

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2626128

СПОСОБ ЗАЩИТЫ УГЛЕГРАФИТОВОЙ ПОДИНЫ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Бажин Владимир Юрьевич (RU), Саитов Антон Викторович (RU), Фещенко Роман Юрьевич (RU)*

Заявка № 2016139894

Приоритет изобретения 10 октября 2016 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 июля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 10 октября 2036 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 Г.П. Иблиев





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016139894, 10.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.10.2016

Дата регистрации:
21.07.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.10.2016

(45) Опубликовано: 21.07.2017 Бюл. № 21

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

**Бажин Владимир Юрьевич (RU),
Сайтов Антон Викторович (RU),
Фещенко Роман Юрьевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)**

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2164556 C2, 27.03.2001. RU
2401885 C1, 20.10.2010. US 5227045 A,
13.07.1993. US 6616829 A, 09.09.2003. CN
1807693 A, 26.07.2006. RU 2522928
C1, 20.07.2014.

(54) СПОСОБ ЗАЩИТЫ УГЛЕГРАФИТОВОЙ ПОДИНЫ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу защиты углеродистой футеровки алюминиевого электролизера при производстве алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов, и может быть использовано при вводе алюминиевого электролизера в эксплуатацию. Способ включает формирование слоя электрического сопротивления на подине проекции анода, отдачу пускового сырья в пространство "борт-анод" и включение тока серии. Слой электрического сопротивления формируют из шихты, содержащей кокс, карбонат лития и кристаллический кремний, после

формирования слоя проводят обжиг подины при температуре от 950 до 970°C. Обеспечивается снижение негативных эффектов, связанных с адсорбцией и проникновением натрия в углеродистую футеровку на стадии пуска электролизера, повышение стойкости и прочности углеродистой футеровки, увеличить срок службы и производительности электролизера, улучшение сортности получаемого алюминия и снижение расхода электроэнергии за счет уменьшения удельного электрического сопротивления углеродистой футеровки. 3 табл.

RU 2 626 128 C1

RU 2 626 128 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2016139894, 10.10.2016**(24) Effective date for property rights:
10.10.2016Registration date:
21.07.2017

Priority:

(22) Date of filing: **10.10.2016**(45) Date of publication: **21.07.2017** Bull. № 21

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet", otdel intellektualnoj sobstvennosti i
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Bazhin Vladimir Yurevich (RU),
Saitov Anton Viktorovich (RU),
Feshchenko Roman Yurevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet" (RU)**

(54) **METHOD FOR PROTECTING CARBON-GRAPHITE HEARTH OF ALUMINIUM ELECTROLYSER**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method involves the formation of an electrical resistance layer on the anode projection bottom, the release of the starting material into the space "board-anode" and the inclusion of the series current. The electrical resistance layer is formed from a batch containing coke, lithium carbonate and crystalline silicon, after the formation of the layer, baking is carried out at a temperature of 950 to 970°C.

EFFECT: reducing the negative effects associated with the adsorption and penetration of sodium into the carbon-graphite lining during the cell start-up phase, increasing the resistance and strength of the carbon-graphite liner, increasing the cell life and productivity, improving the grade of the aluminium produced, and reducing power consumption.

3 tbl

C 1
2 6 2 6 1 2 8
R U

R U
2 6 2 6 1 2 8
C 1

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

5 Известен способ защиты катодного устройства алюминиевого электролизера (патент РФ №2401885, опубл. 20.10.2010 г.), где защита углеграфитовых блоков достигается за счет нанесения плазменным напылением расплавленного кремния толщиной не более 2 мм снизу и сбоку.

Недостатком данного способа является то, что для качественного напыления необходим нагрев до высоких температур.

10 Известен способ защиты катодного устройства алюминиевого электролизера (патент РФ №2401886, опубл. 20.10.2010 г.), в котором верхнюю поверхность угольных подовых блоков предварительно пропитывают водными растворами чистых солей алюминия или смесью солей алюминия с солями натрия, выдерживают 20-30 минут, при этом чередуют пропитку и сушку углеграфитовых блоков 2-4 раза, чтобы увеличить глубину

15 пропитки и уменьшить сечение пор. Недостатком данного способа является пропитка угольных подовых блоков солями натрия во время процесса электролиза, которые приводят к натриевому расширению и разрушению подины, а также при взаимодействии во время сушки с парами воды возможно образование цианидов натрия.

20 Известен способ обжига алюминиевого электролизера после капитального ремонта (патент РФ №2101393, опубл. 10.01.1998 г.), в котором срок службы электролизера повышается за счет того, что обжиг проводят при постоянном токе через электросопротивление из слоя 60-100 мм порошкообразного алюминия крупностью 150-350 мкм при постепенном повышении токовой нагрузки.

25 Недостатком данного способа является полное расплавление алюминия при температуре 700°C и дальнейшее повышение температуры для осуществления обжига прекращается из-за высокой электропроводности расплавленного алюминия.

30 Известен способ защиты угольной футеровки алюминиевого электролизера (патент РФ №2164556, опубл. 27.03.2001), принятый за прототип, в котором для повышения стойкости угольной футеровки перед включением алюминиевого электролизера в цепь электрического тока на подине проекции анода формируют слой электрического сопротивления из шихты, содержащей борный ангидрид или борную кислоту, диоксид титана и кокс.

35 Недостатком данного способа является то, что добавление борного ангидрида или борной кислоты в шихту для формирования электрического слоя сопротивления приводит к выделению бора в слое алюминия, что ухудшает литейные свойства алюминия.

40 Техническим результатом изобретения является повышение стойкости углеграфитовой футеровки для повышения срока службы и производительности электролизера, улучшения сортности алюминия, снижения расхода электроэнергии за счет уменьшения удельного электрического сопротивления углеграфитовой футеровки.

Технический результат достигается тем, что слой формируют из шихты, содержащей кокс, карбонат лития и кристаллический кремний, после формирования слоя проводят обжиг подины при температуре от 950 до 970°C

45 Способ реализуется следующим образом. На подине электролизера с обожженными анодами для формирования защитного покрытия последовательно засыпается слой сопротивления толщиной 45 мм, состоящий из кокса, порошка карбоната лития и дробленного кристаллического кремния в отношении 65:21:14 мас. %. Данное

соотношение компонентов обеспечивает протекание реакций восстановления лития при образовании устойчивых соединений LiC_6 . Предварительно шихту разравнивают уровневой линейкой и прокатывают ручным катком, затем на слой сопротивления опускают анодный массив. В пространство борт-анод последовательно загружают пусковое сырье в составе мас. %: кальций фтористый - 6; криолит - 25; электролит обратный - 45; криолит флотационный - 6 и глинозем - остальное. После замыкания системы включают ток с использованием шунтов-реостатов, и начинают обжиг на сопротивлении при постепенном росте температуры от 950 до 970°C в температурном режиме 20°C/ч. При выходе электролизера на полную нагрузку тока, соответствующего току серии электролиза, продолжительность обжига составляет по времени от 48 часов и больше, и зависит от размера и параметров шахты электролизера, электрического сопротивления на участке электрический слой сопротивления - катодные блоки, а также количества теплоизоляционных материалов, применяемых на обжиге.

Использование компонентов шихты электрического слоя объясняется следующим образом. Под действием электрического тока и роста температуры при использовании данного состава шихты, на поверхности углеродистой футеровки образуется защитный антидиффузионный слой. Углеродистые 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. Применение карбоната лития совместно с кристаллическим кремнием обеспечивает снижение негативных эффектов, связанных с адсорбцией и проникновением натрия в углеродистую футеровку на стадии пуска электролизера, поскольку атомы лития из-за своего маленького радиуса, в отличие от других щелочных металлов, способны внедряться в слои и поры угольного материала без искажения кристаллической структуры углерода. Эффективность процесса интеркаляции лития в углеродистом материале зависит от его структуры и состава, которые определяют кинетические и количественные характеристики процесса внедрения лития.

Под действием роста температур карбонат лития при 750-800°C переходит в форму оксида лития по реакции 1, который в дальнейшем при температуре 950°C и выше взаимодействует с кристаллическим кремнием, образуя оксид кремния и свободный литий по реакции 2. После проникновения в поверхностные слои углеродистой подины под действием постоянного тока и температуры 950°C и выше атомы лития взаимодействуют с узлами решетки графита с образованием устойчивых соединений LiC_6 , при котором изменяются структура и свойства катодных блоков. Также происходит упрочнение поверхности катодных блоков подины с увеличением удельного веса материала за счет металлизации внутренних слоев.



Испытания предлагаемого способа по созданию защитного антидиффузионного слоя проводили на лабораторной установке с параметрами пускового режима, приближенными к промышленным условиям. Лабораторная установка выполнена в виде электролитической ячейки. В качестве анода использовался стандартный образец обожженного анода, в качестве катода - образец стандартного катодного блока ПБ-40 и ПБ-35 МЭ. Для формирования защитного покрытия на катод насыпали и выравнивали слой сопротивления толщиной 30 мм из шихты кокса, карбоната лития

и кристаллического кремния в пропорциях 65:21:14 мас. %. После замыкания системы включают ток и проводят обжиг при температуре от 950 до 970°C. Показания температуры регистрируют по поверхности углеграфитового блока при помощи контактной термопары ТХА. При достижении температуры от 950 до 970°C обжиг прекращают, а образцы обожженного катода отправляют на аналитическое исследование для определения свойств катодных блоков.

При проведении атомно-эмиссионного исследования образцов, отобранных от блоков после обжига, доказано, что на первом этапе обжига углеграфитового блока происходит внедрение лития и поверхностная металлизация пор, при этом в структуре образуются соединения внедрения различного стехиометрического состава типа Li_xC_y , которые накапливаются в поверхностных слоях, с течением времени при повышении температуры по высоте катодного блока подины, и между слоями графита на стадии интеркаляции формируется устойчивая фаза LiC_6 .

Изменение свойств катодных блоков при реализации способа поясняются примерами.

Пример 1. При недостаточной температуре обжига (менее 950°C) для катодного блока ПБ-35 МЭ по сравнению со стандартным образцом удельное электросопротивление снизилось с 35 мкОм·м до 34 мкОм·м, кажущаяся плотность уменьшилась с 1,54 г/см³ до 1,53 г/см³, кажущаяся плотность уменьшилась с 1,94 г/см³ до 1,92 г/см³, прочность при сжатии, прочность при изгибе и модуль упругости не изменились. Изменения свойств катодного блока ПБ-35 МЭ при недостаточной температуре обжига (менее 950°C) отображены в таблице 1. Также при визуальном исследовании поверхности образца катодного блока остались непрореагировавшие компоненты шихты.

Пример 2. При обжиге от 950 до 970°C для катодного блока ПБ-40 по сравнению со стандартным образцом удельное электросопротивление снизилось с 40 мкОм·м до 32-36 мкОм·м, кажущаяся плотность увеличилась с 1,54 г/см³ до 1,59-1,69 г/см³, кажущаяся плотность увеличилась с 1,85 г/см³ до 1,86-1,91 г/см³, прочность при сжатии увеличилась с 30 МПа до 39-45 МПа, прочность при изгибе повысилась с 7 МПа до 8 МПа, а модуль упругости вырос с 13 ГПа до 14 ГПа. Изменения свойств катодного блока ПБ-40 при обжиге от 950 до 970°C отображены в таблице 2.

Пример 3. При обжиге от 950 до 970°C для катодного блока ПБ-35 МЭ по сравнению со стандартным образцом удельное электросопротивление снизилось с 35 мкОм·м до 25-30 мкОм·м, кажущаяся плотность увеличилась с 1,54 г/см³ до 1,59-1,68 г/см³, кажущаяся плотность увеличилась с 1,94 г/см³ до 2,02-2,06 г/см³, прочность при сжатии увеличилась с 28 МПа до 32-39 МПа, прочность при изгибе повысилась с 9 МПа до 9-11 МПа, а модуль упругости увеличился с 13 ГПа до 13-15 ГПа. Изменения свойств катодного блока ПБ-35 МЭ при обжиге от 950 до 970°C отображены в таблице 3.

Пример 4. При избыточной температуре обжига (более 970°C) на поверхности образцов катодных блоков обнаружено нарушение целостности структуры, пригары прореагировавших компонентов шихты на поверхности катодного блока и подошвы анода.

45

Таблица 1

Свойства катодных блоков при недостаточной температуре обжига (менее 950°C) для образцов стандартного катодного блока ПБ-35 МЭ

Показатели	Единицы измерения	Характеристика стандартных катодных блоков	Номер образца			
			1	2	1	2
Удельное электрическое сопротивление	мкОм·м	35	34	35	34	34
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,54	1,54	1,53	1,54	1,54
Истинная плотность	г/см ³	1,94	1,93	1,92	1,94	1,93
Прочность при сжатии	МПа	28	28	28	28	28
Прочность при изгибе	МПа	9	9	9	9	9
Модуль упругости	ГПа	13	13	13	13	13

Таблица 2

Свойства катодных блоков при реализации способа при обжиге от 950 до 970°C для образцов стандартного катодного блока ПБ-40

Показатели	Единицы измерения	Характеристика стандартных катодных блоков	Номер образца			
			1	2	3	4
Удельное электрическое сопротивление	мкОм·м	40	35	34	32	36
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,54	1,66	1,69	1,63	1,59
Истинная плотность	г/см ³	1,85	1,88	1,91	1,86	1,86
Прочность при сжатии	МПа	30	42	39	45	43
Прочность при изгибе	МПа	7	7	8	8	7
Модуль упругости	ГПа	13	13	13	14	13

Таблица 3

Свойства катодных блоков при реализации способа при обжиге от 950 до 970°C для образцов стандартного катодного блока ПБ-35 МЭ

Показатели	Единицы измерения	Характеристика стандартных катодных блоков	Номер образца			
			1	2	3	4
Удельное электрическое сопротивление	мкОм·м	35	27	29	30	25
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,54	1,59	1,63	1,65	1,68
Истинная плотность	г/см ³	1,94	2,02	2,05	2,04	2,06
Прочность при сжатии	МПа	28	34	37	32	39
Прочность при изгибе	МПа	9	10	9	11	11
Модуль упругости	ГПа	13	15	14	15	13

При изучении образцов установлено, что катодные блоки на основе углеграфитовых материалов после обжига под слоем шихты, состоящей из кокса, карбоната лития и кристаллического кремния, отличаются более высокими физико-техническими характеристиками по сравнению с первичными стандартными образцами.

Использование предлагаемого способа позволит повысить стойкость и прочность углеграфитовой футеровки, увеличить срок службы и производительности электролизера, улучшить сортность получаемого алюминия, снизить расход электроэнергии за счет уменьшения удельного электрического сопротивления углеграфитовой футеровки.

(57) Формула изобретения

Способ защиты углеграфитовой футеровки алюминиевого электролизера, включающий формирование слоя электрического сопротивления на подине проекции анода, загрузку пускового сырья в пространство борт-анод и включение тока серии электролиза для обжига подины, отличающийся тем, что упомянутый слой электрического сопротивления формируют из шихты, состоящей из кокса, карбоната лития и кристаллического кремния, и обжиг подины электролизера проводят при температуре от 950 до 970°C.