



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114213127 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(21) 申请号 202111672612.1

(22) 申请日 2021.12.31

(71) 申请人 吉林科工碳业有限公司

地址 130500 吉林省长春市九台市长通路  
117号

(72) 发明人 李伟 邱庭举

(74) 专利代理机构 北京兴智翔达知识产权代理  
有限公司 11768

代理人 郭卫芹

(51) Int. Cl.

C04B 35/52 (2006.01)

C04B 35/532 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种石墨坩埚的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨坩埚的制备方法,包括下列步骤:S1、原料准备:原料包括石墨碎、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料和中温煤沥青;S2、配料:将石墨碎磨成石墨粉,然后与艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料按3:2:5的质量比例混合、研磨成混合粉,混合粉再与中温煤沥青混合,混合过程中混合粉的质量百分比为65%-85%,中温煤沥青质量百分比为15%-35%;S3、混捏;S4、压型;S5、焙烧;S6、加工。本发明采用热压冷出一次性成型方法,所得产品性能优良,表现为良好的抗热震性能、烧蚀性能、防漏性能及机械强度,制备工艺在节能环保、缩短周期提高时效方面均具有优势。

1. 一种石墨坩埚的制备方法,其特征在于,包括下列步骤:

S1、原料准备:原料包括石墨碎、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料和中温煤沥青,其中:

石墨碎满足以下要求:真密度 $\geq 2.13\text{g}/\text{cm}^3$ ,灰分 $\leq 0.03\%$ ,挥发分 $\leq 0.22\%$ ,水分 $\leq 0.09\%$ ;

艾奇逊炉石油焦电阻料和艾奇逊炉石油焦保温料同时满足以下要求:真密度 $\geq 2.10\text{g}/\text{cm}^3$ ,灰分 $\leq 0.03\%$ ,挥发分 $\leq 0.22\%$ ,水分 $\leq 0.09\%$ ;

中温煤沥青满足以下要求:灰分 $\leq 0.20\%$ ,挥发分 $\leq 64.2\%$ ,水分 $\leq 0.06\%$ ;

S2、配料:将石墨碎磨成石墨粉,然后与艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料按一定的质量比例混合、研磨成混合粉,混合粉再与中温煤沥青混合;

S3、混捏;

S4、压型;

S5、焙烧;

S6、加工。

2. 如权利要求1所述的石墨坩埚的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中,石墨粉、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料的质量比为3:2:5;混合粉再与中温煤沥青混合过程中混合粉的质量百分比为65%-85%,中温煤沥青质量百分比为15%-35%。

3. 如权利要求1所述的石墨坩埚的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中的石墨碎为石墨电极生产废料,其研磨后所得石墨粉的粒度用200目国际标准筛进行筛分的通过率为 $80 \pm 5\%$ ,具体粒度质量百分比组成如下:

1mm粒度的占比2%-4%;

0.5mm—0.15mm粒度的占比37%-43%;

小于0.075mm粒度的占比37%-43%;

其它粒度的占比17%-23%。

4. 如权利要求1所述的石墨坩埚的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中的混捏是将配料倒入混捏锅中进行搅拌,混捏锅自身由导热油进行外部加热,内部有较刀进行物料搅拌,混捏锅导热油进口温度:230-233℃,混捏锅内沥青温度162-165℃,混捏的干混时间:40分钟,温度118-126℃;混捏的湿混时间:45分钟,温度162-168℃。

5. 如权利要求1所述的石墨坩埚的制备方法,其特征在于,所述步骤S4中的压型是将混捏后的糊料倒入成型容器中,所述成型容器具有上模和下模且上模和下模分别具有加热冷却功能,开启上模和下模的加热功能,在上模中倒入糊料,使糊料在压力状态下成型,监控糊料密度,达到密度指标时开启冷却功能;未达到密度指标,重复加热加压,至达到密度指标;所述密度指标的范围为 $1.7 \sim 1.75\text{g}/\text{cm}^3$ ;然后进行冷却压型工艺,冷却压型的捣固压力为20Mpa,成型压力20Mpa,压制时间为4分钟以冷却糊料,制成生胚;最后再对成型容器上模启动瞬时二次加热,以脱模。

6. 如权利要求1所述的石墨坩埚的制备方法,其特征在于,所述步骤S5中的焙烧是将压型生坯装入工业环式焙烧炉中,在还原气氛的情况下,按以下升温曲线逐步加热:150-350℃、温升速度 $4.4\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间45h;350-400℃、温升速度 $1.7\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间30h,400-500℃、温升速度 $1.25\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间80h,500-600℃、温升速度 $1.8\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间57h,600-700

℃、温升速度3.8℃/h、持续时间27h,700-800℃、温升速度5.0℃/h、持续时间20h,800-1000℃、温升速度8.0℃/h、持续时间25h,1000-1200℃、温升速度8.3℃/h、持续时间20h,1200℃保持时间20h。

## 一种石墨坩埚的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明是关于石墨技术领域,特别是关于一种石墨坩埚的制备方法。

### 背景技术

[0002] 由于石墨具有耐高温、抗氧化、化学性能稳定等特性,用石墨做成的坩埚容器,广泛应用于锂电池负极、金刚石炭源材料的提纯、稀土熔炼、贵金属熔炼等需要高温热处理的行业。

[0003] 传统方法,制造石墨坩埚的方式通常是用石墨电极的坯料经机械加工而成。然而用石墨电极加工生产坩埚的方法存在如下问题:

[0004] 1、用人造石墨电极加工的坩埚需要将电极的芯部都切削掉,电极的利用率只有20-30%,材料浪费很大,产品成本高,不利于坩埚下游企业大量使用。

[0005] 2、受电极成型方式及配方的限制,用人造石墨电极加工的坩埚,其产品结构呈现各向异性,物理指标存在缺陷,质量不稳定。特别是用于贵金属冶炼时,坩埚渗漏严重,往往无法满足使用要求。

[0006] 3、生产石墨电极需要煤系或石油系的煅后焦,而这些焦的制造过程既污染环境同时又有较高的成本,石墨化过程每吨消耗能约6000kw.h左右电量,资源、能源浪费严重。

[0007] 4、石墨电极生产方法的制造周期长,生产效率低,无法满足用户的需求。

[0008] 因此,提供一种石墨坩埚制备方法,使所制备的石墨坩埚具有良好的抗热震性能、烧蚀性能、防漏性能及机械强度,同时兼顾低成本、环保及废料循环利用,是锂电池负极粉料的提纯及冶炼行业的期盼。

[0009] 公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

### 发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供一种石墨坩埚的制备方法,利用电极生产过程产生的石墨碎、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料作为原料,采用热压冷出一次性成型方法生产,原料配比更加经济,产品性能更优,制备工艺在节能环保、缩短周期提高时效方面均具有优势。

[0011] 本发明的技术方案是,一种石墨坩埚的制备方法,包括下列步骤:

[0012] S1、原料准备:原料包括石墨碎、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料和中温煤沥青,其中:

[0013] 石墨碎满足以下要求:真密度 $\geq 2.13\text{g}/\text{cm}^3$ ,灰分 $\leq 0.03\%$ ,挥发分 $\leq 0.22\%$ ,水分 $\leq 0.09\%$ ;

[0014] 艾奇逊炉石油焦电阻料和艾奇逊炉石油焦保温料同时满足以下要求:真密度 $\geq 2.10\text{g}/\text{cm}^3$ ,灰分 $\leq 0.03\%$ ,挥发分 $\leq 0.22\%$ ,水分 $\leq 0.09\%$ ;

[0015] 中温煤沥青满足以下要求:灰分 $\leq 0.20\%$ ,挥发分 $\leq 64.2\%$ ,水分 $\leq 0.06\%$ ;

[0016] S2、配料：将石墨碎磨成石墨粉，然后与艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料按一定的质量比例混合（优选比例为3:2:5）、研磨成混合粉，混合粉再与中温煤沥青混合，混合过程中混合粉的质量百分比为65%-85%，中温煤沥青质量百分比为15%-35%；

[0017] S3、混捏；

[0018] S4、压型；

[0019] S5、焙烧；

[0020] S6、加工。

[0021] 进一步的，上述步骤S1中的石墨碎为石墨电极生产废料，艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料为艾奇逊炉生产锂电池负极材料产生的废料，其研磨后所得粉料的粒度用200目国际标准筛进行筛分的通过率为 $80 \pm 5\%$ ，具体粒度质量百分比组成如下：

[0022] 1mm粒度的占比2%-4%；

[0023] 0.5mm—0.15mm粒度的占比37%-43%；

[0024] 小于0.075mm粒度的占比37%-43%；

[0025] 其它粒度的占比17%-23%。

[0026] 进一步的，上述步骤S3中的混捏是将配料倒入混捏锅中进行搅拌，混捏锅自身由导热油进行外部加热，内部有铰刀进行物料搅拌，混捏锅导热油进口温度：230-233℃，混捏锅内沥青温度162-165℃，混捏的干混时间：40分钟，温度118-126℃；混捏的湿混时间：45分钟，温度162-168℃。

[0027] 进一步的，步骤S4中的压型是将混捏后的糊料倒入成型容器中，所述成型容器具有上模和下模且上模和下模分别具有加热冷却功能，开启上模和下模的加热功能，在上模中倒入糊料，使糊料在压力状态下成型，监控糊料密度，达到密度指标时开启冷却功能；未达到密度指标，重复加热加压，至达到密度指标；所述密度指标的范围为 $1.7 \sim 1.75 \text{g/cm}^3$ ；然后进行冷却压型工艺，冷却压型的捣固压力为20Mpa，成型压力20Mpa，压制时间为4分钟以冷却糊料，制成生胚；最后再对成型容器上模启动瞬时二次加热，以脱模。

[0028] 进一步的，上述步骤S5中的焙烧是将压型生坯装入工业环式焙烧炉中，在还原气氛的情况下，按以下升温曲线逐步加热：150-350℃、温升速度 $4.4^\circ\text{C/h}$ 、持续时间45h；350-400℃、温升速度 $1.7^\circ\text{C/h}$ 、持续时间30h，400-500℃、温升速度 $1.25^\circ\text{C/h}$ 、持续时间80h，500-600℃、温升速度 $1.8^\circ\text{C/h}$ 、持续时间57h，600-700℃、温升速度 $3.8^\circ\text{C/h}$ 、持续时间27h，700-800℃、温升速度 $5.0^\circ\text{C/h}$ 、持续时间20h，800-1000℃、温升速度 $8.0^\circ\text{C/h}$ 、持续时间25h，1000-1200℃、温升速度 $8.3^\circ\text{C/h}$ 、持续时间20h，1200℃保持时间20h。

[0029] 与现有技术相比，本发明的先进性在于：

[0030] 1、本发明采用石墨碎、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料作为原料，其中石墨碎属于电极生产下来的废料、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料属于锂电池负极粉料的提纯使用填充料，本发明的原料属于对废物的再利用，平均每个同规格的产品成本低800-1000元，既节省了能源又保护了环境，同时降低了石墨坩埚制造成本，具体体现为：耗电方面：按照传统工艺制作一个石墨坩埚需要消耗3600kw电量，用本产品制作方法制作一个坩埚消耗240kw电量，每个坩埚节省电能3360kw；原材料方面：传统工艺制作一个成品坩埚需消耗石油焦450kg和沥青150kg，运用本发明方法一个成品坩埚消耗废旧石墨粉150kg和沥青50kg；本发明生产一个坩埚可以比传统方式节省100kg石油焦450kg，本

发明方法所需要的电能,人工成本,和相应的碳排放,符合国家提出的低碳、环保、节能政策,使现有能源的到了更加充分的利用。

[0031] 2、本发明和传统石墨电极生产的坩埚相比,减少了浸渍、石墨化两道污染环境及极为消耗能源的工序;同时,与石墨电极坩埚相比生产周期平均缩短30-40天,对节能减排的同时极大的提高了生产效率。

[0032] 3、本发明方法生产的石墨坩埚,因为成型方法对物料的作用力不同,在压制过程中消除各向异性,避免了骨料颗粒的纵向排布,产品结构呈现各向同性,起到了防渗漏的作用,很好的满足了贵重金属冶炼使用要求。

[0033] 4、本发明中使用的艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料具有较低弹性模量,从而使产品也具有较低弹性模量,在焙烧环节大大降低了废品率,在用户使用时又大大降低了开裂率,这样既降低了制造废品率,又提高了使用成品率。同时,该种原料是本专利产品用于锂电池负极生产的废料,可以实现与用户物料的循环使用,大大降低了废料的产生。

[0034] 本发明利用废旧石墨碎,艾奇逊炉保温料及电阻料,提供一种热压冷出一次性成型再生料石墨坩埚的制造方法,利用电极生产下来的废料、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料,采用热压冷出一次性成型方法生产一种具有良好的抗热震性能、烧蚀性能、防漏性能及机械强度的优质石墨坩埚,以满足锂电池负极粉料的提纯及冶炼行业的要求。

### 具体实施方式

[0035] 下面对本发明的具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0036] 除非另有其它明确表示,否则在整个说明书和权利要求书中,术语“包括”或其变换如“包含”或“包括有”等等将被理解为包括所陈述的元件或组成部分,而并未排除其它元件或其它组成部分。

[0037] 实施例1

[0038] 一种石墨坩埚的制备方法,包括下列步骤:

[0039] S1、原料准备:原料包括石墨碎、艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料和中温煤沥青,其中:

[0040] 石墨碎满足以下要求:真密度 $\geq 2.13\text{g}/\text{cm}^3$ ,灰分 $\leq 0.03\%$ ,挥发分 $\leq 0.22\%$ ,水分 $\leq 0.09\%$ ;

[0041] 艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料同时满足以下要求:真密度 $\geq 2.10\text{g}/\text{cm}^3$ ,灰分 $\leq 0.03\%$ ,挥发分 $\leq 0.22\%$ ,水分 $\leq 0.09\%$ ;

[0042] 中温煤沥青满足以下要求:灰分 $\leq 0.20\%$ ,挥发分 $\leq 64.2\%$ ,水分 $\leq 0.06\%$ ;

[0043] S2、配料:将石墨碎磨成石墨粉,然后与艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料按3:2:5的质量比例混合、研磨成混合粉,混合粉再与中温煤沥青混合,混合过程中混合粉的质量百分比为65%-85%,中温煤沥青质量百分比为15%-35%;

[0044] S3、混捏;

[0045] S4、压型;

[0046] S5、焙烧；

[0047] S6、加工。

[0048] 具体地，上述步骤S1中的石墨碎为石墨电极生产废料，艾奇逊炉石油焦电阻料、艾奇逊炉石油焦保温料为艾奇逊炉生产锂电池负极材料的废料。其研磨后所得石墨粉的粒度用200目国际标准筛进行筛分的通过率为 $80\pm 5\%$ ，具体粒度质量百分比组成如下：

[0049] 1mm粒度的占比2%-4%；

[0050] 0.5mm—0.15mm粒度的占比37%-43%；

[0051] 小于0.075mm粒度的占比37%-43%；

[0052] 其它粒度的占比17%-23%。

[0053] 具体地，上述步骤S3中的混捏是将配料倒入混捏锅中进行搅拌，混捏锅自身由导热油进行外部加热，内部有较刀进行物料搅拌，混捏锅导热油进口温度：230-233℃，混捏锅内沥青温度162-165℃，混捏的干混时间：40分钟，温度118-126℃；混捏的湿混时间：45分钟，温度162-168℃。

[0054] 具体地，步骤S4中的压型是将混捏后的糊料倒入成型容器中，所述成型容器具有上模和下模且上模和下模分别具有加热冷却功能，开启上模和下模的加热功能，在上模中倒入糊料，使糊料在压力状态下成型，监控糊料密度，达到密度指标时开启冷却功能；未达到密度指标，重复加热加压，至达到密度指标；所述密度指标的范围为 $1.7\sim 1.75\text{g}/\text{cm}^3$ ；然后进行冷却压型工艺，冷却压型的捣固压力为20Mpa，成型压力20Mpa，压制时间为4分钟以冷却糊料，制成生胚；最后再对成型容器上模启动瞬时二次加热，使上模与产品摩擦系数迅速降低，从而实现脱模。

[0055] 具体地，上述步骤S5中的焙烧是将压型生坯装入工业环式焙烧炉中，在还原气氛的情况下，按以下升温曲线逐步加热：150-350℃、温升速度 $4.4\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间45h；350-400℃、温升速度 $1.7\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间30h，400-500℃、温升速度 $1.25\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间80h，500-600℃、温升速度 $1.8\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间57h，600-700℃、温升速度 $3.8\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间27h，700-800℃、温升速度 $5.0\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间20h，800-1000℃、温升速度 $8.0\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间25h，1000-1200℃、温升速度 $8.3\text{℃}/\text{h}$ 、持续时间20h，1200℃保持时间20h。

[0056] 通过采用三种物料混合配料，使焙烧开裂率由3~4%降到0.5~1%，通过客户反馈，产品开裂率降低约2~3%。

[0057] 前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式，并且很显然，根据上述教导，可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择 and 描述的目的在于解释本发明的特定原理及其实际应用，从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。