



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **110367**

(13) **C2**

(51) МПК

**C25C 3/08** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	<b>а 2013 10889</b>	(72) Винахідник(и):	<b>Хільтманн Франк (DE), Кухер Мартін (DE)</b>
(22) Дата подання заявки:	<b>06.02.2012</b>	(73) Власник(и):	<b>СГЛ КАРБОН СЕ, Sohnleinstr. 8, 65201 Wiesbaden, Germany (DE)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.12.2015</b>	(74) Представник:	<b>Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115</b>
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>10 2011 004 014.5</b>	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>DE 102010038669 A1, 02.02.2012 US 4481052 A, 06.11.1984 US 4544469 A, 01.10.1985 US 4308114 A, 29.12.1981</b>
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>11.02.2011</b>		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>DE</b>		
(41) Публікація відомостей про заявку:	<b>10.12.2013, Бюл.№ 23</b>		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.12.2015, Бюл.№ 24</b>		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>РСТ/EP2012/051961, 06.02.2012</b>		

## (54) КАТОДНИЙ БЛОК З ВЕРХНІМ ШАРОМ, ЯКИЙ МІСТИТЬ ТВЕРДИЙ МАТЕРІАЛ

### (57) Реферат:

Катодний блок для алюмінієвого електролізера має основний шар і розташований на ньому верхній шар, при цьому основний шар містить графіт, а верхній шар складений з вуглецевого композиційного матеріалу, що містить від 15 до менше ніж 50 % ваг. твердого матеріалу з температурою плавлення щонайменше 1000 °С.

UA 110367 C2



Даний винахід стосується катодного блока для алюмінієвого електролізера.

Такі електролізери застосовують для електролітичного виробництва алюмінію, яке звичайно здійснюють в промисловості за допомогою процесу Хола-Еру. У процесі Хола-Еру піддають електролізу розплав, до складу якого входить оксид алюмінію і кріоліт. При цьому кріоліт,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , служить для зниження температури плавлення з 2045 °С для чистого оксиду алюмінію до приблизно 950 °С для суміші, що містить кріоліт, оксид алюмінію і добавки, такі як фторид алюмінію і фторид кальцію.

Використовуваний в цьому процесі електролізер має подину, яка звичайно складається з множини катодних блоків, які прилягають один до одного, що утворюють катод. Для того щоб витримувати переважаючі при роботі електролізера термічні і хімічні умови, катодні блоки звичайно виконані з вуглецевмісного матеріалу. Нижні сторони кожного з катодних блоків забезпечені пазами, в кожному з яких розміщена щонайменше одна струмопровідна шина, через яку відводиться струм, який підводиться за допомогою анодів. При цьому проміжки між окремими обмежувачами пази стінками катодних блоків і струмопровідними шинами заповнюють чавуном, щоб електрично і механічно з'єднати струмопровідні шини з катодними блоками за допомогою закладання струмопровідних шин, яке виходить таким чином, чавуном. Приблизно в 3-5 см над шаром з розплавленого алюмінію, що знаходиться на верхній стороні катода, розміщений утворений з окремих анодних блоків анод, а між ним і поверхнею алюмінію розташовується електроліт, тобто розплав, що містить оксид алюмінію і кріоліт. Під час електролізу, що проводиться при температурі приблизно 1000 °С, алюміній, що утворився внаслідок своєї вищої в порівнянні з електролітом густини опускається вниз під шар електроліту, тобто служить проміжним шаром між верхньою стороною катодних блоків і шаром електроліту. При електролізі розчинений в кріолітовому розплаві оксид алюмінію під дією протікаючого електричного струму розкладається на алюміній і кисень. З електрохімічної точки зору під власне катодом мова йде про шар розплавленого алюмінію, оскільки на його поверхні іони алюмінію відновлюються до елементарного алюмінію. Проте, надалі під терміном "катод" потрібно розуміти не катод з електрохімічної точки зору, тобто шар розплавленого алюмінію, а утворюючий дно електролізера вузол, складений з одного або більше катодних блоків.

Істотним недоліком процесу Хола-Еру є те, що він дуже енерговитратний. Для одержання 1 кг алюмінію потрібно приблизно 12-15 кВт·год. електроенергії, що становить аж до 40 % собівартості виробництва. Тому для того щоб зробити можливим зниження виробничих витрат, бажано зменшити питоме енергоспоживання в цьому процесі, наскільки це можливо.

З цієї причини останнім часом все більше і більше застосовуються графітові катода, тобто катодні блоки, які містять графіт як основна складова. У порівнянні з аморфним вуглецем графіт характеризується набагато нижчим питомим електричним опором, а також значно вищою теплопровідністю, ось чому за рахунок застосування графітових катодів при електролізі можливе, по-перше, зменшене питоме енергоспоживання електролізу, а, по-друге, електроліз може бути проведений при вищій густині струму, що робить можливим підвищення виробництва алюмінію в розрахунку на один електролізер. Однак катодні блоки з графіту мають дуже низький і, зокрема, відносно низький опір що має місце при роботі електролізера процесам абразивного зносу і тому коротший термін служби, ніж катодні блоки, що складаються з аморфного вуглецю. Зокрема, на поверхні графітових катодних блоків легко осаджується шлам з нерозчиненого оксиду алюмінію, який, по-перше, набагато зменшує опір зносу катодного блока внаслідок стирання частинками, що виходять через шламоутворення, а, по-друге, перешкоджає протіканню струму до поверхні катодного блока через зменшення ефективної поверхні катода, в результаті чого відбувається підвищення питомого енергоспоживання при електролізі. Це додатково веде до збільшення густини струму, що може вести до коротшого терміну служби електролізера.

Для того щоб поліпшити змочуваність поверхні катодного блока, в WO 96/07773 A1 запропонували наносити на катодний блок покриття з чистого дибориду титану, дибориду цирконію або тому подібного. З DE 19714433 C2 відомий катодний блок з подібним покриттям, що містить щонайменше 80 % ваг. дибориду титану, яке одержують плазмовим напиленням дибориду титану на поверхню катодного блока. Однак такі покриття з чистого дибориду титану або з дуже високим вмістом дибориду титану є дуже крихкими і тому схильні до розтріскування. До того ж, питоме термічне розширення цих покриттів приблизно в два рази вище, ніж у аморфного вуглецю або графіту, тому вони при застосуванні в розчин-розправленому електролізі мають лише короткий термін служби.

Тому задача даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати катодний блок, який має низький питомий електричний опір, який відрізняється високою теплопровідністю, який добре змочується розплавом алюмінію, який має високу зносостійкість відносно переважаючих під час

операції розчин-розправленого електролізу абразивних, хімічних і теплових умовах і який, зокрема, відрізняється тим, що при проведенні розчин-розправленого електролізу на його поверхні не відкладається шлам або, в крайньому випадку, відкладаються незначні кількості шламу.

5 Згідно з винаходом ця задача вирішується за допомогою катодного блока для алюмінієвого електролізера з основним шаром і з верхнім шаром, при цьому основний шар містить графіт, а верхній шар складений з вуглецевого композиційного матеріалу, що містить від 15 до менше ніж 50 % ваг. твердого матеріалу з температурою плавлення щонайменше 1000 °C.

10 Це рішення основане на розумінні того, що за рахунок забезпечення верхнього шару з вуглецевого композиційного матеріалу, що містить не менше ніж 15 % ваг., але не більше ніж 50 % ваг. твердого матеріалу з температурою плавлення щонайменше 1000 °C, на графітовмісному основному шарі виходить катодний блок, який має достатньо низьке для енергоефективної операції розчин-розправленого електролізу питомий електричний опір і до того ж дуже зносостійкий відносно переважаючих при розчин-розправленому електролізі абразивних, хімічних і теплових умов. При цьому було особливо дивно, що в такому катодному блоці особливо надійно запобігається шламоутворення або відкладання шламу на поверхні і, таким чином, не тільки набагато підвищується зносостійкість катодного блока внаслідок зменшення або запобігання стиранню частинками, що виходять в результаті шламоутворення, але і особливо надійно запобігається ускладнення протікання струму внаслідок шламоутворення або відкладання шламу на поверхні катодного блока і підвищення питомого енергоспоживання при електролізі, яке виходить в результаті цього.

20 Тому катодний блок згідно з даним винаходом відрізняється перевагами, пов'язаними з наявністю графіту в основному шарі катодного блока, такими як, зокрема, низьким електричним опором катодного блока і високою теплопровідністю катодного блока, однак без наявності яких-небудь недоліків, які виходять через застосування графіту, таких як низька зносостійкість і недостатня змочуваність розплавом алюмінію. Замість, за рахунок передбаченого в катодному блоці згідно з винаходом верхнього шару, що містить твердий матеріал, досягається хороша змочуваність поверхні катодного блока розплавленим алюмінієм, тому надійно запобігається шламоутворення або відкладання шламу на поверхні катодного блока. Більш того за рахунок 30 нього значно зменшується рух розплавленого алюмінію, так що відстань між поверхнею шару розплавленого алюмінію і анодом в електролізері може бути зменшена, наприклад, до 2,5-4,0 см, а переважна до 3-3,5 см, що додатково зменшує питоме енергоспоживання процесу електролізу. Крім того, незважаючи на використання верхнього шару, що містить твердий матеріал, поверхня катодного блока згідно з винаходом на здивування не схильна до розтріскування і, зокрема, також не відрізняється високою крихкістю.

35 Загалом, катодний блок згідно з винаходом має довгострокову стабільність відносно проведення розчин-розправленого електролізу з використанням алюмінію, що містить оксид і кріоліт розплаву для одержання алюмінію, а також дозволяє провести розчин-розплавлений електроліз з дуже низьким питомим енергоспоживанням. Цього досягають за допомогою 40 вищезазначеної комбінації графітовмісного основного шару і верхнього шару, що містить твердий матеріал в кількості менше ніж 50 % ваг. на основі вуглецевого композиційного матеріалу. Це було особливо дивно, тому що відомі з рівня техніка катодні блоки з покриттям, що містить диборид титану, обов'язково містять відносно високі кількості дибориду титану, що робить відомі покриття крихкими.

45 Під "твердим матеріалом" в контексті даного винаходу і відповідно до традиційного визначення в даній галузі техніки цього терміну розуміє матеріал, який відрізняється особливо високою твердістю, зокрема, навіть при дуже високих температурах від 1000 °C і вище.

Переважно, щоб температура плавлення використовуваного твердого матеріалу була набагато вища ніж 1000 °C, причому особливо придатними виявилися, зокрема, тверді 50 матеріали з температурою плавлення щонайменше 1500 °C, переважно тверді матеріали з температурою плавлення щонайменше 2000 °C, а особливо переважно тверді матеріали з температурою плавлення щонайменше 2500 °C.

У принципі, у верхньому шарі катодного блока згідно з винаходом можуть використовуватися всі тверді матеріали. Однак, хороші результати виходять, зокрема, з 55 твердими матеріалами, що мають виміряну згідно зі стандартом DIN EN 843-4 твердість по Кнупу щонайменше 1000 Н/мм<sup>2</sup>, переважно щонайменше 1500 Н/мм<sup>2</sup>, особливо переважно щонайменше 2000 Н/мм<sup>2</sup>, а ще більш переважно щонайменше 2500 Н/мм<sup>2</sup>.

60 Прикладами придатних твердих матеріалів є карбіди металів, бориди металів, нітриди металів і карбонітриди металів з достатньо високою твердістю при 1000 °C. Прикладами придатних представників з цих груп є диборид титану, диборид цирконію, диборид танталу,

карбід титану, карбід бору, карбонітрид титану, карбід кремнію, карбід вольфраму, карбід ванадію, нітрид титану, нітрид бору і нітрид кремнію. Ще переважніше використовувати як твердий матеріал у верхньому шарі катодного блока згідно з винаходом неоксидну титанокераміку, а ще переважніше - диборид титану, карбід титану, карбонітрид титану і/або нітрид титану. Найбільш переважно, верхній шар катодного блока згідно з винаходом містить диборид титану як твердий матеріал. Всі вищезазначені тверді матеріали можуть використовуватися окремо або ж можна використовувати будь-яку хімічну комбінацію і/або суміш двох або більше вищезазначених сполук.

Згідно з особливо переважним варіантом реалізації даного винаходу твердий матеріал, який міститься у верхньому шарі катодного блока, має моноmodalний розподіл частинок по розмірах (гранулометричний склад), при цьому середньозважений по об'єму розмір частинок ( $d_{3,50}$ ), визначений за допомогою статичного світлорозсіювання відповідно до міжнародного стандарту ISO 13320-1, становить 10-20 мкм. У цьому варіанті реалізації особливо переважно використовувати неоксидну титанокераміку, а найбільш переважно - диборид титану з визначеним вище моноmodalним розподілом частинок по розмірах.

У рамках даного винаходу було встановлено, що твердий матеріал, зокрема, неоксидна титанокераміка і особливо диборид титану, з визначеним вище моноmodalним розподілом частинок по розмірах не тільки приводить до дуже хорошої змочуваності поверхні катодного блока, від чого надійно запобігається шламоутворення і відкладення шламу на поверхні катодного блока, збільшується зносостійкість катодного блока, а питома витрата енергії під час електролізу зменшується. До того ж, в рамках даного винаходу було несподівано встановлено, що цей ефект також досягається, зокрема, при відносно невеликих кількостях дибориду титану у верхньому шарі, що складають менше ніж 50 % ваг., а особливо переважно, навіть при кількостях дибориду титану лише 15-20 % ваг. Таким чином, можна обійтися без високих концентрацій дибориду титану у верхньому шарі, який веде до крихкої поверхні катодного блока. Крім того, твердий матеріал, зокрема, неоксидна титанокераміка і особливо диборид титану, з визначеним вище моноmodalним розподілом частинок по розмірах також відрізняється дуже хорошою технологічністю. Зокрема, схильність такого твердого матеріалу утворювати пил, наприклад, при введенні його в змішувальну ємність або при транспортуванні порошку твердого матеріалу, достатньо низька, і щонайменше відбувається незначне утворення агломератів, наприклад, при змішуванні. До того ж, такий порошок твердого матеріалу має достатньо високу текучість і сипкість, тому він може бути поданий в змішувальний пристрій, наприклад, за допомогою звичайних транспортуючих пристроїв. Це все дає в результаті не тільки можливість простого і економічного виробництва катодних блоків згідно з винаходом, але і, зокрема, дуже гомогенний розподіл твердого матеріалу у верхньому шарі катодних блоків.

Твердий матеріал, який міститься у верхньому шарі катодного блока, переважно диборид титану, має моноmodalний розподіл частинок по розмірах, при цьому значення середньозваженого по об'єму розміру частинок ( $d_{3,50}$ ), як визначено вище, становить 12-18 мкм, а особливо переважно 14-16 мкм.

Як альтернатива згаданому вище варіанту реалізації твердий матеріал, який міститься у верхньому шарі катодного блока, може мати моноmodalний розподіл частинок по розмірах, при цьому значення середньозваженого по об'єму розміру частинок ( $d_{3,50}$ ), визначене за допомогою статичного світлорозсіювання відповідно до міжнародного стандарту ISO 13320-1, становить 3-10 мкм, а переважно 4-6 мкм. У цьому варіанті реалізації також особливо переважно використовувати неоксидну титанокераміку, а найбільш переважно - диборид титану з визначеним вище моноmodalним розподілом частинок по розмірах.

У розвиток задуму винаходу пропонується, що твердий матеріал має визначений згідно з вказаним вище середньозважений по об'єму розмір  $d_{3,90}$  частинок 20-40 мкм, а переважно 25-30 мкм. Твердий матеріал переважно має таку величину  $d_{3,90}$  в поєднанні з вищевизначеною величиною  $d_{3,50}$ . Також, в цьому варіанті реалізації твердим матеріалом переважно є неоксидна титанокераміка, а особливо переважно - диборид титану. У результаті, згадані для вищенаведеного варіанта реалізації переваги і ефекти досягаються в ще більшій мірі.

Як альтернатива наведеному вище варіанту реалізації твердий матеріал, який міститься у верхньому шарі катодного блока, може мати середньозважений по об'єму розмір  $d_{3,90}$  частинок, визначений як указано вище, 10-20 мкм, а переважно 12-18 мкм. Твердий матеріал переважно має таку величину  $d_{3,90}$  в поєднанні з вищевизначеною величиною  $d_{3,50}$ . Також, в цьому варіанті реалізації особливо переважно використовувати неоксидну титанокераміку, а найбільш переважно - диборид титану, з визначеним вище моноmodalним розподілом частинок по розмірах.

Згідно з ще одним переважним варіантом реалізації даного винаходу твердий матеріал має середньозважений по об'єму розмір  $d_{3,10}$  частинок, визначений як указано вище, 2-7 мкм, а переважно 3-5 мкм. Твердий матеріал переважно має таку величину  $d_{3,10}$  в поєднанні з вищевизначеною величиною  $d_{3,90}$  і/або величиною  $d_{3,50}$ . Також, в цьому варіанті реалізації

5 твердим матеріалом переважно є неоксидна кераміка, особливо переважно - диборид титану. У результаті, згадані для вищенаведених варіантів реалізації переваги і ефекти досягаються навіть в більшій мірі.

Як альтернатива наведеному вище варіанту реалізації твердий матеріал, який міститься у верхньому шарі катодного блока, може мати середньозважений по об'єму розмір  $d_{3,10}$  частинок, визначений як указано вище, 1-3 мкм, а переважно 1-2 мкм. Твердий матеріал переважно має таку величину  $d_{3,10}$  в поєднанні з вищевизначеною величиною  $d_{3,90}$  і/або величиною  $d_{3,50}$ . Також, в цьому варіанті реалізації особливо переважно використовувати неоксидну титанокераміку, а найбільш переважно - диборид титану, з визначеним вище мономодальним розподілом частинок по розмірах.

15 До того ж, переважно, якщо твердий матеріал, зокрема, неоксидна титанокераміка і, особливо переважно, диборид титану, має розподіл частинок по розмірах, який характеризується величиною розкиду, розрахованою згідно з наступним рівнянням:

$$\text{Розкид} = (d_{3,90} - d_{3,10}) / d_{3,50},$$

0,65-3,80 і особливо переважно 1,00-2,25. Твердий матеріал переважно має таку величину розкиду в поєднанні з вищевизначеною величиною  $d_{3,90}$  і/або величиною  $d_{3,50}$  і/або величиною  $d_{3,10}$ . У результаті, згадані для вищенаведених варіантів реалізації переваги і ефекти досягаються навіть в більшій мірі.

Як викладено вище, як твердий матеріал у верхньому шарі катодного блока згідно з винаходом підходять, зокрема, неоксидна титанокераміка, така як переважно карбід титану, карбонітрид титану, нітрид титану і, найбільш переважно, диборид титану. З цієї причини запропоновано в розвиток задуму винаходу, що твердий матеріал на щонайменше 80 % ваг., переважно на щонайменше 90 % ваг., особливо переважно на щонайменше 95 % ваг., ще більш переважно на щонайменше 99 % ваг., а найбільш переважно - повністю складається з неоксидної титанокераміки і, зокрема, з дибориду титану.

30 Сумарна кількість твердого матеріалу у верхньому шарі згідно з винаходом становить щонайменше 15 % ваг., але максимально менше ніж 50 % ваг. Якщо кількість твердого матеріалу лежить в цьому діапазоні значень, то верхній шар містить достатньо твердого матеріалу для того, щоб, по-перше, надати верхньому шару чудову твердість і стійкість до стирання для збільшення зносостійкості, а, по-друге, щоб забезпечити достатньо високу змочуваність поверхні верхнього шару рідким алюмінієм для виключення шламоутворення і відкладення шламу, в результаті чого зносостійкість катодного блока ще більше збільшується і

35 питома витрата енергії під час розчин-розправленого електролізу ще більше зменшується; однак, в той же час, верхній шар містить достатньо невелику кількість твердого матеріалу, так що поверхня верхнього шару через добавку твердого матеріалу не має крихкості, дуже високої для достатньо довготривалої стабільності.

40 При цьому хороші результати виходять, зокрема, якщо верхній шар містить 15-40 % ваг., а особливо переважно 15-30 % ваг. твердого матеріалу з температурою плавлення щонайменше 1000 °C.

45 Крім твердого матеріалу верхній шар містить вуглець і, при необхідності, зв'язуюче, таке як пек, зокрема, кам'яновугільний і/або нафтовий пек. Якщо пек згадується нижче, то це означає всі відомі фахівцям сорти пеку. При цьому вуглець разом з необов'язковим зв'язуючим утворює матрицю, в яку впроваджений твердий матеріал. Хороші результати виходять, зокрема, якщо верхній шар містить від 85 до більше ніж 50 % ваг., переважно 85-60 % ваг., а особливо переважно 85-70 % ваг. вуглецю.

50 При цьому вуглець, що міститься у верхньому шарі може бути аморфний вуглець, графіт або суміш з аморфного вуглецю і графіту.

Згідно з ще більш переважним варіантом реалізації даного винаходу верхній шар катодного блока згідно з винаходом містить як вуглець виключно аморфний вуглець або суміш з аморфного вуглецю і графіту. Якщо використовується суміш аморфного вуглецю і графіту, то ця суміш переважно містить 10-99 % ваг., особливо переважно 30-95 % ваг., а ще більш переважно 60-90 % ваг. аморфного вуглецю, а решта - графіт, при цьому як графіт може бути використаний як природний графіт, так і штучний графіт.

60 Катодні блоки згідно з винаходом з верхнім шаром з вуглецевого композиційного матеріалу, що містить твердий матеріал, який як вуглецевий компонент містить суміш аморфного вуглецю і графіту (таку як, наприклад, суміш з кальцинованого антрациту, графіту і карбонізованого

пеку), що містить необов'язково карбонізоване зв'язуюче або, ще більш переважно, аморфний вуглевод (такий як, наприклад, суміш кальцинованого антрациту і карбонізованого пеку), що містить необов'язково карбонізоване зв'язуюче, мають особливо високу стійкість до стирання. Як вихідний матеріал для аморфного вуглецю переважно використовують антрацит, який потім кальцинують при температурі між 800 і 2200 °C, а особливо переважно між 1200 і 2000 °C.

У розвиток задуму винаходу пропонується у випадку верхнього шару, що містить аморфний вуглець катодного блока, щоб цей верхній шар мав вертикальний питомий електричний опір при 950 °C 20-32 Ом•мм, а переважно 22-28 Ом•мм. Це відповідає вертикальним питомим опорам при кімнатній температурі 23-40 Ом•мм і 25-30 Ом•мм. У цьому контексті під "вертикальним питомим електричним опором" розуміють питомий електричний опір в ситуації, коли катодний блок встановлений у вертикальному напрямку.

У принципі, товщина верхнього шару повинна бути як можна менша для того, щоб підтримувати як можна меншими витрати на дорогий твердий матеріал, але повинна бути достатньо великою для того, щоб верхній шар мав достатньо високу зносостійкість і термін служби. Хороші результати в цьому відношенні виходять, зокрема, коли товщина верхнього шару становить 1-50 %, переважно 5-40 %, особливо переважно 10-30 %, а ще більш переважно 15-25 %, наприклад, приблизно 20 %, від загальної висоти катодного блока.

Як приклад, верхній шар може мати товщину або висоту 50-400 мм, переважно 50-200 мм, особливо переважно 70-130 мм, ще більш переважно 90-110 мм, а найбільш переважно приблизно 100 мм. При цьому під товщиною або висотою розуміють відстань від нижньої сторони верхнього шару до самої високої точки верхнього шару.

Подібним чином як приклад, основний шар може мати товщину або висоту 100-550 мм, переважно 300-500 мм, особливо переважно 400-500 мм, ще більш переважно 425-475 мм, а найбільш переважно приблизно 450 мм.

У принципі, можливо, що верхній шар катодного блока має щонайменше місцями профільовану поверхню. Через профільовану поверхню викликаний електромагнітною взаємодією, що є при електролізі, рух розплавленого алюмінію зменшується, даючи в результаті відносно невелике хвилеутворення і здирання шару алюмінію. З цієї причини за рахунок використання катодних блоків з профільованою поверхнею можна додатково зменшити відстань між розплавленим алюмінієм і анодом, так що електроопір електролізера внаслідок зменшення омичного опору ще більше зменшується, а значить - і питоме енергоспоживання.

Тут профільованою поверхнею розуміють поверхню, що має щонайменше одне заглиблення і/або підвищення, розташоване хаотично або що тягнеться в поперечному напрямку, в подовжньому напрямку або в будь-якому іншому бажаному напрямку катодного блока, такому як, наприклад, в напрямку, що йде під гострим або тупим кутом до подовжного напрямку, причому заглиблення або підвищення, в розмежування з поверхневою шорсткістю, якщо розглядати уперек поверхні катодного блока, має щонайменше глибину або висоту 0,05 мм, а переважно 0,5 мм. При цьому згадане щонайменше одне заглиблення і/або підвищення може обмежуватися виключно верхнім шаром або ж згадане щонайменше одне заглиблення і/або підвищення може тягнутися в основний шар. Переважно, згадане щонайменше одне заглиблення і/або підвищення може тягнутися винятково у верхньому шарі.

У рамках даного винаходу під заглибленням розуміють виїмку, спрямовану всередину від поверхні катодного блока, а термін "підвищення" означає виступ, спрямований назовні від поверхні катодного блока. Наприклад, у випадку прямокутних виїмок або виступів, однакової глибини або висоти, все може залежати від спостерігача, чи розглядаються вони як заглиблення або підвищення. Формулювання "заглиблення і/або підвищення" призначене для прийняття до уваги цієї неоднозначності між термінами "заглиблення" і "підвищення".

У принципі, згадане щонайменше одне заглиблення і/або підвищення може мати будь-яку бажану геометрію, якщо дивитися в поперечному напрямку катодного блока. Як приклад, згадане щонайменше одне заглиблення або підвищення може бути виконане опуклим, увігнутим або багатокутним, наприклад, трапецеїдальної, трикутної, прямокутної або квадратної форми, якщо дивитися в поперечному напрямку катодного блока.

Для того, щоб виключити або щонайменше значно зменшити хвилеутворення під час роботи катодного блока згідно з винаходом при розчин-розправленому електролізі оксиду алюмінію в розплаві кріоліту, і для того, щоб різко зменшити висоту будь-яких хвиль, що можливо утворюються, в розвиток задуму винаходу запропоновано, що, якщо профілювання поверхні включає в себе щонайменше одне заглиблення, то відношення глибини до ширини згаданого щонайменше одного заглиблення становить 1:3-1:1, а переважно 1:2-1:1.

Хороші результати виходять, зокрема, коли глибина згаданого щонайменше одного заглиблення становить 10-90 мм, переважно 40-90 мм, а особливо переважно 60-80 мм, така як, наприклад, приблизно 70 мм.

5 Згідно з додатковим переважним варіантом реалізації ширина згаданого щонайменше одного заглиблення становить 100-200 мм, особливо переважно 120-180 мм, а ще більш переважно 140-160 мм, така як, наприклад, приблизно 150 мм.

10 У принципі, можливо, що згадане щонайменше одне заглиблення простягається тільки місцями, якщо дивитися в подовжньому напрямку катодного блока. Однак переважно, щоб згадане щонайменше одне заглиблення простягалось по всій довжині катодного блока, щоб досягнути ефекту зменшення або повного зменшення хвилеутворення рідкого алюмінію. Однак можливо, що глибина і/або ширина згаданого щонайменше одного заглиблення змінюється по довжині катодного блока. Подібним чином, можливо, що геометрична форма також змінюється по довжині катодного блока.

15 Якщо профіль поверхні включає в себе щонайменше одне підвищення, то також переважніше для того, щоб виключити або щонайменше набагато зменшити хвилеутворення під час роботи катодного блока згідно з винаходом при розчин-розправленому електролізі оксиду алюмінію в розплаві кріоліту, і для того щоб різко зменшити висоту будь-яких хвиль, що можливо утворюються, щоб відношення висоти до ширини згаданого щонайменше одного підвищення становило 1:2-2:1, а переважно приблизно 1:1.

20 Хороші результати виходять, зокрема, коли висота згаданого щонайменше одного підвищення становить 10-150 мм, переважно 40-90 мм, а особливо переважно 60-80 мм, така як, наприклад, приблизно 70 мм.

25 Згідно з ще одним переважним варіантом реалізації ширина згаданого щонайменше одного підвищення становить 50-150 мм, особливо переважно 55-100 мм, а ще більш переважно 60-90 мм, така як, наприклад, приблизно 75 мм.

30 У принципі, можливо, що згадане щонайменше одне підвищення простягається тільки місцями, якщо дивитися в подовжньому напрямку катодного блока. Однак переважно, щоб згадане щонайменше одне підвищення простягалось по всій довжині катодного блока для досягнення ефекту зменшення або повного зменшення хвилеутворення рідкого алюмінію. Однак можливо, що висота і/або ширина згаданого щонайменше одного підвищення змінюється по довжині катодного блока. Подібним чином, можливо, що також змінюється геометрична форма підвищення по довжині катодного блока.

35 Якщо профілювання поверхні включає і щонайменше одне заглиблення, і щонайменше одне підвищення, то відношення ширини згаданого щонайменше одного заглиблення до ширини згаданого щонайменше одного підвищення становить переважно 4:1-1:1, таке як, наприклад, приблизно 2:1.

40 Для того, щоб при проведенні розчин-розправленого електролізу напевно уникнути осадження, що міститься в розплаві шламу в профільованій структурі поверхні катодного блока, пропонується в розвиток задуму винаходу виключити які-небудь кутасті і особливо прямокутні ділянки в профільованій поверхні. Якщо, наприклад, вибирають по суті прямокутний поперечний переріз згаданого щонайменше одного заглиблення і/або підвищення, то згідно з переважним варіантом реалізації даного винаходу переважно закругляти прямокутні ділянки. Радіус кривизни цих закруглень може становити, наприклад, 5-50 мм, переважно 10-30 мм, а особливо переважно приблизно 20 мм. Для того щоб виключити гострі кромки, в принципі допустимі будь-які бажані геометричні форми, які підпадають під термін "закруглення".

45 Даний винахід не обмежений по числу заглиблень або підвищень в катодному блоці. Хороші результати виходять, наприклад, коли катодний блок має в своєму поперечному напрямку 1-3 заглиблення, а переважно 2 заглиблення.

50 Згідно з додатковим, ще більш переважним варіантом реалізації даного винаходу основний шар складається з суміші графіту і зв'язуючого, такого як карбонізований пек, на щонайменше 80 % ваг., переважно - на щонайменше 90 % ваг., особливо переважно - на щонайменше 95 % ваг., ще більш переважно - на щонайменше 99 % ваг., а найбільш переважно - повністю (графітове катодне тіло). Такий основний шар має придатний низький питомий електричний опір і достатньо високу питому теплопровідність. При цьому така суміш переважно складається з 70-95 % ваг. графіту і 5-30 % ваг. зв'язуючого, а особливо переважно - 80-90 % ваг. графіту і 10-20 % ваг. зв'язуючого, так, наприклад, з 85 % ваг. графіту і 15 % ваг. карбонізованого пеку.

55 Переважно, як верхня сторона основного шару, так і нижня сторона верхнього шару, а тому і межа розділу між основним шаром і верхнім шаром виконані плоскими. Хоча це і не є переважним, що між основним шаром і верхнім шаром може бути передбачений проміжний



шар, який виконаний, наприклад, таким же, як і верхній шар, за винятком того, що проміжний шар має нижчу концентрацію твердого матеріалу, ніж верхній шар.

У розвиток задуму винаходу пропонується, що основний шар має вертикальний електричний питомий опір при 950 °C 13-18 Ом·мкм, а переважно 14-16 Ом·мкм. Це відповідає вертикальним електричним питомим опорам при кімнатній температурі 14-20 Ом·мкм і 16-18 Ом·мкм.

Ще одним об'єктом даного винаходу є катод, який містить щонайменше один описаний вище катодний блок, при цьому катодний блок має на протилежній верхньому шару стороні основного шару щонайменше один паз, причому в цьому щонайменше одному пази передбачена щонайменше одна струмопровідна шина для того, щоб подавати струм до катода під час електролізу.

Для того, щоб міцно прикріпити згадану щонайменше одну струмопровідну шину до катодного блока, і для того щоб виключити підвищуючі електроопір порожнисті простори між струмопровідною шиною і катодним блоком, ще переважніше, щоб згадана щонайменше одна струмопровідна шина щонайменше місцями, а особливо переважно - по всьому периметру мала оболонку з чавуна. Ця оболонка може бути одержана шляхом того, що згадану щонайменше одну струмопровідну шину вставляють в паз катодного блока і потім в проміжок між струмопровідною шиною і обмежувачими паз стінками заливають чавун.

Ще одним об'єктом даного винаходу є застосування описаного вище катодного блока або описаного вище катода для проведення розчин-розправленого електролізу з метою одержання металу, такого як, зокрема, алюміній.

Переважно, катодний блок або катод застосовують для проведення розчин-розправленого електролізу з розплавом кріоліту і оксиду алюмінію для одержання алюмінію, причому розчин-розплавлений електроліз особливо переважно проводять як процес Хола-Еру.

Нижче даний винахід описується виключно як приклад на основі переважних варіантів реалізації і з посиланням на креслення, що додається.

На цьому кресленні:

Фіг. 1 показує схематичний поперечний розріз фрагмента алюмінієвого електролізера, який включає в себе катодний блок згідно з прикладом реалізації даного винаходу.

На фіг. 1 показаний поперечний розріз фрагмента алюмінієвого електролізера 10 з катодом 12, який одночасно утворює дно ванни для одержаного під час роботи електролізера 10 алюмінієвого розплаву 14 і для розташованого над алюмінієвим розплавом 14 розплаву 16 кріоліту-оксиду алюмінію. Анод 18 електролізера 10 знаходиться в контакті з розплавом 16 кріоліту-оксиду алюмінію. Збоку утворена нижньою частиною алюмінієвого електролізера 10 ванна обмежена не показаною на фігурі 1 футерівкою з вуглецю і/або графіту.

Катод 12 включає в себе множину катодних блоків 20, 20', 20'', які в кожному випадку з'єднані один з одним за допомогою набивної маси 24, 24', введеної в розташований між катодними блоками 20, 20', 20'' стик 22, 22' для набивної маси. Подібним чином, анод 18 включає в себе множину анодних блоків 26, 26', причому анодні блоки 26, 26', кожний, приблизно вдвічі ширший і приблизно наполовину коротший катодних блоків 20, 20', 20''. При цьому анодні блоки 26, 26' розміщені над катодними блоками 20, 20', 20'' таким чином, що в кожному випадку один анодний блок 26, 26' перекриває по ширині два катодних, розташованих поруч один з одним блоки 20, 20', 20'', і в кожному випадку один катодний блок 20, 20', 20'' перекриває по довжині два анодних, розташованих поруч один з одним блоки 26, 26'.

Кожний катодний блок 20, 20', 20'' складається з нижнього основного шару 30, 30', 30'' і розташованого над ним і міцно зв'язаного з ним верхнього шару 32, 32', 32''. Межі розділу між основними шарами 30, 30', 30'' і верхніми шарами 32, 32', 32'' є плоскими. У той час як основні шари 30, 30', 30'' катодних блоків 20, 20', 20'', кожний, мають структуру графітового матеріалу, а саме, складаються з графітного вуглецю, що містить штучний або природний графіт і карбонізований зв'язувальний пек, верхні шари 32, 32', 32'', кожний, складаються з вуглецевмісного композиційного матеріалу, що містить диборид титану, який містить 20 % ваг. дибориду титану, аморфний вуглець, а саме антрацит, і карбонізований пек як зв'язуюче. Диборид титану, що міститься у верхніх шарах 32, 32', 32'', має середньозважений по об'єму розмір частинок ( $d_{3,50}$ ), визначений за допомогою статичного світлорозсіювання відповідно до міжнародного стандарту ISO 13320-1, 15 мкм, розміром  $d_{3,90}$  частинок 27 мкм і розміром  $d_{3,10}$  частинок 4 мкм.

Кожний катодний блок 20, 20', 20'' має ширину 650 мм і загальну висоту 550 мм, причому кожний з основних шарів має висоту 450 мм, а кожний з верхніх шарів має висоту 100 мм. Відстань між анодними блоками 26, 26' і катодними блоками 20, 20', 20'' становить від приблизно 200 до приблизно 350 мм, причому розташований між ними шар розплаву 16 кріоліту-оксиду алюмінію має товщину приблизно 50 мм, а розташований під ним шар

алюмінієвого розплаву 14, подібним чином, має товщину від приблизно 150 до приблизно 300 мм.

Нарешті, кожний катодний блок 20, 20', 20" включає в себе два пази 38, 38' на своїй нижній стороні, кожний з прямокутним, а саме по суті прямокутним поперечним перерізом, при цьому в кожному пазу 38, 38' відповідно розміщена сталева струмопровідна шина 40, 40', подібним чином що має прямокутний або по суті прямокутний поперечний переріз. При цьому проміжки між струмопровідними шинами 40, 40' і стінками, які обмежують пази 38, 38', заповнені чавуном (не показано), в результаті чого струмопровідні шини 40, 40' міцно з'єднані зі стінками, що обмежують пази 38, 38'. Переважно, як пази 38, 38', так і заглиблення 34, 34' на верхній стороні верхніх шарів 32, 32', 32" створюють під час процесу формування, а точніше, наприклад, за допомогою вібраційних прес-форм і/або штампів.

Перелік умовних позначень

- 10 - Алюмінієвий електролізер
- 12 - Катод
- 15 14 - Алюмінієвий розплав
- 16 - Розплав кріоліту-оксиду алюмінію
- 18 - Анод
- 20, 20', 20" - Катодний блок
- 22, 22' - Стик для набивної маси
- 20 24, 24' - Набивна маса
- 26, 26' - Анодний блок
- 30, 30', 30" - Основний шар
- 32, 32', 32" - Верхній шар
- 38, 38' - Паз
- 25 40, 40' - Струмопровідна шина

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 30 1. Катодний блок (20, 20', 20") для алюмінієвого електролізера з основним шаром (30, 30', 30") і з верхнім шаром (32, 32', 32"), при цьому основний шар (30, 30', 30") містить графіт, а верхній шар (32, 32', 32") містить вуглецевий композиційний матеріал, що містить від 15 до менше ніж 50 % ваг. твердого матеріалу з температурою плавлення щонайменше 1000 °C, причому верхній шар має товщину від 50 до 400 мм.
- 35 2. Катодний блок (20, 20', 20") за п. 1, який **відрізняється** тим, що твердий матеріал, що міститься у верхньому шарі (32, 32', 32"), має вимірювану згідно з DIN EN 843-4 твердість по Кнупу щонайменше 1000 Н/мм<sup>2</sup>, переважно щонайменше 1500 Н/мм<sup>2</sup>, особливо переважно щонайменше 2000 Н/мм<sup>2</sup>, а ще більш переважно щонайменше 2500 Н/мм<sup>2</sup>.
- 40 3. Катодний блок (20, 20', 20") за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що твердий матеріал, що міститься у верхньому шарі (32, 32', 32"), вибраний з групи, що складається з дибориду титану, дибориду цирконію, дибориду танталу, карбіду титану, карбіду бору, карбонітриду титану, карбіду кремнію, карбіду вольфраму, карбіду ванадію, нітриду титану, нітриду бору, нітриду кремнію і будь-яких хімічних комбінацій і/або сумішей двох або більше з вищезазначених сполук.
- 45 4. Катодний блок (20, 20', 20") згідно зі щонайменше одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що твердий матеріал, що міститься у верхньому шарі (32, 32', 32"), має мономодальний розподіл частинок по розмірах, при цьому середньозважений по об'єму розмір частинок ( $d_{3,50}$ ), визначений статичним світлорозсіюванням згідно з ISO 13320-1, становить 10-20 мкм, переважно 12-18 мкм, а особливо переважно 14-16 мкм.
- 50 5. Катодний блок (20, 20', 20") згідно зі щонайменше одним з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що твердий матеріал, що міститься у верхньому шарі (32, 32', 32"), має мономодальний розподіл частинок по розмірах, при цьому середньозважений по об'єму розмір частинок ( $d_{3,50}$ ), визначений статичним світлорозсіюванням згідно з ISO 13320-1, становить 3-10 мкм, а переважно 4-6 мкм.
- 55 6. Катодний блок (20, 20', 20") згідно зі щонайменше одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що розмір  $d_{3,90}$  частинок твердого матеріалу, визначений статичним світлорозсіюванням згідно з ISO 13320-1, становить 20-40 мкм, а переважно 25-30 мкм.
- 60 7. Катодний блок (20, 20', 20") згідно зі щонайменше одним з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що розмір  $d_{3,90}$  частинок твердого матеріалу, визначений статичним світлорозсіюванням згідно з ISO 13320-1, становить 10-20 мкм, а переважно 12-18 мкм.

8. Катодний блок (20, 20', 20'') згідно зі щонайменше одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що розмір  $d_{3,10}$  частинок твердого матеріалу, визначений статичним світлорозсіюванням згідно з ISO 13320-1, становить 2-7 мкм і переважно 3-5 мкм.

9. Катодний блок (20, 20', 20'') згідно зі щонайменше одним з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що розмір  $d_{3,10}$  частинок твердого матеріалу, визначений статичним світлорозсіюванням згідно з ISO 13320-1, становить 1-3 мкм, а переважно 1-2 мкм.

10. Катодний блок (20, 20', 20'') згідно зі щонайменше одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що твердий матеріал являє собою неоксидну титанокераміку, а переважно диборид титану, і має розподіл частинок по розмірах, що має значення розкиду, розрахованого згідно з наступним рівнянням:

$\text{розкид} = (d_{3,90} - d_{3,10}) / d_{3,50}$ , від 0,65 до 3,80, а особливо переважно від 1,00 до 2,25.

11. Катодний блок (20, 20', 20'') згідно зі щонайменше одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що твердий матеріал містить щонайменше 80 % ваг., переважно щонайменше 90 % ваг., особливо переважно щонайменше 95 % ваг., ще більш переважно щонайменше 99 % ваг., а найбільш переважно 100 % ваг. неоксидної титанокераміки, а переважно дибориду титану.

12. Катодний блок (20, 20', 20'') згідно зі щонайменше одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що верхній шар (32, 32', 32'') містить 15-40 % ваг., а переважно 15-30 % ваг. твердого матеріалу з температурою плавлення щонайменше 1000 °C.

13. Катодний блок (20, 20', 20'') згідно зі щонайменше одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вуглець є аморфним вуглецем або сумішшю 10-99 % ваг., особливо переважно 30-95 % ваг., а ще більш переважно 60-90 % ваг. аморфного вуглецю, а решта - графіт.

14. Катодний блок (20, 20', 20'') згідно зі щонайменше одним з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що товщина верхнього шару (32, 32', 32'') становить 1-50 %, переважно 5-40 %, особливо переважно 10-30 %, а ще більш переважно 15-25 % загальної висоти катодного блока (20, 20', 20'').

15. Застосування катодного блока (20, 20', 20'') згідно зі щонайменше з одним з пп. 1-14 для проведення розчин-розплавленого електролізу для одержання металу, такого як, зокрема, алюміній.

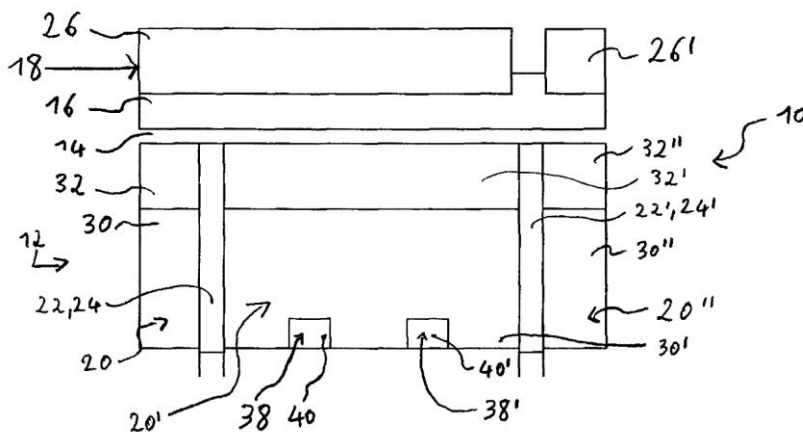


Fig. 1

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

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