

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2793027

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

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

Авторы: *Поляков Андрей Александрович (RU), Горланов Евгений Сергеевич (RU), Пягай Игорь Николаевич (RU), Рудко Вячеслав Алексеевич (RU), Мушихин Евгений Александрович (RU)*

Заявка № 2022118534

Приоритет изобретения 07 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 28 марта 2023 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 07 июля 2042 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Ю.С. Зубов*





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C25C 3/08 (2022.08); C04B 35/52 (2022.08); C04B 35/563 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022118534, 07.07.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.07.2022Дата регистрации:  
28.03.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.07.2022

(45) Опубликовано: 28.03.2023 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,  
Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Поляков Андрей Александрович (RU),  
Горланов Евгений Сергеевич (RU),  
Пягай Игорь Николаевич (RU),  
Рудко Вячеслав Алексеевич (RU),  
Мушихин Евгений Александрович (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 2232211 C2, 10.07.2004. RU  
2716569 C1, 12.03.2020. US 4376029 A1,  
08.03.1983. CN 102822392 B, 08.07.2015. US  
5310476 A1, 10.05.1994.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к композитным материалам на углеродной основе, применяющимся в электрометаллургии в составе электродов, в частности, в электролитическом производстве алюминия и может быть использовано при изготовлении катодных блоков и набивной массы для монтажа катодного устройства алюминиевого электролизёра. Композитный углеродсодержащий материал получают смешением углеродистых компонентов с металлсодержащим и борсодержащим

компонентами, с последующим формованием и термообработкой. Углеродистые компоненты смешивают с оксидом тугоплавкого металла в количестве от 8 до 18 мас. % и оксидом бора в количестве до 28 мас. % с последующим электрохимическим восстановлением оксидов до боридов и карбидов металла в объеме катода действующего электролизера. Изобретение обеспечивает создание углеродсодержащего материала с повышенной эрозионной стойкостью и улучшенным смачиванием. 1 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 7 9 3 0 2 7 C 1

RU 2 7 9 3 0 2 7 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C25C 3/08* (2006.01)  
*C04B 35/52* (2006.01)  
*C04B 35/563* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C25C 3/08 (2022.08); C04B 35/52 (2022.08); C04B 35/563 (2022.08)*

(21)(22) Application: **2022118534, 07.07.2022**

(24) Effective date for property rights:  
**07.07.2022**

Registration date:  
**28.03.2023**

Priority:  
(22) Date of filing: **07.07.2022**

(45) Date of publication: **28.03.2023** Bull. № 10

Mail address:  
**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2,  
Patentno-litsenziyonnyj otdel**

(72) Inventor(s):  
**Poliakov Andrei Aleksandrovich (RU),  
Gorlanov Evgenii Sergeevich (RU),  
Piagai Igor Nikolaevich (RU),  
Rudko Viacheslav Alekseevich (RU),  
Mushikhin Evgenii Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):  
**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi  
universitet» (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE CARBON-CONTAINING MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: electrometallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to carbon-based composite materials used in electrometallurgy as part of electrodes, in particular, in the electrolytic production of aluminium and can be used in the manufacture of cathode blocks and ramming mixture for mounting the cathode device of an aluminium electrolyser. Composite carbon-containing material is obtained by mixing carbon components with metal-containing and boron-containing components, followed by moulding and heat treatment.

The carbonaceous components are mixed with refractory metal oxide in an amount of 8 to 18 wt.% and boron oxide in an amount up to 28 wt.% followed by electrochemical reduction of oxides to metal borides and carbides in the volume of the cathode of the operating electrolyser.

EFFECT: invention provides creation of carbon-containing material with increased erosion resistance and improved wetting.

2 cl, 2 tbl

RU 2 793 027 C1

RU 2 793 027 C1

Изобретение относится к композитным материалам на углеродной основе, применяющихся в электрометаллургии в составе электродов, в частности в электролитическом производстве алюминия и может быть использовано при изготовлении катодных блоков и набивной массы для монтажа катодного устройства

5 алюминиевого электролизёра.

Известен способ защиты углеродистой подины (патент US № 5618403, опубл. 08.04.1997), на поверхность которой наносится устойчивый к воздействию расплавленного алюминия и смачиваемый расплавленным алюминием композитный слой, содержащий гранулированный огнеупорный твёрдый борид металла и

10 неорганический связующий материал. В известном решении композитное покрытие на поверхности углеродистого блока выполняется предварительно из смеси гранулированного огнеупорного твёрдого борида металла и неорганического связующего и имеет пористую структуру, а поддержание покрытия обеспечивается подачей в электролизёр в составе шихты титана и бора, причём, достаточное количество

15 титана поступает в расплав с глинозёмом как примесь.

Недостатком является относительно тонкий защитный слой покрытия, который создаётся на углеродной подине предварительно при температуре окружающей среды до начала процесса электролиза, что может привести к его локальному или полному разрушению при значительных термомеханических нагрузках на массивное катодное

20 устройство в процессе пуска и эксплуатации электролизёра с последующими отрицательными или катастрофическими последствиями для технологии и срока службы ванны.

Известен способ защиты футеровки алюминиевого электролизёра тугоплавкими материалами (патент РФ № 2081208, опубл. 10.06.1997), например нитридом алюминия,

25 диборидом титана, или оксидом алюминия, включающий нанесение их в пастообразном состоянии с последующими сушкой и обжигом, в котором поверхность футеровки нагревают горячим воздухом, смазывают углеродистым связующим, например каменноугольным пеком, и наносят слой пасты, состоящий из порошка тугоплавкого материала, после чего проводят сушку и обжиг под слоем кокса, причём в состав пасты

30 вводят 77% порошка тугоплавкого материала и 23% каменноугольного пека, и пропитывают углеродистый материал, предварительно обожжённый при 1000°C на воздухе.

Недостатками являются проведение подготовительной сушки футеровки равномерно по всей поверхности, что практически неосуществимо из-за неравномерной и

35 неоднородной поверхностной пористости изделий. Полученная неоднородность сушки передается на адгезионную неравномерность покрытия к поверхности футеровки. Кроме того, в процессе эксплуатации электролизёра покрытие является расходуемым, а восстановление его в известном решении не предусмотрено.

Известен способ изготовления композитного материала диборид титана–графит

40 (патент US № 4376029, опубл. 08.03.1983), в соответствии с которым композит может быть изготовлен из смеси порошков диборида титана TiB<sub>2</sub> и углерода с последующим формованием блоков, обжигом их при температурах от 700 до 1100°C, пропиткой обожженных изделий углеродным связующим и повторным обжигом при тех же температурах. В другом варианте изготовления композитных изделий TiB<sub>2</sub>–графит

45 применяют прекурсоры диборида титана в смеси с углеродом, в качестве которых используются порошки оксидов бора, титана и нефтяного/игольчатого кокса с последующим формованием блоков, обжигом их при температурах от 2000 до 3000°C, охлаждением и пропиткой обожженных изделий углеродным связующим и повторным

обжигом при температурах от 700 до 1100°C. При необходимости повторный нагрев и обжиг осуществляют при температурах от 2000 до 3000°C.

Недостатком является сложная процедура изготовления композитного материала, связанная с циклическим нагревом до температур от 700 до 1100°C или от 2000 до 3000°C, пропиткой блока связующим и повторный нагрев до указанных температур для получения готовых изделий. При использовании диборида титана в композите для получения эффекта смачивания алюминием его содержание в составе блоков должно быть от 20 до 30 мас.%, что значительно повышает расход основного компонента.

Известен способ подготовки углеродсодержащего катода для производства алюминия с улучшенной смачиваемостью (патент US № 6616829, опубл. 09.09.2003), который включает предварительную пропитку при температурах от 500 до 1200°C под давлением от 10 до 10000 psi пористой структуры углеродных блоков борсодержащими расплавами оксида бора или буры до содержания от 1 до 10% от массы блоков, после которой борсодержащие соединения взаимодействуют с соединениями титана и циркония (или других тугоплавких металлов) в процессе электролиза криолито-глинозёмных расплавов до образования диборидов титана и циркония. Источниками титана и циркония являются их оксиды, которые добавляются на стадии изготовления блоков одновременно с борсодержащими соединениями в виде диспергированных порошков до содержания от 0,1 до 10 % от массы блоков или доставляются к поверхности добавлением в криолито-глинозёмный расплав до содержания от 0,015 до 0,050 % от массы алюминия в процессе электролиза. При реализации способа предполагается образование на углеродной поверхности катода смачиваемого алюминием защитного боридного слоя, наличие которого позволит, снизить омическое сопротивление электролизёра, уменьшить тенденцию образования осадков, повысить сопротивляемость углеродных блоков химическому и механическому износу.

Недостатком является насыщение исходными компонентами только открытого поверхностного порового пространства углеродных блоков. Количество и глубина проникновения соединений бора в доступное открытое поровое пространство углеродных блоков в значительной мере будет зависеть от соотношения размеров пор углеродного блока и дисперсности порошков соединений тугоплавких металлов, которые в техническом решении не регламентируются. Эта неопределенность может негативно повлиять на равномерность распределения реагентов, эффективность и результаты предлагаемого технического решения. Кроме того, с повышением температуры при изготовлении блоков или в процессе электролиза соединения бора могут выделяться из порового пространства блоков на поверхность углеродной подины сплошным или дискретным слоем, резко увеличивая смачиваемость углерода электролитом и провоцируя его проникновение под слой алюминия в виде сплошного или дискретного слоя. В результате увеличивается вероятность образования глинозёмистых осадков на подине, повышения омического сопротивления катода, дестабилизации процесса электролиза.

Известен способ получения углеродсодержащего композитного материала (патент РФ № 2232211, опубл. 10.07.2004) принятый за прототип, который по технической сущности, наличию сходных признаков принят в качестве прототипа. В способе получения композита, содержащего борид металла, пригодного для погружения в расплавленный алюминий при использовании его в катоде электролизной ячейки для производства алюминия, смешивают исходные углеродсодержащие, борсодержащие и металлсодержащие реагенты в виде оксидов бора, титана, циркония, ванадия, гафния, ниобия, тантала, хрома и молибдена, причём исходные реагенты могут находиться в

форме порошков, имеющих средний размер частиц менее 100 мкм. Материал для формирования блока подвергают прессованию, а блок обжигают при температуре от 1000 до 1300°C. Окончательные кондиции материал в объеме катода приобретает в процессе электролиза в результате взаимодействия оксидов металлов и бора с углеродом и алюминием до образования диборида титана и оксида алюминия. Для интенсификации процесса способ также предполагает помимо оксидов металлов осуществлять затравочные добавки диборида титана в исходную композицию в количестве до 10 мас.%. Механизм конверсии оксидов бора и металлов полностью не раскрывается, но предполагается, что итоговое содержание борида металла в композите может составлять до 30 мас.% с приобретением материалом подины повышенной устойчивости к эрозии и смачивающих свойств по отношению к алюминию.

Недостатком является химическое восстановление оксидов металлов и бора в углеродной среде катодных блоков. Предполагается, что смесь этих исходных компонентов в условиях работы композитных изделий при электролитическом процессе восстанавливается до диборида титана, что обеспечивается измельчением реагентов до размеров менее 100 мкм. Но химический процесс карботермического восстановления присутствующих оксидов при температурах от 700 до 1000°C термодинамически невозможен.

Техническим результатом является создание углеродсодержащего материала с повышенной эрозионной стойкостью и улучшенным смачиванием.

Технический результат достигается тем, что углеродистые компоненты смешивают с оксидом тугоплавкого металла в количестве от 8 до 18 мас. % и оксидом бора в количестве до 28 мас. % с последующим электрохимическим восстановлением оксидов до боридов и карбидов металла в объеме катода действующего электролизера. В качестве оксида тугоплавкого металла используют оксиды титана, циркония, ванадия или вольфрама.

Способ осуществляется следующим образом. Термоантрацит, графит или нефтяной кокс требуемых фракционных диапазонов при температуре от 110 до 120°C смешивают с порошками оксида тугоплавкого металла в количестве от 8 до 20 мас. % и оксида бора в количестве от 0 до 30 мас. % в смесителе сухой шихты в течение не менее 10 минут. Сухая смесь поступает в смеситель электродной массы, в который добавляют углеродсодержащее связующее, например, каменноугольный пек и тщательно перемешивают при температуре от 120 до 140°C в течение от 15 до 20 минут. Полученную пластическую композитную массу расфасовывают в герметичную упаковку для использования в качестве набивной массы или формуют в виде блоков с давлением прессования от 40 до 42 кПа. Отпрессованные «зеленые» изделия подвергают термообработке в печах обжига при температуре от 1100 до 1300°C или в печах гарифитации при температуре от 2400 до 2800°C, с получением композитного материала в виде термообработанных композитных блоков и композитной набивной массы. Термообработанные композитные блоки устанавливаются в катодное устройство электролизера с зазорами между собой от 30 до 100 мм, которые заполняются композитной набивной массой. После окончания монтажа катодное устройство и электролизер в целом разогреваются газовыми форсунками до температуры эксплуатации не менее 900°C, в шахту катода заливается жидкий электролит фтористых солей, электролизер подключается к серийной нагрузке и запускается в эксплуатацию. В процессе работы композитные углеродсодержащие блоки и масса пропитываются электролитом с последующим электрохимическим восстановлением оксидов композитного материала до боридов и карбидов металлов непрерывно и циклически

в объеме пропитанного фторосолями катода действующего электролизера.

Оксиды или соединения *Me-B-C-O* композитного материала будут неизбежно растворяться в фильтрате электролита фтористых солей, который распространяется в объеме катода в пористом пространстве и по межфазным границам макроструктуры.

5 Растворение предполагает перевод легирующих компонентов в ионную форму  $Me^{n+}$  и  $B^{3+}$  и разрядом на катодно поляризованных поверхностях углерода, например:

$Ti^{4+} + 4e = Ti^0$	$E_p^0 = -0,807\text{ В}$	(3)
$B^{3+} + 3e = B^0$	$E_p^0 = -0,626\text{ В}$	(4)

На следующем этапе, свежесформованные и активные ад-атомы элементов взаимодействуют между собой и с углеродом до образования боридов и карбидов, например:

$Ti + 2B = TiB_2$	$\Delta G_{1300} = -320\text{ кДж/моль}$	(5)
$Ti + C = TiC$	$\Delta G_{1300} = -113\text{ кДж/моль}$	(6)
$4B + C = B_4C$	$\Delta G_{1300} = -58\text{ кДж/моль}$	(7)
$3Ti + B_4C = 2TiB_2 + TiC$	$\Delta G_{1300} = -557\text{ кДж/моль}$	(8)

15 Эти соединения, образующиеся на границах углеродных зерен, будут расти и распространяться в объем наполнителя и одновременно растворяться с ограниченной скоростью в фильтрате фторосоей с повторением процессов (3) – (8). Этот циклический процесс в объеме катода ограничен только сроком службы электролизера, что обеспечивает высокую эрозионную устойчивость и смачиваемость алюминием монолитной подины.

25 Способ поясняется следующими примерами.

Осуществляется покомпонентная дозировка сухой шихты с последующим ее нагревом от 110 до 120°C и выдержкой в течение 3 часов в мешалке HKS-50 ИКА, перемешиванием при температурах от 120 до 130°C в течение 10 минут, загрузкой связующего из расчета 23% каменноугольного пека относительно массы сухой шихты с перемешиванием сухой шихты и пека в течение 40 минут при 125°C. Готовую композитную массу формуют на статическом прессе с предварительно разогретой матрицей от 160 до 180°C при давлении от 310 до 320 кгс/см<sup>2</sup>. Время прессования 2 минуты. Далее производился обжиг образцов в лабораторной печи в течение 1 суток при 1100°C под коксовой засыпкой. После обжига образцы обрабатывают механически до размеров испытания на установках по определению предела эрозионного износа и смачиваемости в условиях электролиза криолитоглиноземных расплавов в присутствии алюминия (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры испытаний образцов в условиях электролиза

Параметры электролиза	Эрозионный износ	Смачиваемость
Температура испытаний, °С	980±10	980±10
Плотность тока, А/см <sup>2</sup>	0,8	0,8
Время испытаний, ч	8	8
Вращение образца, об/мин.	80	-
Криолитовое отношение	2,4	2,4
Концентрация Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мас.%	9	4
Результаты испытаний	Изменение линейных размеров образцов	Наличие-отсутствие слоя Al на катоде

По окончании определения эрозионного износа и смачиваемости алюминий анализировался на содержание в нем титана и бора. Определение состава и количества

присутствующих фаз в композите производилось рентгенофазовым анализом РФА на приборе Shimadzu XRD-6000 и рентгеноспектральным анализом РСА на приборе Shimadzu XRF-1800.

В таблице 2 представлены результаты испытания композитов на углеграфитовой основе после обжига образцов при 1100°C. Результаты испытаний свидетельствуют об увеличении эффекта смачиваемости и эрозионной устойчивости к химическому и физическому износу углеграфитовых образцов с повышением исходного содержания оксидов титана и бора в исходной шихте для их изготовления. При содержании оксида титана в углеродных образцах менее 8 мас.% наблюдается повышенный износ образцов. С увеличением концентрации оксидов титана и бора выше 20 мас.% и 30 мас.% соответственно, резко увеличивается содержание титана в алюминии.

С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что во всех образцах титан содержится в виде карбидов и боридов титана переменного и стехиометрического состава.

Предлагаемая технология получения композитного углеродсодержащего материала, с использованием оксидов тугоплавких металлов и бора, доведением окончательного состава композитов в процессе электролиза комбинацией электрохимических, химических и диффузионных процессов, технически и экономически более эффективна по сравнению с технологиями получения таких материалов на стадии термообработки или при электролизе по механизму карботермических и алюмотермических реакций. Исполнение предлагаемого способа простое и технологичное в промышленных условиях электродного и алюминиевого производства.

Таблица 2 – Результаты испытаний образцов композитного материала (обжиг образцов при 1100°C)

25

	Содержание, %						Результаты анализа			Обнаруженные фазы (РФА)	Смачиваемость композита алюминием	
	Термоантрацит			Графит		Оксид титана	Оксид бора	Износ, мм/час	Содержание титана в Al, % мас.			Содержание бора в Al, % мас.
Размер фракций, мм	8–2,8	2,8–1	0,5–0	8–1	1–0,5	< 100 мкм						
Опыт 1	14	8	21	30	22	5	0	0,035	0,0046	0,0009	TiC, Ti <sub>8</sub> C <sub>5</sub>	Удовлетв.
Опыт 2	12	8	20	30	22	8	0	0,018	0,0046	0,0009	TiC, Ti <sub>8</sub> C <sub>5</sub>	Хорошо
Опыт 3	10	5	18	27	20	8	12	0,015	0,0045	0,0018	TiC, Ti <sub>8</sub> C <sub>5</sub> , TiB	Хорошо
Опыт 4	8	8	16	23	20	10	15	0,013	0,0051	0,0022	TiC, TiB, TiB <sub>2</sub>	Отлично
Опыт 6	8	5	10	10	17	20	30	0,006	0,0053	0,0027	TiC, TiB <sub>2</sub>	Отлично
Опыт 7	7	3	9	10	10	26	35	0,006	0,0101	0,0034	TiC, TiB <sub>2</sub>	Отлично

Примечание: Результаты анализа усреднены по итогам испытаний 2-х образцов каждого состава.

### (57) Формула изобретения

1. Способ получения композитного углеродсодержащего материала, включающий смешение углеродистых компонентов с металлсодержащим и борсодержащим компонентами, формование и термообработку, отличающийся тем, что углеродистые компоненты смешивают с оксидом тугоплавкого металла в количестве от 8 до 18 мас.% и оксидом бора в количестве до 28 мас.% с последующим электрохимическим восстановлением оксидов до боридов и карбидов металла в объеме катода действующего электролизера.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве оксида тугоплавкого металла используют оксиды титана, циркония, ванадия или вольфрама.