



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005109105/02, 29.03.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
29.03.2005

(45) Опубликовано: 27.09.2006 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 9817843 A1, 30.04.1998. NO 20050006  
A, 03.01.2005. ГРОМОВ Б.С. И ДР. Обжиг и пуск  
алюминиевых электролизеров. - М.:  
Издательский дом "Руда и металлы", 2001,  
с.143-148, рис 3.30-3.31.

Адрес для переписки:

660111, г.Красноярск, ул. Пограничников, 37,  
ООО "Инженерно-технологический центр",  
начальнику патентно-информационного отдела  
С.А. Пановой

(72) Автор(ы):

Голоунин Александр Васильевич (RU),  
Иванов Виктор Владимирович (RU),  
Пингин Виталий Валерьевич (RU),  
Симаков Дмитрий Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"Инженерно-технологический центр" (RU)

(54) СПОСОБ ЗАЩИТЫ СМАЧИВАЕМОГО ПОКРЫТИЯ ПОДИНЫ ПРИ ОБЖИГЕ И ПУСКЕ  
АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к электролитическому  
производству алюминия, в частности к способу  
защиты смачиваемого покрытия подины (катода)  
алюминиевого электролизера от окисления при  
обжиге и пуске. Способ включает использование  
временных газоплотных защитных слоев из  
листового материала, сохраняющего свойства  
газоплотности во всем интервале температур  
обжига, с температурой плавления выше

максимальной температуры обжига, наклеенного  
на покрытие с помощью слоя клеевой композиции,  
состоящего из материала, химически  
взаимодействующего с газами-окислителями или  
электролитом. Изобретение обеспечивает  
сохранение качества нанесенного покрытия в  
период обжига и пуска за счет предохранения  
компонентов покрытия от окисления при высокой  
температуре и взаимодействия с электролитом. 2  
з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005109105/02, 29.03.2005**(24) Effective date for property rights: **29.03.2005**(45) Date of publication: **27.09.2006 Bull. 27**

Mail address:

**660111, g.Krasnojarsk, ul. Pogranichnikov,  
37, OOO "Inzhenerno-tehnologicheskij  
tsentr", nachal'niku patentno-  
informatsionnogo otdela S.A. Panovoj**

(72) Inventor(s):

**Golounin Aleksandr Vasil'evich (RU),  
Ivanov Viktor Vladimirovich (RU),  
Pingin Vitalij Valer'evich (RU),  
Simakov Dmitrij Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju  
"Inzhenerno-tehnologicheskij tsentr" (RU)**

(54) **METHOD OF PROTECTION OF WETTABLE COAT OF HEARTH AT ROASTING AND STARTING OF ALUMINUM ELECTROLYZER**

(57) Abstract:

FIELD: electrolytic production of aluminum; protection of wettable coat of hearth (cathode) of aluminum electrolyzer against oxidation at roasting and starting.

SUBSTANCE: proposed method includes using temporary gas-tight protective layers made from sheet material retaining gas-tightness over entire roasting temperature range; its melting

point is above maximum roasting temperature; this layer is bonded to coat with the aid of adhesive composition chemically interacting with oxidizing gases or with electrolyte.

EFFECT: retaining of quality of protective coat at roasting and starting due to protection of coat components against oxidation at high temperature and interaction with electrolyte.

3 cl, 1 tbl

RU 2 284 373 C1

RU 2 284 373 C1

Изобретение относится к области цветной металлургии, в частности к электролитическому производству алюминия, где задача создания смачиваемого алюминием покрытия подины (катода) считается весьма важной для действующей технологии электролиза и необходимой для перспективных конструкций электролизеров [1, 2].

Предложено много способов создания защиты смачиваемого алюминием покрытия на угольно-графитовой подине электролизера, однако технически наиболее приемлемым и наиболее распространенным методом является нанесение покрытия в виде краски или мастики, включающей как функциональный основной компонент - порошок диборида титана - одного из самых стойких в жидком алюминии и имеющих к нему высокую адгезию веществ.

Технология пуска алюминиевого электролизера предусматривает его предварительный разогрев до температур, близких к эксплуатационным. Эта операция часто осуществляется при помощи пламени горелок в течение длительного времени, порядка двух суток. В процессе газопламенного обжига практически невозможно исключить действие газообразных окислителей (кислород, углекислый газ) на компоненты нанесенного покрытия. Известно, что порошковый диборид титана, а также углеродные составляющие покрытия могут при этом окисляться, что приводит к нарушению заданного состава покрытия и деградации его служебных свойств.

Таким образом, защита покрытия от окисления при обжиге - один из важнейших вопросов задачи создания качественного и работоспособного, смачиваемого покрытия с заданным химическим и фазовым составом.

Известны способы сохранения качества нанесенного покрытия при обжиге [3, 4], которые сводятся к тому, чтобы создать временный дополнительный защитный слой (или несколько слоев) поверх основного покрытия. При этом возможны варианты с различными механизмами защиты: плотным, газонепроницаемым слоем, для исключения доступа окислителей к покрытию (листовой алюминий [3]), или слоем химически активного вещества, поглощающего кислород в результате окислительной реакции [4].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому является способ защиты смачиваемого диборидного покрытия от окисления при обжиге и пуске электролизера, предлагаемый в патенте [5]. Предложено создание временных защитных слоев, состоящих из одного или нескольких слоев алюминиевой фольги или из металлизированного слоя с порошками Al, Ni, Fe, Ti, и др., или борсодержащего раствора, формирующего стекло, или из полимера или из раствора, содержащего фосфаты алюминия; а также всевозможные комбинации перечисленных материалов.

Однако защитные свойства предлагаемых материалов в способе при газопламенном обжиге электролизера не отвечают задаче сохранения покрытия: компоненты покрытия окисляются, химический состав его изменяется, и качество существенно снижается вплоть до полной деградации технологических свойств покрытия. Это происходит, в первую очередь, из-за отсутствия газоплотности защитных слоев при повышенных температурах обжига во всех предлагаемых способах. Так, алюминиевая фольга выше 660°C плавится и интенсивно окисляется, оставляя без защиты покрытие в области самых опасных высоких температур. Металлизированные слои или продукты пиролиза полимера, окислившись при повышенных температурах, также не образуют газоплотного слоя. То же самое касается и слоев, сформированных в процессе нагрева при обжиге слоев, сформированных из растворов фосфата алюминия и коллоидов. Кроме того, фосфор является весьма вредной примесью в алюминиевой ванне и его использование крайне нежелательно.

Задачей изобретения является сохранение и улучшение качества и эксплуатационных характеристик смачиваемого покрытия.

Технический результат, получаемый при использовании предлагаемого изобретения, - практически исключается окисление компонентов покрытия при обжиге и пуске алюминиевого электролизера.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе защиты смачиваемого

покрытия подины алюминиевого электролизера от окисления при обжиге и пуске с помощью газоплотных защитных слоев; согласно заявляемому способу, в качестве защитных слоев используют наклеенный на покрытие с помощью слоя клеевой композиции материал, сохраняющий свойства газоплотности, во всем интервале температур обжига, с температурой плавления выше максимальной температуры обжига, а слой клеевой композиции состоит из материала, химически взаимодействующего с газами-окислителями или электролитом.

Заявляемый способ дополняют зависимые пункты, направленные на решение указанной задачи.

В качестве газоплотного материала используют листовой материал, такой как стекло, сталь.

Слой клеевой композиции состоит из связующего на основе полимера с большим коксовым числом, такого как полиимиды, полибензимидазолы, фенолоформальдегидные, фурфурофенолоформальдегидные, фурановые смолы и наполнителя порошка веществ, такие как порошки углеродной природы, оксида алюминия, термически нестабильных солей алюминия.

От наиболее близкого аналога заявляемый способ отличается тем, что:

- в качестве газоплотного листового материала используют материал, сохраняющий свойство газоплотности во всем интервале температур, достигаемых при обжиге электролизера;

- клеевая композиция для наклеивания газоплотного материала на покрытие выполняет роль дополнительного защитного слоя активной химической природы с возможностью химического взаимодействия с газами-окислителями и электролитом;

- в качестве газоплотного материала используется металл с температурой плавления выше максимальной температуры обжига или готовое стекло;

- в качестве связующего клеевой композиции используют полимеры с большим коксовым числом (например, полиимиды, полибензимидазолы, фенолоформальдегидные, фурфурофенолоформальдегидные, фурановые смолы) и наполнитель, при этом порошки веществ, не привносящие загрязнений в технологический процесс (например, порошки углеродной природы, оксида алюминия, термически нестабильных солей алюминия).

Слой газоплотного защитного материала в процессе пуска электролизера при заполнении ванны быстро растворяется в электролите, не создает препятствия прохождению тока и не наносит вреда технологии, лишь несколько повышая содержание соответствующих химических элементов в алюминии в послепусковой период. Так, например, листовое промышленное стекло, состоящее в основном из натриевых силикатов, несколько повышает содержание кремния в течение относительно короткого послепускового периода. Слой клеевой композиции со своей стороны также препятствует проникновению газообразных окислителей и электролита к смачиваемому покрытию, создавая химический барьер, и, кроме того, способствует ровной и плотной укладке стекла на поверхность.

Применение полимеров с высоким коксовым числом в качестве связующего способствует получению клеевого слоя с повышенной плотностью и, следовательно, с повышенными защитными свойствами. Кроме того, оно не вносит дополнительных загрязняющих примесей в электролизную ванну.

Таким образом, достигаемый технический результат в результате использования изобретения состоит в сохранении качества нанесенного смачиваемого покрытия в период обжига и пуска электролизера за счет предохранения его компонентов от окисления при высокой температуре обжига и взаимодействия с электролитом.

Для проверки и сравнительных испытаний эффективности защиты в идентичных условиях был апробирован ряд вариантов в виде порошковых составов, готовых листовых материалов и красок как по отдельности, так и в различных комбинациях. Примеры испытанных вариантов защитных слоев сведены в нижеприведенную таблицу.

На углеграфитовую пластину размером около 10×10×3 см, вырезанную из промышленного "аморфного" подового блока с содержанием графита около 30%, наносили основное покрытие толщиной 2-3 мм, содержащее диборид титана  $TiB_2$ , и просушивали. Затем поверх покрытия наносили временные защитные слои (ЗС). Условия процедуры обжига электролизера моделировали отжигом пластины в течение 12-24 часов при 800°C в специальном контейнере, помещенном в муфельную печь. Эффективность испытуемого способа защиты контролировали при помощи рентгенофазового анализа покрытия после термообработки, а также визуально. Диборид титана  $TiB_2$ , окисляясь до диоксида титана и оксида бора, окрашивает поверхность в желтый цвет, что свидетельствует о глубоком окислении диборида. В таблице приведены составы ЗС и качественные результаты рентгенофазового анализа, а также визуального контроля покрытия после обжига. Газовая среда во всех примерах - окислительная (воздух).

| Таблица<br>Состав ЗС и результат испытаний |                                                             |                                                                                        |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| № пп                                       | Защитный слой (ЗС)                                          | Результат контроля покрытия                                                            |
| 1                                          | 2                                                           | 3                                                                                      |
| 1                                          | 3 слоя алюминиевой фольги<br>+ слой кокса ~20 мм (прототип) | Полное окисление фольги и $TiB_2$ .<br>Присутствуют оксиды титана, бора, борат титана. |

| 1 | 2                                                                                                  | 3                                                                               |
|---|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 2 | Слой ~2 мм краски из раствора полимера (прототип)                                                  | Покрытие желтое, окислилось.<br>Присутствуют оксиды титана, бора, борат титана. |
| 3 | Слой ~2 мм краски: раствор полимера + порошок алюминиевой пудры (прототип)                         | Покрытие желтое, окислилось.<br>Присутствуют оксиды титана, бора, борат титана. |
| 4 | Свободно лежащая алюминиевая пластина, толщина 4 мм(прототип)                                      | Полное окисление алюминиевого листа и $TiB_2$ .                                 |
| 5 | Наклеенная алюминиевая пластина, толщина 4 мм.<br>Клеевая композиция: ФФС + порошок графита, ~2 мм | Полное окисление алюминиевой пластины и $TiB_2$ .                               |
| 6 | Свободно лежащая стальная пластина, толщина 2 мм                                                   | Обнаружено присутствие $TiO_2$ , зафиксировано слабое окисление.                |
| 7 | Наклеена стальная пластина, толщина 2 мм.<br>Клеевая композиция: ФФС + порошок графита, ~2 мм      | Окисления не зафиксировано.                                                     |
| 8 | Наклеена стеклянная пластина, толщина 3 мм. Клеевая композиция: ФФС + порошок графита, около 2 мм  | Окисления не зафиксировано.                                                     |

Под №1-4 в таблице приведены результаты испытаний предложенных в прототипе вариантов защиты при помощи трех слоев алюминиевой фольги, слоя краски из раствора полимера, слоя краски на основе раствора полимера с наполнением алюминиевой пудрой, а также алюминиевой пластины. В примере №5 приведен результат действия более надежной защиты с наклеенной алюминиевой пластиной, причем слой клеевой композиции служит дополнительным защитным "химическим" слоем.

Во всех этих примерах (№№1-5) однозначно зафиксировано полное окисление диборида в покрытии, что существенно расходится с оценками авторов указанных предложений, где глубина окисления оценена небольшой величиной в пределах 0,5-12%. Основная причина столь больших различий в оценке защитных свойств кроется в недостаточной точности и надежности применяемого авторами [5] гравиметрического метода контроля сохранности компонентов покрытия, в то время как наши результаты базируются на строгом физическом методе рентгенофазового анализа.

Многочисленные эксперименты показали, что алюминий как в виде фольги, так и листов толщиной 2-4 мм не может служить сколько-нибудь надежной защитой, быстро окисляясь при повышенных температурах и утрачивая свойство газонепроницаемости.

Из результатов испытаний, приведенных в таблице, следует, что в окислительной атмосфере надежная защита смачиваемого покрытия на основе диборида титана обеспечивается только при наличии плотного, газонепроницаемого слоя, и особенно при "комбинированной защите", состоящей из слоя клеевой композиции и наклеенного газонепроницаемого слоя в виде листов стекла или стали.

Наиболее удачным решением защиты покрытия от окисления является использование листов стекла, наклеенного с помощью клеевой композиции, состоящей из графитового

(коксового) порошка и полимера (фенолоформальдегидной смолы) в качестве связующего.

Предлагаемый способ апробирован на промышленном электролизере на 160 кА с площадью подины 25 м<sup>2</sup>. Мониторинг работы электролизера после пуска свидетельствует о хорошем качестве полученного смачиваемого покрытия подины и, следовательно, об эффективности предлагаемого способа защиты.

Источники информации

1. Sorlie M., Oye H.A. Cathodes in aluminium electrolysis. 2<sup>nd</sup> edition. Aluminium-Verlag, 1994. 408 p.

2. Sekhar J.A. Method of reducing erosion of carbon-containing components of aluminium production cells // U.S. Patent N 5,534,119. Jul. 9, 1996.

3. Pawlek R.P. New materials for cells of the primary aluminium industry //Aluminium, v.73, 1997, N 1/2, pp.40-44.

4. Сысоев А.В., Буст Б.Х., Аминов А.Н., Межберг Т.В., Панков К.А., Панов Б.Н. // Aluminium Today, November, 2000, p.22-24.

5. De Nora V., Sekhar J.A., Duruz J.-J., Liu J.J. The start-up of aluminium electrowinning cells // W.O. Patent N 98/17843. April, 30, 1998.

#### Формула изобретения

1. Способ защиты смачиваемого покрытия подины алюминиевого электролизера от окисления при обжиге и пуске с помощью газоплотных защитных слоев, отличающийся тем, что в качестве защитных слоев используют наклеенный на покрытие с помощью слоя клеевой композиции материал, сохраняющий свойства газоплотности во всем интервале температур обжига, с температурой плавления выше максимальной температуры обжига, а слой клеевой композиции состоит из материала, химически взаимодействующего с газами-окислителями или электролитом.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве газоплотного материала используют листовой материал: стекло, сталь.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что состав слоя клеевой композиции включает связующее на основе полимера с большим коксовым числом: полиимидов, полибензимидазолов, фенолоформальдегидных, фурфурофенолоформальдегидных, фурановых смол, и наполнитель из порошков веществ углеродной природы, оксида алюминия, термически нестабильных солей алюминия.