



(51) МПК  
*C01B 31/00* (2006.01)  
*C04B 35/52* (2006.01)  
*C04B 35/532* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010141961/05, 14.10.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 14.10.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.10.2010

(45) Опубликовано: 27.02.2012 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2121989 C1, 20.11.1998. RU 2245396 C2, 27.01.2005. RU 2245395 C2, 27.01.2005. EP 1564313 A1, 17.08.2005. US 4534951 A, 13.08.1985. CN 1418986 A, 21.05.2003. JP 58087287 A, 25.05.1983.

Адрес для переписки:

119234, Москва, а/я 43, ЗАО ИНУМиТ, пат.  
 пов. Е.Л. Носыревой

(72) Автор(ы):

**Гнедин Юрий Федорович (RU),  
 Ведин Владимир Александрович (RU),  
 Селезнев Анатолий Николаевич (RU),  
 Авдеев Виктор Васильевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Закрытое акционерное общество "Институт  
 новых углеродных материалов и  
 технологий" (ЗАО "ИНУМиТ") (RU)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФИТИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА С ПОВЫШЕННОЙ  
 АБРАЗИВНОЙ СТОЙКОСТЬЮ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения графитированных материалов, в частности углеродных блоков, и может найти применение в печах электрометаллургии и оснастке к ним, аппаратах для химических производств, машиностроении, спецтехнике. Осуществляют приготовление шихты, содержащей 15-25 мас.% термоантрацита с крупностью частиц 2-10 мм и коксовый наполнитель - остальное. Смешивают упомянутую шихту с пековым связующим.

Формируют из полученной смеси заготовку. Заготовку обжигают и термообрабатывают. Получают материал с повышенной абразивной стойкостью, структура которого состоит из графитированной матрицы и неграфитированных частиц термоантрацита. Изобретение позволяет получить углеродные блоки с электропроводностью, соответствующей требованиям электролизеров высокой мощности, а также повышенным сопротивлением абразивному и натриевому воздействию. 3 з.п. ф-лы, 4 табл., 6 пр.

RU 2 443 623 C1

RU 2 443 623 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C01B 31/00* (2006.01)  
*C04B 35/52* (2006.01)  
*C04B 35/532* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010141961/05, 14.10.2010**  
(24) Effective date for property rights:  
**14.10.2010**  
Priority:  
(22) Date of filing: **14.10.2010**  
(45) Date of publication: **27.02.2012 Bull. 6**  
Mail address:  
**119234, Moskva, a/ja 43, ZAO INUMiT, pat. pov.  
E.L. Nosyrevoj**

(72) Inventor(s):  
**Gnedin Jurij Fedorovich (RU),  
Vedin Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Seleznev Anatolij Nikolaevich (RU),  
Avdeev Viktor Vasil'evich (RU)**  
(73) Proprietor(s):  
**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Institut  
novykh uglerodnykh materialov i tekhnologij"  
(ZAO "INUMiT") (RU)**

**(54) METHOD OF PRODUCING HIGHER ABRASIVE RESISTANCE OF GRAPHITISED MATERIAL**

(57) Abstract:  
FIELD: process engineering.  
SUBSTANCE: invention relates to production of graphitised materials, particularly, carbon blocks and may be used in electrometallurgy furnaces and their tooling, chemical production apparatuses, machine building, etc. Charge containing 15-25 wt % of thermoanthracite with particle size of 2-10 mm and coke filler making the rest, is prepared. Said charge is mixed with pitch binder. Produced mix is used to

make a billet. The latter is annealed and thermally treated. Material with high abrasive resistance is produced to feature structure made up of graphitised matrix and not graphitised particles of thermoanthracite.

EFFECT: electric conductivity of high-power electrolyzers and higher resistance to abrasion and sodium attack.

4 cl, 4 tbl, 6 ex

RU 2 4 4 3 6 2 3 C 1

RU 2 4 4 3 6 2 3 C 1

Область техники.

Изобретение относится к технологии получения графитированных материалов, в частности углеродных блоков, применяемых, например, в качестве катодов  
 5 алюминиевых электролизеров, а также для других назначений, требующих помимо  
 обычных свойств графитированных материалов еще и высокую абразивную  
 стойкость. Наиболее широкое применение может найти в печах электрометаллургии и  
 оснастке к ним, аппаратах для химических производств, машиностроении, спецтехнике.

Предшествующий уровень техники.

10 Графитированные углеродные материалы не обладают высокой стойкостью к  
 абразивному воздействию, что обусловлено особенностью их структуры, имеющей  
 слоистое строение. Вместе с тем в ряду искусственных углеродных материалов и  
 изделий из них графитированные имеют ряд преимуществ, которые обеспечивают им  
 конкурентоспособность при сравнении с аморфными и графитовыми изделиями и  
 15 материалами. Рассмотрим это положение в применении к катодным блокам для  
 алюминиевых электролизеров.

В таблице 1 представлено сравнение показателей трех основных групп катодных  
 20 блоков [Сорлье М., Ойя Х.А. Катоды в алюминиевом электролизе / Пер. с англ.  
 П.В.Полякова; Красноярск, гос. Ун-т. Красноярск, 1997. 460 с.].

Таблица 1			
Качественное сравнение между различными свойствами трех основных групп катодных блоков			
Сравниваемые свойства	Аморфные	Графитовые	Графитированные
Сопrotивление истиранию	Превосходное	Хорошее	Плохое
Сопrotивление термоудару	Удовлетворит.	Очень хорошее	Превосходное
Теплопроводность	Удовлетворит.	Высокое	Очень высокое
Электросопротивление - комнатная температура - температура электролиза	Высокое Среднее	Низкое Очень низкое	Очень низкое Очень низкое
Прочность на сжатие	Высокая	Удовлетворит.	Низкая
Натриевое вспучивание	Удовлетворит.	Низкое	Очень низкое

Помимо графитированных применяют также графитовые блоки, в которых  
 антрацит в сравнении с аморфными блоками на 100% замещен искусственным  
 35 графитом. По качественным характеристикам графитовые и графитированные  
 материалы наиболее близки. В таблице 2 показаны основные свойства материалов  
 аморфных, графитовых и графитированных блоков [M.Banek, Erzmetall 45, 1992, p.316;  
 R.Benscheid, Erzmetall 45, 1992, p.321].

Влияние содержания графита на некоторые свойства промышленных катодных блоков

Тип блока	Аморфный			Графитовый	Графитированный
	100%	70-80% 20-30%	50% 50%		
Наполнитель: Антрацит Графит Нефтекокс				- 100%	100%
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,84-1,98	1,85-1,93	1,90-1,95	2,00-2,16	2,18-2,20
Объемная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,52-1,58	1,53-1,60	1,51-1,61	1,60-1,66	1,57-1,68
Общая пористость, %	15-19	15-19	17-21	20-24	24-28
Открытая пористость, %	13-16	15-16	16-17	18-20	20-24
Прочность на сжатие, МПа	18-33	18-32	19-33	19-34	18-27
Прочность на изгиб, МПа	6-8	6-10	7-10	8-10	6-12
Удельное электросопротивление, мкОм·м	36-55	29-44	25-34	15-24	10-15
Коэффициент линейного термического расширения, мкм/Км	2,2-2,6	2,2-2,6	2,2-2,6	1,9-2,6	1,8-3,6
Теплопроводность, Вт/Км	6,14	8-15	12-27	20-45	100-140
Содержание золы, %	4-6	3-6	2-4	0,5-1,3	0,1-0,6
Натриевое расширение, %	0,5-1,3	0,3-1,0	0,2-0,7	0,1-0,4	0,1-0,8
Сопротивление термоудару	1	1,5	2,5	3,5	25
Индекс истирания (100% для аморфного углерода)	1	2	4	50	200

Поскольку для современных и перспективных мощных электролизеров (250, 300, 400 и более кА) аморфные блоки непригодны из-за недостаточной электропроводности и недопустимо высокого натриевого расширения, выбор ограничивается блоками из графитового и графитированного материалов. По тем или другим пока нет убедительных статистических данных о рабочем ресурсе, падении напряжения, расходе электроэнергии на получение 1 т алюминия и др. Хотя по имеющейся информации электролизеры, смонтированные на базе графитовых блоков, имеют больший ресурс эксплуатации, чем аналогичные - на графитированных блоках.

Однако можно произвести сравнительную оценку на производство блоков в зависимости от длительности технологического цикла (таблица 3), физико-механическим и теплофизическим характеристикам их материала (таблица 2).

Таблица 3

Технологический цикл производства графитовых и графитированных блоков	
Графитовые (с собственным производством искусственного графита)	Графитированные
Технологические операции:	
- дозирование;	- дозирование;
- смешивание;	- смешивание;
- прессование;	- прессование;
- обжиг;	- обжиг;
- графитация;	- графитация;
- измельчение;	- мех. обработка
- дозирование;	
- смешивание;	
- прессование;	
- обжиг;	
- мех. обработка	

Данные таблиц 2 и 3 показывают, что при относительной близости основных свойств сравниваемых материалов затраты на производство графитовых и графитированных блоков существенно различаются: технологический цикл при производстве графитовых блоков, включая такую дорогостоящую операцию, как обжиг, удваивается. В то же время графитированные блоки менее стойки к абразивному воздействию, что отрицательно влияет на срок их службы.

Более высокая абразивная стойкость графитовых блоков объясняется тем, что

помимо графитового наполнителя они содержат неграфитированный кокс из связующего. Материал графитовых блоков можно рассматривать, как композит, в котором кокс, образовавшийся из связующего при обжиге (температура не более 1300°C), является матрицей, а искусственный технический графит, полученный при температуре не ниже 2700°C, - наполнителем. Общее содержание кокса из связующего находится на уровне 10% от массы блока, что позволяет обеспечить относительно высокую по сравнению с графитированным материалом стойкость к абразивному воздействию расплава. С другой стороны неграфитированная матрица повышает электросопротивление материала графитовых блоков, т.е. приводит к необходимости увеличения расхода электроэнергии на получение 1 т алюминия.

Все вышеизложенное иллюстрируют следующие патентные документы.

В патенте RU 2245396 раскрывается пропитанный графитовый катод для электролиза алюминия и способ его получения.

В соответствии с данным патентом графитовый блок, предназначенный для монтажа катода, полученный обычным образом с проведением операции графитизации при температуре, превышающей 2400°C, помещают в автоклав и осуществляют пропитку пеком. Затем пропитанный блок обжигают в неокислительной атмосфере при температуре менее 1600°C. Как следует из описания данного патента, это известное техническое решение направлено на увеличение срока службы графитового блока, в том числе на некоторое уменьшение износа.

Этот способ помимо значительного увеличения затрат на производство ведет к получению неграфитированной пленки (точнее фрагментов пленки) в теле блоков, которая в какой-то мере выполняет функции матрицы в графитовых блоках. Количество кокса из углеродсодержащего продукта пропитки не превышает 8%, и он в основном сосредоточен в пустотах, образовавшихся в материале блоков при первичном обжиге. Однако изделия, выполненные по такой технологии, не обладают достаточной износостойкостью.

В патенте RU 2245395 раскрывается графитированный катод для электролиза алюминия, полученный графитизацией катодного блока из углеродистого материала, причем температура концевых областей катода при графитизации составляет 2200-2500°C, а температура центральной области 2700-3000°C.

Данный известный способ позволяет частично повысить стойкость блоков в периферийной области подины электролизеров. Эти блоки отличаются теми же недостатками, что и известные из полуграфита, а именно пониженной абразивной стойкостью и более высоким натриевым расширением.

Известен способ повышения стойкости углеродных блоков к абразивному износу путем получения материала блоков из прокаленного кокса, изготовленного коксованием смеси тяжелого масла с содержанием нерастворимых в хинолине от 10 до 25% и технического углерода (сажи) в количестве от 3 до 20% и ее последующего прокаливания (см. EP 1564313).

Недостатками этого способа являются необходимость создания отдельного производства специального вида кокса и значительное снижение электропроводности блоков за счет применения технического углерода.

Из публикации CN 1418986 (A) известен способ изготовления высокоуглеродного блока с высоким содержанием графита, включающий следующие этапы: обжиг антрацита с получением термоантрацита, размол термоантрацита и искусственного графита, смешивание их в соответствии с заданным соотношением, добавление связующего, их смешивание, разминание, формование и обжиг с получением готовой

продукции.

В соответствии с применяемыми сырьевыми материалами и технологическими операциями полученные по данному процессу блоки могут обладать свойствами промежуточного значения между аморфными и графитовыми (см. табл.1).

Недостатком способа является также необходимость применения двойного технологического цикла (см. табл.3), что существенно повышает затраты на производство.

Раскрытие изобретения.

Задачей изобретения является получение углеродных блоков с электропроводностью, соответствующей требованиям электролизеров высокой мощности, а также повышенным по сравнению с известными графитовыми и графитированными блоками сопротивлением абразивному и натриевому воздействию.

Поставленная задача решается способом получения графитированного материала с повышенной абразивной стойкостью, в соответствии с которым осуществляют приготовление шихты, содержащей 15-25 мас.% термоантрацита с крупностью частиц 2-10 мм и коксовый наполнитель - остальное, смешивание упомянутой шихты с пековым связующим, формование из полученной смеси заготовки, ее обжиг и последующую конечную термообработку, проводимую при условиях, обеспечивающих получение материала со структурой, включающей графитированную матрицу и неграфитированные частицы термоантрацита.

В частных воплощениях изобретения конечную термообработку проводят при температуре, не превышающей 2600°C.

В частных воплощениях изобретения для производства из материала изделий, не требующих высокой электропроводности, поставленная задача решается тем, что осуществляют приготовление шихты, содержащей 20-25 мас.% термоантрацита с крупностью частиц 2-6 мм.

В иных частных воплощениях изобретения для производства из материала изделий, не подвергающихся натриевому воздействию, осуществляют приготовление шихты, содержащей частицы термоантрацита с крупностью 8-10 мм.

Сущность настоящего изобретения заключается в получении блоков из углеродного материала с повышенной стойкостью к абразивному воздействию путем введения в коксовую шихту наполнителя антрацита - прокаленного или кальцинированного, т.е. термоантрацита - в количестве 15-25% от общего веса шихты и проведения графитации блоков при определенных условиях, обеспечивающих получение материала со структурой, включающей графитированную матрицу и неграфитированные частицы термоантрацита.

Антрацит вводится в среднюю фракцию шихты - частицами 2-10 мм. Эти частицы в процессе эксплуатации блоков служат элементами сопротивления истирающему абразивному воздействию.

Если такие блоки используют в электролизерах производства алюминия, то частицы антрацита повышают сопротивление истирающему абразивному воздействию потока криолит-глиноземного расплава.

Более крупные частицы вызывают повышение скорости и отрицательного влияния натриевого расширения, а менее - увеличивают электросопротивление материала.

Условия выбора температуры последующего обжига обусловлены следующим.

Нами было установлено, что наилучшей абразивной стойкостью будет обладать материал, структура которого состоит из графитированной матрицы, но неграфитированных частиц термоантрацитового наполнителя, имеющих

турбостратную структуру.

Данные частицы придают поверхности материала специфический рельеф из сочетаемых различных по свойствам частиц, который и препятствует абразивному износу. Электросопротивление материала с такой структурой остается практически на уровне электросопротивления графитированного материала.

Соответственно обжиг для получения такой структуры необходимо проводить при условиях, обеспечивающих получение графитированной матрицы, но при этом температура не должна достигать температуры графитации термоантрацитовых частиц.

Графитация коксового наполнителя может проходить при температурах от 2200°C и выше. Графитация антрацита происходит при несколько более высоких температурах - от 2700°C и выше.

Поэтому оптимальными условиями для некоторых воплощений изобретения является температура термообработки, не превышающая 2600°C.

Примеры осуществления изобретения.

Пример 1. В коксовую шихту вводим 10% термоантрацита в виде частиц крупностью менее 90 мкм в порядке замещения такого же количества коксового наполнителя той же фракции. Шихту смешивали с каменноугольным среднетемпературным пеком, массу прессовали с получением заготовок 40×40×150 мм, обжигали по технологии производства углеродных блоков для получения «зеленой» заготовки, а затем проводили конечную термообработку при температуре 2500±50°C.

Определяли основные характеристики полученного материала: истинную плотность, абразивный износ, УЭС.

Пример 2. То же, что пример 1 с тем отличием, что частицы термоантрацита имели размер 2-6 мм.

Пример 3. То же, что пример 2 с тем отличием, что частицы термоантрацита имели размер 8-10 мм.

Пример 4. То же, что пример 2 с тем отличием, что содержание частиц термоантрацита составляло 15%.

Пример 5. То же, что пример 2 с тем отличием, что количество термоантрацита составляло 20%.

Пример 6. То же, что пример 2 с тем отличием, что количество термоантрацита составляло 25%.

Полученные результаты определений приведены в таблице 4.

Результаты определений показывают, что материалы с содержанием термоантрацита 15 и 20% (варианты 4 и 5) имеют наилучшие значения всех трех основных показателей.

Таблица 4			
Основные характеристики полученных материалов			
Пример	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительный абразивный износ, %	УЭС, мкОм·м
Пример 1	1,71	5,57	9,6
Пример 2	1,63	3,46	10,9
Пример 3	1,64	4,64	9,7
Пример 4	1,58	3,02	10,3
Пример 5	1,55	2,58	11,0
Пример 6	1,53	2,71	13,9

Формула изобретения

1. Способ получения графитированного материала с повышенной абразивной стойкостью, характеризующийся тем, что осуществляют приготовление шихты, содержащей 15-25 мас.% термоантрацита с крупностью частиц 2-10 мм и коксовый наполнитель - остальное, смешивание упомянутой шихты с пековым связующим, формирование из полученной смеси заготовки, ее обжиг и последующую конечную термообработку, проводимую при условиях, обеспечивающих получение материала со структурой, включающей графитированную матрицу и неграфитированные частицы термоантрацита.

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что конечную термообработку проводят при температуре, не превышающей 2600°C.

3. Способ по п.1, характеризующийся тем, что осуществляют приготовление шихты, содержащей 20-25 мас.% термоантрацита с крупностью частиц 2-6 мм.

4. Способ по п.1, характеризующийся тем, что осуществляют приготовление шихты, содержащей частицы термоантрацита с крупностью 8-10 мм.