

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2548875

ХОЛОДНОНАБИВНАЯ ПОДОВАЯ МАССА

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

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013158601

Приоритет изобретения 27 декабря 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 24 марта 2015 г.

Срок действия патента истекает 27 декабря 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013158601/02, 27.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.12.2013

(45) Опубликовано: 20.04.2015 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2375503 C2, 10.12.2009. RU
2347856 C2, 27.02.2009. RU 2342471 C2,
27.12.2008. CN 102010202 A, 13.04.2011. EP
0831075 A1, 25.03.1998. US 5961811 A,
05.10.1999

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),
Сайтов Антон Викторович (RU),
Фещенко Роман Юрьевич (RU),
Патрин Роман Константинович (RU),
Георгиева Эльвира Юрьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) ХОЛОДНОНАБИВНАЯ ПОДОВАЯ МАССА

(57) Реферат:

Изобретение относится к холодонабивной подовой массе для футеровки подины алюминиевого электролизера. Холодонабивная подовая масса содержит электрокальцинированный антрацит, пластификатор и жидкое углеродное связующее, включающее каменноугольный пек, поглотительное масло и карбонат лития в качестве модифицирующей добавки.

Обеспечивается повышение эксплуатационных свойств и стойкости катодного устройства, увеличение срока службы электролизера и его производительности и улучшение сортности получаемого алюминия при снижении удельного расхода электроэнергии за счет снижения электрического сопротивления в межблочном пространстве катодной футеровки. 2 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013158601/02, 27.12.2013**

(24) Effective date for property rights:
27.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: **27.12.2013**

(45) Date of publication: **20.04.2015** Bull. № 11

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Bazhin Vladimir Jur'evich (RU),
Saitov Anton Viktorovich (RU),
Feshchenko Roman Jur'evich (RU),
Patrin Roman Konstantinovich (RU),
Georgieva Ehl'vira Jur'evna (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) **COLD RAMMING PASTE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: cold ramming paste contains electrocalcinated anthracite, a plasticising agent and a liquid carbon binding agent including coal-tar pitch, absorption oil and lithium carbonate as a modifying additive.

EFFECT: improving operating properties and

resistance of a cathode device, increasing the service life of an electrolysis unit and its productivity and improving the grade of the obtained aluminium at the reduction of specific consumption of electric power due to the reduction of electric resistance in an inter-unit space of a cathode lining.

3 cl, 2 tbl

RU 2 548 875 C1

RU 2 548 875 C1

Изобретение относится к цветной металлургии, в частности к производству углеродных материалов, применяемых для футеровки углеграфитовой подины алюминиевого электролизера.

5 Известна холоднонабивная подовая масса (патент РФ №2155305, опубл. 27.08.2000), включающая жидкое углеродное связующее и термообработанный антрацит, дополнительно содержит пластификатор и специальную добавку. В качестве пластификатора холоднонабивная подовая масса содержит многоатомные спирты жирного ряда (полигликоли), диэтиленгликоль. В качестве специальной добавки масса содержит боросодержащий компонент - борную кислоту (H_3BO_3), оксид бора (B_2O_3),
10 карбид бора (B_4C) или буру.

Недостатком данного способа является использование в качестве пластификатора диэтиленгликоля, который относится к 3-му классу опасности, он токсичен и при попадании в организм вызывает острое отравление, действуя на почки и печень. Также добавление борной кислоты в электродную массу приводит к выделению бора в
15 алюминии-сырце, что ухудшает литейные свойства алюминия.

Известна холоднонабивная подовая масса с высокой набухающей способностью для алюминиевых электролизеров (патент US №2004/0178063 A1, опубл. 16.09.2004), которая состоит из смеси пека с легким маслом, наполнителем, содержащего антрацит, прокаленный кокс и дробленные анодные огарки. Наполнитель также может содержать
20 частицы огнеупорного твердого материала - диборида титана, с целью улучшения смачиваемости холоднонабивной подовой пасты расплавом алюминия. Для объемного расширения подовой массы в качестве наполнителя используются дробленные анодные огарки.

Недостатком данного способа является высокая стоимость используемых материалов, а именно диборида титана. Объемное расширение достигается за счет натриевого
25 расширения, что является одним из главных факторов разрушения углеграфитовой футеровки алюминиевого электролизера.

Известен способ приготовления холоднонабивной подовой массы для алюминиевых электролизеров (патент РФ №2128731, опубл. 10.04.1999), которая состоит из смеси
30 органической пластифицирующей добавки, связующего вещества и наполнителя. Наполнитель содержит углеродсодержащие отходы анодов и катодов, природный графит и хвосты флотации угольной пены. В качестве органической пластифицирующей добавки используют высокомолекулярные продукты фракционирования
35 каменноугольной смолы или нефтяных остатков. В качестве связующего материала используют среднетемпературный пек.

Недостатком данного способа является высокая пористость обожженной массы 27-29%, что служит следствием быстрой пропитки и проникновением криолит-глиноземного расплава в межблочные швы.

40 Известна холоднонабивная подовая масса (патент РФ №2375503, опубл. 10.12.2009), принятая за прототип, представляющая собой массу, содержащую электрокальцинированный антрацит, жидкое углеродное связующее, пластификатор и специальную добавку. Жидкое углеродное связующее имеет следующий состав: каменноугольный пек, поглотительное масло, антиокислительная добавка. В качестве
45 антиокислительной добавки используют нитрид бора.

Недостатком прототипа является использование в качестве добавки нитрида бора, что приведет к увеличению стоимости монтажных работ и материалов. Способ недостаточно эффективен по причине высокого удельного электрического сопротивления кристаллов нитрида бора, и его добавка в подовую массу приведет к

перерасходу электроэнергии из-за перепада напряжения между слоями.

Техническим результатом является получение холоднонабивной подовой пасты, обладающей высокой уплотняемостью при набойке швов, меньшей пористостью обожженной массы, большими прочностными свойствами, а также снижение расхода электроэнергии за счет уменьшения удельного электросопротивления массы.

Технический результат достигается тем, что холоднонабивная подовая масса содержит жидкое углеродное связующее следующего состава, мас. %:

каменноугольный пек	62,1-69,3
поглощающее масло	30,2-33,9
модифицирующая добавка	0,5-4,0

в качестве модифицирующей добавки используют карбонат лития, в качестве пластификатора используется жидкое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ с кремнеземистым модулем 1,5-2,5.

Состав жидкого углеродного связующего и количество вводимой модифицирующей добавки приведены в таблице 1. Физико-механические свойства обожженной холоднонабивной подовой массы с различным составом углеродного связующего представлены в таблице 2.

Способ осуществляют следующим образом. Для приготовления жидкого углеродного связующего используется стальная емкость объемом 5 литров и мешалка. В стальную емкость добавляют необходимое количество каменноугольного пека и нагревают до температуры 120°C. Затем в полученную смесь добавляют модифицирующую добавку и перемешивают в течение 3-х минут. После этого заливают поглощающее масло с температурой 50°C. Смесь постоянно перемешивается до тех пор, пока ее температура не будет 50°C. Для приготовления холоднонабивной подовой массы в растворосмеситель загружается 3/4 количества электрокальцинированного антрацита, затем добавляют пластификатор (жидкое стекло) и перемешивают в течении 4-х минут с последующей заливкой жидкого углеродного связующего. Далее добавляют оставшуюся часть электрокальцинированного антрацита и проводят окончательное перемешивание не менее 15 минут.

Суть предлагаемого технического решения в том, что добавление модифицирующей добавки - карбоната лития, обеспечивает снижение негативных эффектов, связанных с адсорбцией натрия в катодных материалах, поскольку атомы лития из-за маленького радиуса, в отличие от других щелочных металлов, способны внедряться в слои и поры угольного материала без искажения кристаллической структуры углерода.

Углеродные материалы имеют свойство образовывать фазы внедрения при постепенном нагреве благодаря их слоистой структуре и протеканию реакции взаимодействия (интеркаляции) в межслоевых пространствах углерода и графита с высокой скоростью. Эффективность процесса интеркаляции лития в углеродном материале зависит от его структуры и состава, которые определяют кинетические и количественные характеристики процесса внедрения лития. В связи с высокой чувствительностью реакции интеркаляции к характеристикам катодного материала важное значение имеет состав холоднонабивной подовой массы, выполняющей роль матрицы для растворения лития.

Применение модифицирующей добавки, карбоната лития, необходимого для воздействия между компонентами холоднонабивной подовой массы, не влияет на технологию получения подовой массы.

Выбор вышеупомянутого соотношения компонентов холоднонабивной подовой

массы объясняется следующим образом.

При интеркаляции лития происходит его взаимодействие с узлами решетки графита с образованием устойчивых соединений LiC_6 , при котором изменяются структура и свойства основного наполнителя холоднонабивной подовой массы. Также повышается прочность массы с увеличением удельного веса материала приблизительно на 5-10% за счет металлизации внутренних слоев, в этом случае доля связующего возрастает при сохранении общих свойств массы.

Повышение уплотняемости и прочностных свойств, уменьшение пористости и удельного электрического сопротивления, не присущие прототипу, достигаются путем применения в предлагаемой холоднонабивной подовой массе модифицирующей добавки - карбоната лития, в жидком углеродном связующем заявленного состава.

Присутствие модифицирующей добавки - карбоната лития, в количестве 0,5-4,0% обеспечивает эффект понижения удельного электрического сопротивления, понижение пористости, а также повышения прочности подовой массы.

Способ выполняется по следующим примерам.

Пример 1. Для сравнения используется стандартная холоднонабивная подовая масса следующего состава, мас. %:

20	электрокальцинированный антрацит	83
	пластификатор	2
	жидкое углеродное связующее	15

В качестве пластификатора применяется жидкое стекло. Состав жидкого углеродного связующего, мас. %:

25	каменноугольный пек	55
	поглощающее масло	45
	модифицирующая добавка	0

Полученная смесь уплотнялась на лабораторном гидравлическом прессе под давлением 30 ± 2 МПа в форму. Образец представляет правильный цилиндр с высотой 20 ± 3 мм и диаметром 10 мм. Далее образцы помещались в предварительно разогретую до 100°C печь и выдерживались там в течение 3-х часов при 950°C .

Результаты проведения испытаний представлены в таблице 2.

Пример 2. То же, что и в примере 1. Отличие в том, что используют жидкое углеродное связующее следующего состава, мас. %:

35	каменноугольный пек	62,1
	поглощающее масло	33,9
	модифицирующая добавка	4

Результаты проведения испытаний представлены в таблице 2.

Пример 3. То же, что и в примере 1. Отличие в том, что используют жидкое углеродное связующее следующего состава, мас. %:

40	каменноугольный пек	67
	поглощающее масло	32
	модифицирующая добавка	1

Результаты проведения испытаний представлены в таблице 2.

Пример 4. То же, что и в примере 1. Отличие в том, что используют жидкое углеродное связующее следующего состава, мас. %:

45	каменноугольный пек	69,3
----	---------------------	------

поглотительное масло	30,2
модифицирующая добавка	0,5

Результаты проведения испытаний представлены в таблице 2.

Пример 5. То же, что и в примере 1. Отличие в том, что используют жидкое углеродное связующее следующего состава, мас. %:

каменноугольный пек	63
поглотительное масло	32
модифицирующая добавка	5

Результаты проведения испытаний представлены в таблице 2.

Пример 6. То же, что и в 1. Отличие в том, что используют жидкое углеродное связующее следующего состава, мас. %:

каменноугольный пек	67
поглотительное масло	32,8
модифицирующая добавка	0,2

Результаты проведения испытаний представлены в таблице 2.

При изучении образцов установлено, что холоднонабивная подовая масса при введении в нее необходимого количества модифицирующей добавки - карбоната лития в количестве 0,5-4 мас. %, отличается более высокими физико-техническими характеристиками по сравнению со стандартной холоднонабивной подовой массой. Так, например, по сравнению со стандартным образцом кажущаяся плотность обожженной массы увеличилась с 1,38 г/см³ до 1,45-1,53 г/см³, открытая пористость снизилась с 18% до 15-16%, степень уплотнения снизилась с 63% до 60-62%, удельное электросопротивление снизилось с 78 мкОм-м до 45-58 мкОм-м, а прочность при сжатии увеличилась с 8 МПа до 10-12 МПа. Выход за заявленные пределы содержания модифицирующей добавки не удовлетворяет требуемому техническому результату.

Таким образом, использование предлагаемой холоднонабивной подовой массы повышает эксплуатационные свойства и стойкость катодного устройства, а следовательно, увеличивает срок службы электролизера и его производительность, также позволяет улучшить сортность получаемого алюминия при снижении удельного расхода электроэнергии за счет снижения электрического сопротивления в межблочном пространстве катодной футеровки.

ХОЛОДНОНАБИВНАЯ ПОДОВАЯ МАССА

Таблица 1

Пример	Состав жидкого углеродного связующего, мас. %		
	Каменноугольный пек, %	Поглотительное масло, %	Модифицирующая добавка - карбонат лития
1	54,5	45,5	0
2	62,1	33,9	4
3	67	32	1
4	69,3	30,2	0,5
5	63	32	5
6	67	32,8	0,2

Таблица 2

Показатели	Единицы измерения	Характеристика ХНПМ без модифицирующей добавки	Характеристика ХНПМ с модифицирующей добавкой				
		1	2	3	4	5	6
Кажущаяся плотность обожженной	г/см ³	1,38	1,53	1,48	1,45	1,48	1,38

массы							
Открытая пористость	%	18	16	18	15	15	18
Степень уплотнения	%	63	62	60	62	62	63
Удельное электросопротивление	мкОм·м	78	45	52	58	44	70
Прочность при сжатии	МПа	8	12	10	10	10	8

5

Формула изобретения

1. Холодонабивная подовая масса, содержащая электрокальцинированный антрацит, жидкое углеродное связующее и пластификатор, отличающаяся тем, что жидкое углеродное связующее содержит, в мас. %:

10

каменноугольный пек 62,1-69,3

поглощающее масло 30,2-33,9

модифицирующая добавка 0,5-4,0.

2. Масса по п.1, отличающаяся тем, что в качестве модифицирующей добавки использован карбонат лития.

15

3. Масса по п.1, отличающаяся тем, что в качестве пластификатора использовано жидкое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ с кремнеземистым модулем 1,5-2,5.

20

25

30

35

40

45