



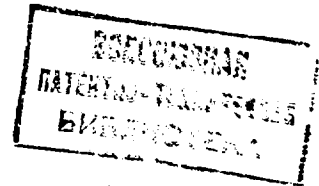
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1554769** **A3**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

(51) $\text{C } 25 \text{ C } 3/06, 3/12 //$
 $// \text{ C } 25 \text{ B } 11/12, 11/10$

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- 1
- (21) 3715907/23-02
(86) РСТ/US 83/01095 (20.07.83)
(22) 21.03.84
(31) 400762; 400772; 400773
(32) 22.07.82
(33) US
(46) 30.03.90. Бюл. № 12
(71) Коммонвелф Алюминум Корпорейшн (US)
(72) Ларри Джордж Боксалл, Вилльям Марк Бачта, Артур Викарс Кук, Деннис Чарльз Нэгл и Дуглас Вилльям Таунсенд (US)
(53) 669.713.72 (088.8)
(56) Патент США № 4093524, кл. 204-61, опублик. 1978.
(54) ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ ГЛИНОЗЕМА
(57) Изобретение относится к цветной металлургии, в частности к электро-

2

литическому получению алюминия. Цель изобретения - повышение ресурса работоспособности катода путем поддержания приблизительно равной скорости растворения твердого огнеупорного и углеродистого материалов в электролизере и обеспечения коэффициента расширения материала поверхностного слоя менее 0,2% в диапазоне температур 800-1000°C. Композицию из твердого огнеупорного материала, термореактивного смоляного связующего, углеродистого наполнителя и углеродистой присадки наносят на катод электролизера. В указанных пределах температур проводят обработку композиции. Толщина покрытия составляет 0,6-1,6 см. В дальнейшем катоды с покрытием подвергают обработке для удаления шероховатости поверхности. 5 з.п. ф-лы, 2 табл.

Изобретение относится к цветной металлургии, в частности к электролитическому получению алюминия.

Цель изобретения - повышение ресурса работоспособности катода путем поддержания приблизительно равной скорости растворения твердого огнеупорного и углеродистого материалов в электролизере и обеспечения коэффициента расширения материала поверхностного слоя менее 0,2% в диапазоне температур 800-1000°C.

Композиция покрытия может наноситься на катод электролизера для получения алюминия в виде одного или

нескольких слоев. Система покрытия, наносимого в виде неодинарного слоя, может обеспечивать более прочную связь за счет большего проникновения в структуру пор углеродного катода первого связывающего слоя, который не включает TiB_2 , и способствует более легкому и более быстрому отверждению покрытия. Кроме того, использование нескольких слоев может уменьшить также размер и число усадочных трещин в верхнем слое, содержащем TiB_2 . Согласно варианту изобретения композиция покрытия может включать вплоть до 10 мас.% углерод-

(19) **SU** (11) **1554769** **A3**

ного волокна, которое действует как ингибитор образования трещин, как упрочняющий покрытие агент и как агент, снижающий тенденцию покрытия к отслаиванию, в частности, в любой точке контакта с содержимым ванны. Углеродный цемент, который наносится на подложку катода в качестве связующего слоя, может содержать вплоть до 40% дополнительно углеродистых наполнителя и присадки, которые предотвращают растрескивание подложки, вызываемое в ходе отверждения и карбонизации покрытия, за счет повышения прочности связи между подложкой и связывающим слоем, а также улучшения свойств связывающего слоя.

Катоды с нанесенным на них покрытием могут успешно использоваться в обычных электролизерах для получения алюминия или в электролитических ваннах, в которых анод и катод располагаются под углом к горизонтالي. Такие конструкции демонстрируют преимущество легкого отвода алюминия, так что на поверхности катода, смачиваемой алюминием, остается лишь тонкая пленка алюминия, что позволяет значительно уменьшить расстояние между анодом и катодом. Однако попытки получить промышленно приемлемые наклонные катоды с нанесенным на них покрытием или поверхности плиток из RHM (огнеупорный твердый материал) для катодов не имели успеха.

Изобретение применимо для электролизеров, служащих для электролитического восстановления алюминия, в которых используются нерасходуемые аноды. Такие аноды могут состоять из пористого материала, обладающего электронной проводимостью, такого как платиновая чернь, отделяемого от расплавленного электролита керамическим проводящим кислородный ион слоем, который непроницаем для электролита и стоек к нему. Кислородные ионы проходят через окисный слой и разряжаются на аноде с образованием газообразного кислорода.

Кроме того, предлагаемый электролизер может заключать в себе более тонкий углеродный катодный блок по сравнению с тем, который используется в настоящее время в обычных известных электролизерах для получения алюминия. Ввиду возможности увеличения срока службы покрытия необходимость

в катодных блоках большого сечения уменьшается, что приводит в результате к снижению температуры используемой электропроводящей среды, значительному снижению стоимости и экономии энергии. Кроме того, могут использоваться неуглеродистые поверхности катода, защищенные описанным поверхностным слоем RHM, смачиваемые алюминием.

Существуют определенные пределы температур предварительной обработки композиции покрытия и катодных блоков. Толщина покрытия может изменяться примерно от 0,6 до 1,6 см и более. Предпочтительные пределы покрытия указаны в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Параметр нанесения покрытия	Пределы	
	принятые	предпочтительные
Предварительное перемешивание сухих компонентов до перемешивания композиции	20-45°C	30-35°C
Предварительный нагрев жидкого компонента до перемешивания композиции	20-45°C	40-45°C
Предварительный нагрев катодных блоков до нанесения покрытия	20-65°C	40-50°C
Толщина покрытия	0,6-1,6 см	1,0-1,3 см

Тенденция к образованию пузырьков в покрытии зависит от степени и способа обработки верхней поверхности нанесенного влажного покрытия. Главная обработанная поверхность, получаемая либо сухой, либо мокрой механической обработкой поверхности

покрытия, имеет меньшую тенденцию к образованию пузырьков по сравнению с грубой шероховатой поверхностью. Гладкая поверхность способствует быстрому образованию пленки, которая изолирует поверхность и препятствует выделению образующих пузырьки газов, которые выделяются в ходе отверждения. В противоположность этому дефекты не совсем гладкой поверхности способствуют выделению газа в ходе цикла отверждения.

Для получения характеристики текстуры подвергнутых механической обработке покрытий брали образец блока размерами 2×2×2 см с покрытием и помещали в эпоксидную смолу, наполненную белым порошком, чтобы получить белый фон на черном покрытии. Установленный таким образом образец затем разрезали и полировали, чтобы можно было подробно наблюдать сечение поверхности покрытия. Это сечение фотографировали с увеличением 12X и нанесли контур поверхности покрытия на плоскость бумаги. "Типичные" отрезки 5 мм этого сечения анализировали исходя из высоты (точка максимума - точка минимума) и проводили усредненные расчеты. Показатели измерений (шероховатость поверхности покрытия для покрытия CM-82) приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Поверхностная механическая обработка	Средняя точка (точка максимума - точка минимума) на типичном отрезке 5 мм поверхности покрытия
Без обработки	1,25 мм
Обработка до не полностью гладкой поверхности	0,74 мм
Сухая обработка до полностью гладкой поверхности	0,62 мм
Мокрая обработка до полностью гладкой поверхности	0,26 мм

Катоды с покрытием, подвергнутые сухой обработке до полностью глад-

кой поверхности или мокрой обработке до полностью гладкой поверхности, проявляют вздутия, в то время как катоды, подвергнутые обработке до не полностью гладкой поверхности, обнаруживают приемлемое покрытие.

Ниже приведены составы покрытий в соответствии с изобретением. Все компоненты приведены в массовых процентах за исключением оговоренных случаев.

Состав 1, мас. %: 45% - TiB_2 в форме порошка, имеющего размер частиц примерно меньший 325 меш;

10% - углеродистая присадка, которая представляет собой графитовый агрегат BB6, имеющий размер частиц между меньше ~ 4 меш и больше

~100 меш (графитовый агрегат BB6 производится Union Carbide Corpor);

0,3% - Fortafil-3 (C) - углеродистый наполнитель, производимый Great Lakes Carbon Co,

19,7% - углеродистый наполнитель, в котором 60% представляет собой порошкообразную углеродную сажу, а 40% - графитовую муку, причем оба вещества имеют размер частиц меньше ~100 меш;

25% - термореактивное смолистое связующее, содержащее 20% фурфуролавого спирта, 4% фенольной новолачной смолы и 1% гексаметилен - четырех-аминового катализатора.

Состав 2, мас. %:

50% - ZrB_2 в форме порошка, имеющего размер частиц меньше ~325 меш;

15% - углеродистые добавки, представляющие собой графитовый агрегат BB6, имеющий размер частиц между меньше ~ 4 меш и больше ~100 меш;

20% - углеродистый наполнитель, в котором 60% представляет собой порошкообразную углеродную сажу, а 40% - графитовую муку, причем оба вещества имеют размер частиц меньше ~100 меш;

15% - термореактивная смолистая связующая система, которая представляет собой 100%-ную жидкую резольную фенольную смолу, которая представляет собой продукт Varcum № 5169, произведенный Reickhold Chemicals Inc.,

Состав 3, мас. %:

60% - TiC , который имеет размер частиц меньше ~100 меш;

5% - углеродистая добавка, которая представляет собой графитовый агрегат BB6, имеющий размер частиц

между меньше ~ 4 меш и больше ~ 100 меш;

10% - углеродистый наполнитель, в котором 60% представляет собой порошкообразную углеродную сажу, а 40% - графитовую муку, причем оба вещества имеют размер частиц меньше ~ 100 меш;

25% - термореактивная связующая система на основе полифениленовой смолы, которая представляет собой Rytan R-4, произведенный Phillips Chemical Co.

Состав 4, мас. %:

20% - H_2B_2 , который имеет размер частиц меньше ~ 100 меш;

9,7% - углеродистая добавка, которая представляет собой графитовый агрегат BB6, имеющий размер частиц между меньше ~ 4 меш и больше ~ 100 меш;

0,3% - Fortafil-3 (C) - углеродистый наполнитель, произведенный Great Lakes Carbon Co.,

40% - углеродистый наполнитель, который представляет собой Asbury марки A-99, который является вторичным искусственным графитом, имеющим размер частиц меньше ~ 325 меш и произведенный Asbury Graphite Mills, Inc.,

30% - реактивная связующая система на основе полибензимидазольной смолы.

Состав 5, мас. %:

20% - TiB_2 , который имеет размер частиц меньше ~ 325 меш;

9,6% - углеродистая присадка, которая представляет собой графитовый агрегат BB6, имеющий размер частиц между меньше ~ 4 меш и больше ~ 100 меш;

0,4% - Fortafil-5 - углеродное волокно, произведенное Great Lakes Carbon Co.;

30% - углеродистый наполнитель, который представляет собой Asbury марки A-99 и является вторичным искусственным графитом, имеющим размер частиц меньше ~ 325 меш;

40% - термореактивная связующая система на основе полиимидной смолы, которая является Dupont NR-150 B2G, произведенная E.S. Dupont, Inc.

Способ приготовления.

Составы 1-5 готовили путем тщательного смешения составляющих при температуре $\sim 35^\circ C$. Затем каждый состав наносили с помощью лопатки на

глубину примерно 10 мм на предварительно нагретую подложку катодного блока, изготовленного Union Carbide Corporation, который был предварительно нагрет при $\sim 35^\circ C$ перед нанесением состава. Покрытие с составом отверждалось в течение приблизительно 24 ч за счет последовательного повышения температуры до $165^\circ C$.

Вслед за отверждением покрытие состава карбонизировалось в течение приблизительно 36 ч в инертной атмосфере посредством последовательного повышения температуры до $1000^\circ C$.

Демонстрация равной скорости удаления.

В основном равная скорость удаления твердого огнеупорного материала (RHM) и углеродистого материала из карбонизированного покрытия составом в соответствии с изобретением была продемонстрирована следующим образом.

Вслед за сушкой всей покрытой подложки для каждого состава вырезали образец сердцевинки из подложки и нанесенного покрытия. Ось сердцевинки была перпендикулярна плоскости покрытия, а радиус сердцевинки и длина ее были приблизительно равны 20 и 90 мм соответственно.

Сердцевину предварительно нагревали и подсоединяли электрически к отрицательному проводнику (катоде) источника постоянного тока и погружали в ванну расплава промышленного электролита на приолитной основе, полученного из действующего электролизера получения алюминия. Ванну помещали внутри толстостенного графитового тигля, который подсоединяли к положительному проводнику источника питания. Сердцевину погружали на глубину ~ 30 мм в ванну, имеющую общую глубину 60 мм, и выдерживали в течение 30 мин без подачи тока для приведения ее в равновесие. Затем через сердцевину пропускали ток с плотностью примерно $0,01 A \cdot mm^{-2}$ в течение примерно 24 ч. Во время этого образуется металлический продукт электролитический алюминий на погруженной поверхности катодного покрытия, и он собирается на дне тигля. После охлаждения металл извлекали и анализировали на содержание твердого огнеупорного материала. Было найдено, что в нем имеется концентрация растворенного твердого огнеупорного материала в расплавленном

алюминия в каждом составе для данной температуры. Только незначительное количество твердого огнеупорного материала было обнаружено в металле методом сканирующей электронной микроскопии на полированных образцах при использовании EDS (спектроскопией с диспергированной энергией) и с использованием техники микроволнового анализа для идентификации элементов.

Поскольку было обнаружено, что количество частиц твердого огнеупорного материала в каждом составе очень мало, то длительные испытания показали, что твердый огнеупорный материал теряется из покрытия вследствие равновесного растворения. Если углеродистая матрица изнашивается быстрее твердого огнеупорного материала, то можно было бы ожидать, что матрица будет подвергаться эрозии вокруг частиц твердого огнеупорного материала во время испытаний, вследствие чего частицы твердого огнеупорного материала будут выпадать в металл. Этого не обнаружено при длительных испытаниях ни для одного покрытия. С другой стороны, если частицы твердого огнеупорного материала изнашиваются быстрее углеродистой матрицы, то можно было бы предполагать, что со временем весь твердый огнеупорный материал, подверженный воздействию расплавленного металлического алюминия, будет растворяться, оставляя только углеродистую матрицу. При этом по мере того, как все большее количество расплавленного металлического алюминия получалось бы с помощью электролизера, никакого количества твердого огнеупорного материала не наблюдалось бы в металле и можно было ожидать, что анализ на содержание твердого огнеупорного материала будет показывать концентрацию, меньшую уровня насыщения. Однако анализ на содержание твердого огнеупорного материала в металле для каждого состава показал, что огнеупорный материал присутствует примерно на ожидаемом уровне насыщения при растворении.

Можно сделать вывод, что скорость удаления твердого огнеупорного материала и углеродистой матрицы для каждого состава примерно равна.

Демонстрация расширения.

Вслед за отверждением каждого из составов 1-5 на подложке куски каждого отвержденного состава отрезались от подложки. Каждый из этих образцов карбонизировался в течение приблизительно 36 ч посредством размещения каждого из образцов в dilatometer с азотной атмосферой и последовательного повышения температуры от комнатной до 1000°C. Dilatometer представляет собой прибор для измерения расширения. Было обнаружено, что расширение каждого из образцов по мере того, как температура увеличивалась от 800 до 1000°C, было меньше 0,2%.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Электролизер для электролитического восстановления алюминия из глинозема, содержащий анод и катод, выполненный из подложки и смачиваемого алюминием поверхностного слоя из отвержденной карбонизированной композиции твердого огнеупорного материала, преимущественно диборида титана, и углеродистого материала, отличающийся тем, что, с целью повышения ресурса работоспособности катода путем поддержания приблизительно равной скорости растворения твердого огнеупорного и углеродистого материалов в электролизере и обеспечения коэффициента расширения материала поверхностного слоя менее 0,2% в диапазоне температур 800-1000°C, катодный поверхностный слой в качестве углеродистого материала содержит термореактивное смоляное связующее, углеродистый наполнитель и углеродистую присадку, при этом поверхностный слой имеет компоненты в следующем соотношении, мас. %:

Твердый огнеупорный материал	20-60
Термореактивное смоляное связующее	15-40
Углеродистый наполнитель	10-40
Углеродистая присадка	5-15

2. Электролизер по п.1, отличающийся тем, что в качестве твердого огнеупорного материала поверхностный слой содержит дибрид титана.

3. Электролизер по п.2, отличающийся тем, что в качестве твердого огнеупорного материала поверхностный слой содержит диборид титана в виде монокристалла, бикристалла или кластера из монокристаллов.

4. Электролизер по п.1, отличающийся тем, что термореактивное смоляное связующее содержит фенольную, фурановую, полифениленовую или полиимидную смолу.

5

5. Электролизер по п.1, отличающийся тем, что углеродистый наполнитель содержит частицы меньше 100 меш с соотношением C:H большим, чем 2:1.

10

6. Электролизер по п.1, отличающийся тем, что углеродистая присадка содержит углеродные частицы размером от -4 меш до +100 меш и/или углеродное волокно.

Редактор М. Петрова

Составитель О. Гольжникова

Техред Л. Сердюкова

Корректор Н. Король

Заказ 467

Тираж 547

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101