

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01B 31/04 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510121780.6

[43] 公开日 2006年10月18日

[11] 公开号 CN 1847145A

[22] 申请日 2005.12.15

[21] 申请号 200510121780.6

[30] 优先权

[32] 2004.12.15 [33] EP [31] 04029683.2

[71] 申请人 SGL 碳股份公司

地址 德国威斯巴登

[72] 发明人 J·戴默尔 L·菲舍尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所  
代理人 蔡胜有

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 4 页

[54] 发明名称

耐用石墨体及其生产方法

[57] 摘要

通过形成生坯、碳化所述生坯、任选通过一次或多次致密化步骤，并且最后将所得碳体在包含基于卤素石墨插层化合物(GIC)的LWG炉中进行石墨化而制备具有尺寸大于200×200×200mm或200mm直径×200mm长并且灰含量低于20ppm的石墨体。

1. 一种生产石墨体的方法，包括成型生坯、碳化所述生坯、任选地随后一个或多个致密化步骤，并且最后将所得碳体在包含有基于卤素的 GIC 的 LWG 炉中进行石墨化的步骤。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，包括将基于卤素的 GIC 层放置在碳体以下 5 到 35cm 处。

3. 根据权利要求 1 和 2 所述的方法，每一次石墨化批次使用 10 到 50kg 的基于卤素的 GIC。

4. 根据权利要求 1 到 3 所述的方法，使用基于由卤素插层的石油焦炭、天然或合成的石墨粉末、无烟煤、沥青或 PAN 基的碳纤维或其它已知的碳材料的 GIC。

5. 根据权利要求 1-4 所述的方法，使用基于合成石墨粉末的石墨氟化物。

6. 根据权利要求 1 到 5 中的一项所述的方法，包括相对于 GIC 添加 20 重量%的 NaF。

7. 根据权利要求 1 到 6 中的一项所述的方法，包括在物体表面测量的温度到达 2000°C 时，使碳体经受氟处理。

8. 根据权利要求 1 到 7 中的一项所述的方法，包括在碳体上方 1 到 2cm 距离处用石墨薄片覆盖该碳体，在碳体与薄片之间用填充介质填充。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，包括用从 GIC 层一侧边缘延伸至另一侧边缘的石墨薄片几乎完全包裹碳体，薄片与碳体之间用填充介质填充。

10. 根据权利要求 1 方法所制备的石墨体，具有尺寸大于 200 × 200 × 200mm 或 200mm 直径 × 200mm 长并且灰含量低于 20ppm。

11. 根据权利要求 10 所述的石墨体，具有低于 25ppm 的铁含量。

12. 根据权利要求 10 和 11 所述的石墨体，含有 10 到 50 重量%的二次石墨粉末。

13. 根据权利要求 10 到 12 中的一项所述石墨体作为电弧炉电极、电解铝的阴极、高炉内衬块体、或碳热还原工艺电极的应用。

## 耐用石墨体及其生产方法

### 技术领域

本发明涉及石墨体，例如电极和炉内衬块体，这些石墨体在侵蚀性的操作环境中更耐用，本发明还涉及生产这种石墨体的方法。

### 背景技术

完全或部分石墨化的大尺寸产品，例如用于电弧炉、铝电解、碳热法硅生产中的电极或高炉内衬，在它们苛刻的操作环境中将遭受到各种腐蚀。

在用于铝生产的 Hall-Heroult 电解槽中，阴极块体材料具有 4 到 10 年的使用寿命，在不利的条件下使用寿命更短。阴极块体的劣化是机械腐蚀和化学腐蚀二者的结果。机械腐蚀是由泥浆颗粒在阴极块体表面摩擦运动引起的，化学腐蚀包括电解质和液态铝的渗透和钠的插入，这将引起阴极块体的膨胀和变形并捣打 (ramming) 混合物。然而通过用石墨代替碳，使用更高功率密度，从而使铝熔炉的生产率提高，但铝熔炉提高的生产率在一定程度上被石墨阴极块体的更高的损耗速率所抵消。

已经提出各种方法以提供具有减少损耗的成分或涂层的阴极块体。大部分方法基于硼化钛和/或其它钛化合物。然而，向碳材料中或在碳块体表面上引入外来元素将在碳和嵌入化合物之间的界面产生额外的孔隙，并且化合物本身能作为碳消耗的催化剂。一旦热的电解质浴流经涂层中的裂缝时，增加的孔隙和催化活性的结合能提高碳块体的损耗速率。

碳耐火砖被用于高炉的内衬。与耐火粘土砖相比，碳耐火砖具有更为优良的热导性和抗渣性。然而在某些应用中他们的寿命并没有达到令人满意的程度。高炉中碳耐火内衬损坏的原因包括渗碳溶解进入铁水中、伴随着铁水渗透到孔隙中结构的破坏和温度的波动、碱和锌蒸汽的渗透和与之的反应导致裂缝的形成和由于热应力导致裂缝的形成。掺入碳材料中的各种金属杂质进一步加快碳耐火砖的损耗。

石墨最重要的应用之一是作为钢的电弧熔炼的电极。在电弧钢炉的操

作中，石墨电极承受如此苛刻的机械应力、化学应力和电应力，使得尤其是在超高功率的炉中，因此只能使用质量非常高的石墨。电极承受来自掉落的熔融废料的机械应力，由高 AC 电流引起的电感，并且也要承受由所达到的温度引起的氧化，所达到的温度范围从在电极上部相对较低的温度到所浸没的电极端部的高于 3000℃ 的石墨升华温度。

尽管石墨是已知的最为惰性的和反应活性最弱的材料之一，但在电弧炉中遇到的这种极端高温的条件下，氧化是引起强度劣化和材料损失的最为主要的因素。明显的氧化可以发生在电极上部在浸没到热金属熔体之前暴露在空气中的时候。

因此，通过减少直接氧化并通过减轻由氧化引发的电极强度损失引起的破坏，氧化反应的延迟将大大有利于减少电极损耗。因此多年来，石墨生产者使用如 DE4136823 和 US6645629 所描述的氧化延迟的方案来处理石墨电极。然而，由于这种处理的各种缺点，这些方法在过去的应用中并不成功，包括在电极上的弱氧化延迟、电极支撑架的增加的腐蚀以及由于在电极和电极支撑架之间非传导性薄膜的存在而引起在电极和电极支撑架之间的电弧。

另一种减少石墨电极氧化的方法是应用基本上由金属或金属合金组成的涂层。这种涂层已经在 DE4136823 和 US4824733 中描述。困难不仅仅来自于所增加的成本，尤其是最近专利申请中所提出的多层涂层所增加的成本，而且来自于多个技术缺陷，如涂层的开裂和支撑电极的接触夹具处的附着问题。

碳或石墨电极的另一个重要应用是将二氧化硅碳热还原成金属硅的工艺，该工艺使用基本上封闭的、直流埋弧炉。总的还原反应可以表示为  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ 。在该工艺中，连续向炉中供入无定形碳，而碳基电极被缓慢消耗并且长时间暴露在富氧炉气氛中。随着提高生产效率的要求，这种电炉（包括电极的寿命）成为问题。因此，日益需求部分石墨化的、用于碳热还原二氧化硅的、具有低含量金属杂质尤其是铁的、更耐氧化的电极。

石墨化前的电极体，根据常规的技术由无定形碳形成，如焦炭和粘结剂沥青 (binder pitch) 形成，并在 700 到 1100℃ 之间进行预先烘焙(碳

化)。这个步骤通常接着沥青的浸渍过程，和进一步的烘焙步骤。致密化过程可以重复几次。最后的热处理步骤，即石墨化，可以根据两种不同的主要工艺技术进行。

Acheson 石墨化工艺最初由美国专利 US702758 所描述。炉由耐火材料的水平床、向炉输送电流载荷的炉头和由混凝土块体、钢板或钢架制成的长侧壁墙组成。底部由空气冷却并装载有绝缘材料层，绝缘材料如粒状碳化硅、冶金焦炭、砂或锯屑。相同的材料也用于绝缘侧壁和炉的表面。碳黑被用作绝缘材料，尤其是如果需要低灰含量的石墨产品(热纯化)。将要石墨化的碳体在炉头之间堆叠，通常水平的、横向于电流方向放置。碳体之间彼此分开，并被粒状电阻介质，如焦炭混合物环绕。

Acheson 炉具有坚固的结构，非常适合于所有形状和级别的石墨化。但是一次石墨化批次约 2 到 6 周的生产时间的长加热和冷却过程、相对高的能量要求、每平方米相对小的产率、产品的不均一性和排放控制的难度均不令人满意。

因此，大尺寸石墨体的生产技术从 Acheson 炉发展成用直流电流的 Castner 或纵向石墨化(LWG)工艺。术语“大尺寸”通常指具有尺寸大于  $200 \times 200 \times 200\text{mm}$  或  $200\text{mm}$  直径  $\times$   $200\text{mm}$  长的石墨体。

用于实施 LWG 方法的最初设备由专利 US1029121 所描述。直到今天，通常用 LWG 方法石墨化电解铝的阴极块体或高炉碳内衬。与老的 Acheson 技术相比，它导致最终块体的关键性能具有更高的均一性。尤其是块体间和每块块体内从一端到另一端的电阻分布更为接近。

在 LWG 方法中，碳电极体在炉中以端到端接触放置，以形成一个导电柱，该导电柱支撑于热绝缘填充介质如焦炭颗粒上，并且也被其覆盖，该炉在柱的每一端提供电连接。电流通过该碳体的柱并通过焦耳效应加热每一碳体到石墨化温度如  $2500^{\circ}\text{C}$  到  $3500^{\circ}\text{C}$ 。在 LWG 方法过程中，通过使用非常大的电流，典型地在大于  $100,000\text{A}$  的范围的直流电流(DC)，使无定形碳电极体在最高达  $3500^{\circ}\text{C}$  的温度条件下转变为石墨。高得多的加热速度是可以的，并且热量损失相应较小。在通常的 LWG 方法实践中，加热碳电极体到石墨化温度( $2500^{\circ}\text{C}$ - $3500^{\circ}\text{C}$ )的时间通常为 2-8 小时，之后，中止电流并冷却已石墨化的电极到安全的处理温度，如  $900^{\circ}\text{C}$ - $1100^{\circ}\text{C}$ 。

即使在 3000℃左右进行石墨化之后，大部分块状商用石墨产品包含少量的金属杂质。该问题对于来源于 LWG 炉的石墨产品尤其确切，因为碳体暴露在挥发各种金属杂质所要求的高于 2000℃温度的时间短。

这些杂质来源于原材料煅烧焦炭、循环使用的石墨和煤焦油和石油沥青。通过燃烧灰测量的总的杂质含量可以最高达到 2000ppm。如果为了控制所谓的“膨胀”，在混合阶段有目的地添加无机化合物时，灰量会更高。在富碳环境中许多金属物质易于作为碳化物存在，其中许多非常稳定。一些金属在最终的石墨产品中作为微米尺寸的复合合金存在。

众所周知，在存在无机物质的条件下碳和石墨的氧化会增强。诸如 Na、V、Fe 和 Cu 元素能充当活性氧化催化剂。因此提供具有非常低杂质含量、尤其是具有非常低含量的能充当氧化催化剂的元素的石墨材料将有助于石墨电极的氧化延迟。

在水冷却和气冷却的核裂变反应堆中，作为热中子缓和剂的高纯石墨的需求已经引起了主要在二十世纪四五十年代的各种纯化方法的发展。

在那时，纯化工艺包括在 Acheson 石墨化过程中、或是作为后续步骤的卤素气体的清洗，用以制备出用于化学分析的光谱级石墨，强化这种纯化工艺以处理整块的核块体。氟是一种除硼之外的有效试剂。通过四氟化碳或氟氯化碳的还原反应原位生成的氟可以改善低于 1ppm 的硼的去除。石墨与纯净氟的气流间的反应是剧毒的。一般而言，石墨的化学纯化是基于在石墨化过程中形成挥发性的金属卤化物。

在 US2734800 中，记载了一种纯化方法，包括在 Acheson 炉中，在高温下，用氟和气态全氟化烃处理的组合，接着再用气态氟化剂处理。

DE1067416 中记载了一种基于 Acheson 炉的纯化方法，在该炉中使用纸板或木板插入填充介质中以防止所生产的石墨块体被源自填充介质中产生的气体所污染，并且在该炉中将 NaF 插入在填充介质中以使在石墨化过程中产生氟气体。但当 NaF 周围的填充介质温度达到 1700℃时能释放出氟气，而此时待纯化碳体已经达到了最大温度 1500℃，该温度过低以致不能有效地形成挥发性的金属卤化物。此外，将引入 Na 杂质，并在产品中可以被检测出。

尽管对整块石墨缓和剂块体进行纯化的需求在减小，但 20 世纪 90 年代

产生了来自半导体领域的数量和质量上需求的增加。在 Acheson 炉中对小尺寸石墨部分进行高温氯冲洗，可以达到目前典型的极限 10ppm 灰含量。

目前，在石墨化过程中对石墨进行化学纯化的可用技术全部基于 Acheson 过程，因此主要基于相对小尺寸的石墨产品，因为大尺寸的石墨产品由于更好的温度分布和产率问题目前主要在 LWG 炉中进行石墨化。由于挥发各种金属杂质所需要的暴露在高于 2000℃ 下的时间短。当进行部分石墨化的过程中，以上不足就显得更为确切。不需要完全石墨化的碳体，如用于硅的碳热还原的电极，需要的热处理时间甚至更短。

然而由于 LWG 工艺中石墨化的周期时间短，因此在 LWG 过程中还未成功地建立化学纯化工艺。与一般进行 Acheson 石墨化的小尺寸到中等尺寸的碳体相比，对一般进行 LWG 的大尺寸碳体的纯化的挑战进一步阻碍了化学纯化。因此由 LWG 过程制备的许多的完全或部分石墨化的产品均具有高含量的杂质。但技术的不断进步和产率的提高日益需要大尺寸的、完全或部分石墨化的、具有非常低杂质含量的石墨化产品。

在本发明的主旨中优选结果在于，在石墨化过程中，卤素通过碳体进行扩散，使尽可能多的金属杂质形成挥发性卤化物。尽管金属杂质在电极中以各种元素的盐或其它化合物的多种形式存在，尤其是铁是进行纯化的焦点中最常见的。独特之处在于在石油焦炭中加入铁盐的一般操作，目的在于在热处理中防止所谓的膨胀。通常，作为膨胀抑制剂，向原料混合物中加入 1 到 2 重量%的铁(III)氧化物。

膨胀是用于描述基于总是包含在石油或沥青焦炭中的一定量的氮或硫二者的气体的快速释放的术语。在快速的石墨化过程中，膨胀效应更为显著，这使检测石墨体中的裂缝更为困难，以至于在操作中导致灾难性的产品损坏。

由于 LWG 方法具有比 Acheson 方法更快的加热方式，因此在 LWG 工艺中更需要添加铁，另一方面，LWG 由于快速的加热周期而不能与充分的纯化工艺偶合。这种具体的矛盾更表现出本发明的重要性。

#### 发明内容

本发明目的在于解决上述的问题。

因此，本发明的一个目的是提供大尺寸的、完全或部分石墨化的产

品，具有低于 200ppm 的灰含量，并特别是具有低于 25ppm 的铁含量。

本发明的另一个目的是提供在 LWG 工艺中纯化这种方法，该方法通过将基于卤素的石墨插层化合物(GIC) 置于在炉中碳体下方。

本发明的又一目的是在 LWG 炉中，将石墨薄片置于待石墨化的碳体周围以支持纯化过程。

本发明的又一目的是在 LWG 炉中，将基于卤素的石墨插层化合物(GIC) 置于待石墨化的碳体下方，并在碳体周围包裹石墨薄片以支持纯化过程。

#### 附图说明

接下来，本发明的优点和特征将结合附图进行更详细的描述，其中：

图 1 表示纵向石墨化(LWG)炉 1 的横截面，其中 LWG 炉 1 中用由冶金焦炭组成的填充介质 2 填充，填充介质 2 完全封闭待石墨化的碳体 3，且填充介质 2 中包含位于碳体 3 下方的基于卤素的石墨插层化合物(GIC)层 4。

在图 2 中，表示了相同的炉结构，只是在 GIC 层 4 下方还具有穿过炉壁水平延伸的石墨管 5。

在图 3 中表示与图 1 相同的炉结构，只是在碳体 3 上方的近距离还具有石墨薄片 6 层。

图 4 描述了如图 3 相同的炉结构，只是石墨薄片 6 几乎完全包裹在碳体 3 的周围。

#### 具体实施方式

使用最为广泛的石墨插层化合物(GIC)是氟化的含碳材料，通常被称为石墨氟化物( $(CF_x)_n$ ，其中  $1.0 > x > 0.5$ )。这种物质与少量氟插层的石墨有一些区别，因为它包括石墨晶格中碳原子的层状结构，且在石墨平面之间插有氟原子。通过简单加热到插层产品能自由的释放其插层物的温度，并不能容易地从石墨氟化物中除去氟。通常，插层产品在 350°C 到 400°C 范围内的温度下自由的释放大部分氟插层物。该石墨氟化物被认为是具有 5.9 和 8.8Å 层间距的两种不同化合物的混合物，该石墨氟化物的层间距落在这些数值之间的范围内，并且取决于反应温度。该可变性反映了，已知层间距大约为 5.9Å 的  $(CF)_n$  和已知层间距大约为 8.8Å 的  $(C_2F)_n$  两种化合物的比率取决于反应温度。石墨氟化物中氟原子共价结合于碳原子，而不仅仅像“简单”的氟插层石墨中那样位于间隙空间中。后者具有比制备该产品的

初始石墨更高的传导性，相反，石墨氟化物具有比制备该石墨氟化物的原始石墨低几个数量级的传导性。

石墨氟化物被认为在低于 400℃下是惰性的。而在高于 400℃，发生脱氟反应。相当数量的碳原子也随氟原子离开。在一定条件下，这个放热反应可以被认为是爆炸性的，因为释放的热能升高了  $CF_x$  物质的温度，从而加快了反应。释放的能量是对化学键断裂这一事实的证明，表明了石墨氟化物与氟插层石墨是不完全一样的。在理论上，如果来自反应的热量能被足够快速地驱散，至少，可以控制脱氟的速率。

最近的研究表明具有 10-15  $\mu\text{m}$  范围内直径的石墨氟化物纤维在温度范围 300℃到 500℃在氮气或空气气氛下会缓慢地释放氟。在溴气氛中，这种脱氟可以在高于 350℃发生。这一发现已经在美国专利 US6036934 中加以利用以生产高性能的碳或石墨纤维。石墨氟化物更普遍用作固体润滑剂或锂电池阴极材料。可以通过各种渠道进行购买和由各种碳水化合物 (carbonaceous) 或石墨原材料如石油焦炭、碳纤维、天然或合成石墨粉末及膨胀石墨进行合成。各种合成方法和石墨氟化物的一些性能已经被 S. Koyama 归纳于 *Z. Anorg. Allg. Chem.* 540/541(1986)117-134 中。其它卤素，即溴、氟或其混合的化合物，能用于相应的石墨插层化合物的合成，例如 G. Hennig 在 *J. Chem. Physics*, 20(1952)NO.9 期 1143ff. 中所述。

碳和/或石墨产品的制备已超过 1 个世纪，并且因此存在许多制备工艺的变化方案。总的原则简述如下。

在第一步中，用沥青或石油焦炭，选择性地与常用的添加剂如碳黑或碳纤维混合，制备用以生产碳或石墨体的所谓的原始混合物。进一步，向混合物中添加粘结剂沥青 (binder pitch)。为获得所需的均一性，沥青和其它组分优选在高温下一般在 150℃左右在剧烈混合器中混合。然后冷却所谓的原始混合物到 100℃左右，通过挤压、压制或振动模制备生坯。

将所谓的生坯块体放置在普通的环形炉中，用冶金焦炭覆盖，并且用小于 12 小时加热到 1100℃。在最高温度保温小于 1 小时。

一些金属杂质在最高达 1100℃的碳化过程中从碳体中蒸发，但这些温度太低，以至于不能促进残留的非挥发性金属杂质形成挥发性的金属卤化物化合物。

在温度达到 2500℃和更高的石墨化处理过程中，通过人为地形成挥发性的金属卤化物化合物，能获得最为显著的纯化效果。在石墨化过程中的给定时间范围内，卤素气体需要通过碳体进行扩散，需要与各种金属杂质反应以形成挥发性的金属化合物。在工业纯化生产中的主要困难是金属杂质陷于尺寸相对大的碳体中，并且它们向表面的扩散慢。因此，在紧靠碳体附近提供有效的卤素源，尤其是氟，是进行有效纯化过程的先决条件。

根据本发明，基于卤素的 GIC 是选择的卤素源。它们可以放置在作为绝缘介质的冶金焦炭中，并放置在待石墨化的碳体的下方。由于它们只包含卤素和石墨，所以不包含来自盐阴离子的其它金属杂质。在 LWG 方法中，直接加热碳体，并然后加热周围的绝缘填充介质。因此，当后者通过暴露在此时至少为 2000℃的热碳体辐射的热量而达到 350℃的温度时，卤素从 GIC 的主体材料中释放出来。2000℃是促进形成挥发性的金属化合物所需的温度阈值。因此，与 Acheson 石墨化方法相比较，并不在碳体温度达到 2000℃的阈值之前释放卤素。

在根据本发明的 LWG 工艺过程中，在高于 350℃释放的卤素到达高于 2000℃的热碳体，通过热碳体扩散并形成可蒸发的挥发性金属卤化物。

这种布置如图 1 所示，其中用由冶金焦炭组成的填充介质 2 填充纵向石墨化(LWG)炉 1，待石墨化的碳体 3 基本上放置在炉体中心，并且基于卤素的石墨插层化合物(GIC)层 4 置于碳体 3 的下方。

GIC 所需的量取决于碳或石墨主体材料的性质，以及 GIC 中各卤素的浓度。卤化物的浓度越高，需要添加到焦炭中的 GIC 量就越少。此外，炉以及待石墨化的碳体的尺寸以及需要纯化的水平也是重要的参数。通常，在一个石墨化批次中，需要 10 到 50kg 的基于卤素的 GIC。GIC 可以基于卤素插层的石油焦炭、天然或合成的石墨粉末、无烟煤、沥青或 PAN 基碳纤维或其它熟知的碳材料。然而，发现基于合成石墨粉末的石墨氟化物具有最好的效果。

此外，GIC 层放置在碳体下方的距离主要取决于 LWG 炉构造和加热速率。加热速率越高，GIC 距碳体放置得越近。将 GIC 层放置在碳坯体下方 5 到 35cm 将产生最好的效果。

另外，当正石墨化物体表面测量的温度达到 2000℃时，可以将正石墨

化物体用氯气处理以进一步支持纯化过程。图 2 显示本发明炉的布置，在 GIC 层 4 下方具有一个穿过炉壁水平延伸的石墨管 5。通过穿过 LWG 炉壁水平延伸的管的孔洞吹入氯气。这些石墨管 5 优选交替地穿过左侧炉壁和右侧炉壁。

此外，NaF 或其它适合的氟化物能与 GIC 混合，并且被放置在正石墨化物体柱的下方，使纯化更为有效。要添加到 GIC 中的 NaF 的量应限制在相对于 GIC 的 20 重量%以内。

在本发明的另一个实施方案中，将一层或多层石墨薄片放置在 LWG 炉中待石墨化碳体柱的上方，如图 3 所示，其中描绘了靠碳体 3 上方近距离附近的石墨薄片 6。

石墨薄片可以是商标为<sup>®</sup>SIGRAFIEX 的市售商品。它由通过压延压成薄片的膨胀天然石墨颗粒制成。这种材料由于它结合了弹性和不透性而主要被用作衬垫。后一性能可以在本发明中利用。

在 LWG 炉纯化的短的时间段里，通过接近覆盖炉体的通风橱的过滤系统进行收集和冷凝各种被释放的挥发物，这个任务通过在挥发源，即碳体的上方放置石墨薄片以吸收部分通过的烟气而被明显简化。石墨薄片可以用于几个石墨化批次。此外，如果通过炉进行氯气吹扫以支持纯化过程，石墨薄片可以部分充当障碍物并且能使气体转向以提高纯化效率。

根据本发明的另一个实施方式，将基于卤化物的 GIC 放置在如上所述的碳体下方，并且石墨薄片从 GIC 一侧的边缘伸展到另一侧，几乎完全包裹在碳体周围。图 4 描述了这种炉布置，其中石墨薄片 6 几乎完全包裹在碳坯体 3 的周围。尽管没有显示，这种炉的布置也能包括用于吹扫氯气的石墨管 5。

优选地，石墨薄片并不直接放置在碳体的顶部，而是在放置薄片之前将最高 2cm 厚的通常被用作石墨化炉中绝缘材料的冶金焦炭倒在碳体上。之后，整个炉中完全用冶金焦炭填充。

尽管效果不很明显，上述石墨薄片在 Acheson 炉中卤素支持的纯化过程中也是有利的。此外，发现在 LWG 和 Acheson 炉中，在原始混合物中加入 10 到 50 重量%的合成石墨粉末会支持纯化效果，因为合成石墨与焦炭或其它碳原材料相比具有更低的杂质含量，并且因此会“减少”更多不纯的

### 碳组分。

本发明的方法同样可以应用于部分 LWG 方法，其中将碳体经受 2200℃ 的最高温度。在此情况下，GIC 需要放置在距离碳体更近的地方，同时也需要进行调节其它的工艺参数。例如，部分石墨化过程是用于生产将二氧化硅碳热还原为金属硅的现代电极。

本发明通过下面的实施例进一步进行描述：

#### 实施例 1

石墨化的阴极块体根据下面的过程进行制备：将 100 份粒度为 12 μm 到 7mm 的石油焦炭与 25 份沥青在 150℃ 下在剧烈混合器中混合 10 分钟。将所得物体挤压成尺寸为 700 × 500 × 3400mm(宽 × 高 × 长)的块体。将这些所谓的生坯块体放置在环形炉中，覆盖上冶金焦炭并且加热到 1100℃ 10 小时。然后，将所得的碳化块体放置在 LWG 炉中，LWG 炉的底部覆盖着冶金焦炭，并具有 25kg 市售的石墨氟化物层，该石墨氟化物层位于距碳体底面以下 20cm 处，粒度为 50 μm 到 0.5mm。排列在炉中的块体柱上覆盖 2cm 的冶金焦炭薄层，然后再覆盖一层 1m 宽的<sup>®</sup>SIGRAFIEX 石墨薄片，该薄片沿炉的整个长度沿伸。炉子的剩余体积用冶金焦炭填充。当在物体表面所测的温度达到 2000℃ 时，石墨化过程中的纯化在氟气支持下进行。氟气通过直径为 5cm 的石墨管的小孔洞以 5l/h 的速率进行吹扫 1 小时，石墨管位于沿 LWG 炉的长度方向延伸的石墨化物体柱的下方。之后，炉子再次变为惰性气体气氛。LWG 炉被连接到抽吸系统的通风橱覆盖，以便过滤和分析石墨化过程中蒸发的所有烟气，石墨化通过在 4 小时内将炉加热到 2800℃ (碳体表面温度)，然后关掉电流而进行的。

#### 实施例 2

除了没有氟气纯化支持以外，按照实施例 1 中相同的方式生产石墨化的阴极块体。

#### 实施例 3

根据以下的过程制备石墨炉内衬块体：将 100 份粒度为 12 μm 到 4mm 的煅烧无烟煤与 25 份沥青在 150℃ 在 Sigma-blade 混合器中混合 2 小时，所得物体通过振动模具致密化成为尺寸为 700 × 500 × 2500mm(宽 × 高 × 长)的块体。将这些所谓的生坯块体放置在环形炉中，用冶金焦炭覆盖，并被

加热到 1300°C 12 小时。

然后，将所得的碳化的块体放置在 LWG 炉中，LWG 炉的底部覆盖着冶金焦炭，并具有 25kg 放置在距碳体底面以下 20cm 处的、粒度为 50 μm 到 0.5mm 的市售石墨氟化物层。排列在炉中的块体柱上覆盖 2cm 的冶金焦炭薄层，然后再覆盖一层 1m 宽的®SIGRAFIEX 石墨薄片，该薄片沿着炉的整个长度延伸。炉子的剩余体积用冶金焦炭填充。LWG 炉被连接到抽吸系统的通风橱覆盖，以便过滤并分析石墨化过程中蒸发的所有烟气，石墨化通过在 4 小时内将炉子加热到 3000°C (碳体表面温度) 时，然后关掉电流而进行的。

#### 对比例 1

除了没有添加 GIC 并且没有其它纯化支持措施，如氟气吹扫，并且没有石墨薄片以外，按照实施例 1 和 2 中相同的方式生产石墨化的阴极块体。

#### 对比例 2

除了没有添加 GIC 和没有石墨薄片以外，按照实施例 3 中相同的方式生产石墨炉内衬块体。

上述实施例的炉内衬块体的阴极块体的性能通过具体相对于其灰含量和尤其是残余铁进行分析，并列于表 1 中：

|          | 实施例 1 | 实施例 2 | 对比例 1 | 实施例 3 | 对比例 2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 灰 (ppm)  | 11    | 23    | 2060  | 34    | 1590  |
| Fe (ppm) | 1     | 6     | 112   | 5     | 187   |

表 1

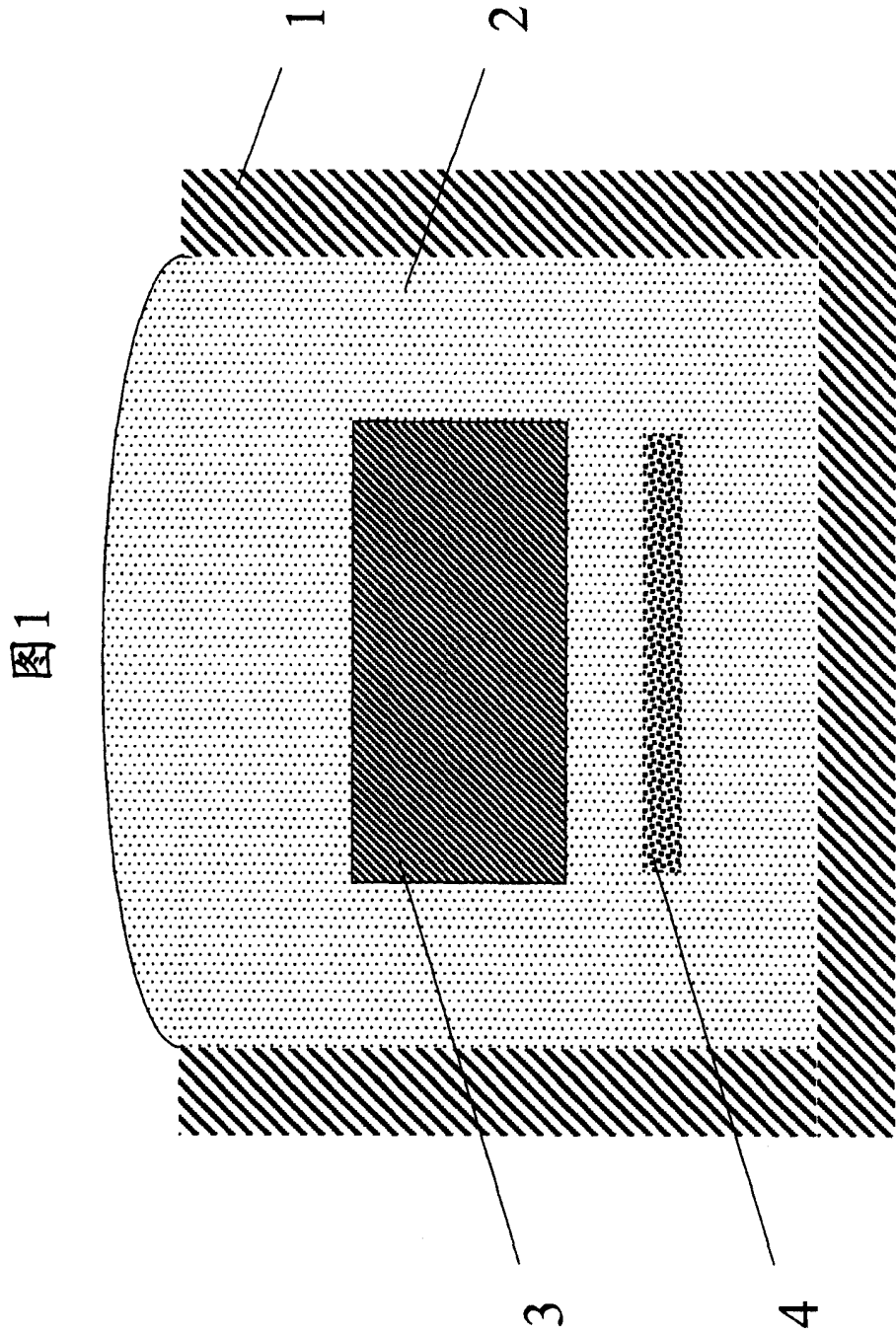
从表 1 可以看出，根据本发明所应用的纯化措施得到灰含量远低于 100ppm、并且残留铁杂质低于 10ppm 的石墨体。相反，对比例 1 和 2 的现有技术产品具有明显更高的杂质含量。另外使用氟气可制备出更纯的产品，如实施例 1。

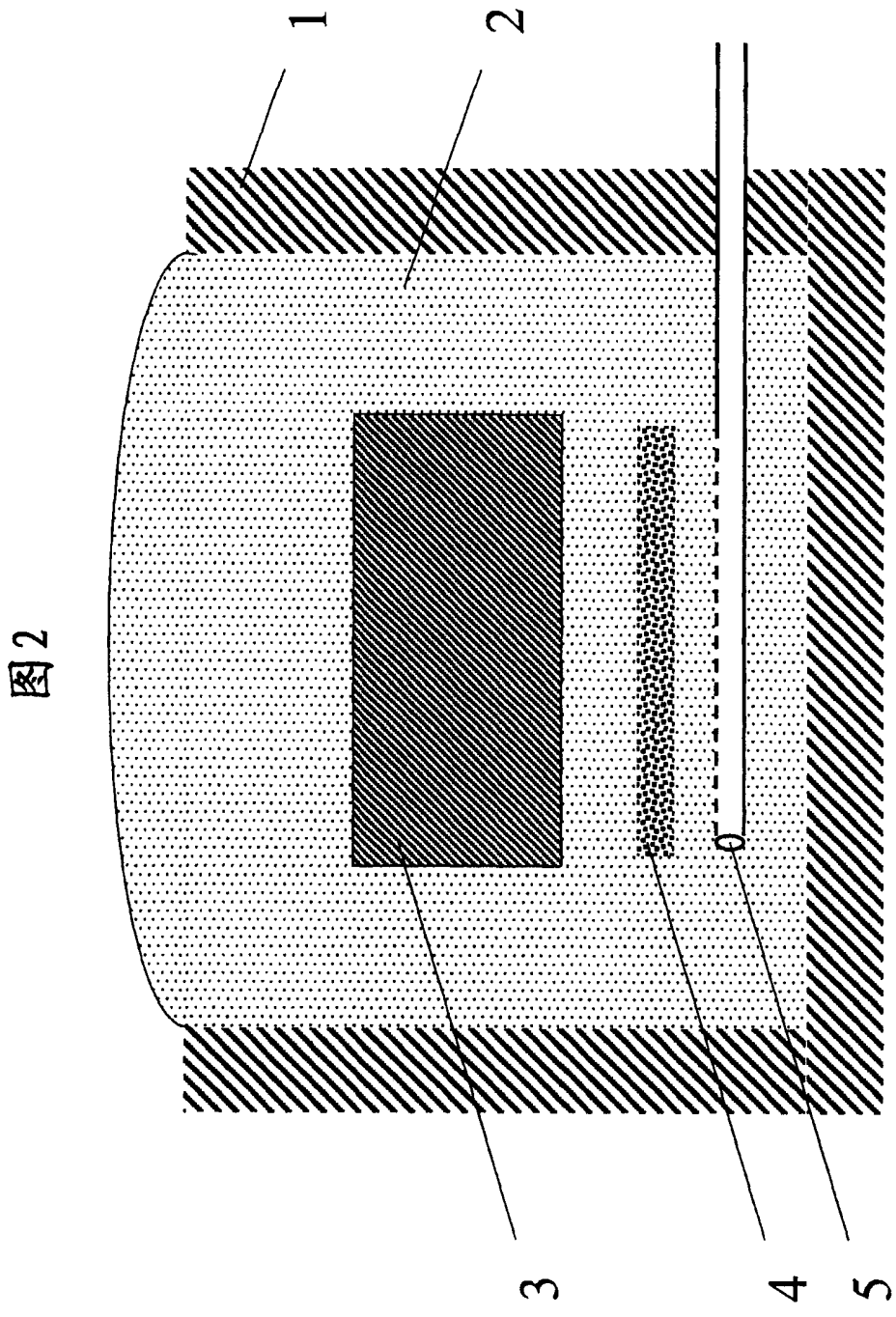
所有根据本发明制备的产品与现有技术的产品相比具有相同的物理性能。在加速使用寿命测试条件下和在工业生产条件下，测试本发明产品的寿命。取决于操作或测试条件，它们的寿命比与现有产品提高至少 50%。

本发明提供由 LWG 制备的大尺寸的石墨产品，同时具有相当的纯度水平，并达到了由通常应用于小尺寸碳产品的 Acheson 石墨化的水平。本发明的这种方法不需要明显改变常规操作步骤或不需要高的新设备的投资。

### 附图标记说明

- (1) 纵向石墨化 (LWG) 炉
- (2) 填充介质 (冶金焦炭)
- (3) 碳体
- (4) GIC 层
- (5) 用于吹扫氮的石墨管
- (6) 石墨薄片





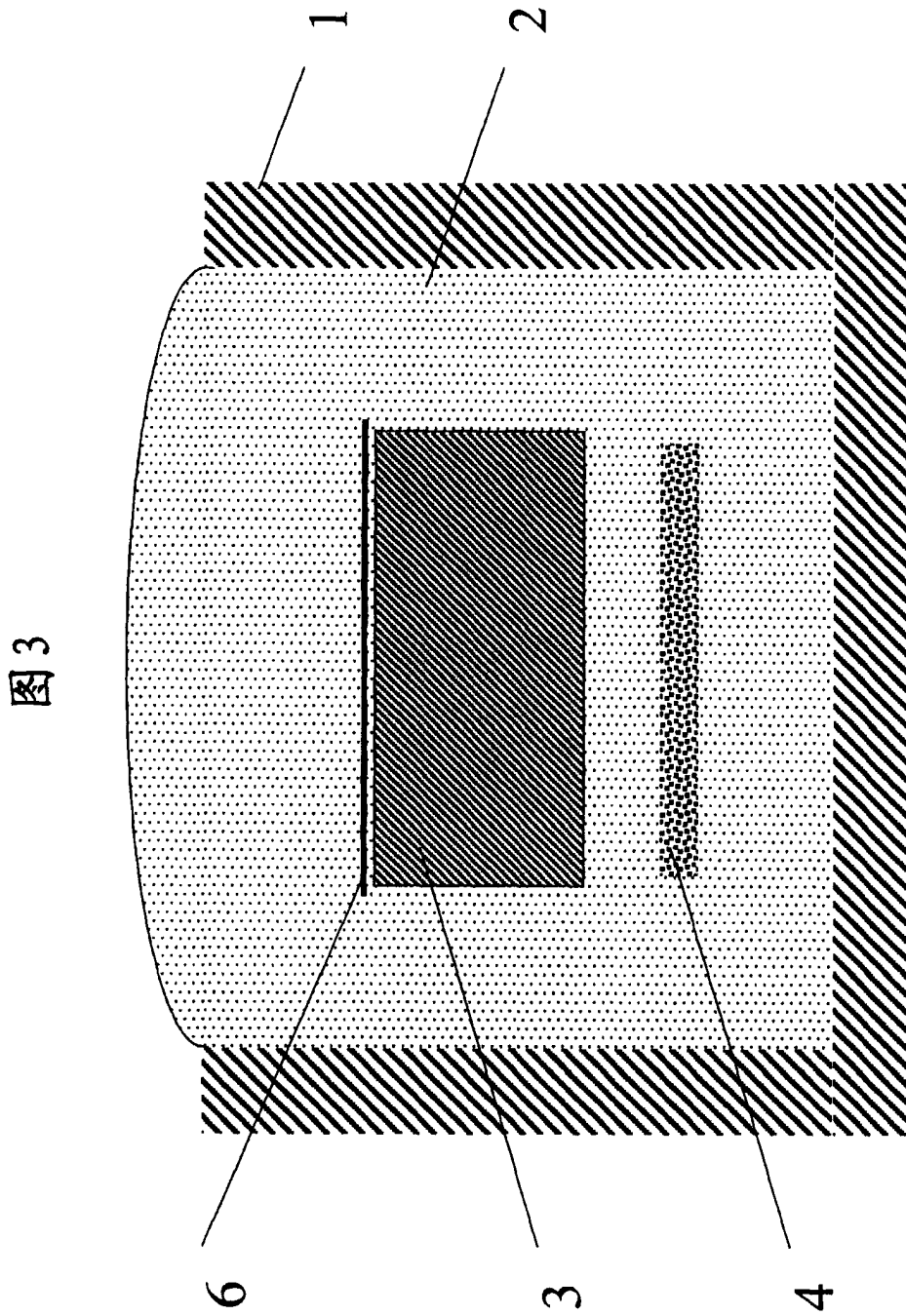


图3

