

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105543444 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201510952237. 4

(22) 申请日 2015. 12. 17

(71) 申请人 宁夏共享能源有限公司

地址 750021 宁夏回族自治区银川市西夏区
北京西路 550 号

(72) 发明人 张潇 许翔 惠国栋 马斌悍
张勇

(74) 专利代理机构 深圳市中知专利商标代理有
限公司 44101

代理人 孙皓 林虹

(51) Int. Cl.

C21C 7/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

增碳剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种增碳剂及其制备方法，要解决的技术问题是提高增碳剂的质量。本发明的增碳剂，由石墨料与粘接剂组成，石墨料由微粉石墨与电极粉末混合后得到，粘接剂由无机粘接剂和有机粘接剂组成。本发明的制备方法，包括以下步骤：将微粉石墨与电极粉末混合均匀，热处理，将无机粘接剂与有机粘接剂混合，将粘接剂加入到石墨原料中，造粒，得到增碳剂。本发明与现有技术相比，增碳剂的固定含碳量高，在铁水铸造工艺中与铁件、钢件的吸容性高，提升了铸件的质量，克服了铸件表面因产生大量气孔和银纹而造成局部应力集中，以及由此造成钢铁件抗冲击韧性差和断裂吸收能量低容易发生断裂的问题。本发明方法增碳剂的造粒成型率高，生产成本低。

1. 一种增碳剂,其特征在于:所述增碳剂按质量百分比,由95~98.5%的石墨料与1.5~5.0%的粘接剂组成,所述石墨料由微粉石墨与电极粉末混合后得到,粒度不超过74.0μm,微粉石墨与电极粉末的质量比为41~65:40~65;所述粘接剂由无机粘接剂和有机粘接剂按质量比1:0.75~1.4组成;所述无机粘接剂为原硅酸、硅酸盐和粘土中的一种以上与纯水的溶液,质量浓度为40.0~50.0%,硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、硅酸镁和硅酸钙中的一种以上;所述有机粘接剂由淀粉、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶和聚四氟乙烯中的一种以上与水的溶胶,质量浓度为2.5~15.0%。

2. 根据权利要求1所述的增碳剂,其特征在于:所述粘接剂的粘度为950~1563cP,pH值为6.5~10.2。

3. 根据权利要求1所述的增碳剂,其特征在于:所述微粉石墨为锂离子电池负极石墨材料加工过程中产生的石墨尾料,锂离子电池负极石墨材料为天然鳞片石墨、石油针状焦制人造石墨、煤系针状焦制人造石墨和中间相碳微球中的一种以上;所述电极粉末为废石墨电极的粉末料,废石墨电极为铸造用电炉回收的石墨电极、电解铝回收的废石墨电极、石墨冷铁回收料和废石墨坩埚料中的一种以上。

4. 一种增碳剂的制备方法,包括以下步骤:

一、将微粉石墨与电极粉末按照质量比为41~65:40~65混合均匀,得到混合后的石墨料;

二、在保护性气氛下,将石墨料以5.0~30.0°C/min的升温速度,从室温升温至1800~2800°C,保温0.5~30.0h,然后炉内自然降温至室温,过200目筛,得到石墨原料;

三、将原硅酸、硅酸盐和粘土中的一种以上与纯水混合,得到无机粘接剂,无机粘接剂的质量浓度为40.0~50.0%;所述硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、硅酸镁和硅酸钙中的一种以上;

四、将淀粉、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶和聚四氟乙烯中的一种以上的粉末,加入到100°C的纯水中,80~200rpm转速下搅拌0.1~2.0h后,自然降温至室温,配制质量浓度为2.5~15.0%的溶胶状的有机粘接剂;

五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:0.75~1.4,将无机粘接剂缓慢加入到有机粘接剂中,搅拌速度为400~1000rpm,加入完毕持续搅拌混合0.1~10h,得到粘接剂;

六、按质量百分比,将1.5~5.0%的粘接剂加入到95~98.5%的石墨原料中,直接在80~150°C的温度环境中处理,转速为200~5000rpm,时间为0.1~30.0h,得到造粒原料;

七、造粒,得到增碳剂。

5. 根据权利要求4所述的增碳剂的制备方法,其特征在于:所述微粉石墨为锂离子电池负极石墨材料加工过程中产生的石墨尾料,锂离子电池负极石墨材料为天然鳞片石墨、石油针状焦制人造石墨、煤系针状焦制人造石墨和中间相碳微球中的一种以上,粒度不超过74.0μm;所述电极粉末为废石墨电极的粉末料,废石墨电极为铸造用电炉回收的石墨电极、电解铝回收的废石墨电极、石墨冷铁回收料和废石墨坩埚料中的一种以上,粒度不超过74.0μm。

6. 根据权利要求4所述的增碳剂的制备方法,其特征在于:所述步骤一混合转速为200~1000rpm,混合时间为0.1~10.0h。

7. 根据权利要求4所述的增碳剂的制备方法,其特征在于:所述步骤二保护性气氛为氮

气、氩气中的一种或两种混合气，气体的纯度为99.9~99.999%。

8. 根据权利要求4所述的增碳剂的制备方法，其特征在于：所述步骤五粘接剂的粘度为950~1563cP，pH值为6.5~10.2。

9. 根据权利要求4所述的增碳剂的制备方法，其特征在于：所述步骤七造粒，颗粒直径为0.01~5.00mm，长度为0.10~10.0mm。

10. 根据权利要求4所述的增碳剂的制备方法，其特征在于：所述步骤七后将增碳剂颗粒烘干或自然风干干燥，所述烘干温度为60~150℃，烘干时间为0.5~50.0h。

增碳剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铸造用增碳剂及其制备方法,特别是一种石墨增碳剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 在铸造过程中,需要对铁水进行增碳,以满足不同规格的铁质材料对固定含碳量的要求,主要以添加增碳剂的方式实现。目前市售增碳剂有生铁、沥青焦增碳剂、石墨电极增碳剂、石油焦增碳剂、煤质增碳剂、人造石墨增碳剂等,但各自都存在性能缺陷,市场认可度有待提高。生铁价格较高,而且含硫量和含硅量较高,碳吸收率低。石油焦、沥青焦等通过化石燃料煅烧而成的增碳剂所含杂质难以除尽,结构过于紧密,导致吸收率较低,生产过程中会造成极大的污染。人造石墨是目前品质最好的增碳剂,但造价十分昂贵,同样在生产过程中也会对环境造成极大污染。

[0003] 随着新能源纯电动、混合动力汽车,以及分布式风力发电、储能基站等动力及储能电池产业的快速发展,以石墨为代表的锂离子电池负极材料受到科研院校和企业的广泛关注。然而,锂离子电池负极材料所用的石墨和其它负极材料在生产过程中会产生大量尾料,不仅降低了石墨原料的利用率,提高了锂离子电池材料的生产成本,甚至加重了生产环境的污染问题。现有技术通过粘合、造粒工艺合成增碳剂,能够将各种石墨类尾料重新利用,达到节能减排的效果。虽然具有生产成本较低、工艺较简单的特点。但是,石墨类增碳剂也存在明显的缺陷。一方面,增碳剂中粘接剂用量过大,导致含碳量较低。另一方面,铸造过程中有机粘接剂与与铁件、钢件存在相容性问题,并受到热胀冷缩产生内应力和能量不均匀传递的限制,在成型铸件表面和实体内产生大量气孔和银纹。容易造成因局部应力产生的缺口断裂现象,影响铸件的使用效果,这样,对增碳剂的质量提出了更高的要求。针对现有技术增碳剂以及铸件表面的缺陷问题,相关研究者提出了许多解决途径。

[0004] 中国专利公开号CN103205530A公开了一种由高温煤焦油或高温煤焦油沥青制得的富碳残渣制备增碳剂的方法,利用残渣中的主要成分游离炭以及富含碳元素大分子稠环芳烃,从资源利用和环境保护的角度出发,采用惰性气氛下的高温炭化和石墨化,脱除喹啉和甲苯不溶物,制备出的增碳剂固定含碳量为95~99%,且杂质含量较低。但残渣的提取率只有20~30%,导致煤焦油沥青的利用率较低,而且工艺复杂,生产周期长,成本较高。

[0005] 中国专利公开号CN104962686A公开了一种重利用废旧石墨电极的多孔高效增碳剂的制备方法,以废石墨电极、碳纳米管为原料,硅酸钠、碳酸氢铵、玉米秸秆灰、多孔沸石、聚乙二醇400为粘接剂,以及可控固含量的硅溶胶作为坯料表面喷涂剂。该方法制备的增碳剂杂质含量低,高温烧制后具有多孔结构,坯料表面的硅胶干燥后能够促进熔炼液的石墨化过程,利于增碳剂的均匀分散,提高了增碳剂的固定含碳量,且形态稳定、流动性好、熔入铁水速度快、碳吸收率达到95%以上,有效提高了铸件质量。但存在工艺过程涉及到酸化除杂、超声处理和粉碎,对设备的耐酸性提出了较高要求,且生产周期长,单批次产量低,难以满足大规模铸件用需求。

[0006] 中国专利公开号CN101775462A公开了一种微粉石墨类增碳剂的制备和使用方法,增碳剂以微粉石墨为原料,淀粉与羧甲基纤维素或羧甲基纤维素钠为粘接剂,解决了锂离子电池电极加工过程中的石墨尾料所致的环境污染问题。但该方法制备的增碳剂固定含碳量不易控制,而且使用有机物作为粘接剂容易导致增碳剂在冶炼过程中分解产生水蒸气与二氧化碳CO₂气体,严重影响铸件质量,同时在冶炼过程中容易使钢水喷溅,存在巨大的安全隐患。

[0007] 中国专利公开号CN1523122A公开了一种铸造用增碳剂及其制备方法,将碳材料、比重调节剂及粘接剂组分先后进行粉碎、筛分、混合处理,将0~6mm的小颗粒与0~250目粉料混合、粘结,用造粒机制成固体颗粒,干燥烘干后得到所需增碳剂。但存在工艺较为复杂的不足,涉及到碳固体颗粒的比重调节、脱氧除杂、破粒分级多道工序,同时,在钢水精炼过程中存在界面和熔化,以及防氧化工工序的惰性气氛保护问题。

[0008] 可见,国内有能够生产高固定含碳量增碳剂的厂家,虽有利用锂离子电池的石墨尾料生产增碳剂,但存在产品质量不高,工艺复杂、生产周期长,或原料利用率高、环境污染小,但产品质量无法满足高端装备和铸件要求的矛盾。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种增碳剂及其制备方法,要解决的技术问题是提高增碳剂的质量。

[0010] 本发明采用以下技术方案:一种增碳剂,按质量百分比,由95~98.5%的石墨料与1.5~5.0%的粘接剂组成,所述石墨料由微粉石墨与电极粉末混合后得到,粒度不超过74.0μm,微粉石墨与电极粉末的质量比为41~65:40~65;所述粘接剂由无机粘接剂和有机粘接剂按质量比1:0.75~1.4组成;所述无机粘接剂为原硅酸、硅酸盐和粘土中的一种以上与纯水的溶液,质量浓度为40.0~50.0%,硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、硅酸镁和硅酸钙中的一种以上;所述有机粘接剂由淀粉、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶和聚四氟乙烯中的一种以上与水的溶胶,质量浓度为2.5~15.0%。

[0011] 本发明的粘接剂的粘度为950~1563cP,pH值为6.5~10.2。

[0012] 本发明的微粉石墨为锂离子电池负极石墨材料加工过程中产生的石墨尾料,锂离子电池负极石墨材料为天然鳞片石墨、石油针状焦制人造石墨、煤系针状焦制人造石墨和中间相碳微球中的一种以上;所述电极粉末为废石墨电极的粉末料,废石墨电极为铸造用电炉回收的石墨电极、电解铝回收的废石墨电极、石墨冷铁回收料和废石墨坩埚料中的一种以上。

[0013] 一种增碳剂的制备方法,包括以下步骤:

[0014] 一、将微粉石墨与电极粉末按照质量比为41~65:40~65混合均匀,得到混合后的石墨料;

[0015] 二、在保护性气氛下,将石墨料以5.0~30.0°C/min的升温速度,从室温升温至1800~2800°C,保温0.5~30.0h,然后炉内自然降温至室温,过200目筛,得到石墨原料;

[0016] 三、将原硅酸、硅酸盐和粘土中的一种以上与纯水混合,得到无机粘接剂,无机粘接剂的质量浓度为40.0~50.0%;所述硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、硅酸镁和硅酸钙中的一种以上;

[0017] 四、将淀粉、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶和聚四氟乙烯中的一种以上的粉末，加入到100℃的纯水中，80～200rpm转速下搅拌0.1～2.0h后，自然降温至室温，配制成质量浓度为2.5～15.0%的溶胶状的有机粘接剂；

[0018] 五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:0.75～1.4，将无机粘接剂缓慢加入到有机粘接剂中，搅拌速度为400～1000rpm，加入完毕持续搅拌混合0.1～10h，得到粘接剂；

[0019] 六、按质量百分比，将1.5～5.0%的粘接剂加入到95～98.5%的石墨原料中，直接在80～150℃的温度环境中处理，转速为200～5000rpm，时间为0.1～30.0h，得到造粒原料；

[0020] 七、造粒，得到增碳剂。

[0021] 本发明的方法微粉石墨为锂离子电池负极石墨材料加工过程中产生的石墨尾料，锂离子电池负极石墨材料为天然鳞片石墨、石油针状焦制人造石墨、煤系针状焦制人造石墨和中间相碳微球中的一种以上，粒度不超过74.0μm；所述电极粉末为废石墨电极的粉末料，废石墨电极为铸造用电炉回收的石墨电极、电解铝回收的废石墨电极、石墨冷铁回收料和废石墨坩埚料中的一种以上，粒度不超过74.0μm。

[0022] 本发明的方法步骤一混合转速为200～1000rpm，混合时间为0.1～10.0h。

[0023] 本发明的方法步骤二保护性气氛为氮气、氩气中的一种或两种混合气，气体的纯度为99.9～99.999%。

[0024] 本发明的方法步骤五粘接剂的粘度为950～1563cP，pH值为6.5～10.2。

[0025] 本发明的方法步骤七造粒，颗粒直径为0.01～5.00mm，长度为0.10～10.0mm。

[0026] 本发明的方法步骤七后将增碳剂颗粒烘干或自然风干干燥，所述烘干温度为60～150℃，烘干时间为0.5～50.0h。

[0027] 本发明与现有技术相比，增碳剂的固定含碳量高，在铁水铸造工艺中与铁件、钢件的吸容性高，提升了铸件的质量，克服了铸件表面因产生大量气孔和银纹而造成局部应力集中，以及由此造成钢铁件抗冲击韧性差和断裂吸收能量低容易发生断裂的问题，本发明方法增碳剂的造粒成型率高，生产成本低，同时解决了石墨电极在加工过程中产生石墨尾料利用率低和环境污染较为严重的问题。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明。

[0029] 本发明的增碳剂，按质量百分比，由95～98.5%的石墨料与1.5～5.0%的粘接剂组成，其中，石墨料由微粉石墨与电极粉末混合后得到，微粉石墨与电极粉末的质量比为41～65:40～65。

[0030] 微粉石墨为锂离子电池负极石墨材料加工过程中产生的石墨尾料，锂离子电池负极石墨材料为天然鳞片石墨、石油针状焦制人造石墨、煤系针状焦制人造石墨和中间相碳微球MCMB中的一种以上。

[0031] 微粉石墨的质量含碳量为96.0～99.0%，水分含量为0.05～0.25%，灰分含量为0.15～1.60%，挥发分含量为0.79～2.10%，含硫量为0.01～0.05%。粒度不超过74.0μm。

[0032] 电极粉末为废石墨电极的粉末料，废石墨电极为铸造用电炉回收的石墨电极、电解铝回收的废石墨电极、石墨冷铁回收料和废石墨坩埚料中的一种以上。

[0033] 电极粉末的质量含碳量为95.5~99.0%，水分含量为0.05~0.35%，灰分含量为0.15~2.00%，挥发分含量为0.79~2.10%，含硫量为0.01~0.05%。粒度不超过74.0 μm 。

[0034] 粘接剂由无机粘接剂和有机粘接剂按质量比1:0.75~1.4组成。粘接剂的粘度为950~1563cP,pH值为6.5~10.2。其中，

[0035] 无机粘接剂为原硅酸、硅酸盐和粘土中的一种以上与纯水的溶液，质量浓度为40.0~50.0%。

[0036] 硅酸盐为硅酸钠Na₂SiO₃、硅酸钾K₂SiO₃、硅酸镁MgSiO₃和硅酸钙CaSiO₃中的一种以上。

[0037] 有机粘接剂由淀粉、羧甲基纤维素CMC、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶和聚四氟乙烯中的一种以上与水的溶胶，质量浓度为2.5~15.0%。

[0038] 本发明的增碳剂的制备方法，包括以下步骤：

[0039] 一、将微粉石墨与电极粉末按照质量份数41~65:40~65的比例混合均匀，得到混合后的石墨料，采用三维混合机或锥形混合机，混合转速为200~1000rpm，混合时间为0.1~10.0h。

[0040] 微粉石墨为锂离子电池负极石墨材料加工过程中产生的石墨尾料，锂离子电池负极石墨材料为天然鳞片石墨、石油针状焦制人造石墨、煤系针状焦制人造石墨和中间相碳微球MCMB中的一种以上。

[0041] 微粉石墨的质量含碳量为96.0~99.0%，水分含量为0.05~0.25%，灰分含量为0.15~1.60%，挥发分含量为0.79~2.10%，含硫量为0.01~0.05%。粒度不超过74.0 μm 。

[0042] 电极粉末为废石墨电极的粉末料，废石墨电极为铸造用电炉回收的石墨电极、电解铝回收的废石墨电极、石墨冷铁回收料和废石墨坩埚料中的一种以上。

[0043] 电极粉末的质量含碳量为95.5~99.0%，水分含量为0.05~0.35%，灰分含量为0.15~2.00%，挥发分含量为0.79~2.10%，含硫量为0.01~0.05%。粒度不超过74.0 μm 。

[0044] 二、在保护性气氛下，将石墨料以5.0~30.0°C/min的升温速度，从室温(20°C)升温至1800~2800°C，保温0.5~30.0h，进行热处理，然后炉内自然降温至室温，过200目振动筛，得到石墨原料。

[0045] 热处理作用为减少石墨料中的挥发分和含硫量，对石墨原料进行提纯。

[0046] 保护性气氛为氮气、氩气中的一种或两种混合气，保护性气体的纯度为99.9~99.999%。

[0047] 三、将原硅酸、硅酸盐和粘土中的一种以上与纯水混合，得到无机粘接剂，无机粘接剂的质量浓度为40.0~50.0%。

[0048] 硅酸盐为硅酸钠Na₂SiO₃、硅酸钾K₂SiO₃、硅酸镁MgSiO₃和硅酸钙CaSiO₃中的一种以上。

[0049] 无机粘接剂的作用为将石墨原料粘结起来并提高粘结后的硬度，使其能够被顺利挤出成型。

[0050] 四、将淀粉、羧甲基纤维素CMC、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶和聚四氟乙烯中的一种以上的粉末，依次加入到100°C的纯水中，80~200rpm转速下搅拌0.1~2.0h后，自然降温至室温，配制成质量浓度为2.5~15.0%的溶胶状的有机粘接剂。

[0051] 有机粘接剂的作用为将石墨原料粘结成型。

[0052] 五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:0.75~1.4,将无机粘接剂缓慢加入到有机粘接剂中,边加边搅拌,搅拌速度为400~1000rpm,加入完毕持续搅拌混合0.1~10h,得到粘接剂。粘接剂的粘度为950~1563cP,pH值为6.5~10.2。

[0053] 无机粘接剂与有机粘接剂的协调作用为有机粘结剂将石墨原料粘结成型,无机黏结剂提高了粘结后的整体强度,便于被挤出成型,而且干燥后不易碎裂。

[0054] 六、按质量百分比,将1.5~5.0%的粘接剂加入到95~98.5%的石墨原料中,使用三维混料机、V型混料机或锥型混料机,直接在80~150℃的温度环境中进行热蒸干和高速搅拌混合处理,转速为200~5000rpm,时间为0.1~30.0h,得到造粒原料。

[0055] 七、将造粒原料用造粒机按现有技术造粒,颗粒直径为0.01~5.00mm,长度为0.10~10.0mm,得到增碳剂颗粒。

[0056] 八、将增碳剂颗粒烘干或自然风干干燥,得到增碳剂,然后装袋包装。

[0057] 采用烘干的方法干燥时,将增碳剂颗粒直接置于热烘干温度为60~150℃的环境中,烘干时间为0.5~50.0h。

[0058] 本发明方法制备得到的增碳剂为圆柱状颗粒,直径为0.01~5.00mm,长度为0.10~10.0mm。按照GB/T 3521-2008《石墨化学分析方法》对增碳剂的各项性能指标进行测试,质量含碳量为96.9~98.2%,水分含量为0.19~0.28%,灰分含量为0.95~1.5%,挥发分含量为0.63~1.4%,含硫量为0.03~0.14%。石墨增碳剂颗粒呈圆柱状,表面无明显纹理,在运输过程中不易被挤碎。

[0059] 将实施例得到的增碳剂加入到马扎克与通用电器公司用大型铸件的铸造工艺中,能够降低冶炼过程中有机粘结剂分解产生水蒸汽与CO₂气体的副产物量,提升了铸件的质量,克服了铸件表面因产生大量气孔和银纹而造成局部应力集中,以及由此造成钢铁件抗冲击韧性差和断裂吸收能量低容易发生断裂的问题。本发明方法工艺简单,容易控制,原料为石墨尾料和废石墨电极,生产成本极低,增碳剂的造粒成型率高,同时解决石墨尾料和废石墨电极对环境造成的污染。

[0060] 实施例1

[0061] 一、称取天然鳞片石墨尾料55Kg,铸造用电炉回收的石墨电极的粉末料50Kg,质量比为55:50,加入到三维混合机中进行处理,转速为200rpm,混合时间为0.1h,得到石墨料。微粉石墨和电极粉末的含量测试结果见表1和表2。

[0062] 二、将石墨料压实,置于箱式气氛电阻炉中,在纯度为99.9%的氮气气氛中,以5°C/min的升温速度,从室温升温至2300°C,保温0.5h后自然降温至室温,取出后,过200目振动筛,得到石墨原料,平均粒度为18.8μm。

[0063] 三、将原硅酸与硅酸钠按质量百分比10%:90%共混,称取原硅酸与硅酸钠的共混物3Kg,加入4.5Kg纯水配制成质量浓度40.0%的无机粘接剂。

[0064] 四、称取羧甲基纤维素CMC 4Kg,加入到100°C的152Kg纯水中,在140rpm转速下搅拌0.1h,自然降温至室温,配制成质量浓度为2.56%的溶胶状的有机粘接剂。

[0065] 五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:1.3,将无机粘接剂加入到有机粘接剂中,搅拌速率700rpm,加入完毕持续搅拌混合0.1h,得到粘接剂,粘结剂的粘度和pH值测试结果见表3。

[0066] 六、按质量百分比为5%:95%,称取5.0Kg粘结剂,加入到95Kg石墨原料中,置于V

形混料机中,以立式混合的方式,直接在150℃的温度环境中,转速为200rpm,搅拌0.1h,得到造粒原料。

[0067] 七、将造粒原料加入到造粒机中进行造粒和切粒,直径为2.0mm,长度为3.0mm,得到增碳剂颗粒。

[0068] 八、将增碳剂颗粒置于烘干机中,烘干温度为60℃,烘干0.5h后,得到增碳剂,装袋、包装。

[0069] 对实施例1制得的增碳剂进行测试,测试结果为:含碳量为97.50%、水分为0.28%、灰分为1.21%、挥发分为0.94%、硫含量为0.07%。见表4。

[0070] 实施例2

[0071] 一、称取石油针状焦制人造石墨尾料65Kg,电解铝回收的废石墨电极的粉末料40Kg,质量比为65:40,加入到锥形混合机中进行处理,转速为1000rpm,混合时间为10h,得到石墨料。微粉石墨和电极粉末的含量测试结果见表1和表2。

[0072] 二、将石墨料压实,置于箱式气氛电阻炉中,在纯度为99.999%的氩气气氛中,以30℃/min的升温速度,从室温升温至2800℃,保温30h后自然降温至室温,取出后,过200目振动筛,得到石墨原料,平均粒度为20.5μm。

[0073] 三、将硅酸钠与硅酸钾按质量百分比20%:80%共混,称取硅酸钠与硅酸钾的共混物3.5Kg,加入3.5Kg纯水配制成质量浓度50.0%的无机粘接剂。

[0074] 四、将羧甲基纤维素CMC与淀粉按质量百分比90%:10%的比例混合,称取甲基纤维素CMC与淀粉的混合物4Kg,加入到100℃的22.6Kg纯水中,在80rpm转速下搅拌2h,自然降温至室温,配制成质量浓度为15%的溶胶状的有机粘接剂。

[0075] 五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:1,将无机粘接剂加入到有机粘接剂中,搅拌速率1000rpm,加入完毕持续搅拌混合10h,得到粘接剂,粘结剂的粘度和pH值测试结果见表3。

[0076] 六、按质量百分比为5%:95%,称取5Kg粘结剂,加入到95Kg石墨原料中,置于锥形混料机中,以卧式混合的方式,直接在115℃的温度环境中,转速为5000rpm,搅拌30h,得到造粒原料。

[0077] 七、将造粒原料加入到造粒机中进行造粒和切粒,直径为1.2mm,长度为3.6mm,得到增碳剂颗粒。

[0078] 八、将增碳剂颗粒置于烘干机中,烘干温度为150℃,烘干50h后,得到增 碳剂,装袋、包装。

[0079] 对实施例2制得的增碳剂进行测试,测试结果为:含碳量为97.8%、水分为0.25%、灰分为1.16%、挥发分为0.74%、硫含量为0.05%。见表4。

[0080] 实施例3

[0081] 一、称取煤系针状焦制人造石墨尾料41Kg,石墨冷铁回收料的粉末料65Kg,质量比为41:65,加入到三维混合机中进行处理,转速为600rpm,混合时间为5.0h,得到石墨料。微粉石墨和电极粉末的含量测试结果见表1和表2。

[0082] 二、将石墨料压实,置于箱式气氛电阻炉中,在纯度为99.99%的氮气和99.99%的氩气混合气氛中,以18℃/min的升温速度,从室温升温至1800℃,保温15h后自然降温至室温,取出后,过200目振动筛,得到石墨原料,平均粒度为19.4μm。

[0083] 三、将硅酸钠与硅酸镁按质量百分比30%:70%共混,称取硅酸钠与硅酸镁的共混物3Kg,加入3.67Kg纯水配制成质量浓度45.0%的无机粘接剂。

[0084] 四、将羧甲基纤维素CMC与丁苯橡胶按质量百分比80%:20%的比例混合,称取甲基纤维素CMC与丁苯橡胶的混合物3Kg,加入到100℃的30.33Kg纯水中,在200rpm转速下搅拌1.5h,自然降温至室温,配制成质量浓度为9%的溶胶状的有机粘接剂。

[0085] 五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:1,将无机粘接剂加入到有机粘接剂中,搅拌速率400rpm,加入完毕持续搅拌混合5h,得到粘接剂,粘结剂的粘度和pH值测试结果见表3。

[0086] 六、按质量百分比为4%:96%,称取4Kg粘结剂,加入到96Kg石墨原料中,置于锥形混料机中,以卧式混合的方式,直接在80℃的温度环境中,转速为2600rpm,搅拌15h,得到造粒原料。

[0087] 七、将造粒原料加入到造粒机中进行造粒和切粒,直径为2.2mm,长度为3.6mm,得到增碳剂颗粒。

[0088] 八、将增碳剂颗粒自然风干干燥后,装袋、包装,得到增碳剂。

[0089] 对实施例3制得的增碳剂进行测试,测试结果为:含碳量为96.9%、水分为0.22%、灰分为1.34%、挥发分为1.40%、硫含量为0.14%。见表4。

[0090] 实施例4

[0091] 一、称取中间相碳微球尾料55Kg,废石墨坩埚料的粉末料52.75Kg,质量比为55:52.7,加入到锥形混合机中进行处理,转速为200rpm,混合时间为0.1h,得到石墨料。微粉石墨和电极粉末的含量测试结果见表1和表2。

[0092] 二、将石墨料压实,置于箱式气氛电阻炉中,在纯度为99.99%的氮气中,以5℃/min的升温速度,从室温升温至2800℃,保温0.5h后自然降温至室温,取出后,过200目振动筛,得到石墨原料,平均粒度为19.6μm。

[0093] 三、称取硅酸钠1.8Kg,加入2.7Kg纯水配制成质量浓度40%的无机粘接剂。

[0094] 四、将羧甲基纤维素CMC与聚四氟乙烯按质量百分比70%:30%的比例混合,称取甲基纤维素CMC与聚四氟乙烯的混合物2.5Kg,加入到100℃的97.5Kg纯水中,在140rpm转速下搅拌0.1h,自然降温至室温,配制成质量浓度为2.5%的溶胶状的有机粘接剂。

[0095] 五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:1.4,将无机粘接剂加入到有机粘接剂中,搅拌速率700rpm,加入完毕持续搅拌混合10h,得到粘接剂,粘结剂的粘度和pH值测试结果见表3。

[0096] 六、按质量百分比为2.3%:97.7%,称取2.3Kg粘结剂,加入到97.7Kg石墨原料中,置于三维混料机中,以卧式混合的方式,直接在150℃的温度环境中,转速为200rpm,搅拌30h,得到造粒原料。

[0097] 七、将造粒原料加入到造粒机中进行造粒和切粒,直径为1.5mm,长度为3.5mm,得到增碳剂颗粒。

[0098] 八、将增碳剂颗粒自然风干干燥后,装袋、包装,得到增碳剂。

[0099] 对实施例4制得的增碳剂进行测试,测试结果为:含碳量为98.20%、水分为0.19%、灰分为0.95%、挥发分为0.63%、硫含量为0.03%。见表4。

[0100] 实施例5

[0101] 一、称取天然鳞片石墨尾料42.5Kg,铸造用电炉回收的石墨电极的粉末料65.0Kg,质量比为42.5:65,加入到三维混合机中进行处理,转速为1000rpm,混合时间为10h,得到石墨料。微粉石墨和电极粉末的含量测试结果见表1和表2。

[0102] 二、将石墨料压实,置于箱式气氛电阻炉中,在纯度为99.99%的氩气气氛中,以30°C/min的升温速度,从室温升温至1800°C,保温30h后自然降温至室温,取出后,过200目振动筛,得到石墨原料,平均粒度为21.2μm。

[0103] 三、将原硅酸与硅酸钾按质量百分比40%:60%共混,称取原硅酸与硅酸钾的共混物2.5Kg,加入2.5Kg纯水配制成质量浓度50%的无机粘接剂。

[0104] 四、将淀粉与丁苯橡胶按质量百分比60%:40%的比例混合,称取淀粉与丁苯橡胶的混合物2Kg,加入到100°C的11.3Kg纯水中,在80rpm转速下搅拌2h,自然降温至室温,配制质量浓度为15%的溶胶状的有机粘接剂。

[0105] 五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:0.8,将无机粘接剂加入到有机粘接剂中,搅拌速率1000rpm,加入完毕持续搅拌混合5h,得到粘接剂,粘结剂的粘度和pH值测试结果见表3。

[0106] 六、按质量百分比为2.5%:97.5%,称取2.5Kg粘结剂,加入到97.5Kg石墨原料中,置于锥形混料机中,以卧式混合的方式,直接在115°C的温度环境中,转速为5000rpm,搅拌15h,得到造粒原料。

[0107] 七、将造粒原料加入到造粒机中进行造粒和切粒,直径为2.5mm,长度为3.5mm,得到增碳剂颗粒。

[0108] 八、将增碳剂颗粒置于烘干机中,烘干温度为110°C,烘干25h后,得到增碳剂,装袋、包装。

[0109] 对实施例5制得的增碳剂进行测试,测试结果为:含碳量为96.90%、水分为0.21%、灰分为1.50%、挥发分为1.35%、硫含量为0.04%。见表4。

[0110] 实施例6

[0111] 一、称取石油针状焦制人造石墨尾料54Kg,石墨冷铁回收料的粉末料50.0Kg,质量比为54:50,加入到锥形混合机中进行处理,转速为6000rpm,混合时间为5h,得到石墨料。微粉石墨和电极粉末的含量测试结果见表1和表2。

[0112] 二、将石墨料压实,置于箱式气氛电阻炉中,在纯度为99.9%的氮气和99.9%的氩气混合气氛中,以18°C/min的升温速度,从室温升温至2300°C,保温15h后自然降温至室温,取出后,过200目振动筛,得到石墨原料,平均粒度为20.4μm。

[0113] 三、将原硅酸与硅酸镁按质量百分比50%:50%共混,称取原硅酸与硅酸镁的共混物2Kg,加入2.44Kg纯水配制成质量浓度45%的无机粘接剂。

[0114] 四、将淀粉与聚四氟乙烯按质量百分比50%:50%的比例混合,称取淀粉与聚四氟乙烯的混合物2Kg,加入到100°C的20.2Kg纯水中,在200rpm转速下搅拌1.5h,自然降温至室温,配制质量浓度为9%的溶胶状的有机粘接剂。

[0115] 五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:1,将无机粘接剂加入到有机粘接剂中,搅拌速率400rpm,加入完毕持续搅拌混合0.1h,得到粘接剂,粘结剂的粘度和pH值测试结果见表3。

[0116] 六、按质量百分比为2%:98%,称取2Kg粘结剂,加入到98Kg石墨原料中,置于锥形

混料机中,以卧式混合的方式,直接在80℃的温度环境中,转速为2600rpm,搅拌1.5h,得到造粒原料。

[0117] 七、将造粒原料加入到造粒机中进行造粒和切粒,直径为1.8mm,长度为4.0mm,得到增碳剂颗粒。

[0118] 八、将增碳剂颗粒置于烘干机中,烘干温度为60℃,烘干50h后,得到增碳剂,装袋、包装。

[0119] 对实施例6制得的增碳剂进行测试,测试结果为:含碳量为97.2%、水分为0.25%、灰分为1.42%、挥发分为1.08%、硫含量为0.05%。见表4。

[0120] 实施例7

[0121] 一、称取天然鳞片石墨尾料60Kg,废石墨坩埚料的粉末料48.5Kg,质量比为60:48.5,加入到三维混合机中进行处理,转速为200rpm,混合时间为0.1h,得到石墨料。微粉石墨和电极粉末的含量测试结果见表1和表2。

[0122] 二、将石墨料压实,置于箱式气氛电阻炉中,在纯度为99.99%的氮气气氛中,以5℃/min的升温速度,从室温升温至2800℃,保温0.5h后自然降温至室温,取出后,过200目振动筛,得到石墨原料,平均粒度为18.9μm。

[0123] 三、称取硅酸钠2Kg,加入3Kg纯水配制成质量浓度40%的无机粘接剂。

[0124] 四、将羧甲基纤维素CMC与淀粉按质量百分比40%:60%的比例混合,称取羧甲基纤维素CMC与淀粉的混合物1.5Kg,加入到100℃的58.5Kg纯水中,在80rpm转速下搅拌2h,自然降温至室温,配制成质量浓度为2.5%的溶胶状的有机粘接剂。

[0125] 五、按无机粘接剂与有机粘接剂的质量比为1:0.75,将无机粘接剂加入到有机粘接剂中,搅拌速率700rpm,加入完毕持续搅拌混合10h,得到粘接剂,粘结剂的粘度和pH值测试结果见表3。

[0126] 六、按质量百分比为1.5%:98.5%,称取1.5Kg粘结剂,加入到98.5Kg石墨原料中,置于V形混料机中,以立式混合的方式,直接在115℃的温度环境中,转速为200rpm,搅拌0.1h,得到造粒原料。

[0127] 七、将造粒原料加入到造粒机中进行造粒和切粒,直径为1.5mm,长度为3.8mm,得到增碳剂颗粒。

[0128] 八、将增碳剂颗粒置于烘干机中,烘干温度为150℃,烘干0.5h后,得到增碳剂,装袋、包装。

[0129] 对实施例7制得的增碳剂进行测试,测试结果为:含碳量为98.9%、水分为0.16%、灰分为0.52%、挥发分为0.40%、硫含量为0.02%。见表4。

[0130] 本发明具有以下优点:

[0131] 1)增碳剂为柱状的颗粒,成品中可挥发性粉末含量少,粒度分布集中,质量稳定,包装过程中无扬尘,在运输过程中不易被粉碎,且增碳效果优异;从现场的使用情况来看,本发明的增碳剂在加入铁水中后,能够很好地熔化,碳回收率高。

[0132] 2)本发明的增碳剂的原料为石墨尾料和废旧石墨电极粉末,生产出的增碳剂具有低硫、低水分、高固定碳的特点,可以显著改善铸件表面容易产生气孔和银纹的缺陷,有利于保障炼钢过程的安全。

[0133] 3)本发明的增碳剂粒度可自由调节,适用于各种大小的熔炉。

[0134] 表1实施例1~7的微粉石墨的化学成分含量

[0135]

项目	微粉石墨				
	含碳量/%	水分/%	灰分/%	挥发分/%	硫含量/%
实施例 1	98.00	0.18	0.56	1.24	0.02
实施例 2	97.23	0.15	1.03	1.56	0.03
实施例 3	96.83	0.21	1.26	1.67	0.03
实施例 4	98.74	0.09	0.18	0.98	0.01
实施例 5	96.29	0.24	1.45	1.98	0.04
实施例 6	96.13	0.21	1.57	2.05	0.04
实施例 7	97.98	0.19	0.54	1.27	0.02

[0136] 表2实施例1~7的电极粉末的化学成分含量

[0137]

项目	电极粉末				
	含碳量/%	水分/%	灰分/%	挥发分/%	硫含量/%
实施例 1	97.93	0.22	0.66	1.16	0.03
实施例 2	97.16	0.20	1.14	1.47	0.03
实施例 3	96.77	0.25	1.35	1.59	0.04
实施例 4	98.65	0.15	0.27	0.91	0.02
实施例 5	96.25	0.29	1.54	1.87	0.05
实施例 6	96.09	0.25	1.67	1.94	0.05
实施例 7	97.97	0.23	0.63	1.14	0.03

[0138] 表3粘接剂的粘度和pH值

[0139]

项目	粘度/cP	pH值
实施例1	1286	6.5
实施例2	1435	9.6
实施例3	950	9.5
实施例4	1056	10.2
实施例5	1098	8.9
实施例6	1125	8.8

实施例7	1563	7.5
------	------	-----

[0140] 表4实施例1~7增碳剂的化学成分

[0141]

项目	含碳量/%	水分/%	灰分/%	挥发分/%	硫含量/%
实施例1	97.5	0.28	1.21	0.94	0.07
实施例2	97.8	0.25	1.16	0.74	0.05
实施例3	96.9	0.22	1.34	1.40	0.14
实施例4	98.2	0.19	0.95	0.63	0.03
实施例5	96.9	0.21	1.50	1.35	0.04
实施例6	97.2	0.25	1.42	1.08	0.05
实施例7	98.9	0.16	0.52	0.40	0.02