

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043689**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.13

(51) Int. Cl. *C25C 3/08* (2006.01)

(21) Номер заявки
202190684

(22) Дата подачи заявки
2019.09.03

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ КАТОДНОЙ ФУТЕРОВКИ В
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ И МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭТОГО СЛОЯ**

(31) **20181153**

(56) US-A-4591419
RU-C1-2276700
US-A-4737254

(32) **2018.09.04**

(33) **NO**

(43) **2021.06.03**

(86) **PCT/EP2019/073452**

(87) **WO 2020/048972 2020.03.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
НОРСК ХЮДРО АСА (NO)

(72) Изобретатель:
**Хаген Эйрик, Вефринг Эспен
Тьйоннеланд, Шёнинг Кристиан (NO)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к способу и материалу для создания барьерного слоя катода в электролитических ячейках типа Холла-Эру для производства алюминия; барьерный слой может содержать минералы в сочетании с соединением, которое понижает температуру плавления минералов, например фторидами.

B1

043689

043689

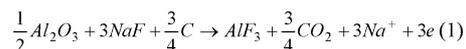
B1

Настоящее изобретение относится к способу получения барьерного слоя катода в электролитических ячейках для производства алюминия, и к материалу для этого слоя. Например, ячейка может быть типа Холла-Эру с предварительно обожжёнными анодами или анодами Сёдерберга.

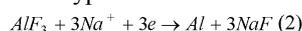
Процесс Холла-Эру, названный в честь его изобретателей, в настоящее время является наиболее распространенным способом промышленного производства алюминия. Жидкий алюминий получают путем электролитического восстановления оксида алюминия (Al_2O_3), растворенного в электролите, который называется ванной и в основном состоит из криолита (Na_3AlF_6).

В ячейке восстановления оксида алюминия с предварительно обожжёнными анодами предшествующего уровня техники, в последующем называемой просто ячейкой, несколько предварительно обожжённых углеродных анодов погружены в ванну. Оксид алюминия электрохимически расходуется на аноде.

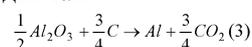
Как можно видеть из уравнения (1), углеродный анод расходуется в ходе процесса (теоретически 333 кг углерода на тонну Al).



Нижняя часть ячейки, катод, состоит из стальной оболочки, обычно облицованной углеродным катодом, огнеупорной и термической изоляцией. Жидкий металлический алюминий образуется поверх углеродного дна. Катод, в электрохимическом смысле, представляет собой поверхность раздела между жидким алюминием и ванной, и описывается уравнением



и суммарная реакция в ячейке выглядит так



Чистый криолит (Na_3AlF_6) имеет точку плавления при $1011^\circ C$. Для снижения точки плавления, т.е. температуры ликвидуса, ванны, которая содержит Na_3AlF_6 , в ванну добавляют фторид алюминия (AlF_3) и фторид кальция (CaF_2), которые упомянуты как наиболее важные компоненты. Состав ванны в ячейке обычно может содержать 6-13 мас.% AlF_3 , 4-6 мас.% CaF_2 , и 2-4 мас.% Al_2O_3 , помимо Na_3AlF_6 . Снижение температуры ликвидуса дает возможность работать с ячейкой при более низкой температуре ванны, однако за счет пониженной растворимости Al_2O_3 в ванне, что требует точного регулирования количества Al_2O_3 .

Температура ванны во время нормальной эксплуатации ячейки составляет от $940^\circ C$ до $970^\circ C$ (но без ограничения этим). Ванна не расходуется в ходе электролитического процесса, но некоторая ее часть теряется, главным образом, из-за испарения. Пар главным образом состоит из $NaAlF_4$. Кроме того, некоторая часть ванны теряется путем захвата небольших капель, и взаимодействия с водой, присутствующей в исходном оксиде алюминия, с образованием HF. Компоненты ванны также проникают вниз через катод. В принципе, в настоящем изобретении не требуется какая-то определённая температура ванны, кроме того, что она должна быть достаточно высокой, чтобы при эксплуатации ванна была жидкой.

На боковых стенках катода обычно присутствует застывший слой ванны, называемый боковой гарнисаж, который защищает углеродную боковую стенку от эрозии. Толщина бокового гарнисажа зависит от теплового потока через края, который зависит от разности температуры ванны и температуры ликвидуса.

Преимущества настоящего изобретения связаны с защитой изоляции ячейки. В настоящее время футеровка ячейки обычно состоит из барьерного кирпича (например, на основе шамота, смотрите фиг. 1) в комбинации с другими материалами/компонентами. Барьерные кирпичи расположены ниже катодного блока, и в некоторых случаях сочетаются с другими типами барьера, например, такими как стальные пластины или стекло. Функцией указанного барьерного слоя является, например, защита термоизоляции, расположенной ниже огнеупорных кирпичей и выше по отношению к стальной оболочке, от воздействия компонентов ванны, которые проникают вниз через катодные блоки, трещины в футеровке или т.п. Барьерный кирпич будет медленно взаимодействовать с компонентами ванны и со временем будет расходоваться/трансформироваться. Скорость указанного расходования/взаимодействия будет зависеть от термического баланса в ячейке восстановления. Взаимодействие между компонентами ванны и, например, шамотным барьерным кирпичом со временем приведет к образованию стекловидного слоя в виде вязкой жидкости. Со временем указанный слой может стать несмешивающимся с компонентами ванны, которые проникают в катодные блоки. Указанная вязкая жидкость будет служить барьером в отношении дальнейшего взаимодействия/разрушения барьерного кирпича и проникновения газа в катодную футеровку.

Указанное выше взаимодействие между ванной и барьерным кирпичом приводит к увеличению объема, поскольку объем продукта больше, чем объем реагентов. Это может привести к вспучиванию катодных блоков и, возможно, к растрескиванию вдоль осевой линии катодной панели.

В настоящем изобретении показано, как можно создать барьер на более ранней стадии, что ограничивает/устраняет потребность в использовании традиционных барьерных кирпичей. В изобретении вязкий жидкий барьерный слой, который обычно наблюдается со временем в традиционной ячейке, производят во время пуска ячейки, и он будет создавать защиту опорной изоляции до добавления ванны во

время пуска ячейки. Тогда футеровка ячейки может быть ограничена относительно тонким слоем указанного нового барьера выше термоизоляции (фиг. 2). Это может обеспечить, например, повышенную высоту катодных блоков, улучшенную термоизоляцию, и/или увеличенную полость ячейки.

Важным признаком материала, образующего указанный слой на ранней стадии, является то, что температура плавления смеси регулируется путем добавления одного или нескольких компонентов, которые снижают температуру плавления материала, обеспечивая образование вязкой жидкости на стадии пуска ячейки.

Новый барьер основан на минералах Na-Al-Si-O, таких как высокощелочные полевые шпаты или нефелиновые сиениты (в последующем обобщенно называются "минералы") в комбинации с фторидами и SiCh. Минералы можно вводить с добавкой 0,1-30 мас.% фторидов в виде Na_3AlF_6 или его эквивалента, электролитической ванны, NaF, AlF_3 или отработанной футеровки электролизёра. Для регулирования вязкости смеси до желаемой величины может быть использован SiO_2 . Изобретение дает возможность повторного использования материалов отработанной футеровки электролизёра, обычно обозначаемых как "второй срез", которые содержат футеровочные материалы на безуглеродной основе. Например, второй срез отработанной футеровки электролизёра, содержащей фторидные компоненты, может измельчаться до порошкового материала и использоваться в качестве источника фторида в барьерном слое при футеровке новой ячейки.

Важно, что барьер будет формироваться в слое минерала ниже катодных блоков, и компоненты ванны не смогут воздействовать на традиционные барьерные кирпичи или изоляционные кирпичи, которые расположены ниже минерального слоя.

Этот барьер может быть обеспечен или в виде порошка, или в виде предварительно сформованных кирпичей, или комбинации порошка и предварительно сформованных кирпичей. При эксплуатации плотность вязкого жидкого барьера должна быть выше, чем плотность ванны, проникающей через катодные блоки и алюминий. Кроме того, барьерный материал может быть обеспечен в виде суспензии, например, с водой в качестве жидкости.

Может быть выгодно, чтобы смесь минералов и соединения(й), снижающего температуру плавления, была гомогенной смесью, чтобы обеспечить быстрое превращение твёрдого материала в жидкость с высокой вязкостью, которая эффективно затрудняет проникновение компонентов ванны, опасных для нижележащей футеровки.

Во время пуска или в самом начале работы ячейки барьер станет слоем, в котором две несмешивающиеся жидкости играют роль барьера в отношении дальнейшего проникновения как компонентов ванны, так и газов/испарений в футеровку. Указанный барьер обладает весьма низкой реакционной способностью в отношении традиционных алюмосиликатных футеровочных материалов с высоким содержанием диоксида кремния.

Документ WO 83/03106 относится к диффузионному барьеру для электролизных печей по производству алюминия. Диффузионный барьер содержит материал, который взаимодействует с фторидом натрия с образованием соединений, которые находятся в твёрдом состоянии при температуре эксплуатации.

В документе EP 0399786 A2 раскрыты огнеупорные футеровки для использования в ячейках восстановления алюминия. Огнеупорная футеровка расположена ниже углеродного катода и включает в себя три слоя твёрдых огнеупорных веществ на основе алюмосиликатных материалов.

В документе DE 112009002443 T5 раскрыт огнеупорный материал для защиты трубопроводов, который содержит алюмосиликаты и силикаты натрия, причем предпочтительным алюмосиликатом является нефелиновый сиенит.

В документе RU 2131487 C1 раскрыт защитный слой для использования в производстве алюминия, в котором верхний защитный слой, который состоит из порошковой смеси оксида алюминия и фторида алюминия или криолита, расположен ниже углеродных катодных блоков.

В документе SU 918335 раскрыта защитная футеровка для алюминиевой электролитической ячейки, изготовленная из минерального нефелина. Защитный слой может быть обеспечен в виде пластин или порошка.

В документе US 5744413, используются нефелин и полевой шпат (1-10 мас.%) в смеси с алюмосиликатными огнеупорными гранулами (75-95 мас.%) и неорганическим цементирующим связующим веществом.

Документ US 2017/0321337 A1 относится к футеровке катода электролитической ячейки. Упоминается, что, если имеется избыток огнеупорного материала и небольшое количество NaF, нефелин взаимодействует с диоксидом кремния, образуя альбит, который будет находиться в стекловидном, вязком, расплавленном состоянии, чтобы предотвратить дальнейшее перемещение фронта взаимодействия в нижнюю часть катода в ячейке. Образование альбита обусловлено проникновением компонентов ванны внутрь избытка традиционного огнеупорного материала в течение эксплуатации ячейки. Это отличается от настоящего изобретения, которое основано на использовании смеси минералов и соединения(й), которые эффективно снижают температуру плавления минерала(ов), с образованием барьера на ранней стадии эксплуатации ячейки, до проникновения ванны в катод и взаимодействия с футеровочными материалами ниже катода.

В случае, когда в ходе футеровки ячейки минералы обеспечиваются без смешивания с компонентом(ами), которые снижают температуру плавления минералов, барьерный катодный слой в виде вязкой жидкости не будет образовываться до начала проникновения ванны в катодный блок. После добавления ванны в ячейку и достижения достаточно высокой температуры во время пуска ячейки ванна обычно начинает проникать в катод. Фториды в проникающей ванне начинают взаимодействовать с барьерными минералами, обеспеченными в ходе футеровки ячейки, аналогично взаимодействию, которое происходит с традиционными барьерными кирпичами. Функциональный барьер не будет получен до добавления ванны во время пуска ячейки по способу, который описан в этом абзаце, и поэтому этот способ хуже настоящего изобретения. И в этом случае, на проникновение ванны сквозь катодный блок будут влиять температура катодного блока, пористость, химический состав ванны и др. Кроме того, с использованием этого способа трудно предсказать как, где и когда образуется барьерный слой, а также его состав и толщину. Дополнительным последствием отсутствия в смеси во время футеровки компонентов, снижающих температуру плавления, является то, что предложенный барьер не будет защищать от проникновения жидкости сквозь трещины на ранней стадии эксплуатации ячейки/во время пуска.

Согласно изобретению, разработан способ получения барьерного слоя катодной футеровки в электролитической ячейке Холла-Эру для производства алюминия, причем указанная ячейка содержит электролитическую ванну, содержащую компоненты NaF, AlF_3 , и Na_3AlF_6 , помимо других компонентов, и в которой катодная футеровка содержит катодную панель катодных блоков, поддерживаемую по меньшей мере одним слоем огнеупорного материала, в котором, во время футеровки ячейки смешанный материал, который содержит смесь минерала(ов) и химического соединения(ий), которые эффективно снижают температуру плавления указанного минерала(ов), располагают между указанным по меньшей мере одним слоем огнеупорного материала и указанными катодными блоками, причем во время пуска указанной ячейки и при достижении определенной температуры смешанного материала, этот смешанный материал образует вязкую жидкость, которая обладает высокой вязкостью, и плотностью выше, чем плотность компонентов ванны, способных проникать через катодные блоки, и образует барьер, который является по существу не смешивающимся с указанными проникающими компонентами ванны.

С использованием настоящего изобретения могут быть достигнуты следующие преимущества:

Например, меньшее количество огнеупорного материала в футеровке обеспечивает возможность для большей полости, а также большую гибкость при конструировании ячейки.

Например, конструирование ячейки с более высокими катодными блоками, что может привести к большему сроку службы ячейки и увеличить прибыль.

В изобретении, на ранней стадии обеспечивается создание барьера с предварительно заданными свойствами. В результате барьер может находиться на месте и в рабочем состоянии до начала проникновения ванны.

Указанное формирование барьера на ранней стадии обеспечивает более безопасный пуск, особенно при наличии трещин/отверстий в футеровке/набивной огнеупорной пасте.

Кроме того, изобретение также предотвращает/ограничивает взаимодействие между компонентами ванны и традиционными барьерными кирпичами, которое обычно приводит к увеличению объема и вспучиванию катодной панели, и может привести к растрескиванию вдоль осевой линии катодной панели, что может сократить срок службы ячейки. Это обеспечивает дополнительное увеличение гибкости в отношении механических характеристик катодных блоков.

Вышеуказанные преимущества и дополнительные выгоды могут быть получены согласно изобретению, которое определено в прилагаемой формуле изобретения.

Изобретение будет дополнительно описано с помощью примеров и чертежей, где:

на фиг. 1 приведено схематическое изображение типичного сечения ячейки восстановления предшествующего уровня техники, где показаны термоизоляция, типичные слои барьерных кирпичей и/или стальных/стеклянных пластин и необязательного выравнивающего порошка ниже катодного блока;

на фиг. 2 более подробно описано, как барьерный слой согласно настоящему изобретению может быть размещен ниже катодного блока и выше термоизоляции;

на фиг. 3 показаны две несмешивающиеся фазы с барьерным слоем на дне, в твердом блоке альбита и кирпича на основе нефелина;

на фиг. 4 показано испытание в тигле с традиционным шамотным барьерным кирпичом.

На фиг. 1 приведено схематическое изображение типичного сечения ячейки восстановления предшествующего уровня техники, где показаны термоизоляция, типичные слои барьерных кирпичей и/или стальных/стеклянных пластин и выравнивающего порошка ниже катодного блока. Сверху вниз основными компонентами являются: анод, ванна, жидкий металл, катодный блок, необязательный слой выравнивающего порошка и/или барьер, слой барьерного кирпича, необязательный слой дополнительного барьера, например, стальная пластина или стеклянная пластина, термоизоляция и стальная оболочка.

На фиг. 2 более подробно описано, как барьерный слой согласно настоящему изобретению может быть размещен ниже катодного блока и выше термоизоляции. Сверху вниз основными компонентами являются: анод, ванна, жидкий металл, катодный блок, барьерный слой смешанных материалов в виде порошка, кирпича или комбинации из порошка и кирпича, или, возможно, суспензия, в качестве альтер-

нативы повторно использованный материал, необязательный слой барьерного кирпича, термоизоляция и стальная оболочка.

Смешанный материал (минералы и соединение(я), которые снижают температуру плавления минералов, такие как фториды), который приводит к образованию указанного выше барьерного слоя катода, должен быть обеспечен во время футеровки ячейки. Обычно термоизоляция в футеровке может быть смонтирована в стальной оболочке. Смешанный материал барьерного слоя должен быть расположен непосредственно поверх термоизоляционных кирпичей. Смешанный материал барьерного слоя обеспечивается в виде сухого порошка, в виде предварительно сформованных кирпичей (обожженных или необожженных) или в виде суспензии. Если используются предварительно сформованные кирпичи, можно использовать слой сухого порошка или суспензии с барьерным смешанным материалом с целью выравнивания, до монтажа углеродных катодных блоков. Если смешанный материал барьерного слоя обеспечивается в виде порошка или суспензии, то возможна необязательная стадия уплотнения с использованием вибрационной уплотнительной плиты или тому подобному, до монтажа углеродных катодных блоков.

В одном варианте осуществления изобретения гранулометрический состав минералов может быть следующим: 1-2,8 мм (24%), 0,25-1 мм (15%), 0,25-0,5 мм (15%), 0,125-0,25 мм (16%), 0,063-0,125 мм (16%), <0,063 мм (14%). Однако гранулометрический состав можно регулировать, для того чтобы соответствовать экономическим и практическим соображениям во время реализации и применения настоящего изобретения.

После обеспечения смешанного материала барьерного слоя остальную часть катода подвергают футеровке, и ячейку подготавливают для традиционного предварительного прогрева. После завершения футеровки не требуются активные операции в отношении смешанного материала барьерного слоя.

В ходе предварительного прогрева ячейки температура в центральной части поверхности катода может быть выше, чем на краях катода. Когда температура в центре катода и в его ближайшем окружении становится достаточно высокой, в ячейку может быть добавлена жидкая ванна электролиза. Эта электролизная ванна имеет температуру застывания относительно близкую к обычной температуре эксплуатации ячейки, и является обычным, что добавленная ванна будет застывать на поверхности катода, по меньшей мере на краях поверхности катода. Эта застывшая часть ванны постепенно будет расплавляться, когда выровняется температура ячейки в течение первых часов после добавления ванны.

В случае, когда смешанный материал, содержащий минералы вместе с соединениями, понижающими точку плавления, такими как фториды, обеспечивается в ходе футеровки ячейки, то во время предварительного прогрева ячейки будет формироваться вязкая жидкость. Функциональность барьера с вязкой жидкостью будет сформирована, когда будет достигнута рабочая температура ячейки. Поэтому полная функциональность барьера будет получена до начала проникновения ванны сквозь катод после добавления ванны.

Не является критичным, чтобы вязкая жидкость образовалась под всем катодом одновременно, поскольку во время добавления ванны проникновению ванны будет препятствовать низкая температура катода в местоположениях, где вязкая жидкость еще не образовалась из-за низкой температуры. Вязкая жидкость, образовавшаяся под катодом из смешанного материала барьерного слоя, является не смешиваемой с ванной, проникающей в катод после добавления ванны в ячейку, и поэтому обеспечивается защитный характер барьерного слоя.

Согласно настоящему изобретению отмечается, что не требуются какие-либо операции после завершения футеровки ячейки. Пуск ячейки может протекать обычным образом при времени предварительного прогрева, например, 48-72 ч. Вязкость вязкой жидкости барьерного слоя катода может быть задана заранее, до ее обеспечения в ячейке, путем регулирования температуры плавления минерала за счет добавления соответствующих химических соединений, таких как фториды, а также добавления SiO_2 .

В связи с указанным, источником фторида может быть (без ограничения приведенным) криолит, электролитическая ванна, NaF , AlF_3 , отработанная футеровка электролизера, содержащая фторид, как в качестве единственного источника фторида, так и в виде комбинации указанных выше компонентов.

Поверх термоизоляции и ниже барьерного слоя изобретения возможно, но не обязательно для функционирования барьера, дополнительно устанавливать традиционные барьерные кирпичи (например, на основе шамота).

Составы для барьерного слоя катода находятся в интервале 0,1-30 мас.% криолита (или его фторидный эквивалент, если используются другие источники фтора), смешанного с 99,9-70 мас.% минералов. Полученный барьерный слой катода должен иметь плотность выше, чем компоненты ванны, проникающие в катод. Обычно ванна, проникающая в катод, обогащена NaF относительно ванны, в которой происходит восстановление алюминия.

На фиг. 3 показаны две несмешивающиеся фазы с барьерным слоем на дне, в твердом блоке альбита и кирпича на основе нефелина, причем кирпич был нагрет до 950°C и выдержан при 950°C в течение 24 ч. Фторидный расплав состоит из 60 мас.% криолита 40 мас.% NaF . Верхний выступ слева вызван пористостью, а не взаимодействием между кирпичом и расплавом. Нижний белый участок представляет собой фазу вязкой жидкости, а верхний серый участок представляет собой фторид.

На фиг. 4 показано испытание в тигле с традиционным шамотным барьерным кирпичом. Изображения частей M2 и S2 демонстрируют низкую реакционную способность смешанного материала барьера на дне тиглей (белый) на основе натриевого полевого шпата (слева, фирма Sibelco, Germany) и нефелинового сиенита (справа, Sibelco, Canada). Плавающий фторидный расплав находится сверху. Тигли нагревали до 950°C и выдерживали при этой температуре в течение 24 ч. Смешанный материал барьера содержит 85 мас.% полевого шпата или нефелина вместе с 15 мас.% криолита.

Эти испытания ясно демонстрируют способность вязкого барьера препятствовать проникновению фторида.

В одном варианте осуществления барьерный материал содержит порошковую смесь фторида и полевого шпата, нанесенную в виде слоя ниже углеродного катодного блока.

Во втором варианте осуществления порошок полевого шпата с некоторым количеством соединения, понижающего температуру плавления, нанесен в виде слоя ниже углеродных катодных блоков. Со временем работы электролизёра может быть добавлен дополнительный фторид из-за проникновения ванны через углеродный катодный материал.

В третьем варианте осуществления барьерный материал содержит порошковую смесь фторида и нефелина, нанесенную в виде слоя ниже катода.

В четвертом варианте осуществления нефелиновый порошок с некоторым количеством соединения, понижающего температуру плавления, нанесен в виде слоя ниже катода. Со временем работы электролизёра может быть добавлен дополнительный фторид из-за проникновения ванны через углеродный катодный материал.

В качестве альтернативы порошок в вышеуказанных вариантах осуществления может быть заменен предварительно сформованным кирпичом, или может быть использована комбинация кирпичей и порошка. Кроме того, смешанный материал может быть обеспечен в виде суспензии.

Минералы, используемые согласно изобретению, могут быть или природными, или синтетическими, или их смесью. Порошок, содержащий минералы, а также фторидные компоненты из повторно используемых футеровочных материалов (отработанная футеровка электролизёра) также могут быть использованы.

Толщина барьерного слоя составляет 1-300 мм, предпочтительно 50-100 мм, однако также возможны более тонкие и более толстые слои.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения барьерного слоя катодной футеровки в электролитической ячейке Холла-Эру для производства алюминия, причем

ячейка содержит электролитическую ванну, содержащую компоненты NaF, AlF_3 и Na_3AlF_6 , помимо прочих компонентов,

катодная футеровка содержит катодную панель катодных блоков, опирающуюся по меньшей мере на один слой огнеупорного материала,

в котором в ходе футеровки электролизёра смешанный материал, который содержит смесь минерала(ов) и химического соединения(ий), которые эффективно понижают температуру плавления указанного минерала(ов), размещают между указанным по меньшей мере одним слоем огнеупорного материала и указанными катодными блоками,

причем указанный минерал(ы) содержит натриевый полевой шпат и/или нефелиновый сиенит и содержится в количестве 99,9-70 мас.% от смешанного материала и

указанное химическое соединение(я) содержит фториды, причем источником указанных фторидов является криолит, электролитическая ванна, NaF, AlF_3 , отработанная футеровка электролизёра, содержащая фторид как в качестве единственного источника фторида, так и в виде комбинации указанных выше компонентов,

во время пуска указанной ячейки и при достижении определенной температуры смешанного материала, а также до проникновения ванны, этот смешанный материал образует вязкую жидкость,

при этом указанная вязкая жидкость имеет высокую вязкость и плотность выше плотности компонентов ванны, способных проникать в катодные блоки, и образует барьер, который является по существу не смешивающимся с указанными проникающими компонентами ванны.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что минералы смешанного материала содержат натриевый полевой шпат.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что минералы смешанного материала содержат нефелиновый сиенит.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что смешанный материал содержит второй срез отработанной футеровки электролизёра, содержащей минеральные компоненты и фторид.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что смешанный материал находится в состоянии порошкового материала, в виде предварительно сформованных кирпичей или суспензии.

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что концентрация фторида составляет от более 0 до 30 мас.% от смешанного материала.

7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что концентрация фторида составляет от 10 до 20 мас.% от смешанного материала.

8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что концентрация фторида составляет 15 мас.% от смешанного материала.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что барьерный слой имеет толщину от 1 до 300 мм.

10. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что барьерный слой имеет толщину от 50 до 100 мм.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что вязкость материала является регулируемой путем введения добавок, содержащих SiO_2 .

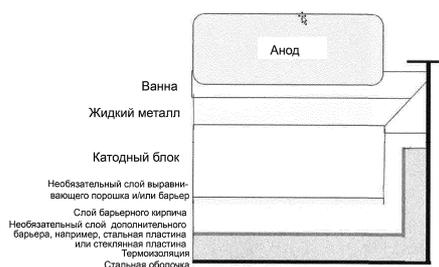
12. Материал, который предназначен для использования в качестве барьерного слоя катодной футеровки в электролитической ячейке Холла-Эру для производства алюминия,

причем указанный материал содержит смесь минерала(ов), содержащую натриевый полевой шпат и/или нефелиновый сиенит, и химического соединения(й), содержащего фториды, которые эффективно понижают точку плавления минерала(ов), и образует вязкую жидкость при предварительно заданной температуре, которая ниже температуры плавления минерала(ов), причем указанная вязкая жидкость имеет плотность выше, чем компоненты ванны, способные проникать сквозь катод, тем самым предотвращая такое проникновение,

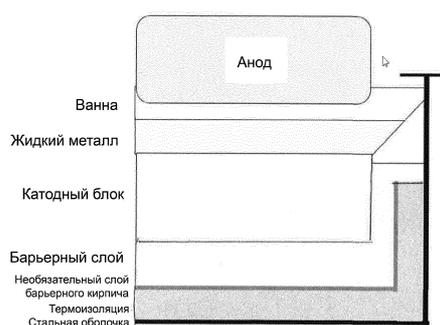
указанный минерал(ы) содержится в количестве 99,9-70 мас.% от указанного материала, а источником указанных фторидов является криолит, электролитическая ванна, NaF , AlF_3 , отработанная футеровка электролизёра, содержащая фторид, как в качестве единственного источника фторида, так и в виде комбинации указанных выше компонентов.

13. Материал по п.12, который имеет нижний предел температуры плавления материала в диапазоне от 600 до 970°C.

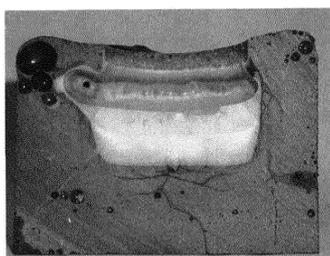
14. Материал по п.12 или 13, который содержит гомогенную смесь минералов и фторидных соединений.



Фиг. 1

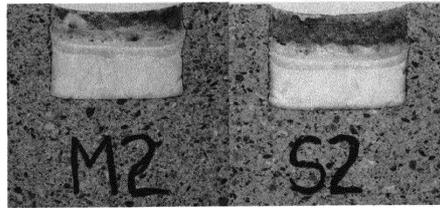


Фиг. 2



Фиг. 3

043689



Фиг. 4