

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2013.06.007

钒元素对炭阳极反应活性的影响

张念炳^{1,2} 郑环^{1,2} 刘卫^{1,2} 何鹏^{2,3} 李仕勇^{2,3} 黎志英^{2,3}

1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院 贵阳 550014;
2. 贵州省铝电解炭素材料工程技术研究中心 贵阳 550001;
3. 贵州大学材料与冶金学院 贵阳 550003

摘要:对煅后焦中的微量元素钒进行单因素试验,并对炭阳极的二氧化碳反应性、空气反应性进行测试。结果表明,在添加量 480~1 480 mg/kg 时,钒可改善炭阳极在 CO₂ 中的残极率(达 83.35%)、粉化率(仅为 5.42%)。钒添加可显著恶化炭阳极在空气中反应性(低至 34.16%),增加其在空气中的粉化率(增幅为 18.8%)。

关键词:炭阳极;钒元素;CO₂ 反应性;空气反应性

中图分类号:TF821;TF111.522 文献标志码:A 文章编号:2095-1744(2013)06-0033-03

炭阳极质量影响电解过程的技术经济指标,如阳极消耗、电流效率和电耗等^[1]。理论上铝电解过程需要消耗的炭阳极质量只需 334 kg/t,但由于化学消耗和焦粒粉化脱落使实际消耗的净耗在 420 kg/t 左右^[2],而额外消耗与阳极的空气反应性和 CO₂ 反应性有直接的关系。改善炭阳极抗氧化能力不仅可降低炭阳极消耗量,降低生产成本,也可减少炭粒粉化脱落对电解过程的影响^[3]。同时,阳极的活性与其微量元素密切相关^[4],钒是常见的微量元素之一^[5]。有学者认为钒对炭阳极在空气中有催化作用,也有学者认为钒在 CO₂ 中的作用不明显,均为定性的研究结果。目前,生产中使用的石油焦中的微量元素呈现增加趋势,也开始大量使用高硫石油焦^[6],生产中急需定量的研究结果来指导生产,实现微量元素的控制。针对这一现状,为了弄清钒元素对炭阳极反应性的影响及其程度,使用高硫煅后焦和采用相同的配焦比,保证煅后焦初始微量元素在同一水平下,通过改变钒元素添加量,考察炭阳极在空气和 CO₂ 中的反应性。

1 实验方法

1.1 试验原料

试验用煅后焦来源于贵州某厂,为避免残极中微量

元素对试验的干扰,试验中未添加残极,煅后焦添加比例为:焦炭粗粒(8~3 mm),10.2%;焦炭粗粒(3~6 mm),11.05%;焦炭中粒(<3 mm),38.25%;球磨粉(<0.15 mm),25.5%;改质沥青,15%。改质沥青软化点 112 ℃,甲苯不溶物 28.4%,β-树脂 19.6%,结焦值 57.8%。试验配比的微量元素(按 YS/T587.5-2006 测定)成分如表 1 所示。为考察钒对炭阳极反应性的影响,采用单因素试验,钒添加量分别为 100, 200, 350, 500 和 1 000 mg/kg。

表 1 煅后焦微量元素含量/(mg·kg⁻¹)

成分	S ^[1]	Na	Ni	Ca	Si	V	Al	Mg	Fe
含量	2.98	370	210	570	500	480	730	100	1 010

1)单位为%。

1.2 试验过程

试验流程如图 1 所示,按试验配比称取原料并加入

基金项目:贵州省国际科技合作计划(黔科合外 G 字[2011]7029 号);贵阳市科技计划(筑科合同[2011]1011-41);贵州省科技计划(黔科合 GY 字(2011)3028);贵州省科学技术基金(黔科合 J 字 LKS[2010]15)

收稿日期:2012-12-04

作者简介:张念炳(1980-),男,贵州绥阳县人,副教授,博士,主要从事轻金属冶金等方面的研究。

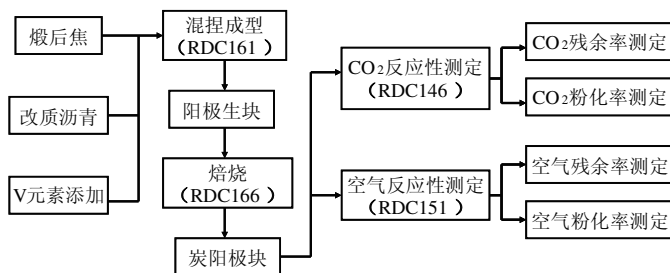


图1 试验流程

钒混匀, 预热到 170 °C, 加入改质沥青进行混捏成型(混捏温度 165 °C, 混捏时间 10 min, 成型压力 50 MPa), 制备出生块, 在焙烧炉中进行焙烧(升温速率 15 °C/h, 最高样品温度 1 050 °C, 气体温度 1 150 °C, 保温时间 8 h, 样品缓慢冷却), 获得炭阳极块, 送样检测。

1.3 检测方法

炭阳极在 CO₂ 中的反应性利用 RDC-146 进行测量, 将 $\Phi 50 \pm 0.4$ mm, $L=60 \pm 0.1$ mm 的阳极样品置于温度为 960 °C 的 CO₂ 气体中, 反应 7 h, 冷却, 样品与钢球在翻转仪中滚动 20 min, 收集并称量脱落的粉尘质量, 可分别得出残余率、粉化率和质量损失率。同理, 炭阳极在空气中的反应性利用 RDC-145 进行测量, 将 $\Phi 50 \pm 0.4$ mm, $L=60 \pm 0.1$ mm 的阳极样品放置于惰性气体中, 并预热至 550 °C, 然后注入空气, 其流量为 200 L/h, 并以 15 °C/h 的冷却速度将样品冷却至 400 °C, 收集在冷却过程中所产生的粉尘, 样品与钢球在翻转仪中滚动 20 min, 收集并称量脱落的粉尘质量, 可分别得出残余率、粉化率和质量损失率。

2 试验结果与分析

2.1 钒对炭阳极二氧化碳反应性的影响

钒对炭阳极在二氧化碳中的残余率、粉化率和质量损失率分别如图 2 至图 4 所示。

由图 2 可知, 在钒添加量 480~1 480 mg/kg 时, 二氧化碳反应性残余率随钒含量的增加而急剧增加, 增幅为 6.87%, 最高可达 83.35%。

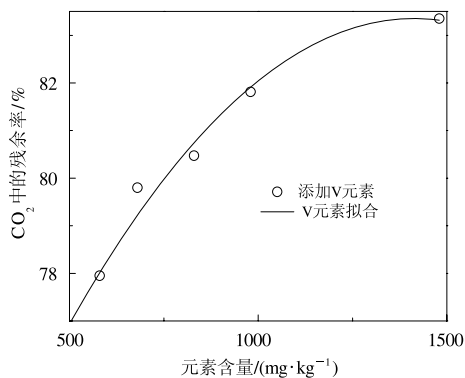


图2 钒含量对炭阳极在 CO₂ 中残余率的影响

由图 3 可知, 在钒添加量 480~1 480 mg/kg 时, 二氧

化碳中阳极粉化率随钒含量的增加而逐渐降低, 降幅为 5.17%, 最低可达 5.42%。

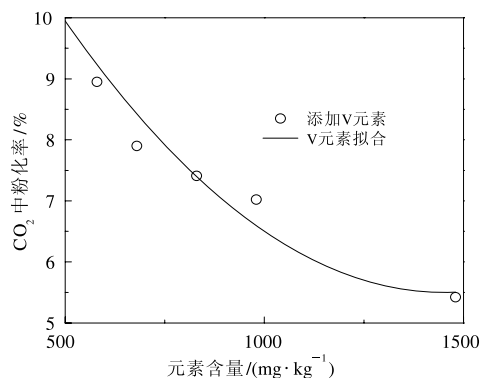


图3 钒对 CO₂ 粉化率的影响

由图 4 可知, 在钒添加量 480~1 480 mg/kg 时, CO₂ 中阳极质量损失率随钒含量的增加而逐渐降低, 处于 11%~13%。

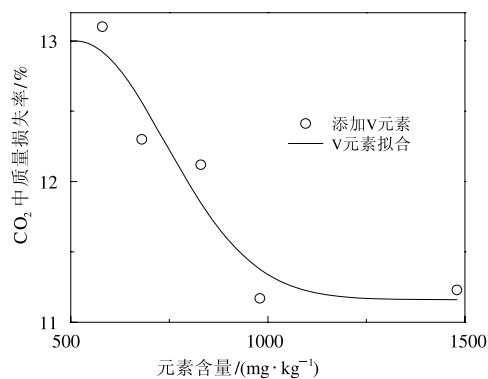


图4 钒对 CO₂ 质量损失率的影响

可见, 钒的添加可显著改善炭阳极在 CO₂ 中的残余率, 降低粉化率, 故煅后焦配比中钒元素量的增加有利于炭阳极 CO₂ 反应性的改善。已有的文献表明, 钒元素在 CO₂ 中的催化能力小, 甚至没有催化, 而研究结果表明, 钒元素体现出改善 CO₂ 反应性, 降低其粉化的能力, 这可能与使用的石油焦微量元素含量均较高, 钒元素的增加部分抑制了钠、镁和钙的催化作用, 形成相应的钒酸盐有一定关系。

2.2 钒对炭阳极空气反应性的影响

钒对炭阳极在空气中的残余率、粉化率和质量损失率分别如图 5 至图 7 所示。

由图 5 可知,在钒添加量 480~1 480 mg/kg 时,空气反应性残余率随钒含量的增加而急剧降低,降幅为 17.71%,残余率最低降至 34.16%。

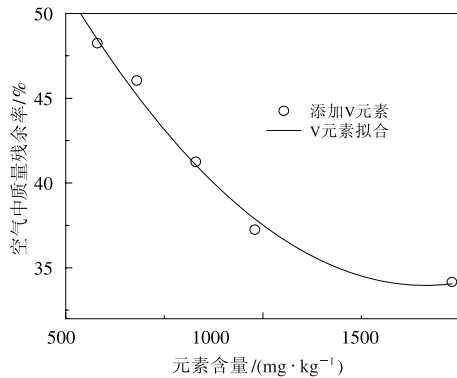


图 5 钒含量对空气残余率的影响

由图 6 可知,在钒添加量 480~1 480 mg/kg 时,空气中粉化率随钒含量的增加而急剧增大,增幅为 18.8%,粉化率最高可达 30.3%。

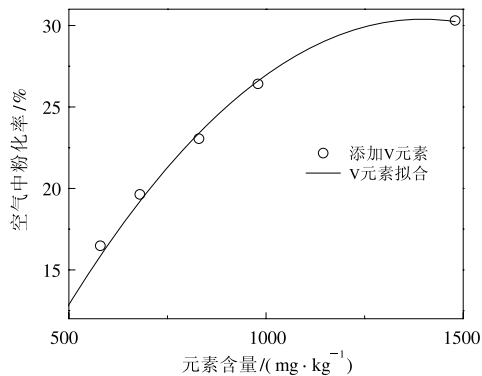


图 6 钒含量对空气中炭阳极粉化率的影响

由图 7 可知,在钒添加量 480~1 480 mg/kg 时,空气中质量损失率随钒含量的增加,在 34%~36%波动。

可见,钒的添加可显著恶化炭阳极在空气中反应性,增加其在空气中的粉化率。这与已有的文献研究结果一

致,钒可催化 C 与 O₂ 之间的化学反应,其反应机理为^[7]: 开始钒以 V₂O₃ 形式存在,在一定的温度时,V₂O₃ 与 O₂ 接触后被氧化(V₂O₃+O₂↔V₂O₅),使表面碳减少(C+V₂O₅↔V₂O₃+CO₂),总反应为:C+O₂↔CO₂。

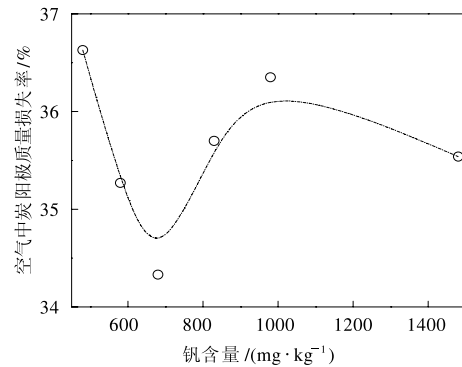


图 7 钒含量对空气中炭阳极质量损失率的影响

3 结论

针对试验的煅后焦,在钒添加量 480~1 480 mg/kg 时,显著改善炭阳极在 CO₂ 中的残极率,降低粉化率,钒添加可显著恶化炭阳极在空气中反应性,增加其在空气中的粉化率。

参考文献

- [1] 马 艳. 预焙阳极对于铝电解生产的影响 [J]. 有色冶金节能, 2008(3): 40-42.
- [2] 洪建中. 铝用炭阳极制品质量关系分析[J]. 炭素技术, 2006, 25 (6): 39-45.
- [3] 赖延清, 刘业翔. 电解铝炭素阳极消耗研究评述 [J]. 轻金属, 2002(8): 3-8.
- [4] 朱丹青. 电解铝降低阳极碳耗的途径与措施 [J]. 轻金属, 2008 (8): 25-28.
- [5] 李 莹. 预焙阳极中微量元素的控制与生产实践 [J]. 轻金属, 2005(9): 60-62.
- [6] 高守磊, 王平甫, 夏金童, 等. 铝用阳极中微量元素的来源、危害及生产中的检测和控制[J]. 轻金属, 2006(11): 58-62.
- [7] Sheralyn Marie Hume. 阳极活性—原料性质的影响 [M]. 贵州铝厂碳素厂译. 贵阳: 贵州铝厂碳素厂, 2000: 206-207.