



(21) 申请号 202210710201.5

(22) 申请日 2022.06.22

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115386390 A

(43) 申请公布日 2022.11.25

(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 仲奇凡 肖劲 犹子涵

(74) 专利代理机构 北京清控智云知识产权代理  
事务所(特殊普通合伙)  
11919

专利代理师 马肃 林淡如

(51) Int. Cl.

C10B 55/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105460914 A, 2016.04.06

CN 101982407 A, 2011.03.02

CN 115386916 A, 2022.11.25

CN 108862216 A, 2018.11.23

CN 105060270 A, 2015.11.18

CN 108117878 A, 2018.06.05

CN 112280577 A, 2021.01.29

CN 108546560 A, 2018.09.18

CN 104611087 A, 2015.05.13

CN 101497835 A, 2009.08.05

CA 3195415 A1, 2022.04.21

JP 2018168280 A, 2018.11.01

JP 2019127523 A, 2019.08.01

WO 2020006512 A1, 2020.01.02

US 2007102279 A1, 2007.05.10

CN 103950970 A, 2014.07.30

苑海威;张劲斌;董莉莉;任素霞;张修强;王志伟. 煅烧温度对不同石油焦煅后焦性能的影响. 河南科学. 2017, (08), 32-39.

高晋生, 王曾辉, G Collin. 工业碳素材料的现状和未来. 煤炭转化. 1992, (04), 32-41.

审查员 查抒言

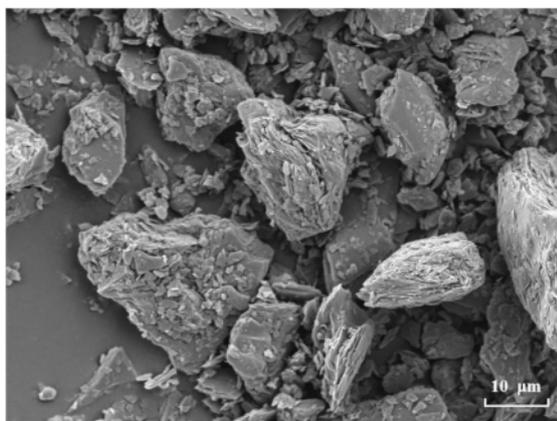
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种石油焦煅烧工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种石油焦煅烧工艺,包括下述步骤:将石油焦破碎筛分后置于刚玉坩埚并将坩埚置于微波炉的反应管中,通入还原性气体,进行两段微波变频煅烧,待固体残留物冷却至50℃,停止通气,取出样品冷却至室温得到煅后焦。本发明利用微波加热代替传统加热方式,降低了煅烧温度并缩短了煅烧时间,节省了传统工艺中所需消耗的不可再生资源,降低了生产成本。本发明所制备的煅后焦各方面性质都优于市售煅后焦。



1. 一种石油焦煅烧工艺,其特征在于,包括下述步骤:

S1、将石油焦破碎筛分后置于刚玉坩埚并将坩埚置于微波炉的反应管中,通入还原性气体,进行两段微波变频煅烧,待固体残留物冷却至50 °C,停止通气,取出样品冷却至室温得到煅后焦;

所述石油焦中的元素含量为(wt.%) :C 84.36-90.18;H 3.83-3.96;S 2.97-6.02;N 1.27-1.50;O 2.31-4.42;

将石油焦破碎成颗粒,筛分后颗粒的粒径分布为:小于100 目的颗粒占备用颗粒总质量的99%以上;

所述S1中通入的还原性气体为氨气,压强大于0.101 MPa,流速为2-8 L/h;

所述S1中微波加热的功率为800-1200 W,温度为900-1100 °C;

所述S1中第一段煅烧的微波频率为2400-2500 MHz,微波处理时间为30-45 min;所述S1中第二段煅烧的微波频率为865-965 MHz,微波处理时间为30-45 min。

## 一种石油焦煅烧工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种石油焦煅烧工艺,具体地说是一种在还原性气氛下利用微波加热煅烧石油焦的工艺,属于炭素产品制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 石油焦是石墨、电解铝用炭阳极、炼钢电极和新能源电池负极等炭素制品的重要原料,主要的元素组成为碳(80wt. %以上),其余的为氢、氧、氮、硫和金属元素。石油焦的煅烧是上述炭素制品生产中的第一道热工序。在煅烧过程中石油焦的水分、挥发分及部分杂质会被除去,微观结构发生重排,煅后焦的真密度、导电率和抗氧化性等性能得到大幅提升。目前煅烧石油焦的设备主要是回转窑,煅烧温度在1200℃以上,煅烧周期在2h以上。传统煅烧工艺需要消耗大量的燃油、天然气和煤矿等不可再生能源,加热方法为热辐射或热传导,其热量利用效率仅在20%左右,而且对硫分的脱除效果有限。

[0003] 微波是指频率在300MHz-300 GHz之间的电磁波。微波有着波长短、频率高和穿透性强等特点。微波加热的主要原理为利用极性分子在电磁场中的转动,将微波能量转换并产生热量。当微波作用于介质时能深入介质内部,从而使得微波对物料的加热在内部和外部同时进行,这正是微波加热相较于传统加热方式的重大优势。目前微波加热技术在食品干燥、矿物冶金、能源化工及材料制备等方面都得到了不同程度的应用。利用微波加热技术开辟石油焦煅烧的新工艺,可以打破目前石油焦煅烧工序耗能大、成本高的困境。

[0004] 为了解决本领域普遍存在的以上问题,作出了本发明。

[0005] 背景技术的前述论述仅意图便于理解本发明。此论述并不认可或承认提及的材料中的任一种公共常识的一部分。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于,针对目前所存在的不足,提出了一种石油焦煅烧工艺。

[0007] 为了克服现有技术的不足,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种石油焦煅烧工艺,包括下述步骤:

[0009] S1、将石油焦破碎筛分后置于刚玉坩埚并将坩埚置于微波炉的反应管中,通入还原性气体,进行两段微波变频煅烧,待固体残留物冷却至50℃,停止通气,取出样品冷却至室温得到煅后焦。

[0010] 优选的,所述石油焦中的主要元素含量为(wt. %):C 84.36-90.18;H 3.83-3.96;S 2.97-6.02;N 1.27-1.50;O 2.31-4.42。

[0011] 优选的,所述S1中,石油焦碳含量大于85wt. %。

[0012] 优选的,所述S1中,将石油焦破碎成颗粒,所述颗粒的粒径分布为:小于100目的颗粒占备用颗粒总质量的99%。

[0013] 破碎至大部分颗粒的粒径在100目以下,目的是接下来处理过程中颗粒与气体充分反应,大于100目不利于充分反应。

- [0014] 优选的,所述S1中通入的还原性气体为氨气,分子式为 $\text{NH}_3$ 。
- [0015] 通入氨气的作用一是保护煅烧过程中焦体被氧化,二是脱除焦体中的有机S。氨气的脱硫机理为在高温下 $\text{NH}_3$ 分子分解为 $\text{H}_2$ 和 $\text{N}_2$ , $\text{H}_2$ 与噻吩等有机S反应生成 $\text{H}_2\text{S}$ 气体,使有机S从焦体中除去。在微波作用下, $\text{NH}_3$ 这类极性分子随着电磁场的变化反生共振,增大了与焦体的接触概率和反应活性,体现出微波与氨气的协同作用,从而提高脱硫率。
- [0016] 优选的,所述S1中通入的还原性气体压强大于0.101MPa。
- [0017] 进一步优选的,所述通入的还原性气体压强等于0.101325MPa。
- [0018] 优选的,所述S1中通入的还原性气体流速为2-8L/h。
- [0019] 进一步优选的,所述通入的还原性气体流速为6L/h。
- [0020] 优选的,所述S1中微波加热的功率为800-1200W。
- [0021] 进一步优选的,所述微波加热的功率为1000W。
- [0022] 优选的,所述S1中微波加热的温度为900-1100℃。
- [0023] 进一步优选的,所述微波加热的温度为1000℃。
- [0024] 微波加热的环境下,物质的各部分没有明显的温度梯度,该温度下焦体的各部分均能完成挥发分和杂质的脱除,芳香烃的聚合及重排等反应。相较于传统工序,煅烧温度大幅降低。
- [0025] 优选的,所述S1中第一段煅烧的微波频率为2400-2500MHz。
- [0026] 进一步优选的,所述第一段煅烧的微波频率为2450MHz。
- [0027] 该频率的微波其半个波长大约为挥发分和氨气等小分子组分的直径,能使小分子组分产生更明显共振而极快地改变极性,从而更好地吸收能量,升温参与反应。
- [0028] 优选的,所述S1中第一段煅烧的微波加热时间为30-45min。
- [0029] 进一步优选的,所述第一段煅烧的微波加热时间为45min。
- [0030] 优选的,所述S1中第二段煅烧的微波频率为865-965MHz。
- [0031] 进一步优选的,所述第二段煅烧的微波频率为915MHz。
- [0032] 该频率的微波其半个波长大约为多环芳烃等大分子组分的直径,能使大分子组分产生更明显共振而极快地改变极性,从而更好地吸收能量,升温参与反应。
- [0033] 优选的,所述S1中第二段煅烧的微波加热时间为30-45min。
- [0034] 进一步优选的,所述第二段煅烧的微波加热时间为45min。
- [0035] 优选的,所述S1中微波加热进行煅烧的总时间为90min。
- [0036] 由于微波作用是在物质内外部同时进行,不需要缓慢的传热过程,所以大幅度缩短了煅烧的时间。
- [0037] 下面对本发明做进一步的解释:
- [0038] 本发明将石油焦破碎为细小颗粒后在氨气气氛下采用两段变频微波加热进行煅烧,不仅在较低煅烧温度下和较短时间内完成了挥发分的脱除和微观碳结构的规整重排,还大大促进 $\text{NH}_3$ 这类极性分子的活性,可大量脱除碳骨架中的有机S,有效地提高了脱硫效率。所得到的煅后焦硫分少,电阻率低,真密度高,各方面性质都优于市售的煅后焦,同时又降低了生产的能耗和成本。
- [0039] 本发明所取得的有益效果是:
- [0040] 1. 本发明利用微波加热代替传统加热方式,降低了煅烧温度并缩短了煅烧时间,

节省了传统工艺中所需消耗的不可再生资源,降低了生产成本。该煅烧工艺简单易行,低耗高效。

[0041] 2. 本发明采用两段微波变频煅烧,先高频率加强小分子组分反应,再低频率加强大分子组分反应,使得煅烧过程中物化性质的优化充分进行。

[0042] 3. 本发明采用微波与氨气的协同作用,大幅度提升煅烧过程的脱硫率。

[0043] 4. 本发明所得煅后焦硫分,电阻率,和真密度等物理化学性质优于市售的煅后焦。

### 附图说明

[0044] 从以下结合附图的描述可以进一步理解本发明。

[0045] 图1为本发明所得产品的扫描电子显微镜微观形貌图。

[0046] 图2为本发明所得产品的扫描电子显微镜微观形貌图。

### 具体实施方式

[0047] 为了使得本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合其实施例,对本发明进行进一步详细说明;要指出的是,此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明,并不用于限制本案。对于本领域技术人员而言,在查阅以下详细描述之后,本实施例的其它系统、方法和/或特征将变得显而易见。并且关于附图中描述位置关系的用语仅用于示例性说明,不能理解为对本专利的限制,对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语的具体含义。

[0048] 实施例一:

[0049] 取国内某厂生产的高硫石油焦500g,主要元素含量为(wt.%) :C 85.36、H 3.39、S 6.02、N 1.50、O 3.73。将其破碎并筛分,使小于100目的颗粒占比为99%。取100g破碎筛分后的石油焦颗粒样品放入一刚玉坩埚内,并将坩埚放入到微波炉反应管的中央,以6L/h的流速通入氨气,然后以1000W的功率在1000℃下进行二段微波变频煅烧,第一段微波频率为2450MHz,处理时间为45min,第二段微波频率为915MHz,处理时间为45min。煅烧完成后待固体残留物冷却至50℃,停止通气,取出样品冷却至室温得到煅后焦。

[0050] 所得煅后焦的真密度为 $2.09\text{g}/\text{cm}^3$ ,电阻率为 $480\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ,硫分为1.01wt.%,脱硫率为83.2%。

[0051] 实施例二:本实施例为上述实施例的进一步描述应当理解本实施例包括前述全部技术特征并作进一步具体描述:

[0052] 取国内某厂生产的高硫石油焦500g,主要元素含量为(wt.%) :C 85.36、H 3.39、S 6.02、N 1.50、O 3.73。将其破碎并筛分,使小于100目的颗粒占比为99%。取100g破碎筛分后的石油焦颗粒样品放入一刚玉坩埚内,并将坩埚放入到微波炉反应管的中央,以2L/h的流速通入氨气,然后以800W的功率在900℃下进行二段微波变频煅烧,第一段微波频率为2400MHz,处理时间为30min,第二段微波频率为865MHz,处理时间为30min。煅烧完成后待固体残留物冷却至50℃,停止通气,取出样品冷却至室温得到煅后焦。

[0053] 所得煅后焦的真密度为 $2.06\text{g}/\text{cm}^3$ ,电阻率为 $492\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ,硫分为1.18wt.%,脱硫率为80.4%。

[0054] 实施例三:本实施例为上述实施例的进一步描述应当理解本实施例包括前述全部

技术特征并作进一步具体描述:

[0055] 取国内某厂生产的高硫石油焦500g,主要元素含量为(wt.%) :C 85.36、H 3.39、S 6.02、N 1.50、O 3.73。将其破碎并筛分,使小于100目的颗粒占比为99%。取100g破碎筛分后的石油焦颗粒样品放入一刚玉坩埚内,并将坩埚放入到微波炉反应管的中央,以6L/h的流速通入氮气,然后以1000W的功率在1000℃下进行二段微波变频煅烧,第一段微波频率为2450MHz,处理时间为45min,第二段微波频率为915MHz,处理时间为45min。煅烧完成后待固体残留物冷却至50℃,停止通气,取出样品冷却至室温得到煅后焦。

[0056] 所得煅后焦的真密度为 $2.08\text{g}/\text{cm}^3$ ,电阻率为 $489\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ,硫分为1.76wt.%,脱硫率为70.8%。

[0057] 实施例四:本实施例为上述实施例的进一步描述应当理解本实施例包括前述全部技术特征并作进一步具体描述:

[0058] 取国内某厂生产的高硫石油焦500g,主要元素含量为(wt.%) :C 85.36、H 3.39、S 6.02、N 1.50、O 3.73。将其破碎并筛分,使小于100目的颗粒占比为99%。取100g破碎筛分后的石油焦颗粒样品放入一刚玉坩埚内,并将坩埚放入到普通管式炉反应管的中央,以6L/h的流速通入氮气,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至1000℃,然后在1000℃下进行90min的煅烧。煅烧完成后待固体残留物冷却至50℃,停止通气,取出样品冷却至室温得到煅后焦。

[0059] 所得煅后焦的真密度为 $1.94\text{g}/\text{cm}^3$ ,电阻率为 $511\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ,硫分为1.55wt.%,脱硫率为74.1%。

[0060] 将上述实施例所得到的煅后焦与某一厂商市售的煅后焦对比测试其性能,结果如表1所示。

[0061] 表1各种煅后焦的物理化学性质

煅后焦种类	真密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	电阻率 ( $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ )	硫分 (wt.%)	脱硫率 (%)
市售	2.01	499	1.93	/
[0062] 实施例 1	2.09	480	1.01	83.2
实施例 2	2.06	492	1.18	80.4
实施例 3	2.08	489	1.76	70.8
实施例 4	1.94	511	1.55	74.1

[0063] 结果分析:从实施例的数据对比来看,实施例1、2、3所得到的煅后焦的真密度、电阻率和硫分都优于市售的煅后焦,而没有采用微波变频加热方法的实施例4所得到的煅后焦真密度和电阻率劣于市售的煅后焦。可见微波变频煅烧可以降低煅烧温度和缩短煅烧时间的同时提升煅后焦的物理化学性质。对于实施例的脱硫效果,实施例3和4的脱硫率低于实施例1和2的脱硫率,说明微波和氮气协同脱硫的效果显著,而微波或氮气单方面作用的脱硫效果有限。

[0064] 综上所述,本发明的一种石油焦煅烧工艺,利用微波加热代替传统加热方式,降低了煅烧温度并缩短了煅烧时间,节省了传统工艺中所需消耗的不可再生资源,降低了生产

成本,该煅烧工艺简单易行,低耗高效;采用两段微波变频煅烧,先高频率加强小分子组分反应,再低频率加强大分子组分反应,使得煅烧过程中物化性质的优化充分进行;采用微波与氨气的协同作用,大幅度提升煅烧过程的脱硫率;所得煅后焦硫分,电阻率,和真密度等物理化学性质优于市售的煅后焦。

[0065] 虽然上面已经参考各种实施例描述了本发明,但是应当理解,在不脱离本发明的范围的情况下,可以进行许多改变和修改。也就是说上面讨论的方法,系统和设备是示例。各种配置可以适当地省略,替换或添加各种过程或组件。例如,在替代配置中,可以以与所描述的顺序不同的顺序执行方法,和/或可以添加,省略和/或组合各种部件。而且,关于某些配置描述的特征可以以各种其他配置组合,如可以以类似的方式组合配置的不同方面和元素。此外,随着技术发展其中的元素可以更新,即许多元素是示例,并不限制本公开或权利要求的范围。并且应当理解,在阅读了本发明的记载的内容之后,技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等效变化和修饰同样落入本发明权利要求所限定的范围。

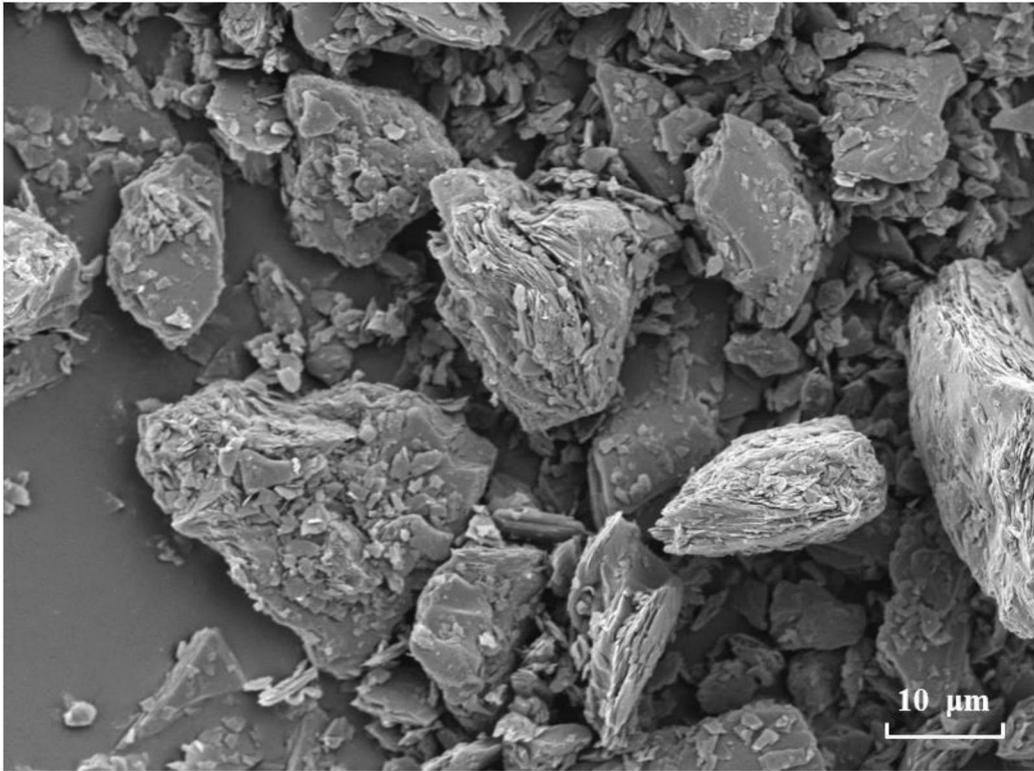


图1

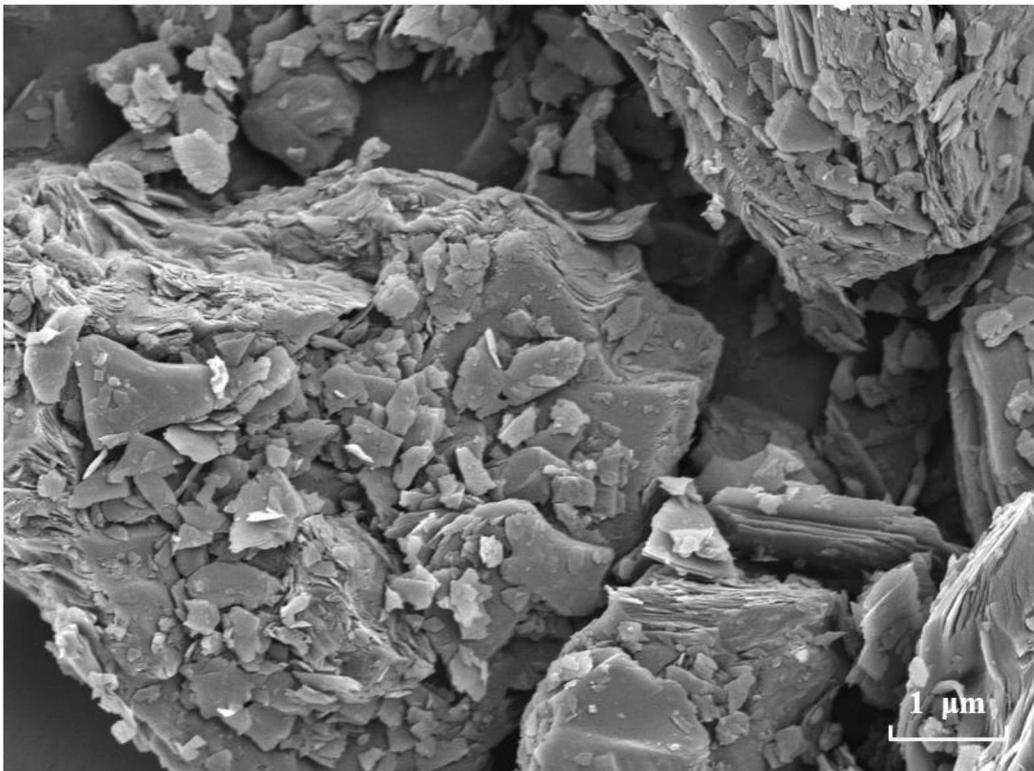


图2