



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **109020** (13) **C2**
(51) МПК
C25C 3/08 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2013 02501	(72) Винахідник(и):	Кухер Мартін (DE), Томалья Януш (PL), Хільтманн Франк (DE)
(22) Дата подання заявки:	29.07.2011	(73) Власник(и):	СГЛ КАРБОН СЕ, Sohnleinstr. 8, 65201 Wiesbaden, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.07.2015	(74) Представник:	Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10 2010 038 665.0	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 4308115 A, 29.12.1981 US 4376029 A, 08.03.1983 CN 101158048 A, 09.04.2008
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	29.07.2010		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DE		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.04.2013, Бюл.№ 7		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.07.2015, Бюл.№ 13		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/EP2011/063077, 29.07.2011		

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КАТОДНОГО БЛОКА ДЛЯ ЕЛЕКТРОЛІЗЕРА ДЛЯ ОТРИМАННЯ АЛЮМІНІЮ І КАТОДНИЙ БЛОК

(57) Реферат:

Винахід стосується способу отримання катодного блока, що включає етапи заготівки вихідних матеріалів, що містять кокс і порошок твердого матеріалу, як, наприклад, TiB_2 , а також при необхідності вуглецевмісного матеріалу, перемішування вихідних матеріалів, формування катодного блока, карбонізацію і графітизацію, а також охолодження. Згідно з винаходом, етап графітизації проводиться при температурах від 2300 до 3000 °С, зокрема від 2400 до 2900 °С.

UA 109020 C2

ОПИС

Даний винахід стосується способу отримання катодного блока для електролізера для отримання алюмінію і катодного блока.

Відомим способом отримання металевого алюмінію є спосіб Холла-Еру. У цьому електролітичному способі дно комірки електролізера типово утворене катодною поверхнею, яка складається з окремих катодних блоків. Знизу катоди контактують через сталеві стрижні, які введені у відповідні подовжені поглиблення на нижній стороні катодних блоків.

Отримання катодних блоків здійснюється звичайно шляхом перемішування коксу з вуглецевмісними частинками, такими як антрацит, вуглець або графіт, ущільненням і карбонізацією. При необхідності за цим безпосередньо йде етап графітизації при підвищених температурах, на якому вуглецевмісні частинки і кокс щонайменше частково перетворюються в графіт.

У результаті графітизації значно підвищується теплопровідність матеріалу катода, а питомий електричний опір сильно знижується.

Однак графітизований вуглець і графіт погано або майже зовсім не змочуються рідким алюмінієм. У результаті підвищується потреба в електроенергії і, тим самим, потреба електролізера в енергії.

Для рішення даної задачі, згідно з рівнем техніки в поверхневий шар катодного блока вводять TiB_2 . Це описано, наприклад, в DE 112006004078. Такий поверхневий шар, який являє собою композит TiB_2 і графіту, знаходиться в прямому контакті з розплавом алюмінію і тим самим має вирішальне значення для подачі струму від катода в розплав алюмінію. TiB_2 і подібні тверді керамічні матеріали приводять до поліпшення змочуваності катода в графітизованому стані і, таким чином, до кращої енергоефективності процесу електролізу. Тверді керамічні матеріали можуть, крім того, підвищувати об'ємну густину і твердість катодів, що в результаті приводить до кращої зносостійкості по відношенню, зокрема, до розплавів алюмінію і кріоліту. Тверді матеріали називаються також RHM (refractory hard material - тугоплавкий твердий матеріал).

Однак порошок TiB_2 і подібні порошки твердих матеріалів в процесі графітизації частково втрачають свою змочуваність і ефект підвищення зносостійкості.

Тому задачею даного винаходу є розробити простий спосіб отримання катода з композита TiB_2 і графіту, який добре змочується рідким алюмінієм і має хороші властивості відносно зносу, а також розробити відповідний катодний блок.

Ця задача вирішена способом згідно з пунктом 1 формули винаходу.

Спосіб отримання катодного блока, що пропонується винаходом, включає етапи приготування вихідних матеріалів, що містять кокс і порошок твердого матеріалу, як, наприклад TiB_2 , а також, при необхідності, іншого вуглецевмісного матеріалу, етапи перемішування вихідних матеріалів, формування катодного блока, карбонізації і графітизації, а також охолодження, і відрізняється тим, що етап графітизації проводиться при температурах від 2300 до 3000°C, зокрема, від 2400 до 2900°C.

Особливо переважними показали себе температури нижчі 2900°C, оскільки звичайний TiB_2 не плавиться до 2900°C. Хоча розплавлення ймовірно не приводить до якої-небудь хімічної зміни TiB_2 , оскільки рентгенівська дифрактометрія показала присутність TiB_2 в катодному блоці і після розплавлення і подальшого охолодження. Однак внаслідок розплавлення тонкодисперсні частинки TiB_2 можуть збиратися в більш великі частинки. Певна небезпека полягає в тому, що рідкий TiB_2 неконтрольованим чином переміщується через відкриті пори.

У температурному діапазоні згідно з винаходом процес графітизації продовжується доти, поки є висока тепло- і електропровідність вуглецевмісного матеріалу.

Переважно, етап графітизації проводиться із середньою швидкістю нагрівання від 90 К/год. до 200 К/год. Альтернативно або додатково, температура графітизації витримується протягом від 0 до 1 год. При цих швидкостях нагрівання і цій тривалості витримання досягаються особливо хороші результати відносно графітизації і отримання твердого матеріалу.

Переважно, тривалість термообробки, яка розраховується до моменту початку охолодження, може скласти від 10 до 28 годин.

Може виявитися переважним, що композит твердого матеріалу і графіту або графітизованого вуглецю утворює весь катодний блок. Це переважне тим, що потрібен усього один склад підлягаючої обробці маси і, відповідно, усього один етап перемішування.

Альтернативно, може бути переважним, щоб катодний блок містив щонайменше два шари, причому шар композиту утворює другий шар катодного блока. Цей другий шар знаходиться в прямому контакті з розплавом в комірці електролізера.

Переважно, катодний блок містить щонайменше один інший шар (який далі називається першим шаром), який містить менше порошку твердого матеріалу, ніж поверхневий шар, або взагалі не містить порошку твердого матеріалу. Це дозволяє знизити кількість використаного дорогого порошку твердого матеріалу. Перший шар при введенні катода в алюмінієвий електролізер не контактує напряму з розплавленим алюмінієм і тому не зобов'язаний мати хороші змочуваність і зносостійкість.

Другий шар може переважно мати товщину, що складає від 10 до 50 %, зокрема, від 15 до 45 %, від повної товщини катодного блока. Мала товщина другого шару, наприклад, 20 %, може бути переважною, оскільки в такому випадку необхідна лише незначна кількість твердого матеріалу, що дорого коштує.

Альтернативно, може бути переважною більш значна товщина другого шару, наприклад, 40 %, оскільки шар, який містить твердий матеріал, має високу зносостійкість. Чим більше складає товщина цього високозносостійкого матеріалу від загальної товщини катодного блока, тим вища зносостійкість катодного блока загалом.

Переважно, кокс включає в себе два сорти коксу, що мають різні характеристики зміни об'єму під час карбонізації, і/або графітізації, і/або охолодження.

Несподівано виявилось, що термін служби катодних блоків, отриманих таким способом, помітно вищий, ніж у катодних блоків, що отримуються при звичайному способі.

Переважно, вуглецева фракція катодного блока ущільнюється до об'ємної густини вище 1,68 г/см³, зокрема, вище 1,71 г/см³, зокрема, до 1,75 г/см³.

Передбачається, що підвищена об'ємна густина переважно сприяє підвищенню терміну служби. Це може бути основане, по-перше, на тому, що на одиницю об'єму катодного блока є більше маси, що при заданому зніманні маси за одиницю часу веде до більш високої залишкової маси після заданої тривалості знімання. По-друге, можна передбачити, що більш висока об'ємна густина разом з відповідною більш низькою пористістю запобігають інфільтрації електроліту, який діє як корозійне середовище.

У цьому варіанті переваги діапазону температури графітізації від 2300 до 3000°C, що пропонується винаходом, комбінуються з підвищенням об'ємної густини катодного блока. Тим самим, переважно щонайменше частково компенсуються наслідки неповної графітізації.

Оскільки другий шар внаслідок додавання твердого матеріалу після графітізації завжди має високу об'ємну густину, наприклад, вищу 1,80 г/см³, переважно, якщо перший шар після графітізації також має високу об'ємну густину, що складає згідно з винаходом вищу 1,68 г/см³. Незначну відмінність коефіцієнтів теплового розширення і об'ємної густини на етапах термообробки знижують період виробництва і процент дефектних катодних блоків. Крім того, при застосуванні переважно підвищується також стійкість до термічних напружень і пошкоджень, що викликаються ними.

Переважно, два сорти коксу містять перший сорт коксу і другий сорт коксу, причому перший сорт коксу під час карбонізації, і/або графітізації, і/або охолодження має більш сильне стиснення і/або розширення, ніж другий сорт коксу. При цьому більш сильне стиснення і/або розширення є переважним варіантом здійснення різних характеристик зміни об'єму, який, приблизно, особливо добре підходить, щоб привести до більш сильного ущільнення, ніж коли змішуються сорти коксу, які мають однакове стиснення і/або розширення. При цьому більш сильне стиснення і/або розширення стосується будь-якого температурного інтервалу. Так, наприклад, більш сильне стиснення першого коксу може мати місце тільки при карбонізації. З іншого боку, додатково або альтернативно, більш сильне розширення може мати місце в області переходу від карбонізації до графітізації. Альтернативно або додатково, різні характеристики зміни об'єму можуть мати місце при охолодженні.

Переважно, стиснення і/або розширення першого сорту коксу під час карбонізації, і/або графітізації, і/або охолодження, з розрахунку на об'єм, щонайменше на 10 % вище, ніж у другого сорту коксу, зокрема, щонайменше на 25 % вище, зокрема, щонайменше на 50 % вище. Таким чином, наприклад, у випадку, коли стиснення першого сорту коксу вище на 10 %, то при температурі від кімнатної температури до 2000°C стиснення у другого сорту коксу становить 1,0 об. %, а у першого сорту коксу, навпаки, 1,1 об. %.

Переважно, стиснення і/або розширення першого сорту коксу при карбонізації, і/або графітізації, і/або охолодженні, з розрахунку на об'єм щонайменше на 100 % вище, ніж другого сорту коксу, зокрема, щонайменше на 200 % вище, зокрема, щонайменше на 300 % вище. Таким чином, наприклад, у випадку, коли розширення першого сорту коксу вище на 300 %, то розширення другого сорту коксу при температурі від кімнатної температури до 1000°C становить 1,0 об. %, тоді як у коксу першого сорту - 4,0 об. %.

Спосіб згідно з винаходом охоплює також випадок, коли перший сорт коксу піддається стисненню, а другий сорт коксу в цьому ж температурному інтервалі піддається, навпаки, розширенню. Таким чином, стиснення і/або розширення більше ніж на 300 % стосується, наприклад, і випадку, коли другий сорт коксу стискується на 1,0 об. %, а перший сорт коксу,

навпаки, розширяється на 2,0 об. %.

Альтернативно можливо, щоб в щонайменше одному будь-якому температурному інтервалі способу згідно з винаходом більш сильному стисненню і/або розтягненню, описаному вище для першого сорту коксу, піддавався не перший сорт коксу, а другий сорт коксу.

Переважно, щонайменше один з двох сортів коксу є нафтовим коксом або коксом на основі кам'яновугільного пека.

Переважно, кількісна частка (у вагових процентах) другого сорту коксу складає від 50 % до 90 % від загальної кількості коксу. У цьому кількісному діапазоні різні характеристики зміни об'єму першого і другого сорту коксу особливо добре впливають на ущільнення при карбонізації, і/або графітизації, і/або охолодженні. Можливі переважні кількісні діапазони другого сорту коксу можуть складати від 50 до 60 %, а також від 60 до 80 %, навіть від 80 до 90 %.

Переважно додавати в кокс щонайменше один вуглецевмісний матеріал, і/або пік, і/або добавки. Це може бути переважним як з точки зору придатності коксу до переробки, так і з точки зору подальших властивостей отриманого катодного блока.

Переважно, додатковий вуглецевмісний матеріал містить графітовмісний матеріал, зокрема, додатковий вуглецевмісний матеріал складається з графітовмісного матеріалу, такого, наприклад, як графіт. Графіт може бути синтетичним і/або натуральним графітом. Завдяки такому додатковому вуглецевмісному матеріалу досягається зниження необхідного стиснення катодної маси, в якій переважає кокс.

Переважно, вуглецевмісний матеріал присутній в кількості, з розрахунку на загальну кількість коксу і вуглецевмісного матеріалу, від 1 до 40 ваг. %, зокрема, від 5 до 30 ваг. %.

Переважно, додатково до кількості коксу і при необхідності вуглецевмісного матеріалу, які разом становлять 100 ваг. %, може додаватися пік в кількості від 5 до 40 ваг. %, зокрема, від 15 до 30 ваг. % (з розрахунку на 100 ваг. % від загальної підлягаючої обробки суміші). Пік діє як зв'язуюче і служить для утворення недеформованих тіл під час карбонізації.

Переважними добавками можуть бути масло, таке як масло, що полегшує пресування, або стеаринова кислота. Вони полегшують зміщення коксу і у відомих випадках інших компонентів.

Переважно, кокс щонайменше в одному з двох шарів, тобто в першому і/або другому шарі, містить два сорти коксу, які мають різні характеристики зміни об'єму під час карбонізації, і/або графітизації, і/або охолодження. Це ймовірно може привести до підвищення густини графіту, що утворюється, більше 1,70 г/см³, зокрема, більше 1,71 г/см³. Таким чином, залежно від бажання і/або потреби можна отримувати обидва шари або один з двох шарів згідно з винаходом з різними сортами коксу. Тим самим створюється можливість встановлювати об'ємну густину і співвідношення об'ємної густини по потребі або за бажанням. Наприклад, можна, щоб тільки перший шар згідно з винаходом був виконаний з двох сортів коксу, а другий шар був виконаний тільки з одного сорту коксу, але додатково включав TiB₂ як твердий матеріал. Завдяки цьому вирівнюються характеристики розширення обох шарів, що переважно може підвищувати термін служби шарів.

У відомих умовах може бути переважним, щоб багатошаровий блок містив більше двох шарів. У цьому випадку згідно з винаходом можна з більше ніж двох шарів отримати довільне число шарів, відповідно з двома сортами коксу, що мають різні характеристики зміни об'єму.

Інші переважні варіанти здійснення і удосконалення винаходу пояснюються далі на одному переважному прикладі здійснення.

Для отримання катодного блока згідно з винаходом перший і другий кокс подрібнюють окремо, ділять на фракції по крупності зерен і змішують разом з пеком з приблизно 15-25 ваг. %, наприклад, 20 ваг. %, TiB₂. Вагова частка першого коксу може складати, наприклад, від 10 до 20 ваг. % або від 40 до 45 ваг. % від загальної кількості коксу. Сумішшю заповнюють форму, яка по суті відповідає подальшій формі катодних блоків, і ущільнюють вібрацією або пресують на блок-пресі. Утворювану заготовку, яка підлягає обробці, нагрівають до кінцевої температури в діапазоні від 2300 до 3000°C, наприклад, при 2600 або 2800°C, при цьому протікає етап графітизації, і потім охолоджують. Отриманий катодний блок має об'ємну густину 1,68 г/см³ і дуже високу зносостійкість відносно рідкого алюмінію і кріоліту. Завдяки отриманій середній мірі графітизації тепло- і електропровідність є високими. Рентгенівською дифрактометриєю не була встановлена втрата TiB₂. Змочуваність катодного блока рідким алюмінієм дуже хороша.

Альтернативно використовується єдиний сорт коксу. Характеристики змочуваності отриманого катодного блока по суті такі ж хороші, як і в першому прикладі здійснення. Як тепло-, так і електропровідність лежать в діапазонах, близьких до діапазонів в першому прикладі здійснення.

5 У іншому варіанті прикладу здійснення в коксовий суміш додають графітний порошок або вуглецеві частинки.

Всі відмітні ознаки, що містяться в описі, прикладах і формулі, можуть використовуватися згідно з винаходом в довільних комбінаціях. Однак винахід не обмежений приведеними прикладами, але може також бути здійснений з модифікаціями, які в даній заявці не описуються
10 конкретно.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання катодного блока як багатошарового блока, що містить щонайменше
15 перший та другий шари, який включає в себе етапи підготовки і перемішування вихідних матеріалів, що містять кокс і порошок TiB_2 , причому перший шар як вихідний матеріал містить кокс, а другий шар як вихідний матеріал містить кокс і порошок TiB_2 , формування катодного блока, карбонізацію і графітизацію, а також охолодження, причому етап графітизації проводять при температурах від 2300 до 3000 °С, зокрема від 2400 до 2900 °С.

20 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що етап графітизації проводять з швидкістю нагрівання від 90 до 200 К/год. і/або при температурі графітизації від 2300 до 2900 °С.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що кокс містить два сорти коксу, які при карбонізації і/або графітизації, і/або охолодженні мають різні характеристики зміни об'єму.

25 4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що отримують катодний блок з об'ємною густиною, вищою 1,68 г/см³, зокрема вищою 1,71 г/см³.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що весь катодний блок виготовляють як композит графіту і твердого матеріалу.

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що перший і/або другий шар катодного блока як вихідний матеріал містить щонайменше один додатковий вуглецевмісний матеріал.

30 7. Спосіб за п. 1 або 6, який **відрізняється** тим, що другий шар отримують з товщиною, яка складає від 10 до 50 %, зокрема від 15 до 45 %, від загальної товщини катодного блока.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що частка графіту і/або графітизованого вуглецю, відносно загального вмісту вуглецю, в щонайменше одному шарі катодного блока складає щонайменше 60 %.

35 9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що частка графіту і/або графітизованого вуглецю складає щонайменше 80 %.

10. Спосіб за п. 1 який **відрізняється** тим, що етап графітизації проводять при температурах від 2400 до 2900 °С.

Комп'ютерна верстка О. Рябо

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601