

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25C 3/08 (2006.01)

C25C 3/12 (2006.01)

C04B 41/87 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01805070.0

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312322C

[22] 申请日 2001.2.9 [21] 申请号 01805070.0

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 16 [33] US [31] 60/183,062

[86] 国际申请 PCT/CA2001/000158 2001.2.9

[87] 国际公布 WO2001/061076 英 2001.8.23

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.15

[73] 专利权人 艾尔坎国际有限公司

地址 加拿大魁北克省

[72] 发明人 A·A·米尔特奇 J·伯格伦

[56] 参考文献

US4624766A 1986.11.25

US5486278A 1996.1.23

RO112844B1 1998.1.30

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 罗才希

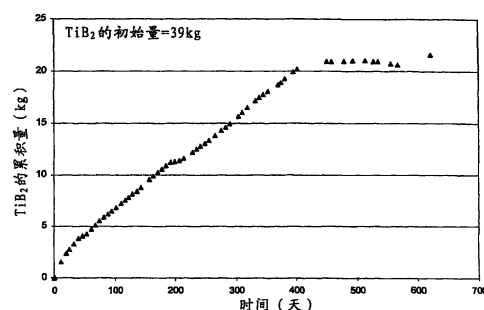
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

为电解池的含碳组件提供保护涂料的方法

[57] 摘要

一种处理用于生产铝的电解池的含碳电解池组件以提高所述组件在电解池操作中抗劣化性的方法。制备耐火材料分散在木质素磺酸盐粘合剂溶液中的悬浮液，并将该悬浮液作为涂料涂在含碳电解池组件的表面上，然后干燥。



操作期间从工厂电解池去除的TiB₂的累积量

1. 一种处理用于生产铝的电解池的含碳电解池组件以提高所述组件在电解池操作中抗劣化性的方法，包括制备耐火材料分散在木质素磺酸盐粘合剂溶液中的悬浮液并将该悬浮液作为涂料涂在所述含碳电解池组件的表面上，然后干燥该涂料，其中耐火材料是硼化合物或者耐火硼化物，所述硼化合物是硼酸、氧化硼或水合氧化硼，所述耐火硼化物是钛、锆、钒、钨、铌、钽、铬或钼的硼化物。

2. 权利要求1的方法，其中悬浮液还含有酚醛树脂粘合剂。

3. 权利要求1或2的方法，其中悬浮液还含有氟化铝。

4. 权利要求1的方法，其中耐火材料是二硼化钛。

5. 权利要求1或2的方法，其中木质素磺酸盐粘合剂包括铵盐或钙盐。

6. 权利要求3的方法，其中电解池组件是碳阳极，和至少将悬浮液作为保护涂料涂在阳极在电解池操作过程中暴露于大气的部分上，然后干燥该涂料。

7. 权利要求6的方法，其中悬浮液含有25-60%重量硼酸、0-25%重量氟化铝和20-60%重量的50%木质素磺酸盐粘合剂溶液。

8. 权利要求7的方法，其中悬浮液还含有最多20%的酚醛树脂粘合剂。

9. 权利要求6的方法，其中通过刷涂、辊涂或喷雾将悬浮液涂在阳极上。

10. 权利要求1的方法，包括制备含有耐火硼化物、木质素磺酸盐粘合剂和酚醛树脂粘合剂的悬浮液并将该悬浮液作为保护涂料涂在铝电解池的碳阴极结构上，然后进行干燥。

11. 权利要求10的方法，其中耐火硼化物是二硼化钛。

12. 权利要求11的方法，其中悬浮液含有20-70%重量二硼化钛、0-5%重量无烟煤、5-40%重量的50%木质素磺酸盐粘合剂溶液和5-40%重量酚醛树脂粘合剂。

13. 权利要求10的方法，其中通过刷涂、辊涂或喷雾将悬浮液涂在阴极结构上。

14. 一种用于涂覆用于生产铝的电解池的含碳电解池组件以提高所述组件在电解池操作中抗劣化性的组合物，其包含耐火材料分散在

木质素磺酸盐粘合剂溶液中的悬浮液，其中耐火材料是硼化合物或者耐火硼化物，所述硼化合物是硼酸、氧化硼或水合氧化硼，所述耐火硼化物是钛、锆、钒、铪、铌、钽、铬或钼的硼化物。

15. 权利要求 14 的组合物，其中耐火材料是硼酸、氧化硼或水合氧化硼。

16. 权利要求 14 的组合物，其中耐火材料是二硼化钛。

17. 权利要求 14-16 中任一项的组合物，其中木质素磺酸盐粘合剂包括铵盐或钙盐。

18. 权利要求 14 的组合物，其用于涂覆在铝电解池中所用碳阳极，含有硼化合物、氟化铝和木质素磺酸盐粘合剂的悬浮液，所述硼化合物是硼酸、氧化硼或水合氧化硼。

19. 权利要求 18 的组合物，其中悬浮液含有 25-60%重量硼酸、0-25%重量氟化铝和 20-60%重量的 50%木质素磺酸盐粘合剂溶液。

20. 权利要求 18 的组合物，其中悬浮液还含有最多 20%的酚醛树脂粘合剂。

21. 权利要求14的组合物，其用于涂覆铝电解池的碳阴极结构，含有耐火硼化物、木质素磺酸盐粘合剂和酚醛树脂的悬浮液，所述耐火硼化物是钛、锆、钒、铪、铌、钽、铬或钼的硼化物。

22. 权利要求 21 的组合物，其中耐火硼化物是二硼化钛。

23. 权利要求 21 的组合物，其中悬浮液含有 20-70%重量二硼化钛、5-40%重量的 50%木质素磺酸盐粘合剂溶液和 5-40%重量酚醛树脂粘合剂。

24. 权利要求21、22或23的组合物，其还含有0-5%无烟煤。

25. 一种用于铝电解的含碳组件，含有权利要求14的涂层。

26. 权利要求25的含碳组件，其中所述组件是阳极。

27. 权利要求26的含碳组件，其中所述涂层的厚度是0.5-2mm。

28. 权利要求25的含碳组件，其中所述组件是阴极。

29. 权利要求28的含碳组件，其中所述涂层的厚度是1-15mm。

30. 权利要求28的含碳组件，其中所述涂层的厚度是1-3mm。

为电解池的含碳组件提供保护涂料的方法

技术领域

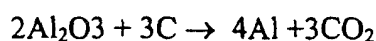
本发明涉及制备在铝生产中所用电解池的含碳组件的保护涂料的方法。本发明更具体地涉及能使电解池的含碳组件在电解期间免受劣化影响的涂料组合物，以及含有它们的组件。

背景技术

铝的生产通常通过 Hall-Heroult 电解还原方法进行，其中氧化铝溶解在熔融的冰晶石中，并在约 900-1000℃ 温度下电解。该方法在还原池中进行，还原池通常包括配有由合适耐火材料制成的绝缘衬里的不锈钢壳，该耐火材料又进一步包括与熔融组分接触的碳衬里。一个或多个阳极通常由预烘烤（prebaked）的炭精块制成，这些阳极与直流电源的正极连接，悬挂在池内。一个或多个与直流电源的负极连接的传导棒包埋在包含电池板的碳阴极基质中，从而使得阴极基质在施加电流时成为阴极。

在铝生产中所用的预烘烤的阳极由含石油焦炭与作为粘合剂的沥青的聚集体构成，碳衬里通常由一系列预烘烤的阴极块构成，它们与通常包含无烟煤、滑石、煤焦油沥青的混合物一起冲压。

在电解池内按照以下反应以熔融的形式生产铝：



在传统的 Hall-Heroult 池设计中，铝是以沿着电解池底部的熔融铝池（pool）的形式收集。在此过程中，氧气被释放出来并与阳极表面上的碳反应，生成二氧化碳气体。理论上，如上述反应表示，每生产 1kg 铝要消耗 0.334kg 的阳极碳。但是实际上，阳极的消耗量要超出 25-35%。

预烘烤的阳极的过量消耗是由于一系列副反应导致的，可以总结如下：

i) 空气氧化：氧化反应是由于空气中的氧接触阳极上部且如果阳极没有受到保护，则反应生成二氧化碳；

ii) Boudouard 反应：碳-氧化反应是由于阳极表面上的二氧化碳

被浸没在电解质中，生成一氧化碳（称为 Boudouard 平衡）；和

iii) 起尘：沥青焦炭对于石油焦炭的选择氧化反应，导致释放碳颗粒，产生粉尘，这对操作产生负面影响。

在电解池内由于这些副反应导致的损失占铝生产成本的大约 10%。

铝生产的经济效率低可以进一步归因于电解池的碳衬里或阴极材料的劣化，这是由于电解质和液体铝的腐蚀和渗透，以及金属钠的嵌入。

尽管用于生产铝的 Hall-Heroult 方法目前是最可靠的，但是仍然需要改进。就该方法的经济效率低而言，相当多的努力集中在开发能经受铝电解的苛刻条件的、改进的电解池组件。

例如，Lorkin 等人的美国专利 3852107 教导了用于电极的不可渗透的保护涂料，包含熔点低于 1000℃ 的基体以及耐火填料，溶解或悬浮在液体载体如水中。作为一个实例，该涂料的基体组分是一种石墨可润湿的材料，例如硼酸和/或形成釉面的材料例如氟化铝钠。其中建议的耐火填料包括氧化物、碳化物、氮化物或硼化物。在特定情况下建议使用适宜的表面张力改进剂例如铬矿石，以便改进石墨的润湿性。

Boxall 等人的美国专利 4624766 描述了用于铝电解池的铝可润湿的、固化的、碳化的阴极材料，其中在含碳基质中包含硬耐火材料，含碳基质包含含碳填料和被非石墨的无定形碳粘合的碳纤维，该基质具有与在电解池操作环境中的耐火硬材料的磨损和溶解速率基本上相等的烧蚀率。

Sekhar 等人的 W098/17842 (1998 年 4 月 30 日公开) 描述了将耐火硼化物施用于铝电解池组件的方法，其中在至少两个级别的胶态载体中形成粒状的预制耐火硼化物的浆液，所述胶态载体选自胶态氧化铝、氧化钇、钪土、氧化钪、氧化锆、氧化镁、氧化锂、磷酸一铝、乙酸钪和其混合物，两种胶态载体各自优选是相同的胶体，然后干燥。两个级别的胶态载体具有不同的平均粒径，相差约 10-50 纳米。

Manganiello 等人的美国专利 5486278 公开了一种用含硼溶液浸渍含碳电解池组件以改进在电解池操作期间耐劣化性的方法。当水用作含硼溶液的溶剂时，需要使用表面活性剂以达到可接受的处理时

间。或者，溶剂可以选自甲醇、乙二醇、甘油和其混合物。该方法需要将含硼溶液加入待保护组件中至1-10cm深度。该专利进一步公开了按照该方式处理的含碳组件的空气氧化与用传统铝保护涂料处理的相似组件的净消耗量相当。

尽管进行了上述努力，但是进行铝电解的传统技术仍在广泛应用。这表明还没有抵抗含碳电解池组件劣化的技术上更先进或更经济有效的方法。

长期以来，木质素磺酸盐（例如木质素磺酸铵）用作各种不同工业中的粘合剂，但不用于铝电解池。

本发明的目的是提供一种处理用于生产铝的电解池的组件的经济有效的方法，以使它们在电解池操作中不会劣化。

发明内容

本发明在其最广泛的方面涉及一种处理用于生产铝的电解池的含碳电解池组件以提高这些组件在电解池操作中抗劣化性的方法。该方法包括制备耐火材料分散在木质素磺酸盐粘合剂溶液中的悬浮液并将该液体作为保护涂料涂在含碳电解池组件上，然后干燥涂料。耐火材料可以选自各种耐火化合物，例如硼、锆、钒、钨、铌、钽、铬和钼化合物。

作为纸浆和造纸工业的副产物，木质素磺酸盐是丰富且比较廉价的。已经令人惊奇地发现，木质素磺酸盐在铝电解池的苛刻环境中能有效地用作粘合剂。

根据本发明的一个实施方案，木质素磺酸盐粘合剂在预烘烤的碳阳极的涂料中使用。为此，制备含有硼化合物（例如硼酸、氧化硼、水合氧化硼或硼砂）、氟化铝和木质素磺酸盐粘合剂（例如木质素磺酸铵或钙）的悬浮液，该悬浮液作为保护涂料涂在阳极上。通常，将其涂在阳极在电解池操作中暴露于大气的那些部分上。涂覆以后，干燥涂料例如通过在室温下空气干燥。为了达到更大的涂层强度，悬浮液还可以包含酚醛树脂粘合剂。

根据本发明的另一个实施方案，木质素磺酸盐粘合剂用于涂覆铝电解池的碳阴极结构。为此，悬浮液由耐火硼化物（例如二硼化钛）、木质素磺酸盐粘合剂和酚醛树脂粘合剂制成。该悬浮液然后作为保护涂料涂在阴极结构上，然后干燥。

本发明的最佳实施方案

作为本发明的悬浮液的配料基础，木质素磺酸盐用作使各组分以本体液态分散的分散剂、用于均匀涂覆涂料的润湿剂和用于产生能有效粘合在含碳表面上的悬浮固体的连续层的粘合剂。

在电解池操作期间预烘烤的阳极的上部的氧化作用是超出净碳消耗量的主要原因。一般来说，预烘烤的阳极被氧化铝、碎的（crushed）浴或其混合物覆盖以保护它们免受空气氧化。在 Hall-Heroult 电解池中，将铝涂料涂在阳极组分上以降低空气氧化速率的实践广泛用于铝生产。但是，该实践不是最好的，其净碳消耗量为约 410-460 kg/t Al。显然，这种过量导致铝涂料的成本增加。

本发明的一个优选实施方案提供硼化合物（例如硼酸、氧化硼、水合氧化硼或硼砂）、氟化铝分散在木质素磺酸盐粘合剂中的混合物，是粘性液体的形式。液体可以以该形式通过雾化（喷雾）涂在阳极表面上。在干燥时，存在保护涂料，其能抵抗阳极由于氧化作用的劣化。该粘性液体可以在环境温度下用 8.27×10^5 帕斯卡（120 psi）压力的空气枪涂在预烘烤的阳极的上部 1/2-1/3 区域，然后在室温下干燥约 3 小时。涂料优选涂至 0.5-2 mm 的普通厚度。将涂料涂至约 1 mm 的厚度是最优选的。

粘性涂料液体通常含有约 20-60 重量%的 50%木质素磺酸盐溶液、25-60 重量%的硼酸和 0-25 重量%的氟化铝。优选的范围是 20-40% 的木质素磺酸盐（50%溶液）、30-55%硼酸和 0-15%氟化铝。特别优选的范围是 25-35%的木质素磺酸盐（50%溶液）、35-55%硼酸和 0-10%氟化铝。涂料液体还可以含有最多 20 重量%的酚醛树脂。

在铝电解池的操作过程中，在电解池中阳极顶部的温度达到约 550-650℃。当用上述粘性涂料液体涂覆并干燥时，通过在阳极上形成氧化硼和氧化铝涂层使阳极不会氧化。

估计具有本发明保护涂层的阳极组分的净碳消耗量的显著降低。估计本发明的涂料组合物提供每降低净碳消耗量 1%每吨制得的金属节省约 3 美元。

本发明的另一个优选实施方案涉及一种通过涂覆包含二硼化钛分散在木质素磺酸盐和酚醛树脂混合物中的涂料来保护在铝电解池中阴极块的暴露表面的方法。这种涂料提供润湿性能和耐腐蚀性以及显著降低由于钠和浴渗透导致的底层劣化。该涂料混合物通常含有约 5-40 重量%木质素磺酸盐（50%溶液）、约 5-40 重量%酚醛树脂、约

20-70 重量%二硼化钛和 0-5%无烟煤（或石墨）。优选的组合物含有约 14-20 重量%木质素磺酸盐（50%溶液）、约 14-20 重量%酚醛树脂、约 50-70 重量%二硼化钛和 2-5 重量%无烟煤（小于 74 微米）。虽然二硼化钛是用于此目的的优选材料，但是也可以使用各种硼化物，例如锆、钒、钨、铌、钽、铬或钼的硼化物。

该涂料混合物优选使用喷枪在 8.27×10^5 帕斯卡 (120psi) 压力下涂至约 1-3mm 的厚度，涂覆的阴极先在室温下空气干燥约 10 小时。但是有可能通过涂覆多层涂料将厚度增加至 10-15mm 来增加涂料的寿命。在每层之间，可以通过加热系统在约 100-150℃ 温度下干燥涂料。涂覆的阴极然后作为正常电解池开始工作的一部分来预热。在预热的准备中，阴极被 0.1 米（4 英寸）焦炭层（没有浴）覆盖，降低阳极直至其处于焦炭层上。施加电流，在这些条件下涂层将在约 25 小时内达到约 1000℃ 的温度。

上述组合物提供了金属的可润湿表面，当涂在这些表面上时不仅保护暴露的阴极表面不会劣化，而且降低了一般碳衬里的钠吸收量，并降低了侧壁块的氧化。

附图简述

图 1 是从铝电解池中去除的 TiB_2 的累积量与时间的关系曲线。

实施例 1

通过混合 30 重量% H_3BO_3 、30 重量% AlF_3 和 40 重量%木质素磺酸铵制备悬浮液。木质素磺酸盐是从 Borregaard Lignotech, Bridgewater, NJ 得到的 50%液体制剂 (NORLIG TSFL™)。在液态时，该木质素磺酸盐的 pH 范围是 4-5，含有 47.5-51.5%固体分。 H_3BO_3 和 AlF_3 是粉末形式。

使用 8.27×10^5 帕斯卡 (120psi) 压力的喷枪将悬浮液喷在预烘烤的阳极上部至约阳极的 1/2 至 1/3 高度。

实施例 2

使用小的实验室级阳极材料样品进行一系列氧化实验，其中阳极材料被具有木质素磺酸盐作为主要粘合剂的各种涂料配料涂覆。NORLIG TSFL™ 如实施例 1 所述再次使用。使用 8.27×10^5 帕斯卡 (120psi) 压力的喷枪将涂料涂至约 2mm 厚度，然后在室温下风干约 3 小时。

在氧化实验中，将涂覆的样品暴露于 13" × 7" × 10" 炉的高温

下。将该炉在 4 小时内从室温加热到 600℃，并在 600℃保持 12 小时。

在暴露之前和之后称量每个样品的重量，计算失重百分率。涂料的组成和所得结果列在下表 1 中：

表 1 氧化实验组合物和结果

样品编号	组成					氧化 (%失重)
	粘合剂		固体分			
	LSA** (%)	酚醛树 脂	B ₂ O ₃ (%)	H ₃ BO ₃ (%)	添加剂 (%)	
对比实验	0		0	0	0	60-90
E-38	40		1	56	3 SiC	24
E-39	40		1	58	1 SiC	
E-40	40		1	56	3 AlF ₃	38
E-41	40		1	58	1 AlF ₃	29
E-42*	40		1	56	3 SiO ₂	38
E-44	40		1	56	3 SiC	40
E-45	40		1	58	1 SiC	22
E-46	40		1	56	3 AlF ₃	25
E-47	40		1	58	1 AlF ₃	29
E-48*	40		1	56	3 SiO ₂	15
E-49*	40		1	58	1 SiO ₂	18

^{*} 测量包括涂料的重量

^{**} LSA-木质素磺酸铵

实施例 3

使用其它各种涂料组合物重复进行实施例 2 的工序。所用涂料的组成和所得氧化结果列在下表 2 中：

表 2 氧化实验组合物和结果

样品编号	组成					氧化 (%失重)
	粘合剂		固体分			
	LSA** (%)	酚醛树 脂	B ₂ O ₃ (%)	H ₃ BO ₃ (%)	添加剂 (%)	
对比实验	0		0	0	0	60-90
E-60	40		1	57	2 SiC	7
E-61	40		1	57	2 SiC	1
E-62*	40		1	57	2 SiO ₂	1
E-63*	40		1	57	2 SiO ₂	2
E-78	40		—	30	30 AlF ₃	0
E-79	40		—	30	30 AlF ₃	0
E-80	40		2	28	30 AlF ₃	0
E-81	40		2	28	30 AlF ₃	0
E-76	40		—	—	60 AlF ₃	39
E-77	40		—	—	60 AlF ₃	41

* 测量包括涂料的重量

** LSA-木质素磺酸铵

实施例 4

在这些实验中，按照实施例 2 的相同方式制备涂料并涂覆。一部分涂料含有酚醛树脂粘合剂 (DURITE Phenolic Resin RL-2360B)。在高温氧化实验中，样品放置在氧化铝粉床上。这更接近地复制实际的工厂条件，因为氧化铝粉是在生产金属铝的过程中加入电解池的原料，在电解池操作过程中用于覆盖阳极。

涂料的组成和所得氧化结果列在下表 3 中：

表 3 氧化实验组合物和结果

样品编号	组成					氧化 (%失重)
	粘合剂		固体分			
	LSA** (%)	酚醛树 脂	B ₂ O ₃ (%)	H ₃ BO ₃ (%) 粉末	添加剂 (%)	
对比实验	0	0		0	0	60-90
E-98	40	—		30	bn fin 30	14
E-100	40	—		20	bn fin 40	23
E-106	40	—		30	bn fin 30	11
E-105	40	—		40	20 AlF ₃	4
E-108	40	—		40	20 AlF ₃	5
O-160	38	2		30	30 AlF ₃	7
O-161	35	5		30	30 AlF ₃	5
O-162	35	5		40	20 AlF ₃	0
O-163	38	2%CaO		30	30 AlF ₃	8

作为对比实验，每个氧化实验包括不含本发明保护涂料的阳极样品。这些未受保护的样品显示 60-90 重量%的失重。

实施例 5

用实施例 2 的阳极材料的实验室级样品进行进一步的实验，使用与实施例 2 和 4 相同的木质素磺酸盐和酚醛树脂。作为 AlF₃ 的来源，使用从罐中回收的细固体浴材料，其含有约 50% AlF₃ 和 50% Al₂O₃。

涂覆的样品在如实施例 2 所述的炉中进行高温氧化，所得结果列在表 4 中。也用组合物 O-175 进行工厂实验。

表 4 氧化实验组合物和结果

样品	木质素磺酸盐 (50%)	酚醛树脂	H ₃ BO ₃ *	细浴	%失重
对比	0	0	0	0	60-90
0-174	31	18	51	-	0
0-175	29	17	37	17	0

* 颗粒状-100%活性。

实施例 6

制备一系列涂料组合物用于涂覆阴极结构。使用与前面实施例相同的木质素磺酸盐和酚醛树脂。该组合物含有 60 重量%二硼化钛、5%无烟煤（小于 74 微米）、17.5%酚醛树脂和 17.5%木质素磺酸铵溶液（50 重量%）。一些组合物还含有 200 目的无烟煤。将其制成足以进行喷雾涂覆的粘性分散流体。

使用 8.27×10^5 帕斯卡 (120psi) 压力的喷枪将组合物喷到阴极的暴露表面上。涂料经过干燥、预热和在 900℃ 进行电解实验长达 100 小时。此实验后，涂覆的阴极样品的所有表面被铝润湿，没有发现腐蚀。

实施例 7

使用 6 个全部规格的电解池的工厂实验用以下涂料组合物完成：17.5%酚醛树脂和 17.5%木质素磺酸铵溶液（50 重量%）、60%二硼化钛和 5%无烟煤（小于 74 微米）。对于全部实验的电解池，阴极表面（底块、整体冲压糊料和侧壁块）被总共约 60-70kg 涂料覆盖。该涂层的厚度是约 1mm。Ti 和 B 在 6 个实验电解池中生产的铝中的浓度与 6 个对比电解池中浓度比较，以便测定在电解池操作期间的涂层寿命。结果是，基于 1mm 厚的涂层的寿命是约 350-400 天。已经知道在电解池操作期间，没有涂层的碳阴极腐蚀速率是约 15-30mm/年。图 1 表明了从实验电解池除去的二硼化钛累积量，基于 Ti 和 B 在铝中的浓度。工厂实验表明被涂覆的阴极块的腐蚀速率低于 1mm/年，这远远低于未涂覆的阴极块的腐蚀速率。

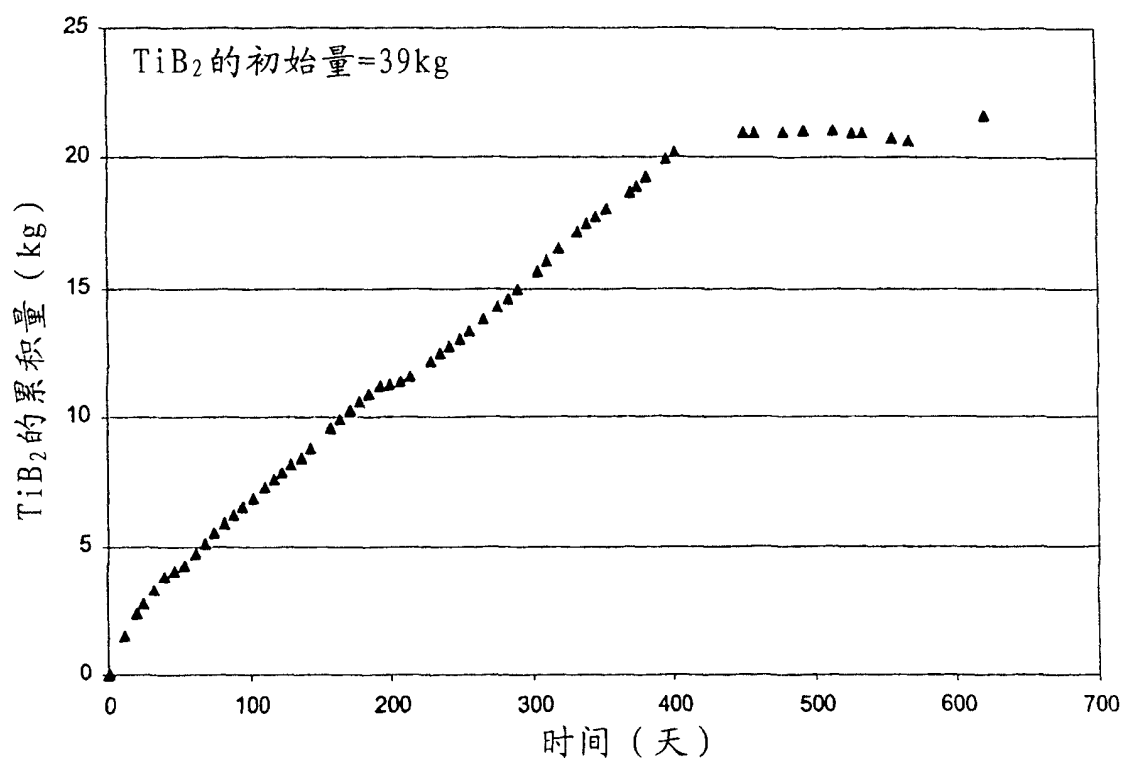


图 1 操作期间从工厂电解池去除的TiB₂的累积量