



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112876249 A

(43) 申请公布日 2021.06.01

(21) 申请号 202110042670.X

C25C 3/12 (2006.01)

(22) 申请日 2021.01.13

(71) 申请人 山西沁新能源集团股份有限公司
地址 046500 山西省长治市沁源县李元镇
韩家沟村

(72) 发明人 孙占龙 赵宝龙

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
代理人 刘依云 陈静

(51) Int. Cl.

C04B 35/52 (2006.01)

C04B 35/532 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/63 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

制备预焙阳极的方法、预焙阳极及其应用

(57) 摘要

本发明涉及电解领域,公开了制备预焙阳极的方法、预焙阳极及其应用,将沥青、石油焦和添加剂混合后进行混捏和焙烧,以得到预焙阳极;其中,所述添加剂含有废冶金焦和废石墨,所述沥青、所述石油焦和所述添加剂的重量比为1:4-12:0.1-0.6。该方法在不降低其他参数性能的前提下,能够提高预焙阳极导电性和抗氧化性,并且能够解决加入石墨降低预焙阳极机械性能的问题,另外,通过使用废冶金焦和废石墨,实现了资源的合理利用。

1. 一种制备预焙阳极的方法,其特征在于,该方法包括:
将沥青、石油焦和添加剂混合后进行混捏和焙烧,以得到预焙阳极;
其中,所述添加剂含有废冶金焦和废石墨,所述沥青、所述石油焦和所述添加剂的重量比为1:4-12:0.1-0.6。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述沥青、所述石油焦和所述添加剂的重量比为1:5-9:0.15-0.45。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述废冶金焦和所述废石墨的重量比为1:0.5-4;优选为1:0.8-3。
4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述沥青选自煤焦油沥青和/或石油沥青;
优选地,所述沥青的颗粒粒度为1-3mm,灰分为0.1-0.3wt%,挥发分为50-55wt%,硫分为0.5-0.7wt%,软化点为100-110℃,结焦值为50-60wt%。
5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的方法,其中,所述石油焦的颗粒粒度为1-3mm,灰分为0.2-0.4wt%,挥发分为0.5-0.7wt%,硫分为1-1.8wt%,真密度 $\geq 2.05\text{g/cm}^3$,电阻率为 $400-500\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。
6. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其中,所述废冶金焦的颗粒粒度为50-100目,灰分为5-10wt%,挥发分为0.5-1wt%,硫分为0.3-0.6wt%,真密度 $2.2-2.23\text{g/cm}^3$,电阻率为 $40-50\mu\Omega\cdot\text{m}$;
和/或,所述废石墨的颗粒粒度为300-400目,灰分为0.01-0.05wt%,挥发分为0-0.01wt%,真密度为 $2.23-2.28\text{g/cm}^3$,电阻率为 $6-12\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1-6中任意一项所述的方法,其中,所述混捏的条件包括:温度为120-150℃,时间为4-8min;
和/或,所述焙烧的条件包括:以 $0.5-1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至1100-1150℃后保温80-95h。
8. 权利要求1-7中任意一项所述的方法制备得到的预焙阳极。
9. 根据权利要求8所述的预焙阳极,其中,所述预焙阳极的残极率 $\geq 85\text{wt}\%$;电阻率为 $\leq 52\mu\Omega\cdot\text{m}$;热膨胀系数 $\leq 5\times 10^{-6}/\text{K}$;耐压强度 $\geq 32\text{MPa}$;真密度为 $2.04-2.1\text{g/cm}^3$;表观密度为 $1.53-1.63\text{g/cm}^3$;灰分为0.45-0.5wt%。
10. 权利要求8或9所述的预焙阳极在电解铝中的应用。

制备预焙阳极的方法、预焙阳极及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电解领域,具体涉及制备预焙阳极的方法、预焙阳极及其应用。

背景技术

[0002] 现有技术中普遍使用煅后石油焦配合沥青制备预焙阳极,制备的预焙阳极可以达到如下性能:表观密度 $\geq 1.53\text{g/cm}^3$,真密度 $\geq 2.04\text{g/cm}^3$,耐压强度 $\geq 32\text{MPa}$,残极率 $\geq 80\text{wt}\%$,室温电阻率 $\mu\Omega \cdot \text{m} \leq 55$,热膨胀系数 $\leq 5 \times 10^{-6}/\text{K}$,灰分 $\leq 0.5\%$ 。

[0003] 现有技术中,添加少量石墨制备预焙阳极,能够有效提高预焙阳极的导电性,降低电阻率,提高抗氧化性,但是由于石墨本身质地较软,导致添加石墨制备的预焙阳极抗压强度降低,机械性能变差,需要一种既能利用石墨的高导电性、低反应性特点,降低预焙阳极成品的电阻率、提高抗氧化性,又能克服石墨质地过软的问题,从而实现有效利用石墨提高预焙阳极成品性质的特征。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的添加少量石墨制备得到的预焙阳极抗压强度降低、机械性能变差的技术问题,提供制备预焙阳极的方法、预焙阳极及其应用。

[0005] 本发明的发明人在实验中发现,冶金焦和石墨在使用后,一般作为废物处理,极大的浪费了资源,将废冶金焦和废石墨混配后作为添加剂,通过沥青、石油焦、废冶金焦和废石墨的协同作用,所得的预焙阳极能够在不降低其他参数性能的前提下,提高预焙阳极导电性和抗氧化性,同时提高预焙阳极的抗压强度。

[0006] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种制备预焙阳极的方法,该方法包括:

[0007] 将沥青、石油焦和添加剂混合后进行混捏和焙烧,以得到预焙阳极;

[0008] 其中,所述添加剂含有废冶金焦和废石墨,所述沥青、所述石油焦和所述添加剂的重量比为1:4-12:0.1-0.6。

[0009] 本发明第二方面提供采用上述方法制备得到的预焙阳极。

[0010] 本发明第三方面提供上述预焙阳极在电解铝中的应用。

[0011] 本发明提供的制备预焙阳极的方法,在沥青、石油焦中加入废冶金焦和废石墨,通过沥青、石油焦、废冶金焦和废石墨的协同作用,在不降低其他参数性能的前提下,能够提高预焙阳极导电性和抗氧化性,并且能够解决加入石墨降低预焙阳极机械性能的问题,另外,通过使用废冶金焦和废石墨,实现了资源的合理利用。

具体实施方式

[0012] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0013] 本发明第一方面提供一种制备预焙阳极的方法,该方法包括:

[0014] 将沥青、石油焦和添加剂混合后进行混捏和焙烧,以得到预焙阳极;

[0015] 其中,所述添加剂含有废冶金焦和废石墨,所述沥青、所述石油焦和所述添加剂的重量比为1:4-12:0.1-0.6。

[0016] 在本发明的一些实施方式中,优选地,所述沥青、所述石油焦和所述添加剂的重量比为1:5-9:0.15-0.45。

[0017] 在本发明的一些实施方式中,为准确配比废冶金焦和废石墨使预焙阳极成品的综合品质最优化,所述废冶金焦和所述废石墨的重量比优选为1:0.5-4。更优选为1:0.8-3。本发明中,废冶金焦是指石墨负极材料生产中作为保温料垫在炉底使用过的废弃冶金焦,废石墨是指石墨负极材料生产中作为电阻料使用过的废弃石墨料。

[0018] 在本发明的一些实施方式中,所述沥青选自煤焦油沥青和/或石油沥青。具体地,对沥青的性能不做限定,但为了保障石油焦骨料和沥青粘结剂的混合效果,所述沥青的颗粒粒度优选为1-3mm,灰分优选为0.1-0.3wt%,挥发分优选为50-55wt%,硫分优选为0.5-0.7wt%,软化点优选为100-110℃,结焦值优选为50-60wt%。

[0019] 在本发明的一些实施方式中,为了获得较高成焦性能,所述石油焦的颗粒粒度优选为1-3mm,灰分优选为0.2-0.4wt%,挥发分优选为0.5-0.7wt%,硫分优选为1-1.8wt%,真密度优选 $\geq 2.05\text{g}/\text{cm}^3$,电阻率优选为400-500 $\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。

[0020] 在本发明的一些实施方式中,为提升预焙阳极成品的机械强度,所述废冶金焦的颗粒粒度优选为50-100目,灰分优选为5-10wt%,挥发分优选为0.5-1wt%,硫分优选为0.3-0.6wt%,真密度优选为2.2-2.23 g/cm^3 ,电阻率优选为40-50 $\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。

[0021] 在本发明的一些实施方式中,为充分利用石墨的高导电性能,所述废石墨的颗粒粒度优选为300-400目,灰分优选为0.01-0.05wt%,挥发分优选为0-0.01wt%,真密度优选为2.23-2.28 g/cm^3 ,电阻率优选为6-12 $\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。

[0022] 在本发明的一些实施方式中,所述混捏的条件包括:混捏的温度优选为120-150℃。混捏的时间优选为4-8min。

[0023] 在本发明的一些实施方式中,优选地,所述焙烧的条件包括:以0.5-1℃/min升温至1100-1150℃后保温80-95h。本发明对所述焙烧的设备不做限定,只要能够实现焙烧的目的即可,例如,可以为隧道窑、轮窑、焙烧罐等。

[0024] 本发明第二方面提供采用上述方法制备得到的预焙阳极。

[0025] 在本发明的一些实施方式中,优选地,所述预焙阳极的残极率 $\geq 85\text{wt}\%$;电阻率为 $\leq 52\mu\Omega \cdot \text{m}$;热膨胀系数 $\leq 5 \times 10^{-6}/\text{K}$;耐压强度 $\geq 32\text{MPa}$;真密度为2.04-2.1 g/cm^3 ;表观密度为1.53-1.63 g/cm^3 ;灰分为0.45-0.5wt%。

[0026] 本发明中,残极率是表征预焙阳极 CO_2 反应性和空气反应性的指标,预焙阳极材料就其化学反应性来说,不是均质的,一些较活泼的粒子会发生有选择性的氧化,而不太活泼的粒子则会脱落到电解质中, CO_2 反应性和空气反应性直接决定预焙阳极的炭耗。

[0027] 本发明第三方面提供上述预焙阳极在电解铝中的应用。

[0028] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。实施例和对比例中,原料中沥青和石油焦的性质参数如表1所示。

[0029]

编号	沥青					石油焦					
	灰分 /wt%	挥发分 /wt%	硫分 /wt%	软化点 /°C	结焦值 wt%	灰分 /wt%	挥发分 /wt%	硫分 /wt%	真密度 /g/cm ³	电阻率 /μΩ·m	颗粒粒度/mm
实施例 1	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3
实施例 2	0.2	53	0.6	105	55	0.3	0.5	1.8	2.8	450	1-3
实施例 3	0.3	55	0.7	100	60	0.4	0.6	1	3.5	500	1-3
实施例 4	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3
实施例 5	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3
实施	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3

[0030]

例 6											
实施 例 7	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3
实施 例 8	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	5-8
实施 例 9	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	0.01-0.5
实施 例 10	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3
实施 例 11	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3
对比 例 1	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3
对比 例 2	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3
对比 例 3	0.1	50	0.5	110	50	0.2	0.7	1.4	2.1	400	1-3

[0031] 实施例和对比例中所采用的废冶金焦和废石墨的性质参数如表2所示。其中,冶金焦和石墨均是石墨电炉废料。

[0032] 表2

[0033]

编号	废冶金焦					废石墨			
	灰分 /wt%	挥发分 /wt%	硫分 /wt%	真密 度 /g/cm ³	电阻 率 /μΩ·m	灰分 /wt%	挥发 分 /wt%	真密度 /g/cm ³	电阻率 /μΩ·m
实施例 1	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6
实施例 2	8	0.75	0.5	2.21	45	0.03	0.01	2.28	8
实施例 3	10	0.5	0.3	2.23	40	0.01	0.005	2.25	12
实施例 4	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6

[0034]	实施例 5	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6
	实施例 6	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6
	实施例 7	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6
	实施例 8	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6
	实施例 9	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6
	实施例 10	12	1	0.7	2.25	55	0.05	0	2.23	6
	实施例 11	5	1	0.6	2.2	50	0.1	0	2.2	15
	对比例 1	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6
	对比例 2	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6
	对比例 3	5	1	0.6	2.2	50	0.05	0	2.23	6

[0035] 实施例1

[0036] (1) 将废冶金焦和废石墨按照重量比为1:2进行混配,得到添加剂,其中,废冶金焦的颗粒粒度为50-100目,废石墨的颗粒粒度为300-400目;

[0037] (2) 将沥青、石油焦和添加剂按照重量比为1:5:0.15进行混配,然后进行混捏,混捏的温度为120℃,时间为4min;

[0038] (3) 对混捏后的产物进行焙烧,焙烧的初始温度为20℃,以升温速率为0.5℃/min升温至1100℃后保温80h。

[0039] 实施例2

[0040] (1) 将废冶金焦和废石墨按照重量比为1:0.8进行混配,得到添加剂,其中,废冶金焦的颗粒粒度为50-100目,废石墨的颗粒粒度为300-400目;

[0041] (2) 将沥青、石油焦和添加剂按照重量比为1:8.7:0.3进行混配,然后进行混捏,混捏的温度为150℃,时间为8min;

[0042] (3) 对混捏后的产物进行焙烧,焙烧的初始温度为25℃,以升温速率为1℃/min升温至1150℃后保温95h。

[0043] 实施例3

[0044] (1) 将废冶金焦和废石墨按照重量比为1:3进行混配,得到添加剂,其中,废冶金焦的颗粒粒度为50-100目,废石墨的颗粒粒度为300-400目;

[0045] (2) 将沥青、石油焦和添加剂按照重量比为1:7.1:0.45进行混配,然后进行混捏,混捏的温度为130℃,时间为5min;

[0046] (3) 对混捏后的产物进行焙烧,焙烧的初始温度为30℃,以升温速率为0.75℃/min升温至1125℃后保温90h。

[0047] 实施例4

[0048] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,沥青、石油焦和添加剂的重量比为1:4:0.6。

[0049] 实施例5

[0050] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,沥青、石油焦和添加剂的重量比为1:12:0.1。

- [0051] 实施例6
- [0052] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,废冶金焦和废石墨的重量比为1:4。
- [0053] 实施例7
- [0054] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,废冶金焦和废石墨的重量比为1:0.5。
- [0055] 实施例8
- [0056] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,石油焦的颗粒粒度为5mm。
- [0057] 实施例9
- [0058] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,石油焦的颗粒粒度为0.01mm。
- [0059] 实施例10
- [0060] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,废冶金焦的性能参数如表2所示。
- [0061] 实施例11
- [0062] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,废石墨的性能参数如表2所示。
- [0063] 对比例1
- [0064] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,沥青、石油焦和添加剂的重量比为1:15:0.8。
- [0065] 对比例2
- [0066] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,不添加废冶金焦,其原料配比为:沥青、石油焦和废石墨以1:5:0.15进行混配。
- [0067] 对比例3
- [0068] 按照实施例1的方法制备预焙阳极,所不同的是,不添加废石墨和废冶金焦,其原料配比为:沥青、石油焦以1:5进行混配。
- [0069] 测试例
- [0070] 实施例和对比例所得的预焙阳极的CO₂反应性根据YS/T63.12的规定测试得到。
- [0071] 实施例和对比例所得的预焙阳极的电阻率根据YS/T63.2的规定测试得到。
- [0072] 实施例和对比例所得的预焙阳极的热膨胀系数根据YS/T63.4测试得到。
- [0073] 实施例和对比例所得的预焙阳极的耐压强度根据YS/T63.15的规定测试得到。
- [0074] 实施例和对比例所得的预焙阳极的真密度根据YS/T63.9的规定测试得到。
- [0075] 实施例和对比例所得的预焙阳极的表观密度根据YS/T63.7的规定测试得到。
- [0076] 实施例和对比例所得的预焙阳极的灰分根据YS/T63.19的规定测试得到。
- [0077] 以上的测试结果如表3所示。
- [0078] 表3

编号	预焙阳极						
	残极率 /wt%	电阻率 / $\mu\Omega\cdot m$	热膨胀系数/ $\times 10^{-6}/K$	耐压强度 /MPa	真密度 / g/cm^3	表观密度 / g/cm^3	灰分 /wt%
[0079] 实施例 1	87.2	49.3	4.9	36	2.04	1.55	0.5
实施例 2	89.7	50.6	5	35	2.04	1.53	0.49
实施例 3	88.6	47.8	4.8	38	2.08	1.6	0.48
实施例 4	86.7	50.9	4.9	34	2.09	1.61	0.5
实施例 5	86.9	50.5	5	33	2.05	1.59	0.46
实施例 6	85.4	51.3	5	33	2.05	1.54	0.47
实施例 7	85.8	50.9	5	32	2.06	1.56	0.48
实施例 8	86	51.4	4.9	32	2.04	1.53	0.47
实施例 9	85.2	51.6	5	33	2.05	1.55	0.5
实施例 10	85.1	51.8	5	32	2.04	1.53	0.5
实施例 11	85	52	5	33	2.04	1.53	0.5
对比例 1	76	58	5.3	28	2.04	1.51	0.5
[0080] 对比例 2	85.3	49.9	4.9	26	2.05	1.54	0.47
对比例 3	80.1	55	5	32.1	2.04	1.53	0.5

[0081] 通过表3的结果可以看出,实施例1-11采用本发明的技术方案,将废冶金焦和废石墨作为添加剂与沥青,石油焦混合,并控制沥青、石油焦和添加剂的重量比为1:4-12:0.1-0.6,所得的预焙阳极能够在不降低其他参数性能的前提下,提高预焙阳极导电性和抗氧化性,同时提高预焙阳极的抗压强度。而对比例1-3未采用本发明的技术方案,所得的预焙阳极的导电性和抗氧化性较差,并且也不耐压。

[0082] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。