



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115819086 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 21

(21) 申请号 202211722960.X

(22) 申请日 2022.12.30

(71) 申请人 东北大学

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路
三号巷11号

(72) 发明人 彭建平 高致远 狄跃忠 王耀武
李轶斐 曹晓蒙

(74) 专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限公司 21109

专利代理师 李在川

(51) Int. Cl.

C04B 35/532 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

G25C 3/12 (2006.01)

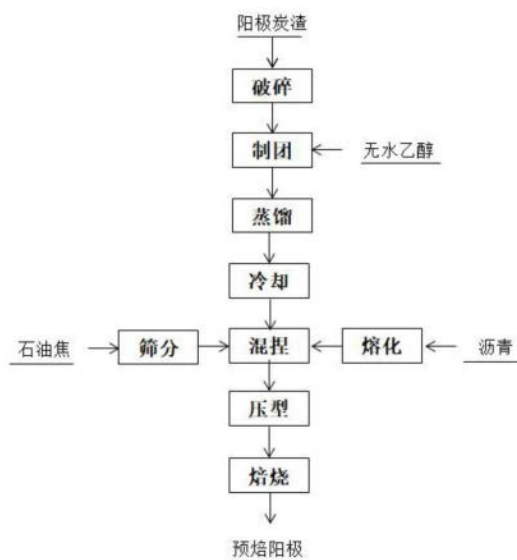
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法

(57) 摘要

一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,属于有色冶金环保技术领域,包括:(1)将炭渣破碎成100~150目的粉粒,向粉粒中加入有机粘结剂混匀。将混料压制成直径3~6cm的圆柱状料块并在烘箱中烘干。(2)将料块放入卧式炉中,蒸馏一段时间后自然冷却,收集蒸馏后炭渣。(3)将石油焦筛选出四种不同粒度,和蒸馏后炭渣按照一定配比一同混捏,黏合剂用流体沥青。(4)将混料填入模具中,用千斤顶压模成型。焙烧制得预焙阳极。本发明的制得的阳极兼顾了电导率和反应性的改善,不仅能够减小炭渣对于阳极电阻率好反应性的负面影响,还能够增大炭渣的可添加量,提升炭渣的利用效率。



1. 一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将炭渣破碎成粉粒,向粉粒中加入有机粘结剂并混匀,将粉粒和有机粘结剂混匀后用压片机压制成圆柱状料块,在真空烘箱中烘干20~24h;

(2) 将步骤(1)中制得的圆柱状料块放入卧式炉中进行蒸馏,通过程序升温待炉温升到蒸馏温度时,保温并蒸馏1~3h;蒸馏后自然冷却至室温,收集蒸馏后炭渣;

(3) 将石油焦筛选出四种不同粒度,和步骤(2)中蒸馏后的炭渣于混料机中进行混料,然后加入粘合剂;

(4) 将混料填入圆柱形阳极模具中使用千斤顶压模成型,所述的混料为步骤(3)中添加粘合剂的不同粒度的石油焦及蒸馏后炭渣;

(5) 焙烧制得炭渣阳极。

2. 根据权利要求1所述的一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,所述的步骤(1)中的炭渣的成分包含碳和电解质,所述的电解质的含量占炭渣的40%~70%;其中,所述的电解质成分包括 CaF_2 、 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 Al_2O_3 、 AlF_3 。

3. 根据权利要求1所述的一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,所述的步骤(1)中炭渣为破碎成100~150目的粉粒;所述的有机粘结剂为无水乙醇,所述的有机粘结剂的加入比例为炭渣质量的5%~15%;所述的圆柱状料块的直径为3cm~6cm;所述的真空烘箱的真空度在20帕以内,温度为120~150℃。

4. 根据权利要求1所述的一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,所述的步骤(2)中蒸馏温度为800~1000℃;所述的程序升温具体为:经30~60min升温至600℃,然后经40~60min由600℃升温至蒸馏温度。

5. 根据权利要求1所述的一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,所述的步骤(3)中不同粒度为粒度范围分别在5~10目、10~14目、14~18目及18目以上的四种;所述粘合剂为流体沥青;所述的流体沥青需先加温至160~200℃后放入混料机中作为粘合剂;流体沥青的添加量为12~14%。

6. 根据权利要求1所述的一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,所述的步骤(3)中各石油焦的粒度范围及配比为:粗颗粒石油焦(5~10目)含量为20~30%,中颗粒石油焦(10~14目)为20~30%,细颗粒石油焦(14~18目)为5~10%,粉状石油焦(100~150目)为25~45%,蒸馏后炭渣(100~150目)5~20%。

7. 根据权利要求1所述的一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,所述的步骤(3)中的石油焦为煨后石油焦;所述的流体沥青为改制煤沥青,其软化点为100℃~120℃。

8. 根据权利要求1所述的一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,所述的步骤(4)中圆柱形阳极模具温度为160℃~200℃;所述的千斤顶压力为20~30MPa,所述压模成型后静置1~3min。

9. 根据权利要求1所述的一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,所述的步骤(5)中的炭渣阳极的焙烧曲线为:在温度为20~200℃时,焙烧时间为0.5~1h;在温度为200~500℃时,焙烧时间为2~4h;在500℃时,保温时间为3~5h;在温度为500~1050℃时,焙烧时间为1.5~2.5h;在温度为1050℃时,保温时间为2~3h。

10. 根据权利要求1所述的一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法,其特征在于,所述

的步骤(5)中焙烧前将炭渣阳极静置24~48h;所述的焙烧过程中将炭渣阳极埋入石油焦中至少3cm。

一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有色冶金环保技术领域,特别涉及一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法。

背景技术

[0002] 霍尔埃鲁法是目前唯一大规模工业生产金属铝的方法。在生产过程中,炭素阳极作为消耗型部件进行使用,经理论计算,生产1t金属铝需要消耗的炭阳极质量达0.334吨,然而在实际生产过程中,炭阳极的碳耗在0.4吨左右。产生差异的原因,一方面是因为空气中的氧化性气体与阳极发生氧化反应,另一方面是由于未来得及参与电解反应的阳极炭掉落至电解槽中,形成炭渣。炭渣若不及时清理,则会改变电解体系,影响电解效率,需要定期打捞,而这些炭渣会吸附了大量的电解质而造成资源的浪费,经检测,炭渣中电解质的成分占总量的60~80%。在打捞出来后,炭渣也会形成对生态环境和人体健康造成有害影响的毒性废物,污染环境。每生产1t铝产生大约5kg炭渣。在2021年,全球电解铝产量达到6520万吨,同时也产生了33万吨的炭渣。

[0003] 目前工艺上处理炭渣的方法主要有两种:焙烧法和浮选法。焙烧法是指将炭渣置于氧化环境下进行焙烧,以去除炭渣中更易氧化的炭质成分,回收较高纯度的电解质组分的方法。但是,该方法直接将炭质部分直接氧化生成CO₂气体,无疑存在着资源上的浪费,同时,排放的CO₂废气也违背了低碳节能的宗旨。浮选法利用炭渣成分密度上的差异,通过加入特定的浮选药剂,并向体系中通入空气形成上升气泡,将炭质成分与电解质成分分离。而通过这种方法浮选出来的炭渣颗粒中,仍存在的20%左右的电解质,且回收效率和纯度的提升空间有限。

[0004] 在专利CN114574904A中,介绍了一种利用炭渣制备预焙阳极的方法,该方法将炭渣替代部分石油焦细粉,是一种利用炭渣的新思路,该方法制得的阳极反应性得到了一定改善,电解过程也较为稳定。但是,炭渣中的电解质成分含量大,由于电解质在非熔融状态下不可导电,含炭渣阳极的电阻率势必比传统的铝用炭阳极大,则阳极造成的额外电耗增大。同时,冰晶石成分过多,仍会对阳极反应性产生催化作用,反而会增加阳极的消耗,目前只能作为添加剂使用,若要大规模使用炭渣制作阳极,该影响不可不考虑。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的问题,本发明提供了一种利用铝电解炭渣制备炭阳极的方法。将炭渣在高温下蒸馏一段时间,便可有效减少炭渣中电解质的含量,剩余炭渣中,电解质的含量仅为原先的30~60%。将蒸馏后的炭渣作为阳极原料替代部分煅后焦制作阳极,不仅能够减小炭渣对于阳极电阻率的负面影响,还能够增大炭渣的可添加量,提升利用效率。蒸馏中挥发出来的冰晶石组分,也可在冷凝盘中收集,并重新加入电解体系。

[0006] 本发明按照以下工艺步骤进行:

[0007] (1) 将炭渣破碎成100~150目的粉粒。向粉粒中加入有机粘结剂无水乙醇并混匀,

有机粘结剂的加入比例为炭渣质量的5%~15%。将粉粒和有机粘结剂混匀后用压片机压制成直径3cm~6cm的圆柱状料块,在真空烘箱中烘干20~24h。烘箱真空度在20帕以内,温度为120~150℃;

[0008] (2) 将步骤(1)中制得的圆柱状料块放入卧式炉中进行蒸馏,蒸馏温度为800~1000℃,通过程序升温待炉温升到蒸馏温度时,保温并蒸馏1~3h。蒸馏后自然冷却至室温,收集蒸馏后炭渣。所述的程序升温具体为:经30~60min由室温升温至600℃,然后经40~60min由600℃升温至蒸馏温度。

[0009] (3) 将石油焦筛选出四种不同粒度,所述的不同粒度为粒度范围在5~10目、10~14目、14~18目及18目以上的四种,和步骤(2)中蒸馏后的炭渣按照一定配比至混料机中进行混料,然后加入粘合剂,所述粘合剂为流体沥青;流体沥青需先加温至160~200℃后放入混料机中作为粘合剂。其中,各石油焦的粒度范围及配比为粗颗粒石油焦(5~10目)含量为20~30%、中颗粒石油焦(10~14目)为20~30%、细颗粒石油焦(14~18目)为5~10%,粉状石油焦(100~150目)为25~45%及蒸馏后炭渣(100~150目)5~20%。流体沥青的添加量为12~14%。

[0010] (4) 将混料填入圆柱形阳极模具中使用千斤顶压模成型,所述的混料步骤(3)中添加粘合剂不同粒度的石油焦及蒸馏后炭渣;圆柱形阳极模具温度在160℃~200℃。千斤顶压力在20~30MPa,静置1~3min。

[0011] (5) 焙烧制得炭渣阳极。焙烧前将阳极静置24~48h,释放内部应力。阳极的焙烧曲线为,20~200℃,0.5~1h;200~500℃,2~4h;500℃,保温3~5h;500~1050℃,1.5~2.5h;1050℃,保温2~3h。焙烧过程中将阳极埋入石油焦中至少3cm,确保焙烧过程中沥青不被氧化。

[0012] 所述的步骤1中的炭渣的成分包含碳和电解质,电解质的含量占炭渣的40%~70%;其中,电解质成分包括 CaF_2 、 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 Al_2O_3 、 AlF_3 ;

[0013] 所述的步骤3中的石油焦为煨后石油焦,达到工业一级标准;所述的流体沥青为改制煤沥青,其软化点为100℃~120℃。

[0014] 本发明的有益效果是:添入蒸馏后炭渣的阳极兼顾了电导率和反应性的改善。未蒸馏炭渣中的电解质成分含量大,由于电解质在非熔融状态下不可导电,而蒸馏后炭渣中电解质的含量为未蒸馏炭渣的30~60%,对阳极电导率的影响较小;研究发现,由于未蒸馏炭渣中电解质成分过多,仍会对阳极反应性产生催化作用,过量添加反而会增加阳极的消耗,应用空间有限。而蒸馏后炭渣中电解质成分相对较少,可进一步增大添加量,一定含量的蒸馏后炭渣可一定程度提高阳极的抗空气氧化能力。

附图说明

[0015] 图1为本申请炭渣制备炭阳极的方法流程简图。

具体实施方案

[0016] 实施例1

[0017] 本申请炭渣制备炭阳极的方法流程简图如图1所示;取135g炭渣,其电解质主要成分包括 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 AlF_3 。加入13g的无水乙醇并搅拌三分钟,之后用压模

机将混料压制成直径3cm的圆柱状料块并在100℃下烘干24小时。

[0018] 将料块放入卧式炉中进行蒸馏,蒸馏温度为800℃,蒸馏时间3h,。蒸馏后自然冷却,收集到蒸馏后炭渣100g。

[0019] 筛选出粒度范围在5~10目、10~14目、14~18目及18目以上的不同粒度的石油焦,和蒸馏后炭渣一同按照23%、22%、10%、40%、5%的比例添加至混料机中进行混料,合计质量共500g。再额外添加14%的流体沥青,沥青需先加温至200℃后放入混料机中作为黏合剂。将混料加入模具中压制生成块,之后将生炭阳极在工业焙烧炉中焙烧便可制得一批含5%蒸馏后炭渣阳极。

[0020] 实施例2

[0021] 取128g炭渣,其电解质主要成分包括 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 AlF_3 。加入13g的无水乙醇并搅拌三分钟,之后用压模机将混料压制成直径3cm的圆柱状料块并在100℃下烘干24小时。

[0022] 将料块放入卧式炉中进行蒸馏,蒸馏温度为1000℃,蒸馏时间3h,。蒸馏后自然冷却,收集到蒸馏后炭渣85g。

[0023] 筛选出粒度范围在5~10目、10~14目、14~18目及18目以上的不同粒度的石油焦,和蒸馏后炭渣一同按照23%、22%、10%、40%、5%的比例添加至混料机中进行混料,合计质量共500g。再额外添加14%的流体沥青,沥青需先加温至200℃后放入混料机中作为黏合剂。将混料加入模具中压制生成块,之后将生炭阳极在工业焙烧炉中焙烧便可制得一批含5%蒸馏后炭渣阳极。

[0024] 实施例3

[0025] 取113g炭渣,其电解质主要成分包括 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 AlF_3 。加入11g的无水乙醇并搅拌三分钟,之后用压模机将混料压制成直径3cm的圆柱状料块并在100℃下烘干24小时。

[0026] 将料块放入卧式炉中进行蒸馏,蒸馏温度为1000℃,蒸馏时间3h,。蒸馏后自然冷却,收集到蒸馏后炭渣63g。

[0027] 筛选出粒度范围在5~10目、10~14目、14~18目及18目以上的不同粒度的石油焦,和蒸馏后炭渣一同按照23%、22%、10%、35%、10%的比例添加至混料机中进行混料,合计质量共500g。再额外添加14%的流体沥青,沥青需先加温至200℃后放入混料机中作为黏合剂。将混料加入模具中压制生成块,之后将生炭阳极在工业焙烧炉中焙烧便可制得一批含10%蒸馏后炭渣阳极。

[0028] 实施例4

[0029] 取164g炭渣,其电解质主要成分包括 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 AlF_3 。加入16g的无水乙醇并搅拌三分钟,之后用压模机将混料压制成直径3cm的圆柱状料块并在100℃下烘干24小时。

[0030] 将料块放入卧式炉中进行蒸馏,蒸馏温度为1000℃,蒸馏时间1h,。蒸馏后自然冷却,收集到蒸馏后炭渣93g。

[0031] 筛选出粒度范围在5~10目、10~14目、14~18目及18目以上的不同粒度的石油焦,和蒸馏后炭渣一同按照23%、22%、10%、35%、10%的比例添加至混料机中进行混料,合计质量共500g。再额外添加14%的流体沥青,沥青需先加温至200℃后放入混料机中作为

黏合剂。将混料加入模具中压制成生块,之后将生炭阳极在工业焙烧炉中焙烧便可制得一批含20%蒸馏后炭渣阳极。

[0032] 实施例5

[0033] 检测阳极电导率,将实施例2和与添加5%未蒸馏过的炭渣阳极,以及未添加炭渣的空白阳极作为对比进行电阻率测试。电阻率 $\rho = \frac{RS}{l}$ 。采用四线法测量试样电阻,再测量各试样的底面积和高度。

[0034] 实施例2中的阳极电阻 0.12Ω ,底面积为 19.625cm^2 ,长度 5.2cm 。经计算电阻率 ρ_1 为 $452.88\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。

[0035] 添加5%未蒸馏过的炭渣阳极电阻 0.184Ω ,底面积为 19.625cm^2 ,长度 4.2cm 。经计算电阻率 ρ_2 为 $859.76\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。

[0036] 未添加炭渣的空白阳极电阻 0.094Ω ,底面积为 19.625cm^2 ,长度 4.56cm 。经计算电阻率 ρ_3 为 $404.55\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。

[0037] 实验结果显示 $\rho_3 < \rho_1 < \rho_2$ 。说明经蒸馏后的炭渣加入阳极后,对阳极电阻率的影响比未蒸馏过的炭渣的小。

[0038] 实施例6

[0039] 检测炭渣阳极的空气反应性,选取实施例2、实施例3、实施例4的阳极进行反应实验。为保证可比性,按上述方案制作了相同配比但不含炭渣的空白阳极进行对照。实验温度在 600°C ,反应时长 3h 。最终测得蒸馏后炭渣添加量为0%、5%、10%、20%的阳极失重率分别为10.55%、8.10%、5.71%、9.23%;阳极掉渣率分别为6.54%、4.18%、1.38%、3.45%。说明一定含量的蒸馏后炭渣有利于降低了阳极的空气反应性,减少阳极的掉渣程度,但随着添加量的进一步提升,阳极的反应性和掉渣程度又有增加的趋势,但在本专利选取的范围内,蒸馏后炭渣提高了阳极的抗空气反应性能。

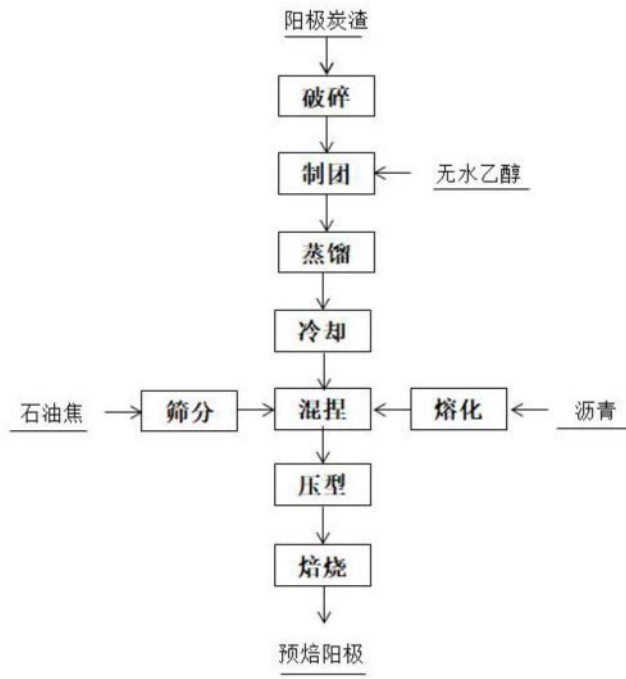


图1