

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.05.003

废焦油掺配改质沥青制备预焙阳极

白凡^{1,2}, 刘凤琴^{1,2}, 赵洪亮^{1,2}, 于国庆^{1,2},
郑春艳^{1,2}, 丁邦平³, 李荣斌^{1,2}

- (1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083;
2. 北京科技大学 钢铁冶金新技术国家重点实验室 北京 100083;
3. 河北鸿科碳素材料有限公司, 石家庄 050011)

摘要:铝用碳素企业焙烧炉烟气净化过程中,由电捕焦油器回收沥青烟气冷凝形成的大量废焦油是一种危废,其处置是国家、企业亟需解决的环保问题。提出了一种利用废焦油来替代部分改质沥青制备预焙阳极的方法。开展了详细的热处理后废焦油的物理化学指标变化研究、废焦油替代部分改质沥青制备复合黏结剂和制备预焙阳极试验研究。结果表明,废焦油最佳的热处理条件为 220 ℃,12 h,且废焦油制备预焙阳极的最大掺配比例为 15%。该方法不仅降低了预焙阳极生产的原料成本,还能够实现废焦油的资源化利用,有利于减小碳素企业的环保风险和经济负担。

关键词:废焦油;沥青烟气;复合黏结剂;预焙阳极

中图分类号:TF821

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2023)05-0013-06

Reparation of Prebaked Anode by Blending Modified Asphalt with Waste Tar

BAI Fan^{1,2}, LIU Feng-qin^{1,2}, ZHAO Hong-liang^{1,2}, YU Guo-qing^{1,2},
ZHENG Chun-yan^{1,2}, DING Bang-ping³, LI Rong-bin^{1,2}

- (1. School of Metallurgy and Ecological Engineering, University of
Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. State Key Laboratory of New Technologies in Iron and Steel Metallurgy,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. Hebei Hongke Carbon Materials Co., Ltd., Shijiazhuang 050011, China)

Abstract: In the process of flue gas purification of baking furnace in aluminum carbon enterprises, a large amount of waste tar condensed by electric tar-catcher is a kind of hazardous waste, and its disposal is an urgent environmental protection problem to be solved by the state and enterprises. A method and idea of using waste tar to replace part of modified asphalt for the production of prebaked anode was presented. The changes of physical and chemical indexes of waste tar after heat treatment, the experimental study and performance test of pre-baked anode prepared by waste tar blending instead of part of modified asphalt were studied in detail. The results show that the optimum heat treatment condition for waste tar is 220 ℃ for 12 h, and the maximum blending ratio for the preparation of prebaked anodes from waste tar is 15%. This method not only reduces the

收稿日期:2023-01-21

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2904403)

作者简介:白凡(1998-),男,硕士研究生;通信作者:刘凤琴(1962-),女,教授、博士生导师

raw material cost of prebaked anode production, but also realizes the resource utilization of waste tar, which is conducive to reducing the environmental risk and economic burden of carbon enterprises.

Key words: waste tar; asphalt fume; composite binder; prebaked anode

预焙阳极是铝电解生产过程中不可或缺的重要耗材,其生产过程以煅后石油焦作为骨料,加入黏结沥青后经过混捏、成型得到生坯,生坯经过焙烧后在电解槽上使用^[1]。在焙烧过程中,黏结沥青转变为焦炭,其中部分组分以沥青烟的形式溢出,焙烧烟气含SO₂、NO_x、CO、微小颗粒物、焦油、氟化物等复杂成分,需要分段处理达标后才能排放^[2]。

焙烧过程烟气净化是满足达标排放的主要手段,目前主要采用电捕焦油器捕集焙烧烟气^[3]。该过程冷凝形成的废焦油是一种具有刺激性臭味的黑色或黑褐色的黏稠状液体,含各类脂肪烃和芳香烃等物质,具有很高的利用价值。但是,废焦油灰分、水分含量较黏结沥青高,且结焦值较低,无法直接利用^[4],另外废焦油化学性质稳定,难以处理。我国生态环境部等相关部门鉴定,废焦油中所含多种稠环芳烃等多种物质具有致癌作用,任意排放会造成严重的地域环境污染和生态破坏^[5-6],已被列为危险废物(代码:309-011-11)。随着国家对环境保护的重视,炭素厂中焙烧废焦油作为危险废物的处置已成为各炭素企业亟待解决的环保问题。

目前工业上处理电捕废焦油的方法主要有两种:厂区定点临时堆放后直接送危废处理中心^[7];使用废焦油(雾化)燃烧技术,将废焦油作为燃料进行燃烧^[8]。但是这些处理方法都面临处置费用高、运输手续管理严格、装置复杂、燃烧不稳定、安全性差等问题,给企业带来很大的环保风险和经济负担,需要开拓新的处理路线。

基于上述现状,本文首先对热处理前后废焦油进行对比表征,通过对灰分、软化点、结焦值、喹啉不溶物、甲苯不溶物等物理化学性质的分析,得到最佳热处理温度及时间条件,在此基础上,将经过热处理的废焦油以不同比例掺配到改质沥青^[9-10]中,研究该混合沥青灰分、软化点、结焦值等指标的变化;然后将经过处理后的废焦油以不同比例掺配到改质沥青中,用复合黏结剂制备预焙阳极块,并对阳极电阻率、空气渗透率、耐压强度等关键指标进行分析,探究了各项理化指标达到行业标准时废焦油的最大掺配量。在改质沥青中掺配一定比例热处理后废焦油用于预焙阳极生产的方法,不仅降低了预焙阳极生产的原料成本,还实现了对废焦油的资源化利用,在很

大程度上减小了炭素企业的环保风险和经济负担。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所用原料包括不同粒级的煅后焦、改质沥青和废焦油,均由河北某炭素材料有限公司提供,各种原料的物理化学性能如表1所示。

表1 试验原料的物理化学性质

Table 1 Physical and chemical properties of experimental raw materials

名称	煅后焦	改质沥青	废焦油		
灰分/%	0.39	0.10	0.52	0.58	0.55
挥发分/%	1.32	56.34	76.97	77.18	77.32
真密度/(g·cm ⁻³)	2.034				
比电阻/(μΩ·m)	434				
硫分/%	2.30				
水分/%		0.20	2.92	3.13	3.28
甲苯不溶物/%		29.70	18.60	17.80	19.20
软化点/℃		103.80	37.60	37.80	38.40
结焦值/%		56.80	35.32	35.48	35.67
Fe/%	0.036				
Ca/%	0.022				
V/%	0.076				
Na/%	0.015				

1.2 试验流程

从电捕焦油器获得的废焦油需要先脱除水分,使其达到炭阳极对改质沥青的水分要求方可使用^[11]。另外,还需要提高废焦油的结焦值和软化点才能应用于预焙阳极的制备。因此,我们首先用箱式炉对废焦油进行热处理改性试验,试验流程如图1所示。改性后的废焦油掺配制备预焙阳极。

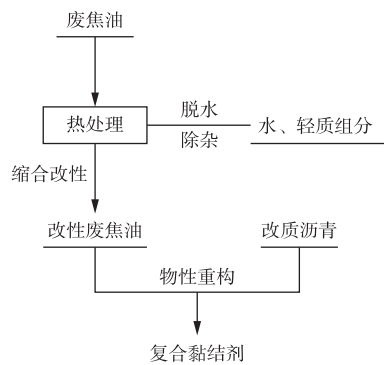


图1 废焦油改性路线

Fig. 1 Modification route of waste tar

1)废焦油热处理:取 50 g 废焦油,加入到带盖的刚玉坩埚内,将刚玉坩埚放到入箱式炉中分别加热至 180、200、220 ℃^[12],加热时间为 4、6、8、10、12、24 h,并对热处理后的废焦油样品进行各项理化指标分析。

2)混合沥青制备:将热处理废焦油分别按照 5%、10%、15%和 20%四个不同的掺配比例来进行混合沥青的制备。总重 450 g,配好加入到带盖的刚玉坩埚中,并将刚玉坩锅放入到箱式炉中 150 ℃融化、每隔一小时搅拌一分钟左右,使其充分混合,得到不同混合比例的混合沥青,分析掺配不同比例废焦油的混合沥青的各项理化指标。

3)预焙阳极制备:成型 5 个批次样品,其中包括 1 个批次空白样,另外 4 个批次样品废焦油掺配比例分别为 5%、10%、15%和 20%。根据表 2 所示的实验室阳极配方来进行预焙阳极的制备^[13-14]。干料按表 2 中比例配好并搅拌使其充分混合,置于烘箱中预热 2 h 后倒入混捏锅中,110 ℃干混 15 min,再将掺配不同比例废焦油的混合沥青融化后倒入混捏锅中,145~160 ℃湿混 15 min 后将糊料倒入模具中进行压制,成型温度 125~135 ℃,模压压力 70 kN,保压时间 5 min,脱模得到生坯,随后将生坯放入工

业焙烧炉中进行焙烧,焙烧后得到预焙阳极块。

表 2 实验室阳极配方
Table 2 Laboratory prebaked anode formulation

原料	粒级/mm	配比/ %
煅后焦	6~3	18
	3~1	27
	1~0	15
	粉料	40
干料合计		100
混合沥青	液态	18

2 结果与讨论

2.1 热处理废焦油理化指标分析

对热处理完成的废焦油进行各项理化指标分析,其中结焦值和软化点变化情况如图 2 所示。经过热处理后的废焦油各项指标都有所改善,尤其是水分含量变化很大,从图 2 可以看出:随着热处理温度的增加和热处理时间的延长,废焦油结焦值呈现缓慢增加的趋势,软化点不断增大;且结焦值在不断增大的同时会趋于平稳。当 220 ℃热处理时间达到 24 h 时,结焦值甚至比热处理时间 12 h 时的低。综合试验结果,本文所得处理废焦油的最佳条件为:热处理温度 220 ℃、热处理时间 12 h。

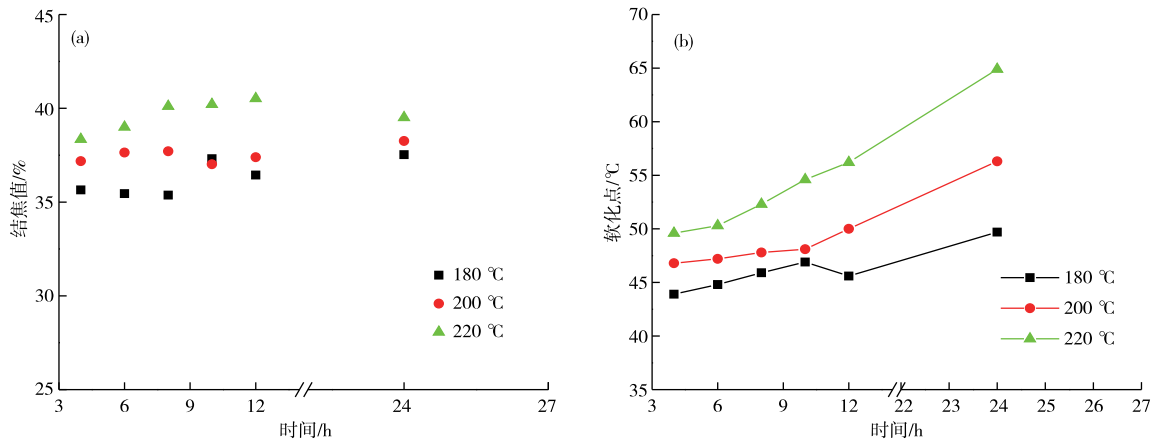


图 2 热处理后废焦油的结焦值(a)及软化点(b)
Fig. 2 The coking value (a) and softening point (b) of waste tar after heat treatment

2.2 掺配废焦油的混合沥青理化指标分析

对掺配后的混合沥青进行水分、灰分、甲苯不溶物、结焦值、软化点等关键理化指标进行分析,结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,随着废焦油掺配比例的上升,水分含量基本保持不变,灰分含量变化幅

度也不大。但随着废焦油掺配比例的上升,废焦油的结焦值、软化点都呈现下降趋势。当废焦油掺配量达到 20%时,混合沥青的结焦值已经不满足中温改质沥青标准的要求,所以废焦油最多掺配量为 20%。

表 3 改质沥青掺配不同比例废焦油各项指标

废焦油掺配比例/%	水分/%	灰分/%	甲苯不溶物/%	软化点/℃	结焦值/%
0	0.20	0.10	29.7	103.8	56.80
5	0.21	0.13	29.5	102.6	56.50
10	0.21	0.16	28.4	98.0	55.81
15	0.22	0.11	28.8	95.8	55.00
20	0.21	0.18	29.2	92.8	52.62
中温改质沥青标准	≤5.00	≤0.30	26.0~34.0	90~100	≥54

2.3 废焦油掺配制备预焙阳极理化指标分析

预焙阳极块焙烧完成后,将焙烧块分别加工成 50 mm×50 mm 和 50 mm×60 mm,用来分析真密

度、体积密度、灰分、室温电阻率、耐压强度、空气渗透率、空气反应性和 CO₂ 反应性等指标。具体数据如表 4 所示。

表 4 不同掺配比例(热处理)废焦油制作炭阳极试样的性能

名称	体积密度/ (g·cm ⁻³) ≥	真密度/ (g·cm ⁻³) ≥	耐压强度/MPa ≥	CO ₂ 反应性/% ≥	空气反应性/% ≥	灰分/% ≤	电阻率/ (μΩ·m) ≤	空气渗透率/ ×10 ⁻⁹ m ²
空白样	1.59	2.05	44.99	88.07	85.02	0.37	57.65	0.80
废焦油掺配 5%	1.57	2.04	44.62	87.79	83.86	0.36	57.98	0.83
废焦油掺配 10%	1.57	2.04	43.52	87.55	83.34	0.38	58.67	1.02
废焦油掺配 15%	1.58	2.03	41.54	86.85	83.16	0.39	60.86	1.04
废焦油掺配 20%	1.57	2.01	38.53	85.52	80.15	0.41	62.21	1.20
有色行业一级品	1.55	2.04	35	83	-	0.5	57	-
有色行业二级品	1.52	2.02	32	73	-	0.8	62	-

2.3.1 体积密度

图 3 为在不同废焦油掺配量下制备的生坯和熟块所对应的体积密度。从图 3 可以看出,生坯的体积密度普遍都要大于熟块的体积密度;随着废焦油掺配量的增加,生坯和熟块的体积密度变化不大,即使废焦油掺配量达到 20%时,熟块的体积密度仍能达到一级品标准。

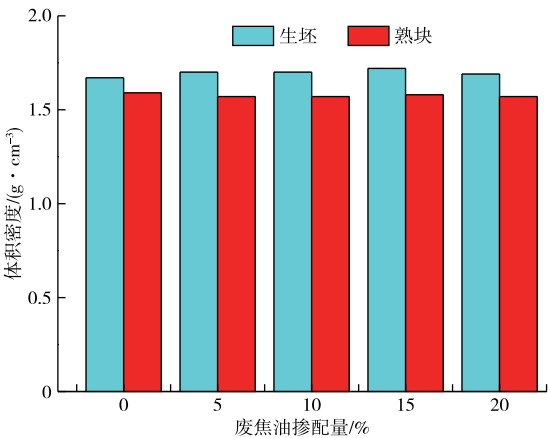


图 3 废焦油掺配量对生坯和熟块体积密度的影响

Fig. 3 Effects of waste tar blending amount on bulk density of formed and roasted anode block

2.3.2 空气反应性和 CO₂ 反应性

图 4 为在不同废焦油掺配量下制备的阳极块的 CO₂ 反应性和空气反应性。从图 4 可以看出,预焙阳极块的空气反应性和 CO₂ 反应性都随着废焦油掺配量的增加而呈缓慢下降趋势,当废焦油掺配量达到 20%时,其 CO₂ 反应性和空气反应性依旧能达到工业一级品的标准。

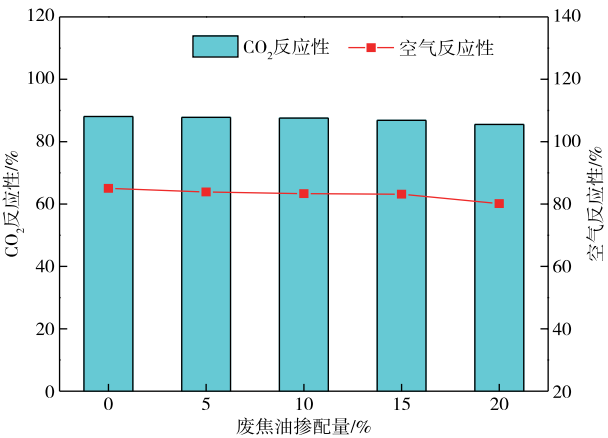


图 4 废焦油掺配量对空气反应性和 CO₂ 反应性的影响

Fig. 4 Effects of waste tar blending amount on air reactivity and CO₂ reactivity

2.3.3 耐压强度和灰分含量

图5为在不同废焦油掺配量下制备的阳极块的耐压强度和灰分含量。从图5可以看出,随着废焦油掺配量的增加,熟块的耐压强度有明显的下降,不过废焦油掺配量达到20%时,熟块的耐压强度依然能达到一级品标准。而随着废焦油掺配量的增加,熟块的灰分含量也在明显变大,但也都能满足一级品标准。

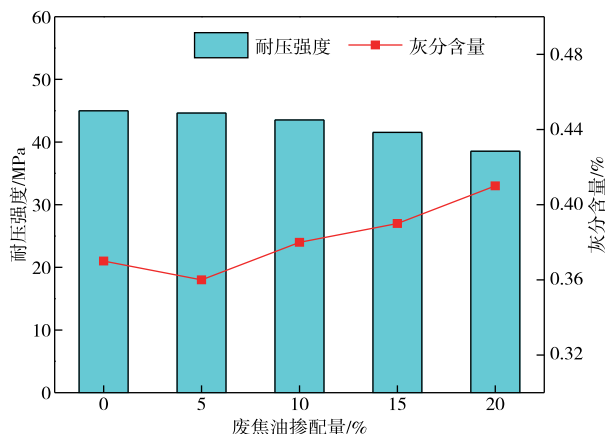


图5 废焦油掺配量对耐压强度和灰分含量的影响

Fig. 5 Effects of waste tar blending amount on compressive strength and ash content

2.3.4 真密度和室温电阻率

图6为在不同废焦油掺配量下制备的阳极块的真密度和室温电阻率。从图6和表4可以看出,随着废焦油掺配量的增加,熟块的真密度在逐渐减小,当废焦油掺配量达到10%时依然能达到一级品标准,掺配量达到15%时也能达到二级品标准,掺配量达到20%时已经不能满足工业标准。而随着废焦油掺配量的增加,熟块的电阻率在明显增大,因为空白样的电阻率就已经达到了 $57.65 \mu\Omega \cdot m$,也只是达到二级品标准,当废焦油掺配量达到15%时依然能达到二级品标准,掺配量达到20%时已经不能满足标准。

综合来看,当废焦油的添加量达到20%时所制备的预焙阳极块除了真密度和电阻率没有达到要求以外,其余各项理化指标能满足有色行业一级品的要求。真密度和电阻率这两项指标相对较差的原因是实验室的混捏锅和成型设备与工厂生产设备的性能有一定的差距,由于其他指标也都很好,所以在实际的工业生产过程中,真密度和电阻率这两项指标相对来说不会特别差。

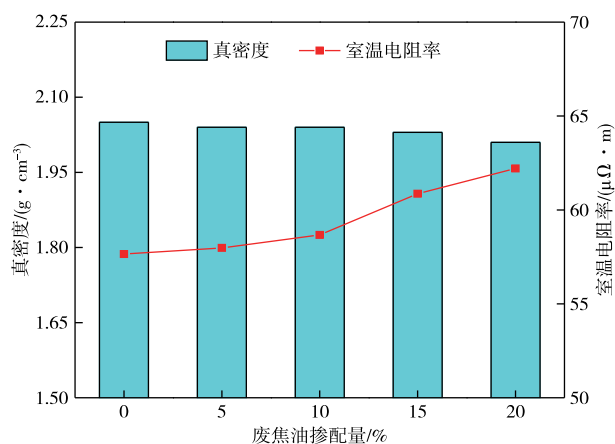


图6 废焦油掺配量对真密度和室温电阻率的影响

Fig. 6 Effects of waste tar blending amount on true density and room temperature resistivity

3 结论

1)热处理可脱去废焦油中的水分并提高废焦油的结焦值和软化点,通过对热处理废焦油的各项理化指标分析,获得性能指标最佳的热处理废焦油条件为:热处理温度 $220^{\circ}C$ 、热处理时间 12 h。

2)当废焦油的掺配量不超过15%时,混合沥青的指标都能满足预焙阳极生产中黏结剂的要求,超过15%时,结焦值不满足黏结剂的要求。废焦油经热处理后可以替代部分改质沥青充当制备预焙阳极块的黏结剂,最大掺配量为15%。

3)废焦油掺配改质沥青做黏结剂制备预焙阳极,阳极块的各项指标大都能达到有色行业一级品的标准,只有真密度和电阻率在废焦油并没有完全达到一级品标准。

参考文献

- [1] 郎光辉,李军,王忠波. 铝用阳极焙烧炉烟气半干法脱硫净化系统改造[J]. 炭素技术, 2020, 39(3): 61-64.
LANG G H, LI J, WANG Z B. Improvement for semi-dry desulfurization and purification system of flue gas in baking process of anode for aluminum[J]. Carbon Techniques, 2020, 39(3): 61-64.
- [2] 罗钟生,闫飞飞. 铝用阳极焙烧焦油资源化利用技术探索[J]. 轻金属, 2020(2): 41-44.
LUO Z S, YAN F F. Exploration on resource utilization technology of aluminum anode baking tar [J]. Light Metals, 2020(2): 41-44.
- [3] 王晓. 高原电解铝生产中高水分水合沥青焦油的成因

- 分析[J]. 价值工程, 2014, 33(2): 27-29.
- WANG X. Causes of formation of high hydrate coal tar pitch by asphalt gas decontaminating during aluminum electrolysis in plateau[J]. Value Engineering, 2014, 33(2): 27-29.
- [4] 闫云飞, 罗钟生, 杨宏杰, 等. 炭素焙烧焦油甲苯不溶物性质和组成分析[J]. 炭素技术, 2020, 39(5): 79-82.
- YAN F F, LUO Z S, YANG H J, et al. Analysis of properties and composition of toluene insoluble materials in calcination tar[J]. Carbon Techniques, 2020, 39(5): 79-82.
- [5] 刘章现, 蔡宝森, 张胜华. 电捕法净化焙烧炉沥青烟气[J]. 环境科学与技术, 2006(7): 92-93, 120.
- LIU Z X, CAI B S, ZHANG S H. Purifying asphalt gas of baking furnace with electrostatic tar collecting method[J]. Environmental Science and Technology, 2006(7): 92-93, 120.
- [6] BOLLIET C, JUERY C, THIEBAUT B. Impact of oxidation process on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) content in bitumen[J]. Journal of Occupational & Environmental Hygiene, 2013, 10(8): 435-445.
- [7] 王淑贤, 耿奎久, 李书伦. 电捕焦油的燃料利用[J]. 冶金能源, 1992(5): 20-21.
- WANG S X, GENG K J, LI S L. Application of electrostatic precipitator tar as fuel[J]. Metallurgical Energy, 1992(5): 20-21.
- [8] 罗钟生. 炭素焙烧炉烟气净化焦油回收利用实验室研究[J]. 铝镁通讯, 2017(4): 23-25.
- LUO Z S. Laboratory study on the recycling of flue gas purification tar in carbon roaster[J]. Aluminum-Magnesium Communication, 2017(4): 23-25.
- [9] 林玉胜, 王振才, 肖亚明. 沥青烟气净化回收焦油的利用[J]. 轻金属, 2004(8): 41-42.
- LIN Y S, WANG Z C, XIAO Y M. The utilization of tar from asphalt flue gas purification[J]. Light Metals, 2004(8): 41-42.
- [10] CHO J H, KIM M I, IM J S. Study of the molecular-weight distribution of binder pitches for carbon blocks[J]. ACS Omega, 2021, 6(15): 10180-10186.
- [11] HAUSWIRTH S C, SCHULTZ P B, MILLER C T. Compositional and pH effects on the interfacial tension between complex tar mixtures and aqueous solutions[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(18): 10214-10221.
- [12] 蒋文忠. 炭素工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 119.
- JIANG W Z. Carbon technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 119.
- [13] 王平甫. 铝电解炭阳极生产与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 230.
- WANG P F. Production and application of aluminum electrolytic carbon anode[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 230.
- [14] CHEN B, CHAOUKI H, PICARD D, et al. Physical property evolution of the anode mixture during the baking process[J]. Materials, 2021, 14(4): 923-953.