



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103038395 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201180037261.5

(22)申请日 2011.07.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103038395 A

(43)申请公布日 2013.04.10

(30)优先权数据
102010038650.2 2010.07.29 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.01.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2011/063072 2011.07.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/013767 DE 2012.02.02

(73)专利权人 西格里碳素欧洲公司
地址 德国威斯巴登

(72)发明人 马丁·库赫尔 詹努兹·图马拉
弗兰克·希尔特曼

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 穆德骏

(51)Int.Cl.
G25C 3/08(2006.01)

(56)对比文件
US 4308115 ,1981.12.29,
US 4308115 ,1981.12.29,
US 4376029 ,1983.03.08,第4栏第52行-第
5栏第64行.
US 20060131169 A1,2006.06.22,第24-26
段和表2.

CN 101158048 A,2008.04.09,
李庆余等.TiB2复合阴极涂层的高温电阻
率.《中南大学学报(自然科学版)》.2005,第36卷
(第3期),第417-121页.

审查员 危灿

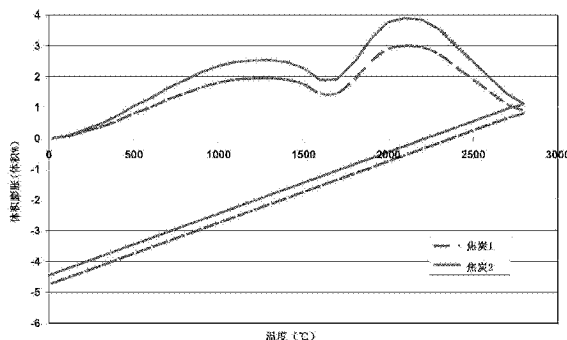
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

制造铝电解池用阴极块的方法和阴极块

(57)摘要

本发明涉及一种制造阴极块的方法,其包括以下步骤:提供包括焦炭的原材料、形成所述阴极块、碳化和石墨化以及冷却。根据本发明,所述焦炭包含两种类型的焦炭,在碳化和/或石墨化和/或冷却期间,所述两种类型的焦炭具有不同的体积改变特性。



1. 一种用于制造阴极块的方法,其包括以下步骤:提供包括焦炭的原材料、形成所述阴极块、碳化和石墨化以及冷却,其特征在于所述焦炭包含如下的两种类型的焦炭,在所述碳化和/或石墨化和/或冷却期间,所述两种类型的焦炭具有不同的体积改变特性,其中自所述形成步骤形成的阴极块是生坯,并且将所述生坯加热到在2400至3000℃范围内的最终温度,其中发生碳化步骤和紧接其后的石墨化步骤,并且随后冷却。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于获得了体积密度超过 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ 的阴极块。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于获得了碳部分的体积密度超过 $1.71\text{g}/\text{cm}^3$ 的阴极块。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述两种类型的焦炭包括第一类型的焦炭和第二类型的焦炭,其中在所述碳化和/或石墨化和/或冷却期间,与所述第二类型的焦炭相比,所述第一类型的焦炭显示出较大的收缩和/或膨胀。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于在所述碳化和/或石墨化和/或冷却期间,所述第一类型的焦炭的体积相关的收缩和/或膨胀比所述第二类型的焦炭的体积相关的收缩和/或膨胀大至少10%。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于在所述碳化和/或石墨化和/或冷却期间,所述第一类型的焦炭的体积相关的收缩和/或膨胀比所述第二类型的焦炭的体积相关的收缩和/或膨胀大至少100%。

7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于所述第二类型的焦炭在焦炭总量中的重量百分比量分数总计在50%至90%之间。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于将其它含碳材料和/或沥青和/或添加剂加到所述焦炭中。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于所述其它含碳材料包含有含石墨的材料。

10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于相对于焦炭和其它含碳材料的总量,所述其它含碳材料以1至40重量%存在。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,除了焦炭和视情况添加的其它含碳材料的量以外,沥青以5至40重量%的量加入。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于将所述阴极块制造为多层块,其中第一层含有作为原材料的焦炭和视情况添加的其它含碳材料,并且第二层含有作为原材料的焦炭和耐火硬质材料以及视情况添加的其它含碳材料。

13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于所述第一层和/或所述第二层的焦炭包含两种类型的焦炭,在所述碳化和/或石墨化和/或冷却期间具有不同体积改变特性的所述两种类型的焦炭导致超过 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 的所形成石墨的压实。

14. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于所述第二层的高度总计达所述阴极块的总高度的10%至50%。

15. 一种阴极块,其是根据权利要求1至14中的任一项所述的方法制造的阴极块,其特征在于在所述阴极块的与碳部分相关的至少一层中的体积密度为至少大于 $1.70\text{g}/\text{cm}^3$ 。

制造铝电解池用阴极块的方法和阴极块

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造铝电解池用阴极块的方法和一种阴极块。

背景技术

[0002] 一种制造金属铝的已知方法是霍尔-埃鲁法(Hall-Heroult process)。在该电解法中,电解池的基底通常由包含个别阴极块的阴极表面形成。阴极经由钢棒从下面接触,其被引入在阴极块下侧的相应细长凹槽中。

[0003] 常规地,通过将焦炭与诸如无烟煤、碳或石墨的含碳粒子混合、压实并碳化来进行阴极块的制造。如果有必要,接着是在较高温度下的石墨化步骤,在该步骤中使含碳粒子和焦炭至少部分地转化成石墨。获得碳阴极,其至少部分地由石墨制成。

[0004] 阴极块的使用寿命受许多影响限制。特别是,由液态铝和电解质、尤其冰晶石引起的腐蚀和磨蚀,经过一定的时间从表面开始破坏阴极块。

[0005] 过去已经采用了多种措施来增加阴极块的耐磨性。例如,已经尝试提高阴极块的体积密度,这用以提高其坚实度且因此提高其耐磨性。然而,在完全石墨化的非浸渍式阴极块的情形下仅可实现最高达 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ 的体积密度,因此耐磨性仍然低于最佳值。

[0006] 另一方面,已经用二硼化钛(TiB_2) (描述在CN1062008中)或用例如描述在例如DE112006004078中的 TiB_2 -碳混合物涂覆碳阴极。 TiB_2 可明显地改善铝在阴极上的润湿特性且另外有助于更大的硬度和耐磨性。然而,在碳阴极上的 TiB_2 层和碳与 TiB_2 的复合层的耐磨性仍然太低,且设置有相应层的阴极块的耐磨性因此也太低。

发明内容

[0007] 因此,本发明的问题在于提供具有高耐磨性的碳基阴极并提供其制造方法。

[0008] 通过根据权利要求1所述的方法解决该问题。一种制造阴极块的方法包括以下步骤:提供包括焦炭的原材料、形成阴极块、碳化和石墨化以及冷却。根据本发明,所述焦炭包含如下的两种类型的焦炭,在碳化和/或石墨化和/或冷却期间,其具有不同的体积改变特性。

[0009] 在所述石墨化步骤中,将至少一部分在阴极块中的碳转化成石墨。

[0010] 已经惊人地显示,与在用常规方法制造的阴极块的情形下相比,用根据本发明的方法制造的阴极块的使用寿命长得多。

[0011] 用根据本发明的方法制造的阴极块的碳部分的体积密度优选超过 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ 、特别优选超过 $1.71\text{g}/\text{cm}^3$ 、尤其高达 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0012] 据推测,较高的体积密度有利地促成较久的使用寿命。这一方面可能基于如下的事实,即每单位体积的阴极块存在更大质量,在每单位时间给定的质量磨损下,其在给定的磨损期之后产生较高的残留质量。另一方面,可假定具有相应较低孔隙率的较高体积密度防止了充当腐蚀介质的电解质的浸渗。

[0013] 这两种类型的焦炭有利地包括第一类型的焦炭和第二类型的焦炭,其中在碳化

和/或石墨化和/或冷却期间,与第二类型的焦炭相比,第一类型的焦炭显示出较大的收缩和/或膨胀。在这方面,较大的收缩和/或膨胀有利地产生不同的体积改变特性,据推测,与混合具有相同收缩和/或膨胀的类型的焦炭相比,其特别适合导致更大的压实。由此,较大的收缩和/或膨胀涉及任意的温度范围。因此,例如,第一焦炭的较大的收缩可能仅存在于碳化期间。另一方面,例如,较大的膨胀可能另外地或者作为替代地存在于在碳化与石墨化之间的过渡区中。作为替代地或另外地,不同的体积改变特性可能存在于冷却期间。

[0014] 在碳化和/或石墨化和/或冷却期间所述第一类型的焦炭的体积相关的收缩和/或膨胀优选比第二类型的焦炭的体积相关的收缩和/或膨胀高至少10%,尤其高至少25%,尤其高至少50%。因此,例如,在第一类型的焦炭的收缩高10%的情形下,对于第二类型的焦炭,从室温到2000℃的收缩为1.0体积%,而对于第一类型的焦炭,从室温到2000℃的收缩为1.1体积%。

[0015] 在碳化和/或石墨化和/或冷却期间第一类型的焦炭的体积相关的收缩和/或膨胀有利地比第二类型的焦炭的体积相关的收缩和/或膨胀高至少100%,尤其高至少200%,尤其高至少300%。因此,例如,在第一类型的焦炭的膨胀高300%的情形下,对于第二类型的焦炭,从室温到1000℃的膨胀为1.0体积%,而对于第一类型的焦炭,从室温到1000℃的膨胀为4.0体积%。

[0016] 根据本发明的方法还涵盖第一类型的焦炭经历收缩、而第二类型的焦炭在相同温度范围内经历膨胀的情形。高300%的收缩和/或膨胀因此还包括例如第二类型的焦炭收缩1.0体积%、而第一类型的焦炭膨胀2.0体积%的情形。

[0017] 备选地,不是第一类型的焦炭,而是第二类型的焦炭可在根据本发明的方法的至少一个任意的温度范围内显示出较大的收缩和/或膨胀,如上文对于第一类型的焦炭所描述的。

[0018] 这两种类型焦炭中的至少一种优选为石油焦炭或煤焦油沥青焦炭。

[0019] 所述第二类型的焦炭在焦炭总量中的重量百分比量分数优选总计在50%至90%之间,尤其在50%至80%之间。在这些量范围内,据推测,第一类型焦炭和第二类型焦炭的不同体积改变特性对于在碳化和/或石墨化和/或冷却期间的压实具有特别好的作用。可以想象的所述第二类型焦炭的量范围可为50%至60%,还有60%至80%以及80%至90%。

[0020] 将至少一种其它含碳材料和/或沥青和/或添加剂有利地加到所述焦炭中。这对于焦炭的可加工性以及所制造阴极块的随后性质两者都可以是有利的。

[0021] 所述其它含碳材料优选包含有含石墨的材料,特别是所述其它含碳材料包含含石墨的材料,例如石墨。所述石墨可为合成石墨和/或天然石墨。这种其它含碳材料的作用在于使焦炭占优势的阴极材料的必然收缩减少。

[0022] 相对于焦炭和含碳材料的总量,所述含碳材料有利地以1至40重量%、尤其以5至30重量%存在。

[0023] 在所述量代表总共100重量%的情况下,除了焦炭的和视情况添加的含碳材料的量以外,优选可加入5至40重量%、尤其15至30重量%(相对于总生料混合物的重量)的量的沥青。沥青充当粘结剂并且在碳化期间用来产生空间稳定体。

[0024] 有利的添加剂可以是油,诸如辅助压力油,或硬脂酸。这些有助于焦炭和视情况添加的其它组分的混合。

[0025] 所述阴极块有利地作为多层块制造,其中第一层含有作为原材料的焦炭和视情况添加的其它含碳材料,并且第二层含有作为原材料的焦炭和尤其是 TiB_2 的硬质材料以及视情况添加的其它含碳材料。硬质材料也被称作RHM(耐火硬质材料)。所述其它含碳材料可如上所述对于单块阴极块而存在。在多层块的这种变体的情况下,其中面对铝熔体的层含有硬质材料的多层块的优势与具有不同体积改变特性的两种类型焦炭的使用相结合。因为第二层由于加入了耐高温的硬质材料而在石墨化之后总是具有例如超过 $1.82g/cm^3$ 的高体积密度,因此,如果第一层在石墨化之后也具有有利地超过 $1.68g/cm^3$ 的高体积密度,则是有利的。在热处理步骤期间所述热膨胀特性和体积密度的小差别降低了阴极块的生产时间和废品率,因为在所述层中的大差别可能在温度处理期间引起热应力。另外,因此还有利地提高了对于热应力和使用中所致损坏的耐性。

[0026] 所述两层中的至少一层优选以碳部分的体积密度超过 $1.68g/cm^3$ 来制造。根据所希望的和/或所需要的,因此可根据本发明用两种不同类型的焦炭制造两层或这两层中的一层。因此,可根据需要或依照要求调节体积密度和体积密度比。根据本发明,仅第一层可例如用两种类型的焦炭来制造,而第二层仅用一种类型的焦炭来制造,但其另外含有作为陶瓷硬质材料的 TiB_2 。

[0027] 如果有必要,可使所述多层块有利地包含多于两个层。在这种情况下,根据本发明可从多于两个层制造任意数目的层,其中在每种情形下使用具有不同的体积改变特性的两种类型的焦炭。

[0028] 所述第二层的高度可有利地总计达所述阴极块的总高度的10%至50%、尤其15%至45%。高度小的第二层,例如20%,可能是有利的,因为需要少量的成本更高的硬质陶瓷材料。备选地,高度大的第二层,例如40%,可能是有利的,因为包含硬质陶瓷材料的层具有高耐磨性。该高度耐磨的材料相对于阴极块总高度的高度越大,则整体阴极块的耐磨性越大。

[0029] 另外,用根据权利要求15所述的阴极块解决本发明。有利地用根据本发明的方法制造所述阴极块。根据本发明,所述体积密度大于 $1.68g/cm^3$,尤其大于 $1.70g/cm^3$,尤其至少大于 $1.71g/cm^3$,尤其高达 $1.75g/cm^3$ 。在没有加入耐火硬质材料时,该体积密度与整个层有关,即与纯碳部分有关。在所述层含有诸如 TiB_2 的硬质陶瓷材料的情形下,该体积密度为没有耐火硬质材料部分的层的计算体积密度。

[0030] 下文借助于实施方式的优选实施例和附图来解释本发明的其它有利的实施方式和发展。

附图说明

[0031] 在附图中:

[0032] 图1显示对于根据本发明的方法作为第一类型焦炭和第二类型焦炭的温度函数的膨胀计测量曲线,

[0033] 图2显示根据本发明的阴极块作为多层块形成的示意图。

具体实施方式

[0034] 为了制造根据本发明的阴极块,将第一焦炭和第二焦炭彼此单独磨碎,分成粒度组并与沥青混合在一起。第一焦炭在焦炭总量中的重量比例可总计达例如10至20重量%或

40至45重量%。阴极块可通过从生料混合物中挤出来制造。备选地,可将该混合物填充到例如模具中,该模具基本上对应于阴极块的随后形状,且通过振动来压实该混合物或将该混合物压块。将所形成的生坯加热到在2400至3000℃范围内的最终温度,发生碳化步骤和随后的石墨化步骤,并且随后冷却。所形成的阴极块具有 $1.71\text{g}/\text{cm}^3$ 的体积密度且对于液态铝和冰晶石具有很高的耐磨性。

[0035] 图1显示在石墨化步骤期间第一类型的焦炭的膨胀计测量曲线(用虚线代表)。图1还显示第二类型的焦炭的相应测量曲线(用实线代表)。可以看出这两种类型的焦炭具有不同的体积生长和改变特性。

[0036] 图1的第一焦炭最初显示出在温度程序开始时从基准线出发至高达2800℃温度的膨胀,其中可观察到至高达约1200℃的体积增加并且在约1400℃之后出现过渡体积减小。与初始体积相比较,随后至高达约2100℃可看出最大体积增加。

[0037] 在第二焦炭的膨胀计测量的情形下,可观察到原则上类似于在第一焦炭情形下的曲线进程,其中整体曲线总体上更急剧地上升。因此,在第二焦炭的情形下在约2100℃下也可看出最大体积增加,但该体积增加明显低于第一焦炭的情形。

[0038] 在两种类型的焦炭的情形下,直至随后冷却才出现收缩,这证明,与在第一类型的焦炭的情形下相比,在第二类型的焦炭的情形下更急剧。

[0039] 备选地,使用两种类型的焦炭,其中第一类型的焦炭在碳化和/或石墨化步骤中在加热阶段期间已经展示收缩。所述两种类型的焦炭中的第二种与另一类型的焦炭相比,展示明显得多的收缩(与在碳化、石墨化和冷却之后相比于初始体积的收缩相关)。

[0040] 在实施方式的实施例的另外的变体中,将石墨粉或碳粒子加到焦炭混合物中。

[0041] 在实施方式的实施例的另外的变体中,首先用包含这两种类型的焦炭、石墨和 TiB_2 的混合物2部分地填充模具1并且通过振动压实,如在图2a中所示的。然后将包含这两种类型的焦炭和石墨的混合物5填充到所得初始层4上并且将其再次压实,其中所得初始层4在随后的阴极中代表面对阳极并且因此将与铝熔体直接接触的上层(见图2b)。所得上部初始层6在随后的阴极中代表背向阳极的下层。如在实施方式的第一实施例的情形下的,使该双层块碳化并石墨化。

[0042] 在该说明书、实施例和权利要求书中提到的所有特征都能够以任何组合促成本发明。本发明不限于所说明的实施例,还能够以在此没有具体描述的改进来实施。特别是,不同的体积改变特性还涵盖除收缩特性外的其它种类的特性。例如,至少在加热和冷却循环的部分中,体积增加可以对阴极的压实有利。因此,如下的两种类型的焦炭可在本发明内,它们在碳化、石墨化和冷却之后,最终显示出相同的收缩,但在中等温度下展示不同的体积收缩或体积增加。

[0043] 除了来自不同生产商的焦炭类型以外,不同类型的焦炭还可以是来自相同生产商但经受不同初步处理的焦炭,例如经受不同煅烧的焦炭。

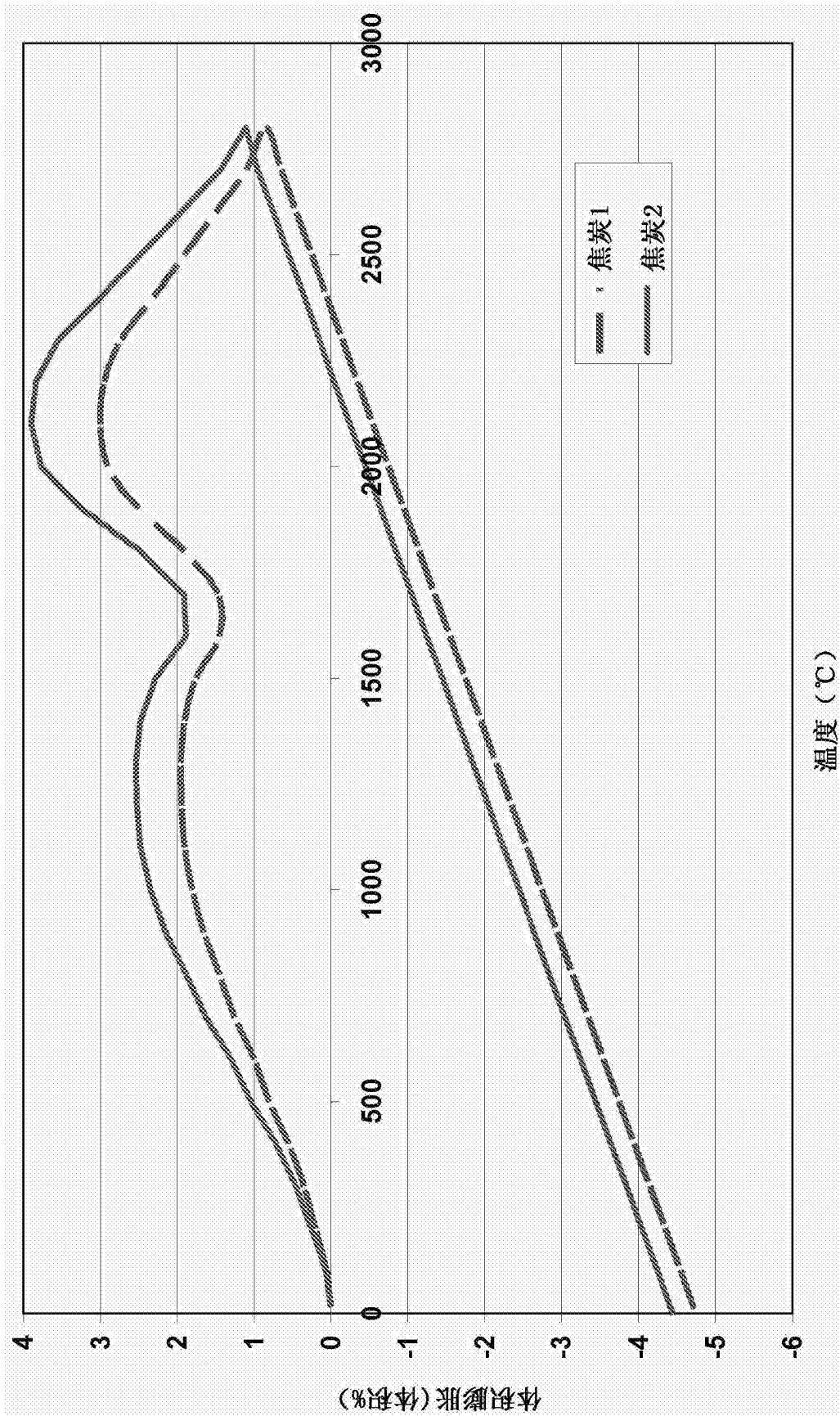


图1

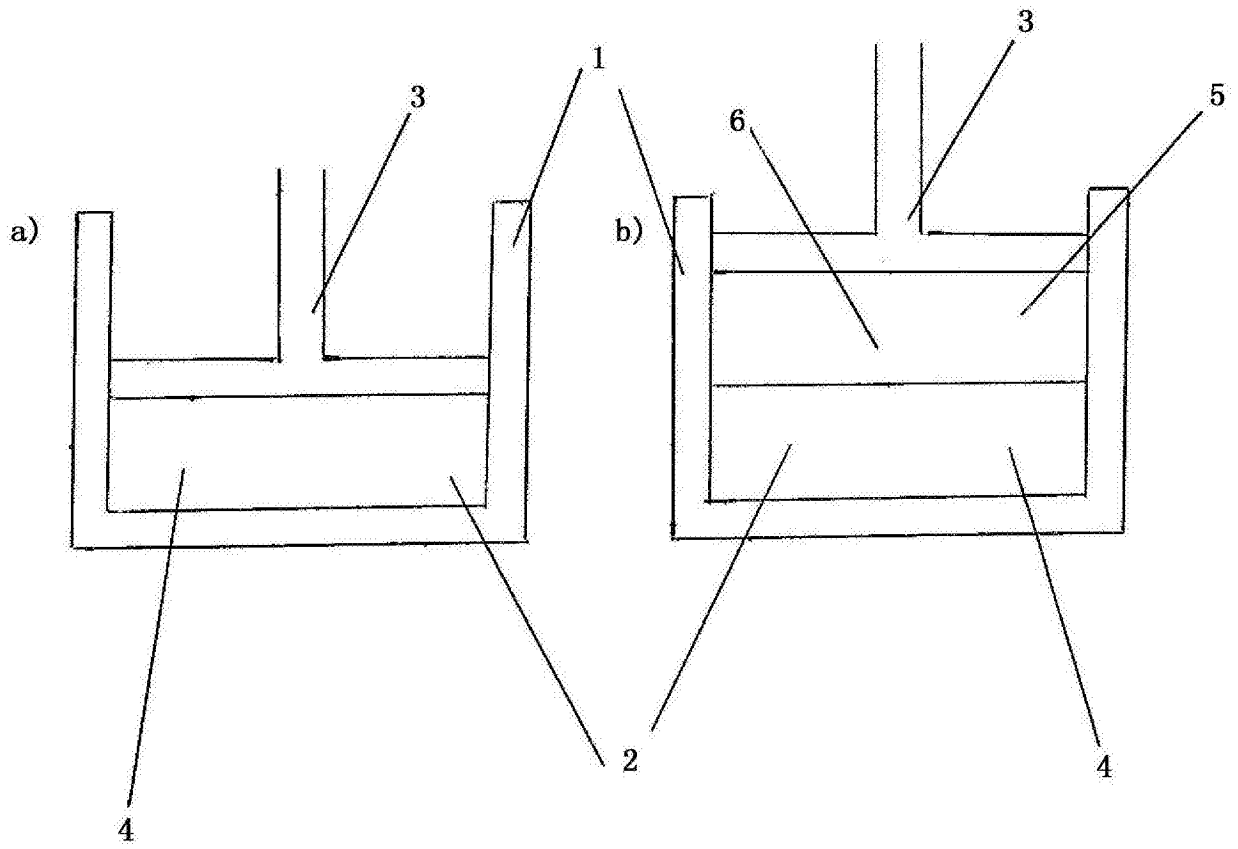


图2