

用浮选炭粉再制阴极炭块的研究^①

翟秀静 朱旺喜 邱竹贤

(东北大学有色金属冶金系, 沈阳 110006)

摘 要

研究了用浮选法处理铝电解槽废旧阴极炭块所得浮选炭粉重新制成阴极炭块的问题, 考查了浮选炭粉加入量对炭块比电阻、孔隙度、密度及抗钠侵蚀性能的影响。结果表明, 浮选炭粉可以提高炭块的密度和抗钠侵蚀性能。但是由于浮选炭粉含有固体电解质, 加入量太多会影响炭块的孔隙度和常温比电阻。

关键词: 废旧阴极炭块 浮选炭粉 炭阴极

世界铝电解工业每年都要拆除数十万吨的废旧阴极炭块, 其中大多数均作废渣堆置, 既污染环境又浪费资源; 只有少部分利用以下方法处理: (1) 用作生产水泥的燃料^[1, 2]; (2) 用作熔化铸铁的燃料^[3, 4]; (3) 用作铝电解阴极的原料^[5]; (4) 用化学法回收其中的电解质^[6]。

铝电解槽废旧阴极炭块中约含 60%~70% 石墨化程度高的碳, 其余 30%~40% 为电解质^[7]。分析结果表明, 电解质主要是 Al_2O_3 、 NaF 、 Na_3AlF_6 、 CaF_2 等。

本文作者利用浮选回收的炭粉, 加入不同比例的无烟煤和冶金焦, 制成了阴极炭块; 并且实验测定了样品的性能, 包括比电阻、密度、孔隙度、灰分及抗钠侵蚀性能的影响等, 以探讨浮选回收的废旧阴极炭粉用于铝电解阴极炭块的可行性。

以炭为主, 可望重新制成阴极再用于铝电解。

1.1 试样的制备

按表 1 的配比制成骨料。

表 1 试样配比

序号	无烟煤/g		浮选炭粉/g	冶金焦粉/g	沥青/g
	0.45~2 mm	0~0.45 mm			
1	0	0	64	2	14
2	0	0	64	2	14
3	8	8	48	2	14
4	8	8	48	2	14
5	16	16	32	2	14
6	16	16	32	2	14
7	24	24	16	2	14
8	24	24	16	2	14

将骨料加入敞式混控锅内, 预热 15 min。再倒入粒度小于 0.15 mm 的沥青粉末。混控 10 min, 将糊样装入已预热到 80~100 °C 的模具中, 最后在自制的成型机上模压成型, 压力

1 实验

鉴于电解质与炭的疏水性相差较远, 可采用泡沫浮选法分离炭与电解质。浮选的浮升物

① 于 1992 年 12 月 30 日收到初稿

为 30 MPa。

1.2 试样的处理

将成型后的试样装入石墨坩埚，中间充填一定的填充料。考虑到焙烧过程对制品的性能影响很大，为了避免处理过程的误差，将所有的试样都装入同一坩埚，一次烧成。

焙烧升温速度对沥青的结焦率及其它性能有很大的影响，实践证明，焙烧速度太大会使制品的体积密度和强度降低，并影响制品的其它性能，故采用硅碳棒坩埚炉以较慢的升温速度进行焙烧，焙烧温度为 950 ℃，时间为 12 h，焙烧后试样致密，无形变。

1.3 试样的检测

实验测定了不同配方试样的主要物理性质及其抗钠侵蚀性能。其中，体积密度使用几何称重法；真密度使用比重瓶法；比电阻采用标准的回电极法；全气孔率由真密度和体积密度经计算得到。抗钠蒸汽侵蚀是在真空罐中进行的。实验采用较强的腐蚀环境，控制反应器温度为 850 ℃，腐蚀时间为 2 h，通过测定腐蚀前后试样的体积，用下式计算出体积变化率：

$$\text{体积变化率} = \frac{(\text{腐蚀后体积} - \text{腐蚀前体积})}{\text{腐蚀前体积}} \times 100\%$$

2 讨论

试样的各种物理性质和钠腐蚀体积变化率的测定结果见表 2。

以浮选废旧阴极炭块所得炭粉的加入量为横坐标，对各种测试性能作图，用以显示浮选炭粉对阴极炭块的性能影响。

2.1 密度的变化

炭块的体积密度和真密度都随浮选炭粉加入量的增加而增加(见图 1)。

当浮选炭粉的加入量占 80% 时，真密度达 2.3 g/cm³，体积密度约 1.90 g/cm³。均超过最好的石墨化炭块的相应密度，见表 3。

2.2 全孔率的变化

全孔率的变化趋势见图 2。

随着浮选炭粉加入量的增加，全孔率由

15%~19%，增加到 25%~26%。这是炭粉中电解质存在造成的影响。

表 2 浮选炭所制阴极的性能测试结果

序号	体积密度 /g·cm ⁻³	真密度 /g·cm ⁻³	全孔率 /%	灰份 /%	比电阻 /μΩm	钠侵蚀 体积变化 /ΔV%
1	1.91	2.32	26.3	25.9	109	3.59
2	1.68	2.29	25.9	31.8	76	10.8
3	1.63	1.89	12.8	23.3	84	23.3
4	1.63	2.06	20.8	22.2	74	16.2
5	1.55	1.85	16.2	20.9	66	18
6	1.50	1.92	12.2	22.0	68	22
7	1.42	1.68	15.5	16.4	62	19
8	1.41	1.91	19.5	19.3	78	30

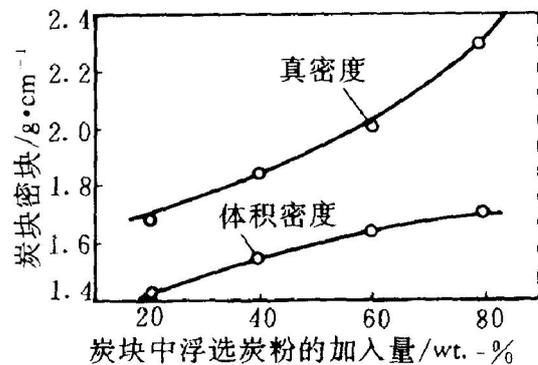


图 1 密度随浮选炭粉加入量的变化

表 3 几种炭块的密度

炭块型式	无定形炭	半石墨质炭	半石墨化炭	石墨化炭
真密度 /g·cm ⁻³	1.85~ 1.95	2.05~ 2.15	2.05~ 2.18	2.2
体积密度 /g·cm ⁻³	1.50~ 1.55	1.60~ 1.70	1.55~ 1.65	1.6~ 1.8

2.3 灰份的变化

由于浮选炭粉中含有一定量的电解质，其灰份较高是必然的。图 2 也证实了这一点，当浮选炭粉占 20% 时，灰份为 16%~19%；而浮选炭粉占 80% 时，灰份增加到 25%~30%。高灰份对阴极炭块的性能有一定的不良影响。

2.4 抗钠侵蚀性

抗钠侵蚀性是铝电解阴极炭块的重要指标。一般说来，石墨化程度高，抗钠侵蚀性能好。浮选炭粉的石墨化程度达 89.91%，预计其抗钠侵蚀性会增加。图 2 证实了这一设想，即随着浮选炭粉量从 20% 增加到 80%，钠侵蚀前后的体积变化率在不断减小。显然，试样所含的石墨成份增多，抗钠侵蚀性才能增强，同时，浮选炭粉含有较多的电解质，这对抗钠侵蚀性来说，也可能有较好的贡献。

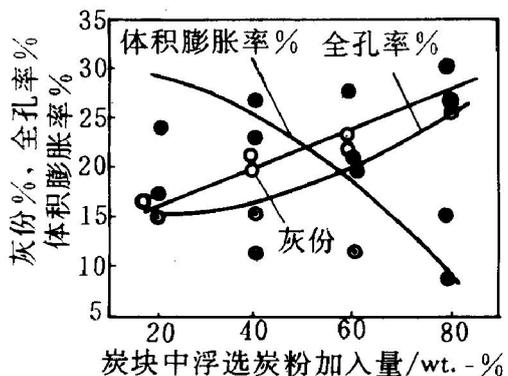


图 2 炭块全孔率、灰份及体积变化率随浮选炭粉量的变化

2.5 比电阻的变化

灰份的增加首先导致了比电阻的增大，由图 3 可知，浮选炭粉的加入量为 20%~80% 时，相应的炭块比电阻率为 60~100 Ωm/mm²，而无烟煤基阴极炭块的比电阻一般为 60~70 μΩm。所以，从比电阻来看，浮选炭粉量不宜过多。

虽然浮选炭粉的石墨化程度很高，但浮选炭块的高灰份掩盖了这一好处。不过这里所测的比电阻是常温比电阻，在高温下它的情况可能有所不同，因为此时电解质将参与导电。由于本实验未测高温比电阻，上述推理还有待进一步的实验验证。如果参照 Haupin^[8]的研究结果，炭阴极的电压降随槽龄的增加而降低，说明电解质侵入其中并不增加高温时的比电阻。目前看来，浮选炭粉可按适当比例添加到无烟

煤骨料炭中，也可考虑将少量的浮选炭粉添入阴极糊中。

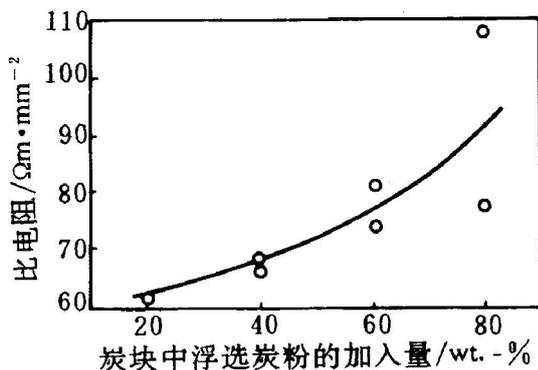


图 3 炭块比电阻随浮选炭粉加入量的变化

3 结 论

铝电解槽废旧阴极炭块中炭含量一般超过 60 wt.-%~70 wt.-%，经过浮选处理后可以获得石墨化度高达 80%~90% 的浮选炭粉。由这种炭粉制成的阴极炭块可用于铝电解。浮选炭粉增加了炭阴极的密度和抗钠侵蚀性，这是高石墨化度的一个贡献；但由于浮选炭粉仍含有一些电解质，使得灰份全孔率和常温比电阻高于一般炭阴极，这些可通过提高浮选炭粉的纯度和调整加入比例来解决。

参考文献

- 1 Byers R L. J of Metals, 1984, 36(7): 22-23.
- 2 50 Fed. Reg. 40292. 1986, 2: 117-121.
- 3 Spironello V R et al. U. S. Bureau of Mines Report of Investigation 8530, 1981.
- 4 Blayden Lee C. J of Metals, 1984, 36(7): 22-23.
- 5 Cutshall E R, Daley L O. J of Metals 1986, (11): 37.
- 6 Gnyra B. U. K. Patent Applicable G B 2056422.
- 7 邱竹贤等, 铝电解界面现象及界面反应, 沈阳: 东北工学院出版社, 1986.
- 8 Haupin W E. Light Metals, 1975, 1: 339.