

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2522928

СПОСОБ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДНОЙ ФУТЕРОВКИ

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013119780

Приоритет изобретения **26 апреля 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **21 мая 2014 г.**

Срок действия патента истекает **26 апреля 2033 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013119780/02, 26.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.04.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5028301 A, 02.07.1991, . US 52270450 A, 13.07.1993, . RU 2337184 C2, 27.10.2008. RU 2293797 C2, 20.02.2007. RU 2257425 C2, 27.07.2005, . CN 100465349 C, 04.03.2009, . CN 1245538 C, 15.03.2006

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВПО "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный", отдел ИС и ТТ

(72) Автор(ы):

**Бажин Владимир Юрьевич (RU),
Фещенко Роман Юрьевич (RU),
Сизяков Виктор Михайлович (RU),
Патрин Роман Константинович (RU),
Сайтов Антон Викторович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Национальный минерально-сырьевой
университет "Горный" (RU)**

(54) СПОСОБ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДНОЙ ФУТЕРОВКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу защиты углеродной футеровки алюминиевого электролизера при получении алюминия из металлургического глинозема в криолит-глиноземном расплаве и может быть использовано при вводе алюминиевого электролизера в эксплуатацию. Способ защиты углеродной футеровки алюминиевого электролизера включает нагрев до температуры 1300-1400°C с последующей выдержкой при максимальном значении температуры в течение 2-3 часов над предварительно прокаленным карбонатом лития, покрытым слоем кремниевой пыли. Пары лития, образовавшиеся при взаимодействии карбоната лития и кремниевой

пыли, изменяют поверхностную структуру и основные свойства углеграфитовых блоков, за счет глубокого проникновения паров лития в поры угольного блока с последующей интеркаляцией слоев графита и обеспечивают формирование защитного антидиффузионного слоя толщиной 20-30 мм, блокирующего проникновение расплава в угольную подину электролизера и предотвращающего инфильтрацию жидкого алюминия и натрия в процессе работы электролизера. Обеспечивается снижение рабочего напряжения, повышение производительности, увеличение срока службы, повышение сортности алюминия, снижение расхода электроэнергии. 2 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013119780/02, 26.04.2013**

(24) Effective date for property rights:
26.04.2013

Priority:

(22) Date of filing: **26.04.2013**

(45) Date of publication: **20.07.2014** Bull. № 20

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VPO "Natsional'nyj mineral'no-syr'evoj universitet
"Gornyj", otdel IS i TT**

(72) Inventor(s):

**Bazhin Vladimir Jur'evich (RU),
Feshchenko Roman Jur'evich (RU),
Sizjakov Viktor Mikhajlovich (RU),
Patrin Roman Konstantinovich (RU),
Saitov Anton Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Natsional'nyj
mineral'no-syr'evoj universitet "Gornyj" (RU)**

(54) **PROTECTION OF CARBONIC LINING**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: proposed method of protection comprises heating to 1300-1400°C with holding at maximum temperature for 2-3 hours above pre-roasted lithium carbonate coated with silicon dust layer. Lithium vapours formed at interaction of lithium carbonate and silicon dust vary surface structure and main properties of graphitised carbon units. This results from deep penetration of lithium vapours into pores of carbon unit

with subsequent intercalation of graphite layers. Note also here occurs the forming of protective anti-diffusion 20-30 mm deep layer. Said layer blocks melt penetration in electrolytic cell coal hearth and prevents ingress of liquid aluminium and sodium in cell operation.

EFFECT: lower working voltage, higher efficiency, longer life, electric power savings.

3 cl, 1 dwg, 2 tbl

RU 2 522 928 C1

RU 2 522 928 C1

Изобретение относится к цветной металлургии, в частности к производству алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов, и может быть использовано при вводе алюминиевого электролизера в эксплуатацию.

Известен способ защиты угольной футеровки алюминиевого электролизера по патенту РФ №2106434, С 25, от 10.03.1998, включающий установку анода, введение в шахту, в пространство между боковой футеровкой и анодом пускового сырья, заливку алюминия под анод, подключение электролизера в цепь тока серии, заливку электролита и пуск электролизера.

Недостатком способа является то, что при заливке металла под анод происходит разрушение подины из-за термоудара, кроме этого, сильный напор металла быстро размывает загруженное на подину сырье и образует трещины на блоках.

Известен блокирующий состав для производства смачиваемого угольного катода электролизера для получения алюминия по патенту US 2012222964 (A1), от 06.09.2012, который включает в себя защитное покрытие из диборида Ti и металлических добавок, в котором количество присадок определяет плотность и пористость материала.

Недостатком данного способа является дороговизна используемых материалов, а именно TiB₂, а также низкий срок службы защитного покрытия из-за неудовлетворительной адгезии на поверхности катодного угольного блока.

Известен способ защиты угольной футеровки алюминиевого электролизера по патенту РФ №2164555, С25С 3/08 от 27.03.2001, в котором отдачу пускового сырья в пространство борт-анод, заливку алюминия на подину, подключение электролизера в цепь тока серии, подачу электролита, регулирование рабочего напряжения и вывод электролизера на электролиз, отдачу пускового сырья осуществляют последовательно.

Недостатком данного способа является защита футеровки только на стадии пуска. Во время эксплуатации электролизера начинается интенсивная пропитка угольных материалов расплавом и металлом с последующим их разрушением.

Наиболее близким аналогом является патент РФ №2255144 С2 от 27.06.2005, в котором для повышения стойкости и защиты футеровки на стадии обжига и пуска вместе с пусковым сырьем добавляют смесь флотационного, регенерированного криолита и литийсодержащего компонента в количестве 2,5-5,0 мас.% в пересчете на фтористый литий от общего количества смеси, при этом повышается срок службы катодного устройства электролизера и стойкость углеродных материалов подины.

Недостатком данного способа является то, что литийсодержащее сырье в основном переходит в металлический алюминий и электролит, при этом футеровку в первую очередь внедряется натрий. Способ не эффективен по причине больших потерь фторида лития в пусковом периоде. Ионы лития из расплава проникают только внутрь бортовой настыли и изменяют ее температуру ликвидуса.

Техническим результатом предлагаемого способа защиты является повышение стойкости угольной футеровки, производительности электролизера и срока его службы, улучшение сортности получаемого алюминия, а также снижение расхода электроэнергии за счет улучшения электропроводности.

Технический результат достигается тем, что нагрев углеграфитового катодного блока до температуры 1300-1400°С с последующей выдержкой при максимальном значении температуры в течение 2-3 часов проводят в газопламенной печи в атмосфере паров лития, для изменения его поверхностной структур, и формирования защитного слоя, блокирующего проникновение в углеграфитовый материал криолит-глиноземного расплава и металла во время электролитического получения алюминия. Указанный технический результат достигается тем, что способ защиты угольной футеровки

алюминиевого электролизера обеспечивает эффективную защиту поверхности за счет сформированного антидиффузионного слоя толщиной 20-30 мм, блокирующего при внедрении лития поступление металла и компонентов расплава внутрь угольного блока.

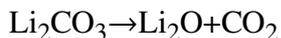
5 Суть предлагаемого способа защиты угольной футеровки заключается в том, что при обработке парами лития углеродного блока на его поверхности образуется защитный блокирующий слой. Атомы лития из-за маленького радиуса, в отличие от других щелочных металлов, способны внедряться в слои и поры блока без искажения кристаллической структуры углерода. Углеродистые материалы имеют свойство
10 образовывать фазы внедрения, благодаря их слоистой структуре и протеканию реакции взаимодействия (интеркаляции) в межслоевых пространствах углерода и графита с высокой скоростью. Эффективность процесса интеркаляции лития в углеродистом материале зависит от состояния поверхности блока, его структуры, которые определяют кинетику процесса внедрения и количество внедряемого лития. В связи с высокой чувствительностью реакции внедрения к характеристикам катодного блока важное
15 значение имеет состав и структура частиц наполнителя необожженных блоков, выполняющих роль матрицы для внедрения лития.

Способ осуществляют следующим образом.

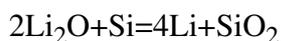
Обожженный катодный блок 1 (фиг.1) переворачивают и плотно устанавливают наружной стороной на чугунный поддон с ребрами жесткости 3, герметизируя зазор
20 по периферии магнезитовой подсыпки 9. Блок вместе с поддоном помещают на подину газовой печи 2. Перед нагревом блока открывают шибер 6, и, при помощи системы патрубков 7, из аэродозатора 5 подают карбонат лития 4 на дно чугунного поддона через загрузочные отверстия 8, над слоем карбоната лития устанавливается стальная сетка 10, на которую засыпают кристаллический кремний. Отходящие газы после
25 расплавления карбоната лития утилизируются через устройство для дожигания 11.

Катодный блок устанавливают наружной поверхностью на специальный чугунный поддон, заполненный предварительно прокаленным карбонатом лития, помещают в газопламенную печь, не допуская утечек паров лития, и нагревают до температуры 1300-1400°C с последующей выдержкой при максимальном значении температуры в
30 течение 2-3 часов, обеспечивая непрерывную дозированную подачу карбоната лития под слой кремния в течение 2-3 часов, гарантируя(???) проникновение паров лития в глубину угольного блока между слоями углерода и во внутренние поры. На стадиях нагрева и прокали при помощи аэродозатора производят постепенную загрузку карбоната лития в расплав под слой кремния.

35 При предварительной прокалке в шахтной печи Li_2CO_3 при температуре 750-850°C происходит образование оксида лития, который в дальнейшем частично возгоняется в газопламенной печи при нагреве выше 1000°C, по следующей реакции:



40 Для получения паров лития, для пропитки углеродистого материала применяли восстановление оксида лития кристаллическим кремнием (в виде мелких отходов). На слой карбоната лития равномерно засыпали слой кремниевой пыли. При взаимодействии Si с возгонами Li_2O образуется устойчивый оксид кремния



45 При проведении атомно-эмиссионного исследования образцов, отобранных от блоков в течение прокали, доказано, что на первом этапе прокали необожженного угольного блока парообразным литием происходит внедрение Li и металлизация пор, при этом в структуре образуются соединения внедрения типа Li_xC_y , которые

накапливаются в поверхностных слоях, с течением времени при повышении температуры в глубине блока между слоями графита на стадии интеркаляции кристаллизуется устойчивая фаза LiC_6 . Определено, что энергия активации образования этих фаз составляет соответственно 12,4 кДж/моль, что указывает на диффузионные затруднения процессов. Начальная концентрация литиевых дефектов в диапазоне температур 1300-1400°C составляет 0,025-0,034 моль/см³, коэффициент диффузии ($4,66 \pm 0,5$) м²/с. При выдержке до заданной температуры возрастает скорость образования кристаллических интеркаляционных фаз и компоненты твердого раствора, вносят изменение в параметр кристаллической решетки в пределах $[0 - (-0,0105)] \cdot 10^{-10}$ м/%(ат) компонента в твердом растворе. Это означает, что происходит кристаллизация и достраивание кристаллической углеродной решетки со срастанием слоев графита, которое, в целом, не вызывает увеличения силы разрушения в угольной футеровке.

Примеры изменения свойств катодных блоков при реализации способа для образцов стандартного катодного блока ПБ-40 приведены в табл.1, а для образцов стандартного катодного блока ПБ-35 МЭ представлены в табл.2.

При изучении образцов установлено, что катодные блоки на основе углеграфитовых материалов, полученные по предлагаемому способу, отличаются высокими техническими характеристиками по сравнению со стандартными блоками. Так для образцов катодного блока ПБ-40, обработанных по способу, увеличилась кажущаяся плотность с 1,54 до 1,76-1,91 г/см³, а истинная плотность с 1,85 до 1,94-1,98 г/см³. Для образцов катодного блока ПБ-35 МЭ, обработанных по способу, увеличилась кажущаяся плотность с 1,54 до 1,96-1,98 г/см³, а истинная плотность с 1,94 до 2,11-2,15 г/см³.

Кроме того, как для образцов катодного блока ПБ-40, так и образцов катодного блока ПБ-35 МЭ, обработанных по способу, улучшились прочностные характеристики.

При этом для образцов катодного блока ПБ-40, обработанных по способу, удельное электросопротивление снизилось на 8-12 единиц от стандартного образца - до 32-28 мкОм·м. Для образцов катодного блока ПБ-35 МЭ, обработанных по способу, удельное электросопротивление снизилось на 3-5 единиц от стандартного образца - до 32-30 мкОм·м.

Эти изменения определяются особенностями структуры обработанных по способу защиты катодных блоков, наличием в них свободных валентных зон, играющих роль электронных ловушек, обеспечивающих высокую скорость диффузии лития вглубь блока и стабильность интеркалятов Li_xC_y . Все это позволяет создать блокирующий антидиффузионный слой и защитить катодные блоки, при этом предотвращается инфильтрация электролитического алюминия и внедрение натрия.

Таким образом, использование предлагаемого способа позволяет повысить стойкость угольной футеровки, а следовательно, и срок службы электролизера, увеличить производительность электролизера, улучшить сортность получаемого алюминия, снизить расход потребления электроэнергии за счет снижения рабочего напряжения (при падении напряжения в подине за счет предотвращения металлизации подины натрием и электролитическим алюминием).

Табл.1

СПОСОБ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДНОЙ ФУТЕРОВКИ					
Показатели	Единицы измерения	Характеристики стандартных блоков по техн. условиям	Номер образца		
			1	2	3
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,54	1,76	1,87	1,91

	Истинная плотность	г/см ³	1,85	1,94	1,95	1,98
	Общая пористость	%	23	13	11	10
	Удельное электросопротивление	мкОм·м	40	28	32	30
5	Прочность при сжатии	МПа	30	55	59	58
	Прочность при изгибе	МПа	7	8	9	8
	Модуль упругости	ГПа	13	14	15	14
	Относительное удлинение	%	0,5	0,8	0,7	0,7
	Теплопроводность при 20°С	Вт/м·К	8	10	11	10
10	Табл.2					
	Показатели	Единицы измерения	Характеристики стандартных блоков по техн. условиям	Номер образца		
1				2	3	
	Кажущаяся плотность	г/см ³	1,54	1,96	1,98	1,96
	Истинная плотность	г/см ³	1,94	2,15	2,11	2,12
	Общая пористость	%	23	7	6	8
15	Удельное электросопротивление	мкОм·м	35	31	32	30
	Прочность при сжатии	МПа	28	52	50	51
	Прочность при изгибе	МПа	9	8	9	8
	Модуль упругости	ГПа	13	14	15	14
	Относительное удлинение	%	0,8	0,8	0,9	0,9
20	Теплопроводность при 20°С	Вт/м·К	10	12	14	15

Формула изобретения

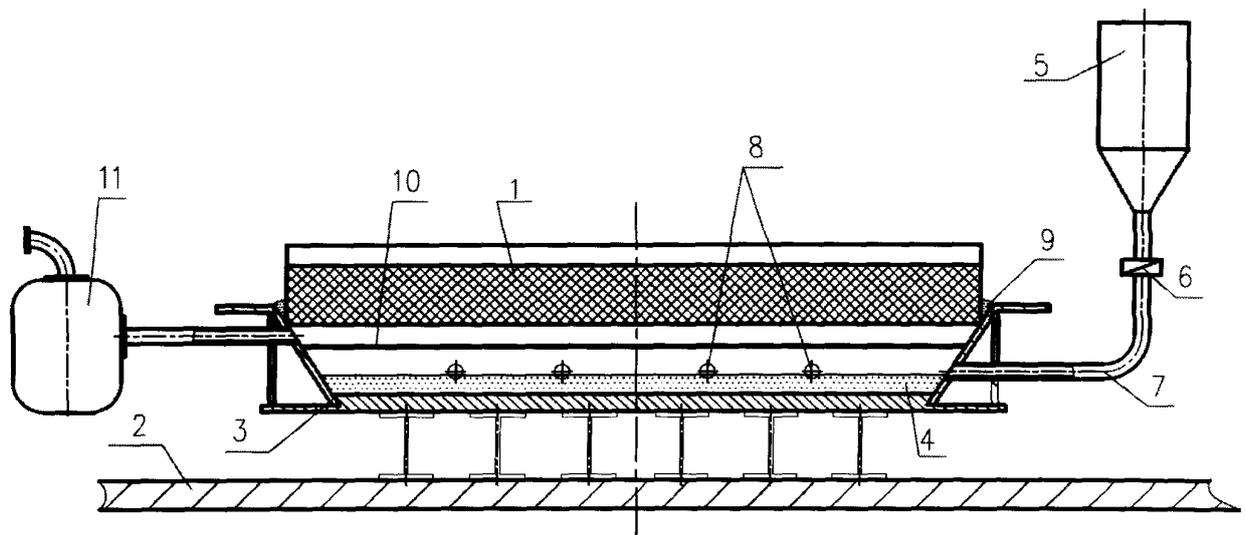
1. Способ защиты углеродной футеровки алюминиевого электролизера, включающий изменение поверхностной структуры катодного блока и формирование защитного слоя, блокирующего проникновение в углеграфитовый материал криолит-глиноземного расплава и металла во время электролитического получения алюминия, путем нагрева катодного блока в газопламенной печи в атмосфере паров лития, отличающийся тем, что нагрев ведут до температуры 1300-1400°С с последующей выдержкой при максимальном значении температуры в течение 2-3 часов и непрерывным дозированием литийсодержащего сырья под слой кремниевой пыли, при этом обеспечивают формирование антидиффузионного слоя толщиной 20-30 мм за счет проникновения паров лития во внутренние поры углеграфитового катодного блока и в структуру графита.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве литийсодержащего сырья используют предварительно прокаленный при температуре 750-850°С карбонат лития.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что катодный блок для нагрева и выдержки в газопламенной печи устанавливают наружной стороной на чугунный поддон и герметизируют магнезитовой крошкой по всему периметру.

40

45



Фиг. 1