



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101844926 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201010131559. X

(22) 申请日 2010. 03. 24

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路 932 号

(72) 发明人 赖延清 吕晓军 李劫 胥建
刘业翔

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 黄美成

(51) Int. Cl.

C04B 35/58 (2006. 01)

C25C 3/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4465581 A, 1984. 08. 14, 说明书第 5 栏实
施例 1.

CN 1443876 A, 2003. 09. 24, 权利要求 1-3.

EP 0102186 A2, 1984. 03. 07, 说明书第 48 页
实施例 1.

CN 101314857 A, 2008. 12. 03, 说明书第 4 页
具体实施方式.

李庆余等. 中低温烧结铝电解用 TiB₂- 碳素
复合阴极材料. 《中南工业大学学报(自然科学
版)》. 2003, 第 34 卷 (第 1 期), 第 24-27 页.

审查员 李翔

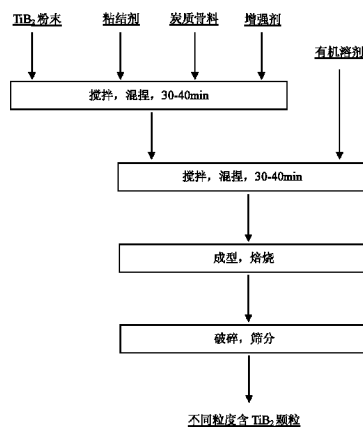
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

二硼化钛粉末造粒方法

(57) 摘要

本发明提供一种 TiB₂粉末造粒方法,该方法适用于铝电解槽可润湿性阴极用高含量高强 TiB₂大颗粒的制备,特别适用于导流式铝电解槽可润湿性阴极用高含量高强 TiB₂大颗粒的制备。本发明方法,其特征在于采用有机粘结剂或无机粘结剂或两者复合粘结剂,硼化钛粉末作为主要骨料,通过混捏、成型、焙烧、破碎及筛分等工序制备出高含量高强度的 TiB₂颗粒,其制备工艺简单、粒度可控、应用方便。本发明制备的 TiB₂颗粒, TiB₂含量可达 70% -95%、强度达 30-60MPa、电阻率为 0.5-40 μ Ω · m、且变形小、耐高温熔体渗透性能强并能与铝液完全润湿,实现铝电解生产节能,提高铝电解槽阴极的使用寿命,降低铝电解生产成本。



1. 一种 TiB_2 粉末造粒方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤 1:将粘结剂、骨料、碳纤维和有机溶剂混合,各组分的质量比例为:骨料:80-95%;粘结剂 5-20%;碳纤维 0-3.0%;有机溶剂 0-5.0%;

步骤 2:混捏和成型:将步骤 1 所得的混合物进行混捏和成型,制得成型品;

步骤 3:焙烧:将成型品在 $900^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$ 温度条件下焙烧,制得焙烧品;

步骤 4:破碎和筛分:将焙烧品破碎后再筛分,得到 TiB_2 颗粒;

所述的骨料由 TiB_2 粉末或 TiB_2 粉末和炭质骨料混合组成,其中 TiB_2 粉末占总骨料的 85-100%,炭质骨料占 0-15%;

所述的炭质骨料由石油焦、石墨粉、沥青焦、电煅无烟煤、气煅无烟煤、冶金焦、针状焦、碳纤维粉中的至少一种组成;

所述的焙烧过程为:开始时以 $8-15^{\circ}C/h$ 的速度升温至 $600^{\circ}C$,然后以 $15-25^{\circ}C/h$ 的速度至 $900-1400^{\circ}C$,保温 6-15h,再以 $30-40^{\circ}C/h$ 冷却至 $600^{\circ}C$,然后随炉冷却至室温。

2. 根据权利要求 1 所述的 TiB_2 粉末造粒方法,其特征在于,所述的粘结剂为有机粘结剂、无机粘结剂或由有机粘结剂和无机粘结剂复合制备的复合粘结剂,所述的有机粘结剂为煤沥青、石油沥青、环氧树脂、呋喃树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂、葱油和煤焦油中的一种或多种的混合物;所述的无机粘结剂为氧化铝溶胶、氧化镁溶胶、氧化硅溶胶、碳化硅溶胶中的任意一种或多种组成的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的 TiB_2 粉末造粒方法,其特征在于,所述的有机溶剂是由乙醇、乙酸丁酯、丙酮中的至少一种配制而成。

4. 根据权利要求 2 所述的 TiB_2 粉末造粒方法,其特征在于,所述粘结剂中的煤沥青、石油沥青、呋喃树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂以固体粉末形式与骨料、碳纤维组分混合,或采用有机溶剂溶解成液态形式后与骨料、碳纤维组分混合,或以熔融状态形式与骨料、碳纤维组分混捏。

5. 根据权利要求 1 所述的 TiB_2 粉末造粒方法,其特征在于,步骤 2 中的成型过程是采用振动成型或模压成型,对于振动成型,压力大小范围为:0.5-10MPa,对于模压成型,压力大小范围为 50-180MPa。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的 TiB_2 粉末造粒方法,其特征在于,步骤 4 中的破碎过程为采用鄂式破碎机、反击式破碎机、锤式破碎机、复合式破碎机、对冲击式破碎机、圆锥式破碎机中的一种或多种进行。

二硼化钛粉末造粒方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铝电解技术领域,特别适合于铝电解槽可润湿性阴极用二硼化钛(TiB_2)颗粒的造粒方法。

技术背景

[0002] 霍尔-埃鲁特炼铝法自 1886 年至今,一直是全世界范围内工业炼铝的唯一方法,但其电能消耗高,阴极服役年限不长,电解槽使用寿命短,从而导致铝生产成本过高。研究表明, TiB_2 可润湿性阴极技术是革新现行高温熔盐电解法制铝,实现大幅度节能关键技术之一。

[0003] 当前, TiB_2 可润湿性阴极的应用形式较多,相比之下, TiB_2 -C 复合阴极材料具有结合强度高、寿命长、易于大型化等特点,性能更优异,是最具发展潜力的可润湿性阴极材料之一。而现行 TiB_2 制备方法主要有自蔓延法和碳热还原法,其最终产品均为 TiB_2 粉末,一般粒度为 1-100 μm ,难以制备出各种大粒度的 TiB_2 颗粒。因此,目前的 TiB_2 -C 复合阴极制备技术,只能采用细粒度的 TiB_2 粉末作为硼化钛的来源,由于细粉末过多,成型焙烧后阴极容易出现微裂纹,致使阴极强度和耐腐蚀性能达不到要求,影响其使用寿命。为避免复合阴极材料裂纹的出现,提高材料的力学性能和与基体的结合强度,必须减少 TiB_2 粉末的用量。然而,复合阴极材料中硼化钛含量得不到有效提高,致使复合阴极与熔融铝液润湿性等性能无法达到理想要求,难以实现真正的导流阴极,且钠和电解质对复合阴极的渗透侵蚀大。

[0004] 针对 TiB_2 -C 复合阴极材料因细粉料过多而引起的问题,专利(No. 200710192546.1)中提出对 TiB_2 -C 复合阴极骨料进行粒度级配,可从根本上解决上述弊端。从粒度级配的角度,采用廉价易得的大颗粒碳骨料替代 TiB_2 颗粒来进行粒度级配是可行的,但在 TiB_2 -C 复合阴极表面上的大颗粒碳骨料因与铝液润湿性差,而影响整个阴极材料表面与铝液之间的润湿性,无法实现真正的可润湿性导流阴极。上述表明,采用 TiB_2 颗粒对 TiB_2 -C 复合阴极骨料进行粒度级配是实现真正可润湿性长寿命阴极的有效途径。因此, TiB_2 粉末造粒技术是制备粒度级配 TiB_2 -C 可润湿性复合阴极材料的关键。

发明内容

[0005] 针对现行 TiB_2 -C 复合阴极制备与性能存在的不足,本发明提供了一种成本低、强度大、抗钠渗透性强、导电性好、完全与铝液润湿的高含量 TiB_2 颗粒的制备方法,以期获得高质量的 TiB_2 -C 复合阴极。

[0006] 本发明的技术解决方案如下:

[0007] 一种 TiB_2 粉末造粒方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] 步骤 1:将粘结剂、骨料、碳纤维和有机溶剂混合,各组分的质量比例为:骨料:80-95%;粘结剂 5-20%;碳纤维 0-3.0%;有机溶剂 0-5.0%;

[0009] 步骤 2:混捏和成型:将步骤 1 所得的混合物进行混捏和成型,制得成型品;

[0010] 步骤 3:焙烧:将成型品在 900 $^{\circ}C$ -1400 $^{\circ}C$ 温度条件下焙烧,制得焙烧品;

[0011] 步骤4:破碎和筛分:将焙烧品破碎后再筛分,得到 TiB_2 颗粒。

[0012] 所述的粘结剂为有机粘结剂、无机粘结剂或由有机粘结剂和无机粘结剂复合制备的复合粘结剂,所述的有机粘结剂为煤沥青、石油沥青、环氧树脂、呋喃树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂、葱油和煤焦油中的一种或多种的混合物;所述的无机粘结剂为氧化铝溶胶、氧化镁溶胶、氧化硅溶胶、碳化硅溶胶中的任意一种或多种组成的混合物。

[0013] 所述的骨料由 TiB_2 粉末或 TiB_2 粉末和炭质骨料混合组成,其中 TiB_2 粉末占总骨料的85-100%,炭质骨料占0-15%。

[0014] 所述的炭质骨料由石油焦、石墨粉、沥青焦、电煅无烟煤、气煅无烟煤、冶金焦、针状焦、碳纤维粉中的至少一种组成。

[0015] 所述的有机溶剂是由乙醇、乙酸丁酯、丙酮中的至少一种配制而成。

[0016] 所述粘结剂中的煤沥青、石油沥青、呋喃树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂以固体粉末形式与骨料、碳纤维组分混合,或采用有机溶剂溶解成液态形式后与骨料、碳纤维组分混合,或以熔融状态形式与骨料、碳纤维组分混捏。

[0017] 步骤2中的成型过程是采用振动成型或模压成型,压力大小范围为:0.5-10MPa(振动成型),50-180MPa(模压成型)。

[0018] 所述的焙烧过程为:开始时以8-15℃/h的速度升温至600℃,然后以15-25℃/h的速度至900-1400℃,保温6-15h,再以30-40℃/h冷却至600℃,然后随炉冷却至室温。

[0019] 步骤4中的破碎过程为采用鄂式破碎机、反击式破碎机、锤式破碎机、复合式破碎机、对冲式破碎机、圆锥式破碎机中的一种或多种进行。

[0020] 技术参数说明:

[0021] (1) 成型压力:0.5-10MPa(振动成型),50-180MPa(模压成型)。压力过大会使成型品产生裂纹,过小则会造成成型品密度小,强度低。

[0022] (2) 升温速度:低于600℃:8-15℃/h;高于600℃:15-25℃/h;冷却速度:30-40℃/h冷却至600℃,然后随炉冷却至室温。低于600℃时,升温速度过快会造成大量粘结剂挥发分逸出,增大试样孔隙率,降低试样强度;高于600℃后,升温速度可以稍快一些,因为该阶段主要是粘结剂炭化过程;降温速度同样不能太快,太快会造成试样出现裂纹或断裂;升温和降温速度都不能过慢,以免造成电能浪费。

[0023] (3) 焙烧温度:900℃-1400℃。焙烧温度太高对设备要求高,使成本增加;焙烧温度过低导致试样焙烧程度不够,性能不能达到要求。

[0024] 本发明的优点:

[0025] 本发明通过焙烧破碎法对 TiB_2 粉料进行造粒,工艺简单、成本低、易操作,所得 TiB_2 颗粒强度大、 TiB_2 含量高、抗钠渗透性强、导电性好、与铝液完全润湿。本发明首次提出对铝电解可润湿性阴极用 TiB_2 粉料进行造粒,打破了复合阴极用原料 TiB_2 只有粉料的局面,可为大尺寸复合阴极骨料的粒度级配提供粒度可控的 TiB_2 颗粒。采用此 TiB_2 颗粒制备的复合阴极材料,克服了因 TiB_2 粉料过多而出现的大量裂纹,整个阴极材料的体积密度大、孔隙率小、 TiB_2 含量高,因而可与铝液完全润湿,抗电解质和钠渗透性强,且抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0026] 本发明制备工艺简单、粒度可控、应用方便。本发明制备的 TiB_2 颗粒, TiB_2 含量可达70%-95%、强度达30-60MPa、电阻率为0.5-40 $\mu\Omega\cdot m$ 、且变形小、耐高温熔体渗透性能

强并能与铝液完全润湿,可用于制备性能优异的铝电解用可润湿性 TiB_2 阴极材料,实现铝电解生产节能,提高铝电解槽阴极的使用寿命,降低铝电解生产成本。

附图说明

[0027] 图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0028] 以下将结合图和具体实施过程对本发明做进一步详细说明:

[0029] 实施例 1:

[0030] 造粒配方:骨料 80% (其中 TiB_2 粉末:85%,石油焦:15%);煤沥青:20%。

[0031] 按上述剂量称料,在混捏机中混捏,待混匀后,在 180MPa 成型压力下成型。将成型品用焦炭掩埋,对其进行焙烧,开始时慢速升温 (8-15°C/h) 至 600°C,然后相对快速升温 (15-25°C/h) 至 900°C,保温 6-15h,快速冷却 (30-40°C/h) 至 600°C,然后随炉冷却至室温。利用鄂式破碎机对焙烧品破碎,筛分得到不同粒度的高含量 TiB_2 颗粒 (筛分时筛子的选择视所需 TiB_2 颗粒的粒度大小而定,一般选用所需粒度上下对等距离目数 (如表 1) 的筛子。如:现需要粒度约为 1000 μm 的 TiB_2 颗粒,则可选择 14 和 18 或 12 和 20 两种筛子对破碎颗粒进行筛分,得到所需粒度 TiB_2 颗粒。其余实施例筛分过程与本实施例相同处理)。该 TiB_2 颗粒体积密度为 2.20g/cm³,孔隙率为 19.5%,抗压强度为 32MPa,电阻率为 35 $\mu \Omega \cdot m$,与铝液完全润湿,无裂纹,抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0032] 实施例 2

[0033] 造粒配方:骨料 80% (其中 TiB_2 粉末:100%,石油焦:0%);煤沥青:20%。

[0034] 按上述剂量称料,将沥青加热至熔融状态,然后与骨料混捏,待混匀后,在 180MPa 成型压力下成型。将成型品用焦炭掩埋,对其进行焙烧,开始时慢速升温 (8-15°C/h) 至 600°C,然后相对快速升温 (15-25°C/h) 至 900°C,保温 6-15h,快速冷却 (30-40°C/h) 至 600°C,然后随炉冷却至室温。利用鄂式破碎机对焙烧品破碎,筛分得到不同粒度的高含量 TiB_2 颗粒。该 TiB_2 颗粒体积密度为 2.23g/cm³,孔隙率为 17.0%,抗压强度为 35MPa,电阻率为 25 $\mu \Omega \cdot m$,与铝液完全润湿,无裂纹,抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0035] 实施例 3

[0036] 造粒配方:骨料 80% (其中 TiB_2 粉末:85%,石油焦:15%);煤沥青+环氧树脂:20%。

[0037] 按上述剂量称料,利用丙酮将环氧树脂溶解,然后与沥青和骨料混合,待混匀后,在 180MPa 成型压力下成型。将成型品用焦炭掩埋,对其进行焙烧,开始时慢速升温 (8-15°C/h) 至 600°C,然后相对快速升温 (15-25°C/h) 至 900°C,保温 6-15h,快速冷却 (30-40°C/h) 至 600°C,然后随炉冷却至室温。利用鄂式破碎机对焙烧品破碎,筛分得到不同粒度的高含量 TiB_2 颗粒。该 TiB_2 颗粒体积密度为 2.18g/cm³,孔隙率为 20.1%,抗压强度为 30MPa,电阻率为 28 $\mu \Omega \cdot m$,与铝液完全润湿,无裂纹,抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0038] 实施例 4

[0039] 造粒配方:骨料 95% (其中 TiB_2 粉末:90%,石油焦:10%);氧化铝溶:5%。

[0040] 按上述剂量称料,在混捏机中混合,待混匀后,在 180MPa 成型压力下成型。将成型

品用焦炭掩埋,对其进行焙烧,开始时慢速升温(8-15℃/h)至600℃,然后相对快速升温(15-25℃/h)至1200℃,保温6-15h,快速冷却(30-40℃/h)至600℃,然后随炉冷却至室温。利用鄂式破碎机对焙烧品破碎,筛分得到不同粒度的高含量TiB₂颗粒。该TiB₂颗粒体积密度为2.70g/cm³,孔隙率为19.5%,抗压强度为34MPa,电阻率为40μΩ·m,与铝液完全润湿,无裂纹,抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0041] 实施例5

[0042] 造粒配方:骨料90%(其中TiB₂粉末:90%,石油焦:10%);氧化铝溶胶+沥青:10%。

[0043] 按上述剂量称料,在混捏机中混合,待混匀后,在50MPa成型压力下成型。将成型品用焦炭掩埋,对其进行焙烧,开始时慢速升温(8-15℃/h)至600℃,然后相对快速升温(15-25℃/h)至1200℃,保温6-15h,快速冷却(30-40℃/h)至600℃,然后随炉冷却至室温。利用鄂式破碎机对焙烧品破碎,筛分得到不同粒度的高含量TiB₂颗粒。该TiB₂颗粒体积密度为2.50g/cm³,孔隙率为17.5%,抗压强度为30MPa,电阻率为38μΩ·m,与铝液完全润湿,无裂纹,抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0044] 实施例6

[0045] 造粒配方:骨料90%(其中TiB₂粉末:90%,石油焦:10%);氧化铝溶胶:10%。

[0046] 按上述剂量称料,在混捏机中混合,待混匀后,在120MPa成型压力下成型。将成型品用焦炭掩埋,对其进行焙烧,开始时慢速升温(8-15℃/h)至600℃,然后相对快速升温(15-25℃/h)至1400℃,保温6-15h,快速冷却(30-40℃/h)至600℃,然后随炉冷却至室温。利用锤式破碎机对焙烧品破碎,筛分得到不同粒度的高含量TiB₂颗粒。该TiB₂颗粒体积密度为2.80g/cm³,孔隙率为16.2%,抗压强度为34MPa,电阻率为1.5μΩ·m,与铝液完全润湿,无裂纹,抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0047] 实施例7

[0048] 造粒配方:骨料90%(其中TiB₂粉末:90%,石油焦:10%);氧化铝溶胶:10%。

[0049] 按上述剂量称料,在混捏机中混合,待混匀后,在120MPa成型压力下成型。将成型品用焦炭掩埋,对其进行焙烧,开始时慢速升温(8-15℃/h)至600℃,然后相对快速升温(15-25℃/h)至1400℃,保温6-15h,快速冷却(30-40℃/h)至600℃,然后随炉冷却至室温。利用反击式破碎机+锤式破碎机对焙烧品破碎,筛分得到不同粒度的高含量TiB₂颗粒。该TiB₂颗粒体积密度为2.80g/cm³,孔隙率为16.2%,抗压强度为34MPa,电阻率为1.5μΩ·m,与铝液完全润湿,无裂纹,抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0050] 实施例8

[0051] 造粒配方:骨料90%(其中TiB₂粉末:90%,石油焦:10%);氧化铝溶胶:10%;碳纤维:2.0%。

[0052] 按上述剂量称料,在混捏机中混合,待混匀后,在120MPa成型压力下成型。将成型品用焦炭掩埋,对其进行焙烧,开始时慢速升温(8-15℃/h)至600℃,然后相对快速升温(15-25℃/h)至1400℃,保温6-15h,快速冷却(30-40℃/h)至600℃,然后随炉冷却至室温。利用鄂式破碎机对焙烧品破碎,筛分得到不同粒度的高含量TiB₂颗粒。该TiB₂颗粒体积密度为2.81g/cm³,孔隙率为18.3%,抗压强度为55MPa,电阻率为1.2μΩ·m,与铝液完全润湿,无裂纹,抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0053] 实施例 9

[0054] 造粒配方:骨料 90% (其中 TiB_2 粉末:100%,石油焦:0%);氧化铝溶胶:10%;碳纤维:2.0%。

[0055] 按上述剂量称料,在混捏机中混合,待混匀后,在 120MPa 成型压力下成型。将成型品用焦炭掩埋,对其进行焙烧,开始时慢速升温 (8-15°C /h) 至 600°C,然后相对快速升温 (15-25°C /h) 至 1400°C,保温 6-15h,快速冷却 (30-40°C /h) 至 600°C,然后随炉冷却至室温。利用鄂式破碎机对焙烧品破碎,筛分得到不同粒度的高含量 TiB_2 颗粒。该 TiB_2 颗粒体积密度为 2.90g/cm³,孔隙率为 17.5%,抗压强度为 60MPa,电阻率为 0.5 $\mu\Omega \cdot m$,与铝液完全润湿,无裂纹,抗热冲击性能良好,使用寿命长。

[0056] 表 1:筛网目数表

[0057]

网目数	μm	网目数	μm	网目数	μm	网目数	μm
2	8000	28	600	100	150	250	58
3	6700	30	550	115	125	270	53
4	4750	32	500	120	120	300	48
5	4000	35	425	125	115	325	45
6	3350	40	380	130	113	400	38
7	2800	42	355	140	109	500	25
8	2360	45	325	150	106	600	23
10	1700	48	300	160	96	800	18
12	1400	50	270	170	90	1000	13
14	1180	60	250	175	86	1340	10
16	1000	65	230	180	80	2000	6.5
18	880	70	212	200	75	5000	2.6
20	830	80	180	230	62	8000	1.6
24	700	90	160	240	61	10000	1.3

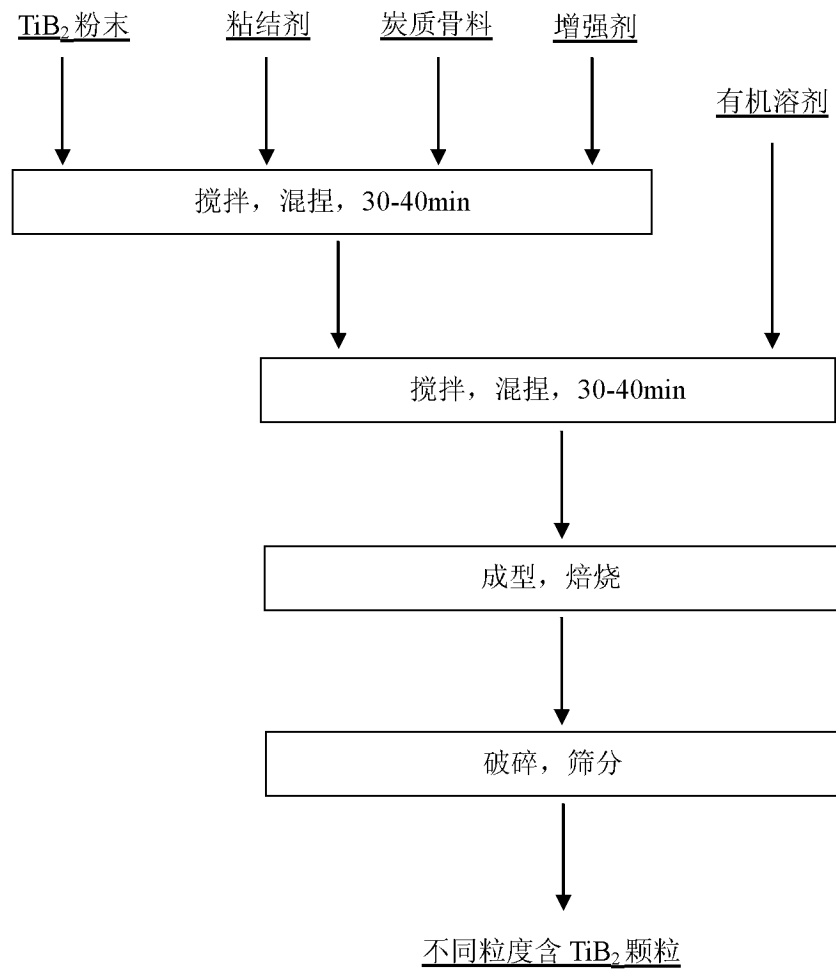


图 1