）和无机硫（硫化铁、硫酸盐）两类。石油焦中的硫以有机硫为主，其次是硫化铁硫，硫酸盐硫的含量很少。

硫分对于炭材料生产来说是一种有害元素，高硫石油焦生产的炭制品在石墨化过程中会发生气胀（也称晶胀）现象，即硫、氮等杂质原子及其化合物在石墨化过程中以气体形式急剧析出，产生很大的内部压力，在炭制品内部形成孔洞和裂纹以及不可逆膨胀的现象。因此，硫分过高易造成裂纹废品，而且其炭制品的电阻率较大。

一般来说，生产石墨电极的石油焦，要求硫分不高于 0.5%；生产预焙电极的石油焦，要求硫分不高于 1%。

(3) 挥发分。挥发分的高低代表了石油焦的焦化程度，其大小与焦化温度的高低关系较大。例如，釜式焦的成焦温度在 700℃ 左右，其挥发分只有 3%~7%，而延迟焦的焦化温度为 500℃ 左右，其挥发分高达 8%~20%。采用延迟焦化生产的石油焦挥发分不仅取决于焦化温度，还与渣油通入焦化塔的装填时间及向焦炭层吹入蒸汽的条件有关。一般塔底部的焦炭结构较致密，挥发分较低，而顶部的焦炭结构疏松，挥发分高得多。

石油焦挥发分的高低对炭材料的质量没有直接关系，但对煅烧操作有很大影响，例如在罐式炉内单独煅烧时容易发生结焦堵炉问题。

(4) 真密度。石油焦在 1300℃ 的温度下煅烧后的真密度大小，可作为其石墨化难易程度的表征指标。一般认为，石油焦煅后真密度越大，则越容易石墨化。这是因为石油焦的真密度在一定程度上反映了其化学结构中芳香碳环的缩合程度。