



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102660757 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201210161985. 7

(22) 申请日 2012. 05. 23

(73) 专利权人 深圳市新星轻合金材料股份有限公司

地址 518107 广东省深圳市光明新区光明高新技术产业园新星厂区

(72) 发明人 陈学敏 杨军 李志红 伍卫平

(74) 专利代理机构 深圳市科吉华烽知识产权事务所(普通合伙) 44248

代理人 胡吉科 罗志强

(51) Int. Cl.

C25C 3/12(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 8300347 A1, 1983. 02. 03, 全文.

CN 1537974 A, 2004. 10. 20, 全文.

CN 1552930 A, 2004. 12. 08, 说明书第 1 页最

后 1 段至第 2 页第 5 段.

CN 101775499 A, 2010. 07. 14, 全文.

CN 101078130 A, 2007. 11. 28, 全文.

田强等. 硼化钛阴极涂层在铝电解槽上的试验研究.《世界有色金属》. 2008, (第 3 期), 31-33.

审查员 朱峰

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺

(57) 摘要

本发明提供一种铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺,包括如下步骤:A)将铝放入反应器中,抽真空后通入惰性气体,往反应器中加入干燥的氟硼酸盐和氟钛酸盐混合物,反应生成硼化钛和冰晶石,分离得到硼化钛;B)将得到的硼化钛与碳素材料熔融,捣固到碳素阴极表面,经烧结后形成铝电解用惰性阴极涂层材料;或将得到的硼化钛与碳素材料混合均匀后,高压成型,经高温烧结后形成铝电解用惰性阳极材料。本发明具有制备工艺简单,无需苛刻反应条件,且反应产物得率高,用于铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备,具有良好的抗腐蚀性能、优良的导电性能以及抗热冲击性能,其牢固度也能满足工业使用要求。

1. 一种铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺,其特征在于:包括如下步骤:

将铝放入反应器中,抽真空后通入惰性气体,升温至 700~800℃,往反应器中加入干燥的氟硼酸盐和氟钛酸盐混合物,快速搅拌,反应 4~6h,生成硼化钛和冰晶石,分离得到硼化钛;

将得到的硼化钛与碳素材料或沥青或树脂熔融,捣固到碳素阴极表面,经烧结后形成铝电解用惰性阴极涂层材料;或将得到的硼化钛与碳素材料或沥青或树脂混合均匀后,高压成型,经高温烧结后形成铝电解用惰性阳极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺,其特征在于:所述氟硼酸盐采用氟硼酸钾;所述氟钛酸盐采用氟钛酸钾。

3. 根据权利要求 1 所述的铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺,其特征在于:所述氟硼酸盐采用氟硼酸钠;所述氟钛酸盐采用氟钛酸钠。

4. 根据权利要求 1 所述的铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺,其特征在于:所述惰性气体采用氩气。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺,其特征在于:所述碳素材料选自碳、石墨中的一种或两种。

铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺。

背景技术

[0002] 目前铝电解工业仍采用传统的 Hall-Heroult 法,电解质一直以冰晶石-氧化铝为基本体系,现行的预焙阳极电解槽主要采用碳素阳极和碳素阴极,碳素阳极在电解过程中被析出的氧不断消耗,转变成一氧化碳及二氧化碳排入大气中,碳素阴极对铝液不润湿,且会受到冰晶石的长期腐蚀。为延长电解槽的使用寿命,降低对大气的碳排放量,并且降低电解温度,提高电解效率,往往需要制备廉价并可以大规模工业化生产的惰性阳极材料或者制备可用于碳素阴极表面涂覆的惰性阴极材料。

[0003] 现有的硼化钛工业生产方法主要包括以下三种:

[0004] (1) 金属钛和单质硼在高温下直接反应: $Ti+2B=TiB_2$;

[0005] (2) 碳化硼法:二氧化钛和碳化硼在 C 存在下,在碳管内直接反应:

[0006] $2TiO_2+B_4C+3C=2TiB_2+4CO$,如果碳管内为 H_2 气氛,反应温度为 $1800\sim 1900^\circ C$;如果碳管为真空,则反应温度可以降至 $1650\sim 1750^\circ C$;

[0007] (3) 气相沉积法:以 $TiCl_4$ 和 BCl_3 为原料,在 H_2 参与下,进行如下反应:

[0008] $TiCl_4+BCl_3+5H_2=TiB_2+10HCl$;沉积温度为 $8000-1000^\circ C$,可以制得磨料级和电子级产品。

[0009] 硼化钛对铝液具有良好的润湿性,且耐冰晶石的腐蚀,但现有的硼化钛工业生产方法存在反应条件苛刻,反应的得率不高(低于 90%),综合制备成本高的缺点。由于硼化钛价格昂贵,目前难以实现硼化钛在惰性阳极材料和惰性阴极材料制备过程中的广泛应用。

发明内容

[0010] 为解决现有技术中存在的技术问题,发明人在硼化钛的制备及其应用方面进行了大量的探索,预料不到地发现,以氟硼酸盐和氟钛酸盐的混合物为原料,无需苛刻反应条件即可制备硼化钛,且反应产物得率高,反应产物用于铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备,具有很好的牢固度。

[0011] 本发明提供一种铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺,包括如下步骤:

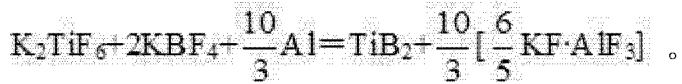
[0012] A) 将铝放入反应器中,抽真空后通入惰性气体,升温至 $700\sim 800^\circ C$,往反应器中加入干燥的氟硼酸盐和氟钛酸盐混合物,快速搅拌,反应 $4\sim 6h$,生成硼化钛和冰晶石,分离得到硼化钛;

[0013] B) 将得到的硼化钛与碳素材料熔融,捣固到碳素阴极表面,经烧结后形成铝电解用惰性阴极涂层材料;或将得到的硼化钛与碳素材料混合均匀后,高压成型,经高温烧结后形成铝电解用惰性阳极材料。

[0014] 采用上述技术方案,本发明提供的铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的

制备工艺简单,无需苛刻反应条件,中间产物硼化钛的制备周期短且具有得率高、比表面积大、接触角多和铝含量可控等优点,用于铝电解用惰性阳极材料的制备或惰性阴极涂层材料的制备,具有很好的牢固度,对铝液具有良好的润湿性,抗冰晶石的腐蚀能力强,可延长电解槽的使用寿命,铝电解过程的综合生产成本更低。

[0015] 作为本发明的进一步改进,所述氟硼酸盐采用氟硼酸钾;所述氟钛酸盐采用氟钛酸钾。涉及的化学反应式为:



[0016] 作为本发明的进一步改进,所述氟硼酸盐采用氟硼酸钠;所述氟钛酸盐采用氟钛酸钠。涉及的化学反应式为: $\text{Na}_2\text{TiF}_6 + 2\text{NaBF}_4 + \frac{10}{3}\text{Al} = \text{TiB}_2 + \frac{10}{3} \left[\frac{6}{5} \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 \right]。$

[0017] 作为本发明的进一步改进,所述惰性气体采用氩气。

[0018] 作为本发明的进一步改进,所述碳素材料选自碳、石墨和沥青、树脂中的一种或多种。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明提供的铝电解用惰性阳极材料或惰性阴极涂层材料的制备工艺简单,无需苛刻反应条件,中间产物硼化钛的制备周期短且具有得率高、比表面积大、接触角多和铝含量可控等优点,用于铝电解用惰性阳极材料的制备或惰性阴极涂层材料的制备,具有很好的牢固度,对铝液具有良好的润湿性,抗冰晶石的腐蚀能力强,可延长电解槽的使用寿命,铝电解过程的综合生产成本更低。

具体实施方式

[0020] 下面通过具体实施例对本发明做进一步详细说明。

[0021] 实施例一

[0022] 称取 2 吨铝置于反应器中,抽真空后通入氩气保护,升温至 750℃,按反应比例往反应器中加入干燥的氟硼酸钾和氟钛酸钾的混合物,快速搅拌,反应 5h,生成硼化钛和冰晶石,经现有的常规分离方法分离后得到硼化钛,干燥后称重为 1.52 吨,反应产物得率达到 97% 以上。

[0023] 将得到的硼化钛与树脂以 90:(1~10) 的重量比混后,经高压烧结,可制成惰性阳极材料;将得到的硼化钛与树脂以 90:(1~10) 的重量比混后,经熔融后捣固到碳素阴极表面,经烧结后形成惰性阴极涂层材料。

[0024] 实施例二

[0025] 称取 2 吨铝置于反应器中,抽真空后通入氩气保护,升温至 750℃,按反应比例往反应器中加入干燥的氟硼酸钠和氟钛酸钠的混合物,快速搅拌,反应 5h,生成硼化钛和冰晶石,经现有的常规分离方法分离后得到硼化钛,干燥后称重为 1.53 吨,反应产物得率达到 97% 以上。

[0026] 将得到的硼化钛与树脂按 99:1 的重量比混后,经高压烧结,可制成惰性阳极材料;将得到的硼化钛与树脂按 99:1 的重量比混后,经熔融后捣固到碳素阴极表面,经烧结后形成惰性阴极涂层材料。

[0027] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定

本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。