



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102345142 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201110285870. 4

(22) 申请日 2011. 09. 23

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路  
932 号

(72) 发明人 肖劲 邓松云 吴胜辉 赖延清  
李劼 刘业翔

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 袁靖

(51) Int. Cl.

C25C 3/12 (2006. 01)

审查员 危灿

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种铝电解用炭素阳极糊料混捏的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种铝电解炭素阳极糊料混捏的方法, 该方法是将炭素阳极配方中的部分粉料 (即炭素球磨粉或者是炭素生产中煅烧或中碎工序的收尘粉) 提前加入用于做粘结剂的熔化煤沥青中, 搅拌均匀后再与干料一起混捏、成型并焙烧获得阳极; 该方法的目的是改善炭素阳极的体积密度、真密度、抗压强度、电阻率、热膨胀性等性能; 该方法实施成本低、操作简单、清洁。

1. 一种铝电解用炭素阳极糊料混捏的方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - 1) 预先将部分粉料按比例加入熔化的煤沥青中搅拌均匀;所述的粉料为炭素球磨粉或者是炭素生产中煅烧或中碎工序的收尘粉;
  - 2) 将干料烘干后放入混捏锅中预热;所述的干料为骨料和剩余的粉料混合而成,将步骤 1) 制得的混合煤沥青加入混捏锅中与干料在混捏温度下进行混捏一段时间后即可得到糊料;
  - 3) 将糊料成型制得生阳极;生阳极经过焙烧后即得到焙烧阳极。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,步骤 1) 中制备的混合煤沥青中粉料添加量占阳极配方中粉料总质量的 5 ~ 20%。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,步骤 1) 中制备的混合煤沥青中粉料最佳添加量占阳极配方中粉料总质量的 10 ~ 20%。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述的粉料粒度不大于 74  $\mu\text{m}$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 1) 中煤沥青的熔化温度为 180 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ ,熔化搅拌时间为 10 ~ 30min;煤沥青中加入粉料后搅拌器的搅拌速度为 50 ~ 100r/min,搅拌时间为 10 ~ 30min。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 1) 制备的混合煤沥青在熔化状态下加入混捏锅中与干料在混捏温度下进行混捏;或者冷却后破碎成不大于 18 目的粉状,再加入混捏锅中与干料在混捏温度下进行混捏。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 2) 中干料的预热温度为 150-200 $^{\circ}\text{C}$ ,预热时间 5-10h;混合煤沥青与干料混捏的温度为 150 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ ,混捏时间为 10 ~ 30min。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 2) 中骨料是指煅后石油焦颗粒。

## 一种铝电解用炭素阳极糊料混捏的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铝电解工业中的一种炭素阳极糊料混捏的方法。该方法属于冶金、化工技术领域。

### 背景技术

[0002] 随着铝工业的迅速发展,预焙阳极的需求量也日益增大。炭阳极作为铝电解槽的心脏,其质量和工作状况的好坏对铝电解生产是否正常及电流效率、电能消耗、产品等级等经济技术指标影响十分巨大。大量铝电解槽运行实践证明:电解槽 70% 的故障是由阳极质量差造成。因此如何提高阳极的综合质量是一个非常重要的课题。传统提高阳极质量的方法主要是从原料,配方级配,煤沥青用量,煤沥青改性,焙烧曲线,阳极制作工艺等方面进行研究,虽然有相关文献从阳极糊料混捏方法上研究,但是这些研究仅仅局限于混捏温度,混捏设备,混捏工艺改善这些方面,忽略了从阳极糊料混捏方法改善对糊料表面的煤沥青层内部结构的影响这个方向上研究。在阳极的制作过程中,糊料混捏的质量好坏,直接影响着炭阳极生块整体质量。要想阳极糊料质量好,糊料的混捏方法很重要,传统阳极糊料混捏的方法是把不添加任何物质的煤沥青直接往混捏锅里预热的干料中加,经过高温混捏后即可得到糊料,接着混料成型制得阳极。在这种方法中,粉料作为填充物填充在骨料的缝隙之中,煤沥青作为粘结剂附在物料的表面并且将它们粘合在一起。本发明方法通过改进了阳极糊料的混捏方法,即将配方中部分粉料(可用球磨粉或原料煅烧和煅后焦中碎的收尘粉替代)预先添加入熔化的煤沥青中均匀搅拌后再往混捏锅的干料中加,然后高温混捏,紧接着糊料成型制得阳极。本方法中粉料除了作为填充物之外还有一部分在混捏之前已经进入煤沥青中,夹有粉料的煤沥青比纯煤沥青具有更强的粘合作用,含有粉料的煤沥青焙烧后,不仅沥青焦的网络结构以及沥青焦的强度得以加强,而且单位区域形成的空隙也会比纯沥青的少。

[0003] 国内外关于采用阳极糊料混捏的方法研究以提高铝用炭素阳极整体性能的发明技术不多。文献 [1] 分析了提高预焙阳极质量的混捏工艺及设备特点,结果表明布斯连续混捏机在混捏过程中对糊料形成的挤压力对沥青浸渗干料粒子和粉料起主要作用。文献 [2] 阐述了铝用预焙阳极高温混捏成型新技术的产生背景、工艺技术路线研究及应用探讨,结果表明高温混捏成型新技术有利于拓展原料范围并且能有效降低沥青配比。文献 [3] 通过对预焙阳极生产过程中混捏工序存在的影响因素进行分析,从工艺技术条件优化、设备等方面进行了改进,解决了糊料夹干料、配方改变、糊料塑性差等问题,混捏质量得到明显提高,预焙阳极生块合格率由原 97.2% 提高到 99.2%。文献 [4] 在配方及其它条件确定的条件下,结合设备特点,从混捏时间,温度等方面进行合理的参数确定,为进一步提高预焙阳极质量创造条件。文献 [5] 从骨料的预热,混捏设备,混捏工艺,冷却的方式等方面来研究阳极糊料的混捏,结果表明:采用高预热,适当提高混捏温度;适当提高混捏功率可以提高糊料的混捏质量,进而提高阳极的性能。

[0004] 发明专利“一种铝用炭素阳极混捏成型方法”【6】(申请号:200710201988.8)涉

及一种阳极混捏成型的方法,该发明主要是从骨料预热温度,液体沥青温度,混捏温度,凉料温度,成型真空度这五个方面进行研究,而本发明则是从糊料混捏方法对糊料表面的沥青层的内部结构影响出发,属于两个不同的概念;发明专利“一种阳极糊料增塑的方法”【7】(申请号:201010242869.9)以及发明专利“一种阳极糊料及其制成的炭素阳极”【8】(申请号:201010242724.9)涉及一种阳极糊料增塑的方法,该发明的技术方案为向电解铝行业使用的炭素阳极糊料中添加增塑剂油酸,降低液体沥青粘度及骨料沥青界面张力,从而降低沥青与骨料的湿润角。该发明属于向糊料中添加物质改善糊料的质量,该方法发生在混捏阶段,但不属于改变糊料混捏的方法。发明专利“一种提高预焙阳极质量的方法”【9】(申请号:201010242721.5)该发明涉及一种提高阳极糊料质量的方法,技术方案为通过在改质沥青中添加了一定比例的中温沥青,降低沥青整体的软化点,改善沥青流动性,该发明只是增加粘结剂中中温沥青的含量,同样不属于糊料混捏方法的改变。还有一个国外发明专利【10】(申请号:US2010/0284236A1)介绍一种旋转轴式的混捏机,这种混捏机很适合生产铝用炭素阳极糊料,该专利属于设备方向,与本发明改变阳极糊料混捏的方法不一样。

【0005】 综上所述,对于通过改善阳极糊料混捏的方法以提高阳极整体质量的研究中,目前还没有出现从阳极糊料混捏方法改变糊料表面煤沥青层内部结构这个角度提高阳极质量的相关技术。

【0006】 参考文献:

【0007】 1、包崇爱. 预焙阳极糊料混捏工艺分析 [J]. 轻金属,2001(11):51。

【0008】 2、毛胜国. 浅论铝用预焙阳极高温混捏成型新技术 [J]. 四川有色金属,2009(10):1。

【0009】 3、王振才,张凤炳,林玉胜. 提高间歇式混捏锅混捏质量的途径 [J]. 山东冶金,2005,27(2):23。

【0010】 4、李淑娟. 混捏效果对预焙阳极质量的影响 [J]. 第一届西北五省(区)有色金属青年学术交流会,1998,(1):179。

【0011】 5、汤斌先,尹健.. 混捏、成型工序对碳阳极生块质量的影响 [J]. 世界有色金属,2007,(10):61。

【0012】 6、一种铝用炭素阳极混捏成型方法,申请(专利)号:200710201988.8,公开(公告)号:CN101220487,公开(公告)日:2008.07.16。

【0013】 7、一种阳极糊料增塑的方法,申请(专利)号:201010242869.9,公开(公告)号:CN101928962A,公开(公告)日:2010.12.29。

【0014】 8、一种阳极糊料及其制成的炭素阳极,申请(专利)号:201010242724.9,公开(公告)号:CN101922021A,公开(公告)日:2010.12.22。

【0015】 9、一种提高预焙阳极质量的方法,申请(专利)号:201010242721.5,公开(公告)号:CN101922020A,公开(公告)日:2010.12.22。

【0016】 10、MIXING AND KNEADING FOR CONTINUAL COMPOUNDING AND METHOD OF IMPLEMENTING CONTINUALCONPOUNDING BY MEANS OF A MIXING AND KNEADING MACHINE, Pub. No :US2010/0284236A1, Pub. Date :Nov. 11, 2010.

发明内容

[0017] 本发明提供了一种阳极糊料混捏的方法。该方法是将现有的炭素阳极配方中的部分粉料（即炭素球磨粉或者是炭素生产中煅烧或中碎工序的收尘粉）提前加入用于做粘结剂的熔化煤沥青中，搅拌均匀后再与干料一起混捏、成型并焙烧获得阳极。相比较与传统阳极糊料混捏，该糊料混捏方法改变了糊料煤沥青层内部结构并且可以有效的提高阳极的整体性能，对当前铝电解的节能减排具有重大的指导意义。该方法只需要在阳极生产流程上稍作改进，操作简单，但效果明显。

[0018] 一种铝电解用炭素阳极糊料混捏的方法，包括以下步骤：

[0019] 1) 预先将部分粉料按比例加入熔化的煤沥青中搅拌均匀；所述的粉料为炭素球磨粉或者是炭素生产中煅烧或中碎工序的收尘粉；

[0020] 2) 将干料烘干后放入混捏锅中预热；所述的干料为骨料和剩余的粉料混合而成，将步骤 1) 制得的混合煤沥青加入混捏锅中与干料在混捏温度下进行混捏一段时间后即可得到糊料；

[0021] 3) 将糊料成型制得生阳极；生阳极经过焙烧后即得到焙烧阳极。

[0022] 步骤 1) 中制备的混合煤沥青中粉料添加量占阳极配方中粉料总质量的 5 ~ 20%；优选 10 ~ 20%。

[0023] 所述的粉料粒度不大于 74  $\mu\text{m}$ 。

[0024] 步骤 1) 中煤沥青的熔化温度为 180 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ ，熔化搅拌时间为 10 ~ 30min；煤沥青中加入粉料后搅拌器的搅拌速度为 50 ~ 100r/min，搅拌时间为 10 ~ 30min。

[0025] 步骤 1) 制备的混合煤沥青在熔化状态下加入混捏锅中与粉料进行混捏；或者冷却后破碎成不大于 18 目的粉状，再加入混捏锅中与粉料进行混捏。

[0026] 步骤 2) 中干料的预热温度为 150-200 $^{\circ}\text{C}$ ，预热时间 5-10h；混合煤沥青与干料混捏的温度为 150 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ ，混捏时间为 10 ~ 30min。

[0027] 步骤 2) 中的骨料是指煅后石油焦颗粒。

[0028] 本发明添加了粉料的煤沥青比纯煤沥青具有更加强力的粘合作用，在焙烧过程中煤沥青发生焦化，由于球磨粉夹杂在沥青焦中，沥青焦的网络结构以及沥青焦的强度得以加强。

[0029] 本发明的突出特点：

[0030] 1、本发明无需对阳极生产工艺做大的修改，实施成本低，工艺操作简单环保，对设备无特殊要求。

[0031] 2、本发明在煤沥青中预先添加的粉料与混捏时用的粉料一样，都是来自于炭素生产中的球磨粉或者是炭素生产中煅烧（或中碎）工序的收尘粉，因此对所需原料没有特殊要求。

[0032] 3、采用本发明制备的炭阳极综合物理性能（包括体积密度、真密度、抗压强度、电阻率、热膨胀率以及热导率等）优于用传统工艺制备的炭阳极，具体比较如下：

[0033] (1) 从图 1 可以看出，从整体上看使用本发明方法制得的阳极的体积密度比传统方法的大，并且随着煤沥青中粉料含量的增大，焙烧密度先增大后减少；

[0034] (2) 从图 2 可以看出，从整体上看使用本发明方法制得的阳极的真实密度比传统方法的大，并且随着煤沥青中粉料含量的增大，真实密度先减少后增大；

[0035] (3) 从图 3 可以看到，随着煤沥青中粉料含量的增大，使用本发明方法制得阳极的

电阻率减小,并且比传统方法制得阳极的电阻率小;

[0036] (4) 从图 4 可以看出来,随着煤沥青中粉料含量增加,使用本发明方法制得阳极的抗压强度先增大后减小,并且比传统方法制得阳极的抗压强度大;

[0037] (5) 从图 5 可以看出来,随着煤沥青中粉料含量增加,使用本发明方法制得阳极的热导率减小,并且比传统方法制得阳极的热导率更低即性能更优越;

[0038] (6) 从图 6 可以看出来,随着煤沥青中粉料含量增加,使用本发明方法制得的阳极的热膨胀先增大后减少,并且比传统方法制得阳极的热膨胀低,即性能更好。

#### 附图说明

[0039] 图 1 体积密度与煤沥青中粉料添加量的关系;

[0040] 图 2 真实密度与煤沥青中粉料添加量的关系;

[0041] 图 3 电阻率与煤沥青中粉料添加量的关系;

[0042] 图 4 抗压强度与煤沥青中粉料添加量的关系;

[0043] 图 5 热导率与煤沥青中粉料添加量的关系;

[0044] 图 6 热膨胀率与煤沥青中粉料添加量的关系。

#### 具体实施方式

[0045] 以下结合具体的实施例对本发明的方法作进一步说明。但本发明并不限于下述实施例,在不脱离前后所述宗旨的范围下,变化实施都包含在本发明的技术范围内。

[0046] 实施例 1

[0047] 以干料(粗颗粒+细颗粒+粉料)1.8Kg 制作阳极为例:

[0048] 1) 将 882g 的粗颗粒石油焦,378g 的细颗粒石油焦以及 513g 炭素球磨粉(减去添加到煤沥青中的那一部分)混合后放入 200℃ 的烘箱中烘 24h。将烘干后的干料放入 180℃ 的混捏锅中干混 5min。

[0049] 2) 将外配 17% 的煤沥青(369g)放入温度为 180℃ 熔化炉中熔化 10min,然后将占炭素球磨粉总量的 5% 的炭素球磨粉(27g)加入熔化的煤沥青中;将搅拌器的搅拌速度设为 70r/min,搅拌时间 20min 后直接加入混捏锅。

[0050] 3) 往混捏锅里经过烘干的干料中加入步骤 2) 得到的熔融混合煤沥青湿混 15min,接着将混捏后的糊料放到温度为 145℃ 的烘箱中凉料 30min。

[0051] 4) 将经过 30min 凉料的糊料放入 145℃ 的模具中在 55MPa 的压强下模压成型,保压时间 1min。

[0052] 5) 将压制好的阳极放入焙烧炉中,经过 36h 的焙烧即可得到焙烧阳极,具体的焙烧曲线如下所示:

[0053]

室温  $\xrightarrow{3h}$  250℃  $\xrightarrow{18h}$  650℃  $\xrightarrow{4.5h}$  950℃  $\xrightarrow{4.5h}$  1200℃  $\xrightarrow{6h}$  1200℃  $\xrightarrow{\text{自然冷却}}$

[0054] 实施例 2

[0055] 以干料(粗颗粒+细颗粒+粉料)1.8Kg 制作阳极为例:

[0056] 1) 将 882g 的粗颗粒石油焦,378g 的细颗粒石油焦以及 486g 收尘粉(减去添加到煤沥青中的那一部分)混合后放入 200℃ 的烘箱中烘 24h。将烘干后的干料放入 180℃ 的混

捏锅中干混 5min。

[0057] 2) 将外配 17% 的煤沥青 (369g) 放入温度为 180℃ 熔化炉中熔化 10min, 然后将占收尘粉总量的 10% 的收尘粉 (54g) 加入熔化的煤沥青中; 将搅拌器的搅拌速度设为 70r/min, 搅拌时间 20min 后放出冷却制粉。

[0058] 3) 往混捏锅里经过烘干的干料中加入步骤 2) 得到的粉末状混合煤沥青湿混 15min, 接着将混捏后的糊料放到温度为 145℃ 的烘箱中凉料 30min。。

[0059] 4) 将经过 30min 凉料的糊料放入 145℃ 的模具中在 55MPa 的压强下模压成型, 保压时间 1min。

[0060] 5) 将压制好的阳极放入焙烧炉中, 经过 36h 的焙烧即可得到焙烧阳极, 具体的焙烧曲线如下所示:

[0061]

室温  $\xrightarrow{3h}$  250℃  $\xrightarrow{18h}$  650℃  $\xrightarrow{4.5h}$  950℃  $\xrightarrow{4.5h}$  1200℃  $\xrightarrow{6h}$  1200℃  $\xrightarrow{\text{自然冷却}}$

[0062] 实施例 3

[0063] 以干料 (粗颗粒 + 细颗粒 + 粉料) 1.8Kg 制作阳极为例:

[0064] 1) 将 882g 的粗颗粒石油焦, 378g 的细颗粒石油焦以及 459g 炭素球磨粉 (减去添加到煤沥青中的那一部分) 混合后放入 200℃ 的烘箱中烘 24h。将烘干后的干料放入 180℃ 的混捏锅中干混 5min。

[0065] 2) 将外配 17% 的煤沥青 (369g) 放入温度为 180℃ 熔化炉中熔化 10min, 然后将占炭素球磨粉总量的 15% 的球磨粉 (81g) 加入熔化的煤沥青中; 将搅拌器的搅拌速度设为 70r/min, 搅拌时间 20min 后直接加入混捏锅。

[0066] 3) 往混捏锅里经过烘干的干料中加入步骤 2) 得到的熔融混合煤沥青湿混 15min, 接着将混捏后的糊料放到温度为 145℃ 的烘箱中凉料 30min。

[0067] 4) 将经过 30min 凉料的糊料放入 145℃ 的模具中在 55MPa 的压强下模压成型, 保压时间 1min。

[0068] 5) 将压制好的阳极放入焙烧炉中, 经过 36h 的焙烧即可得到焙烧阳极, 具体的焙烧曲线如下所示:

[0069]

室温  $\xrightarrow{3h}$  250℃  $\xrightarrow{18h}$  650℃  $\xrightarrow{4.5h}$  950℃  $\xrightarrow{4.5h}$  1200℃  $\xrightarrow{6h}$  1200℃  $\xrightarrow{\text{自然冷却}}$

[0070] 实施例 4

[0071] 以干料 (粗颗粒 + 细颗粒 + 粉料) 1.8Kg 制作阳极为例:

[0072] 1) 将 882g 的粗颗粒石油焦, 378g 的细颗粒料石油焦以及 459g 收尘粉 (减去添加到煤沥青那一部分) 混合后放入 200℃ 的烘箱中烘 24h。将烘干后的干料放入 180℃ 的混捏锅中干混 5min。

[0073] 2) 将外配 17% 的煤沥青 (369g) 放入温度为 180℃ 熔化炉中熔化 10min, 然后将占收尘粉总量的 15% 的收尘粉 (81g) 加入熔化的煤沥青中; 将搅拌器的搅拌速度设为 70r/min, 搅拌时间 20min 后放出冷却制粉。

[0074] 3) 往混捏锅里经过烘干的干料中加入步骤 2) 得到的粉末状混合煤沥青湿混 15min, 接着将混捏后的糊料放到温度为 145℃ 的烘箱中凉料 30min。

[0075] 4) 将经过 30min 凉料的糊料放入 145℃的模具中在 55MPa 的压强下模压成型, 保压时间 1min。

[0076] 5) 将压制好的阳极放入焙烧炉中, 经过 36h 的焙烧即可得到焙烧阳极, 具体的焙烧曲线如下所示:

[0077]

室温  $\xrightarrow{3\text{h}}$  250℃  $\xrightarrow{18\text{h}}$  650℃  $\xrightarrow{4.5\text{h}}$  950℃  $\xrightarrow{4.5\text{h}}$  1200℃  $\xrightarrow{6\text{h}}$  1200℃  $\xrightarrow{\text{自然冷却}}$



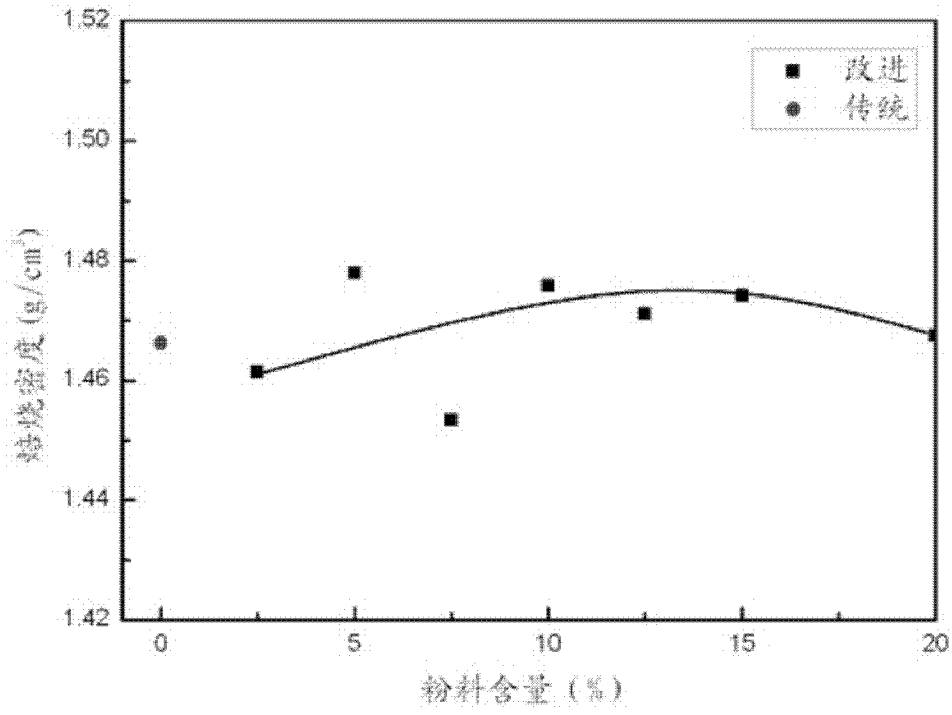


图 1

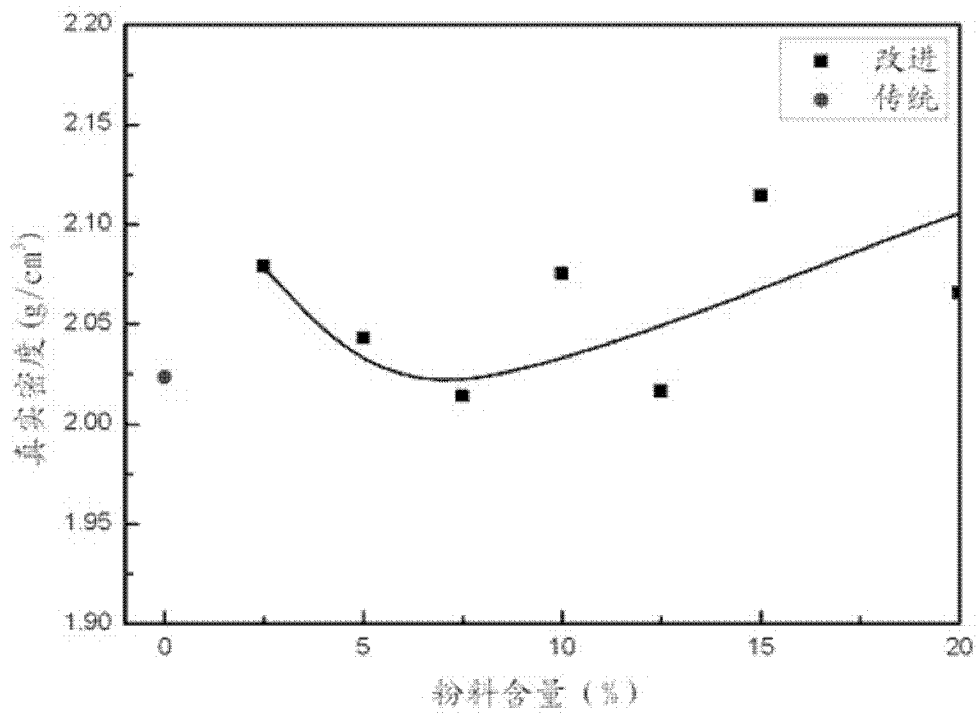


图 2

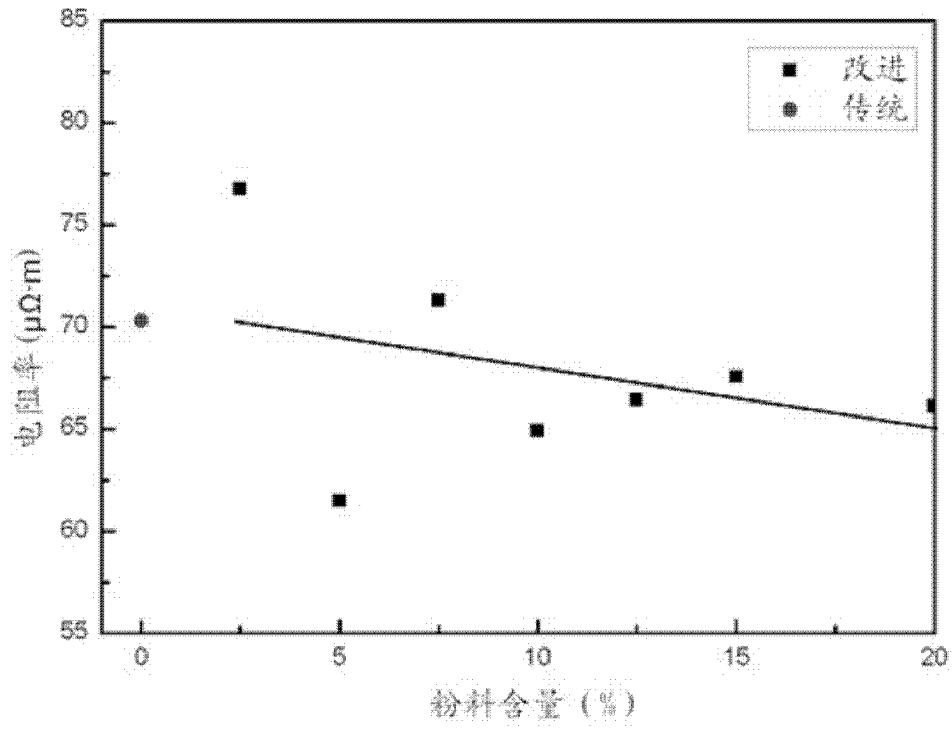


图 3

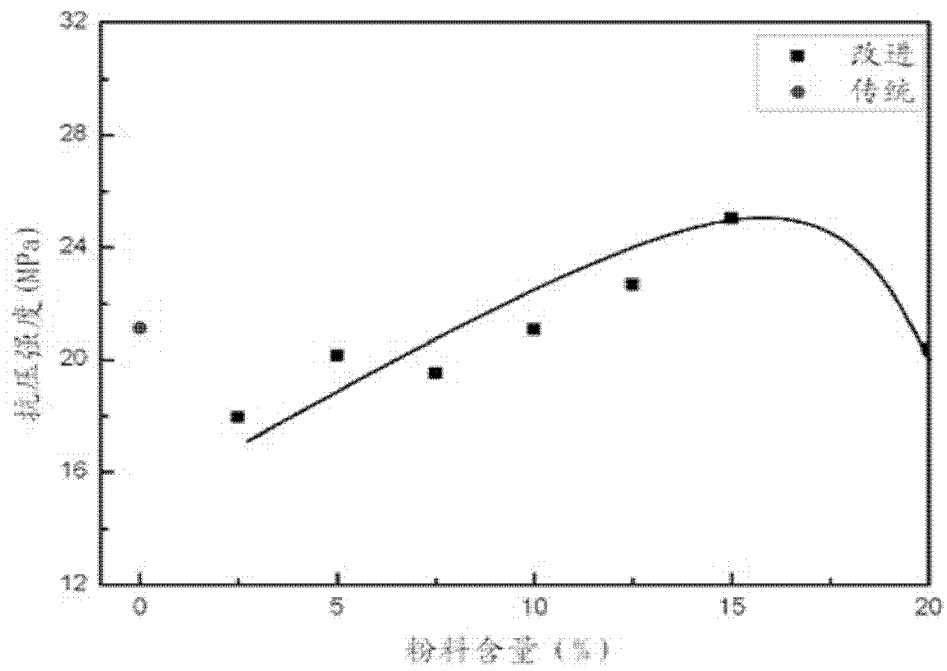


图 4

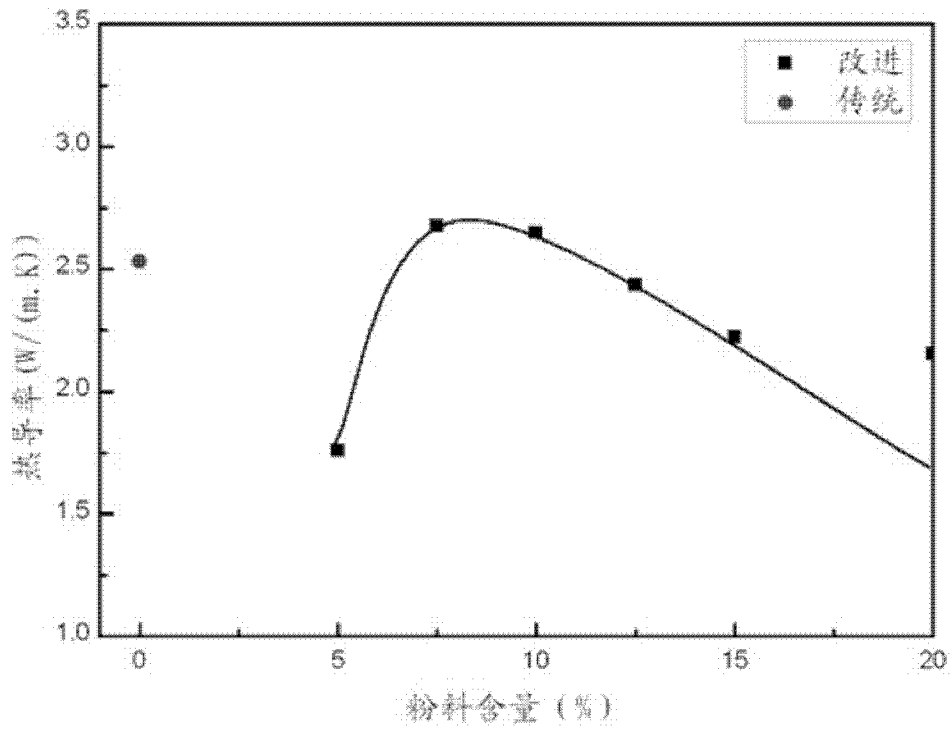


图 5

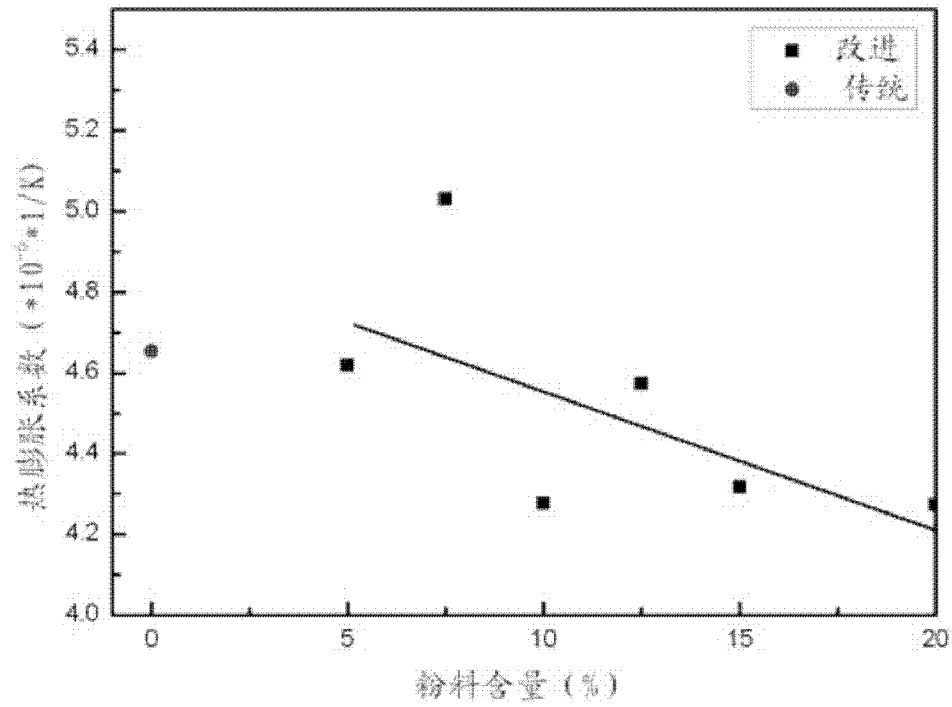


图 6