

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044706**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.09.26

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

(21) Номер заявки
202292666

(22) Дата подачи заявки
2020.04.30

(54) **КАТОДНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ И СПОСОБ ИХ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

(43) **2022.11.30**

(56) US-B1-6258224

(86) **PCT/EP2020/062030**

US-A-4624766

(87) **WO 2021/219222 2021.11.04**

US-A-4466995

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

DE-A1-102012201468

WO-A1-2019174948

(72) Изобретатель:
Сундхейм Йенсен Мортен (NO)

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

(57) Изобретение относится к катодному блоку и способу изготовления такого катодного блока (32), прикреплённого посредством катодных штанг (22, 22') и установленного в качестве катодного сборочного узла в электролизёре Холла-Эру для электролитического производства алюминия, где неспечённые предварительно изготовленные сегменты (31) из композиционного материала, содержащего порошки твердых материалов, таких как TiB_2 , HfB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , WB_2 , или порошок карбида огнеупорного металла, такой как SiC , Cr_3C_2 , B_4C , TiC , или Al_2O_3 , а также кокс и пек, формируются в небольшой виброформе. Затем эти неспечённые композиционные сегменты (31) располагаются в выбранных областях на нижней поверхности более крупной виброформы для изготовления катодных блоков, при этом углеродсодержащая катодная паста вводится в форму, а катодная паста предварительно изготовленных сегментов подвергается процессу формования в виброформе, в ходе которого происходит сплавление предварительно изготовленных композиционных сегментов (31) с катодной пастой, таким образом формируя неспеченный катодный блок с интегрированным композиционным слоем. Затем катодный блок (32) обжигается и графитизируется способом, аналогичным для традиционных катодных блоков.

B1

044706

044706

B1

Область техники

Изобретение предлагает новый способ изготовления катодных блоков для электролиза алюминия в электролитических ячейках Холла-Эру, в котором вся поверхность или части поверхности катодных блоков покрыты композиционным материалом. Изобретение также относится к катодам, изготовленным с помощью данного способа. В зависимости от конструкции, эти катодные блоки могут иметь разное назначение и улучшать эксплуатационные характеристики электролитических ячеек Холла-Эру. Блоки могут быть прикреплены друг к другу с помощью катодных штанг, медных стержней или токосъемными пластинами в футеровке электролизёра для формирования катодного раствора.

Уровень техники

Гомогенные композиционные катодные блоки для электролиза алюминия на основе $C-TiB_2$ обычно изготавливают так же, как и традиционные катодные блоки, но порошок TiB_2 добавляют в сухой коксовый наполнитель и смолу, служащую связующим, во время приготовления катодной пасты. Затем этот композиционный блок $C-TiB_2$ подвергается виброформованию или экструзии для формирования сырого неспечённого катодного блока перед обжигом и последующей графитизацией. В качестве альтернативы, двухслойная конструкция катодного блока может быть изготовлена из композиционного материала $C-TiB_2$ только в верхнем слое, чтобы сократить использование дорогостоящего порошка TiB_2 . В этом случае на нижнюю поверхность виброформы равномерно распределяется один толстый базовый слой традиционной катодной пасты. Затем поверх базового слоя равномерно наносится верхний слой композиционной катодной пасты $C-TiB_2$ перед виброформованием для формирования неспечённого блока с последующим обжигом и графитизацией. Однако точность при нанесении пасты $C-TiB_2$ для верхнего слоя является ограниченной, и может быть затруднительным добиться ровного и тонкого верхнего слоя. Кроме того, более сложные конструкции катодных блоков с композиционным верхним слоем $C-TiB_2$ трудно изготовить при использовании композиционной катодной пасты $C-TiB_2$ в процессе формования.

Документ WO 0036187 раскрывает структуру многослойного катода для алюминиевых электролитических ячеек.

Раскрытие сущности изобретения

Настоящее изобретение предлагает новый способ изготовления катодных блоков с верхним слоем из композита $C-TiB_2$ или композиционным верхним слоем, содержащим порошки других боридов металлов, таких как HfB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , WB_2 , или порошок карбида огнеупорного металла, такой как SiC , Cr_3C_2 , V_4C , TiC , или Al_2O_3 , и углерода.

Настоящий способ изготовления катодного блока для электролитической ячейки Холла-Эру для производства алюминия может быть осуществлен посредством позиционирования одного или нескольких предварительно изготовленного(ых) неспечённого(ых) композиционного(ых) сегмента(сегментов) на нижней поверхности большой виброформы для производства традиционных катодных блоков, и где углеродсодержащая катодная паста заливается в виброформу и равномерно распределяется поверх предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов, позиционируемых на нижней поверхности виброформы, с последующим виброформованием для сплавления упомянутых композиционных сегментов с углеродсодержащей катодной пастой, таким образом формируя неспечённый катодный блок с интегрированным композиционным слоем на поверхности катодного блока или частях поверхности катодного блока.

Упомянутый предварительно изготовленный неспечённый композиционный сегмент (сегменты) может быть изготовлен из неспечённого композиционного материала или сегментов, содержащих сухой наполнитель из TiB_2 , или другого порошка боридов металла, такого как, HfB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , WB_2 , или порошка карбида огнеупорного металла, такого как SiC , Cr_3C_2 , V_4C , TiC , или Al_2O_3 , вместе с углеродсодержащими материалами, такими как частицы кокса и смола, служащая связующим, формованные или предварительно изготовленные в небольшой виброформе.

Новый изобретательный способ изготовления упростит изготовление, повысит точность изготовления, облегчит создание более сложных конструкций катодного блока и верхнего слоя $C-TiB_2$ и, возможно, снизит стоимость изготовления.

Краткое описание чертежей

Далее настоящее изобретение будет дополнительно объяснено с помощью примеров и фигур, где:

фиг. 1 раскрывает изготовление предварительно изготовленного неспечённого композиционного сегмента в малой виброформе;

фиг. 2 раскрывает детали предварительно изготовленного неспечённого композиционного сегмента, если смотреть с одной стороны;

фиг. 3 раскрывает традиционную виброформу, если смотреть с одной стороны, для формирования неспечённого катодного блока на основе традиционной катодной пасты и предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов;

фиг. 4 раскрывает тот же катодный блок, что и на фиг. 3, после виброформования, теперь перевернутый вверх дном относительно положения в пресс-форме и с заполненным композиционным поверхностным слоем катода;

фиг. 5 раскрывает тот же блок, что и на фиг. 4, при обзоре сверху;

фиг. 6 раскрывает тот же блок, что и на фиг. 4, при обзоре с торца блока, но с двумя углублениями для катодных штанг;

фиг. 7 раскрывает виброформу, если смотреть с одной стороны, с предварительно изготовленными неспечёнными композиционными сегментами, размещёнными в определенных областях, и где традиционная катодная паста распределяется поверх композиционных сегментов;

фиг. 8 раскрывает тот же катодный блок, что и на фиг. 7, после виброформования, но перевернутый вверх дном относительно положения в пресс-форме и с композиционным слоем на участках поверхности катода;

фиг. 9 раскрывает тот же самый катодный блок, что и на фиг. 8, если смотреть сверху;

фиг. 10 раскрывает виброформу на виде сбоку с наклонным дном, покрытым предварительно изготовленными неспечёнными композиционными сегментами, где поверх композиционных сегментов нанесена традиционная катодная паста;

фиг. 11 раскрывает тот же катодный блок, что и на фиг. 10, перевернутый вверх дном относительно положения в пресс-форме, и с заполненным композиционным слоем на наклонной поверхности катода;

фиг. 12 раскрывает тот же блок, что и на фиг. 11, если смотреть сверху;

фиг. 13 раскрывает на виде сверху ещё одну конструкцию катодного блока, показывающую две области с композиционным слоем, проходящими от одного конца блока к другому, изготовленными таким же способом посредством размещения предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов в определенных положениях на нижней поверхности виброформы;

фиг. 14 раскрывает тот же блок, что и на фиг. 13, если смотреть с торца блока;

фиг. 15 раскрывает вид сбоку катодного блока с расположенным в поперечном направлении композиционным слоем, изготовленного таким же способом посредством размещения предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов в определенных положениях на нижней поверхности виброформы;

на фиг. 16 показан вид сверху катодного блока, показанного на фиг. 15.

Осуществление изобретения

Фиг. 1 раскрывает изготовление неспечённого композиционного сегмента 11 в малой виброформе 10, где композиционная катодная паста заливается в часть 10" пресс-формы, а вибрирующий груз 10' уплотняет массу для формирования композиционного сегмента с определённой формой и жёсткостью, который называют предварительно изготовленным неспечённым композиционным сегментом.

Фиг. 2 раскрывает детали предварительно изготовленного неспечённого композиционного сегмента 20.

Фиг. 3 раскрывает виброформу 30 на виде сбоку, где предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты 31 покрывают всю нижнюю поверхность виброформы, и где традиционная катодная паста 32 равномерно распределена поверх этих сегментов. Таким образом, неспечённый катодный блок формируется в перевернутом вверх дном виде.

Фиг. 4 раскрывает тот же катодный блок 32, что и на фиг. 3, после виброформования. Теперь с заполненным композиционным слоем 31 катодной пасты 32 на верхней части блока.

Фиг. 5 раскрывает тот же катодный блок, что и на фиг. 4, если смотреть сверху. С этой точки обзора можно увидеть только композиционный слой 31.

Фиг. 6 раскрывает тот же катодный блок 32, что и на фиг. 4, если смотреть с торца блока, обеспечиваемый двумя углублениями 21, 2 Г для катодных штанг 22, 22' и композиционного слоя 31.

Фиг. 7 раскрывает виброформу 30, если смотреть со стороны, где предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты 31', 31" аккуратно размещены только в некоторых определённых областях на концах нижней поверхности виброформы и где традиционная катодная паста 32 равномерно распределена по верхней части этих сегментов. Таким образом, катодный блок изготавливается в перевернутом виде.

Фиг. 8 раскрывает тот же катодный блок 32, что и на фиг. 7, после виброформования. Теперь блок развернулся композитными слоями вверх в направлении к концам катодного блока.

Фиг. 9 раскрывает тот же катодный блок, что и на фиг. 8, если смотреть сверху. С этой точки обзора можно увидеть две области с композиционным слоем 31', 31" на концах блока, разделённые областью на основе традиционной катодной пасты 32.

Фиг. 10 раскрывает виброформу 40, на виде сбоку, где дно виброформы имеет наклонную поверхность, и где это наклонное дно виброформы полностью покрыто предварительно изготовленными неспечёнными композиционными сегментами 41, при этом традиционная катодная паста 42 распределена равномерно поверх этих сегментов 41.

Фиг. 11 раскрывает тот же катодный блок 42, что и на фиг. 10, после виброформования. Теперь с наклонным композиционным слоем 41 сверху.

Фиг. 12 раскрывает тот же блок, что и на фиг. 10, если смотреть сверху. С этой точки обзора можно увидеть только композиционный слой 41.

Фиг. 13 раскрывает пример другой конструкции катодного блока, которая стала возможной благодаря использованию предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов. Здесь

катодный блок изображён на виде сверху, показывая две области с композиционным материалом, проходящими от одного конца блока к другому концу, подготовленные посредством тщательного позиционирования предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов 51, 51'. Традиционная катодная паста показана как обозначенная ссылками 52, 52', 52'', 52'''.

Фиг. 14 раскрывает тот же блок, что и на фиг. 13, если смотреть с левого торца блока, и с двумя углублениями 21, 21' для катодных штанг 22, 22'.

Фиг. 15 раскрывает вид сбоку катодного блока с одной областью с композиционным слоем на поверхности катода, расположенным в поперечном направлении в катодном блоке 62, подготовленным посредством тщательного позиционирования предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов 61.

Фиг. 16 показывает вид сверху катодного блока 62, показанного на фиг. 15, с композиционным сегментом 61.

Способ изготовления катода может быть основан на нескольких основных этапах:

i) Для изготовления композиционных сегментов готовят специальную композиционную катодную пасту посредством добавления сухого заполнителя из порошка TiB_2 или других порошков боридов металлов, таких как HfB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , WB_2 , или порошков карбидов огнеупорных металлов, таких как SiC , Cr_3C_2 , V_4C , TiC , или Al_2O_3 и кокс в дополнение к смоле, служащей связующим, в смесителе, аналогичном используемому для приготовления традиционной катодной пасты, и с использованием процедуры смешивания, аналогичной используемой для приготовления традиционной катодной пасты. В качестве альтернативы, вместо традиционного кокса композиционная катодная паста может быть приготовлена с использованием кокса с включениями упомянутых боридов, карбидов или оксида алюминия в дополнение к смоле, служащей связующим, и порошку TiB_2 .

ii) Сухой наполнитель состоит из 10-90 мас.% упомянутого порошка боридов, карбидов или оксида алюминия и 10-90 мас.% частиц кокса, но наиболее часто наполнитель состоит из 20-40 мас.% упомянутого боридов, карбидов или порошка глинозема и 60-80 мас.% частиц кокса. В процессе смешивания добавляют 10-20 мас.% смолы, служащей связующим, по отношению к массе сухого наполнителя. Что касается производства традиционной катодной пасты, то температура в процессе смешивания зависит от температуры размягчения смолы, служащей связующим. Обычно температура при смешивании составляет 120-200°C.

iii) Упомянутые бориды, карбиды или порошок оксида алюминия в сухом наполнителе обычно имеют размер частиц 0,1-100 мкм (d50), тогда как гранулометрическое распределение частиц кокса обычно составляет 0,05-8 мм (d50).

iv) После смешивания формируются неспеченные композиционные сегменты, посредством помещения композиционной катодной пасты в небольшую предварительно нагретую виброформу. Дно формы может иметь остроконечную, зигзагообразную, коническую, пирамидальную или аналогичную структуру, чтобы увеличить площадь поверхности одной из поверхностей неспечённого композиционного сегмента. Сегменты, сформированные в этом процессе, называются "предварительно изготовленными неспечёнными композиционными сегментами", поскольку эти сегменты могут быть изготовлены заранее и храниться до тех пор, пока они не будут использованы для изготовления катодных блоков на более позднем этапе.

v) Перед изготовлением катодного блока предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты предварительно нагревают, а затем помещают на нижнюю поверхность виброформы, используемой для приготовления неспечённых катодных блоков, остроконечной структурой вверх.

vi) Традиционная катодная паста заливается в виброформу и равномерно распределяется поверх предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов до начала виброформования катодного блока. При виброформовании предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты сплавляются с катодной пастой, а после виброформования эти сегменты являются составной частью блока неспечённого катода. Таким образом, неспечённый катодный блок изготавливается в перевернутом виде со встроенным композиционным верхним слоем, лежащим на нижней поверхности виброформы.

vii) После виброформования неспечённый катодный блок обжигают, а затем графитизируют с помощью способа, аналогичного традиционным катодным блокам.

viii) Механическая обработка и прикрепление с помощью стержней катодных блоков могут быть выполнены любым способом, известным в данной области техники, например, с помощью катодных штанг, медных стержней или токосъемных пластин.

Композиционный слой может быть расположен таким образом, что он частично или полностью покрывает верхнюю часть катодного блока.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления катодного блока для электролитических ячеек Холла-Эру для производства алюминия, характеризующийся тем, что

предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты с определённой формой и жёсткостью, выполненные из пасты, содержащей сухой наполнитель из порошка боридов металла, такого как TiB_2 , HfB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , WB_2 , или порошка карбида огнеупорного металла, такого как SiC , Cr_3C_2 , B_4C , TiC , или Al_2O_3 , вместе с углеродсодержащими материалами, такими как частицы кокса и смола, служащая связующим, предварительно изготавливают в отдельном уплотняющем устройстве для изготовления упомянутых композиционных сегментов, причем уплотняющее устройство представляет собой виброформу,

затем указанные сегменты размещают на нижней поверхности виброформы для изготовления традиционных катодных блоков,

заполняют виброформу углеродсодержащей катодной пастой и равномерно распределяют ее поверх предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов, расположенных на нижней поверхности виброформы, с последующим виброформованием для объединения упомянутых композиционных сегментов с углеродсодержащей катодной пастой с образованием неспечённого катодного блока с интегрированным композиционным слоем на поверхности катодного блока или частях поверхности катодного блока,

при этом после виброформования неспечённый катодный блок с композиционным слоем обжигают при соответствующей температуре и продолжительности и соответствующим образом, как и для традиционных катодных блоков, перед графитизацией при соответствующей температуре и продолжительности и таким же образом, как и для традиционных катодных блоков.

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что сухой наполнитель состоит из 10-90 мас.% упомянутого порошка боридов, карбида или оксида алюминия и 90-10 мас.% частиц кокса, но обычно сухой наполнитель состоит из 20-40 мас.% упомянутого порошка боридов, карбида или оксида алюминия, и из 80-60 мас.% частиц кокса.

3. Способ по п.1 или 2, характеризующийся тем, что гранулометрическое распределение частиц (d_{50}) упомянутых порошков боридов, карбидов или оксида алюминия составляет 0,1-100 мкм, тогда как гранулометрическое распределение частиц (d_{50}) кокса составляет 0,05-8 мм.

4. Способ по любому из пп.1-3, характеризующийся тем, что указанную пасту готовят посредством смешивания сухого наполнителя и 10-30 мас.% смолы, служащей связующим, по отношению к сухому наполнителю в традиционном смесителе, используемом для приготовления традиционной катодной пасты, и способом, аналогичным способу приготовления традиционной катодной пасты.

5. Способ по любому из пп.1-4, характеризующийся тем, что предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты формируют посредством добавления пасты в виброформу для изготовления упомянутых композиционных сегментов с двумя частями с противоположными формами, где одна часть имеет остроконечную, зигзагообразную, коническую или пирамидальную структуру поверхности, в результате чего предварительно изготовленный неспечённый композиционный сегмент будет иметь упомянутую структуру поверхности на одной стороне.

6. Способ по п.5, характеризующийся тем, что предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты располагают на нижней поверхности виброформы для изготовления катодных блоков, имеющей остроконечную, зигзагообразную, коническую или пирамидальную структуру поверхности, направленную вверх, перед добавлением углеродсодержащей катодной пасты в виброформу.

7. Способ по любому из пп.1-6, характеризующийся тем, что предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты размещают на обоих концах виброформы, причем указанные сегменты простираются на 20-100 см по направлению к центру виброформы, образуя таким образом неспечённый катодный блок с композиционной поверхностью на концах блока.

8. Способ по любому из пп.1-6, характеризующийся тем, что предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты размещают в центре нижней поверхности виброформы для изготовления катодных блоков, причем указанные сегменты простираются на 20-50 см по направлению к каждой стороне указанной виброформы, таким образом образуя неспечённый катодный блок с композиционным слоем в центре поверхности катодного блока.

9. Способ по любому из пп.1-6, характеризующийся тем, что предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты размещают в определённых областях на нижней поверхности виброформы для изготовления катодных блоков, простирающихся от одного конца блока к другому, формируя параллельные линии шириной 5-20 см вдоль виброформы, таким образом формируя в неспечённом катодном блоке композиционный слой параллельными линиями вдоль поверхности катодного блока.

10. Способ по п.5, характеризующийся тем, что предварительно изготовленные неспечённые композиционные сегменты размещают на наклонной поверхности на дне виброформы для изготовления катодных блоков с остроконечной, зигзагообразной, конической или пирамидальной структурой поверхно-

сти, направленной вверх, перед добавлением углеродсодержащей катодной пасты в указанную виброформу, таким образом формируя неспечённый катодный блок с наклонной композиционной поверхностью.

11. Катодный блок для электролитической ячейки Холла-Эру для производства алюминия, содержащий верхний композиционный слой и нижний углеродсодержащий катодный материал, характеризующийся тем, что

композиционный слой частично или полностью покрывает верхнюю часть катодного блока и состоит из предварительно изготовленных неспечённых композиционных сегментов, имеющих определённую форму и жёсткость и выполненных из пасты, содержащей сухой наполнитель из порошка боридов металла, такого как TiB_2 , HfB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , WB_2 , или порошка карбида огнеупорного металла, такого как SiC , Cr_3C_2 , V_4C , TiC , или Al_2O_3 , вместе с углеродсодержащими материалами, такими как частицы кокса и смола, служащая связующим,

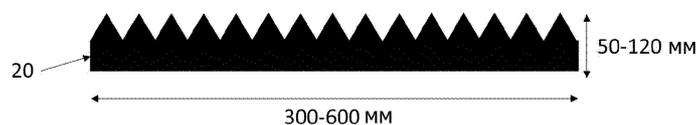
при этом катодный блок является таким, который получен предварительным изготовлением неспечённых композиционных сегментов в отдельном уплотняющем устройстве для изготовления упомянутых композиционных сегментов, причем уплотняющее устройство представляет собой виброформу, расположением указанных сегментов на нижней поверхности виброформы для изготовления традиционных катодных блоков и объединением указанных сегментов с углеродсодержащим катодным материалом при виброформовании неспечённого катода перед обжигом и графитизацией.

12. Катодный блок по п.11, характеризующийся тем, что предварительно изготовленные неспечённые сегменты получены из пасты, содержащей 10-90 мас.% порошка боридов металла, такого как TiB_2 , HfB_2 , ZrB_2 , CrB_2 , WB_2 , или порошка карбида огнеупорного металла, такого как SiC , Cr_3C_2 , V_4C , TiC , или Al_2O_3 и углеродсодержащие материалы, такие как частицы кокса и смола, служащая связующим.

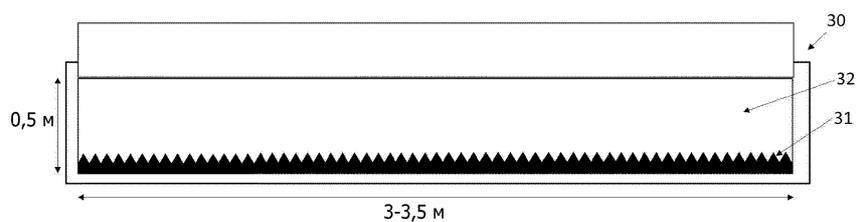
13. Катодный блок по п.11 или 12, характеризующийся тем, что предварительно изготовленные неспечённые сегменты имеют остроконечную, зигзагообразную, коническую или пирамидальную структуру поверхности на стороне, сплавленной с углеродсодержащим катодным материалом.



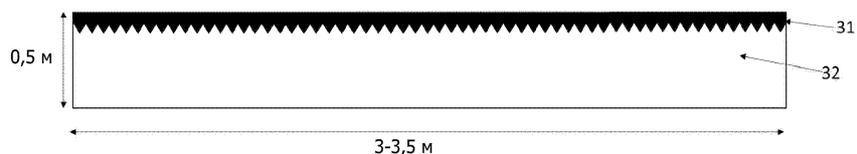
Фиг. 1



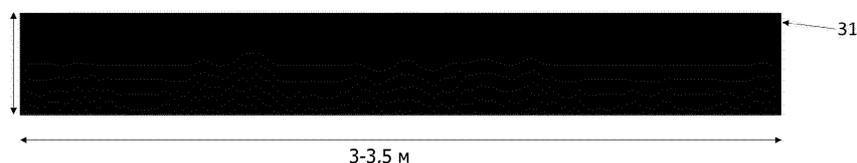
Фиг. 2



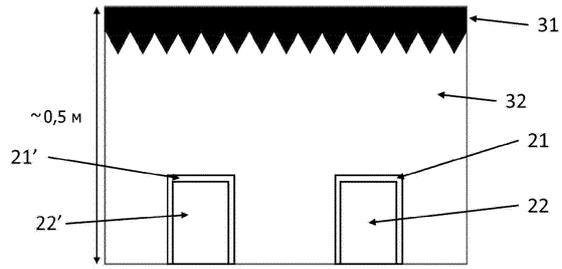
Фиг. 3



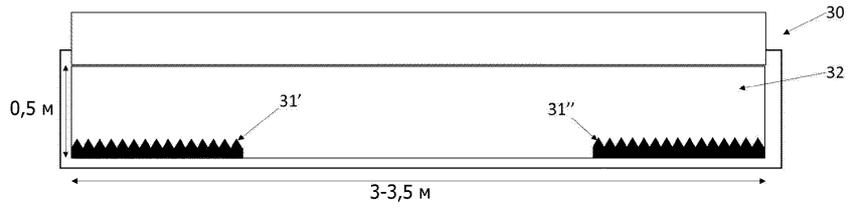
Фиг. 4



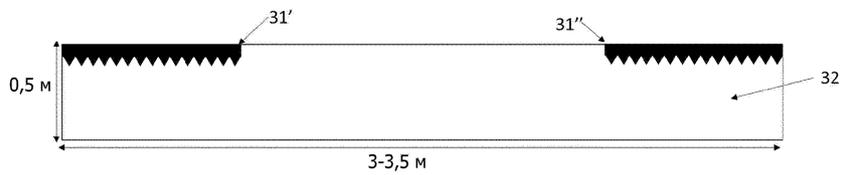
Фиг. 5



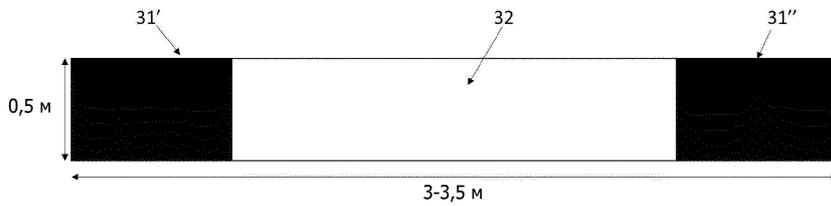
Фиг. 6



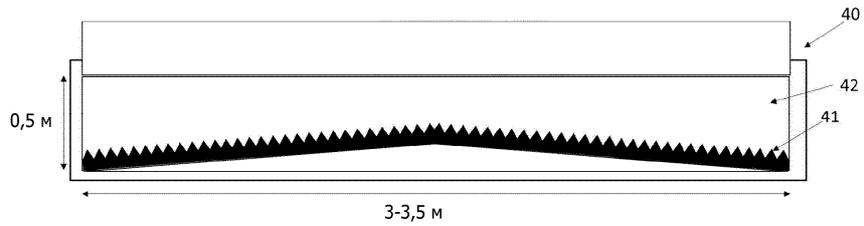
Фиг. 7



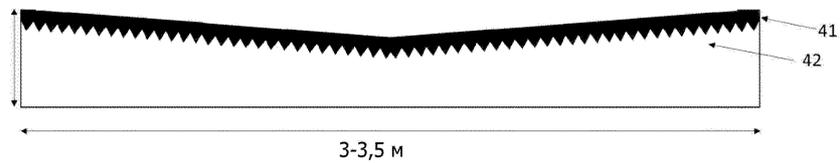
Фиг. 8



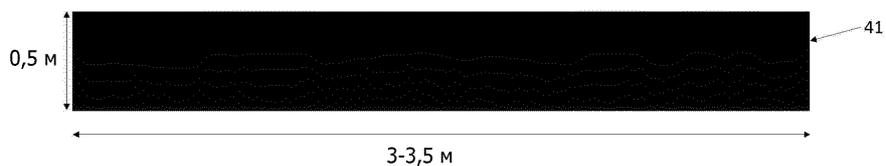
Фиг. 9



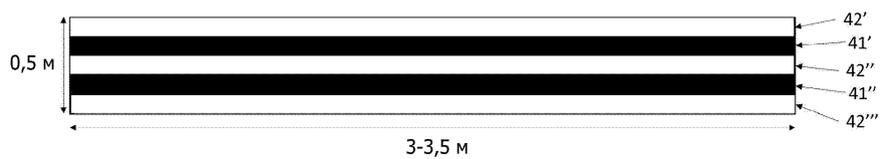
Фиг. 10



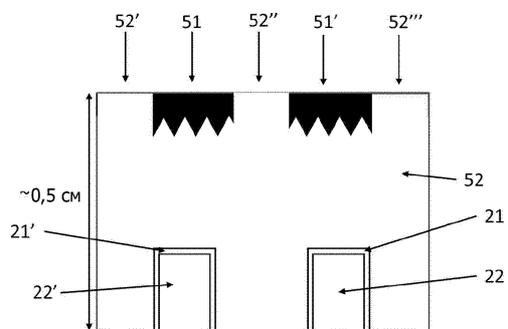
Фиг. 11



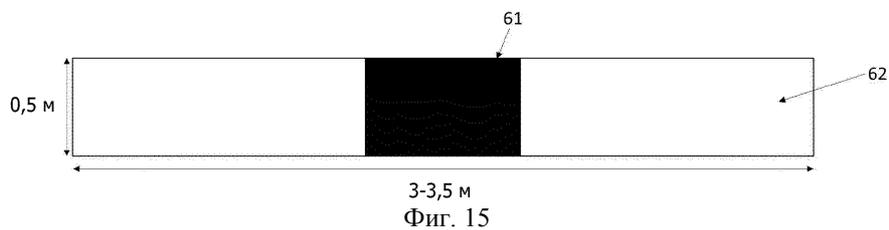
Фиг. 12



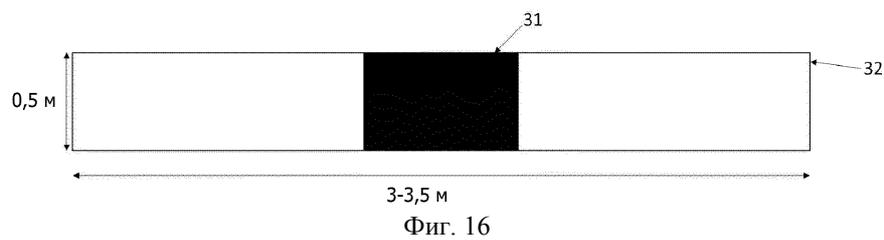
Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15



Фиг. 16

