



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 130731

(13) C2

(51) МПК

C25C 3/08 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2023 05837	(72) Винахідник(и):	Спінетті Гуальтьєро (ІТ), фон Кенель Рене (СН), Вера Гарсія Оскар (DE), Мінкіна Маріуш (PL), Мельнік Северин (PL)
(22) Дата подання заявки:	24.01.2022	(73) Володілець (володільці):	НОВАЛУМ С.А., Av. De la Gare 19, 1950 Sion, Switzerland (СН), ТОКАЙ КОБЕКС ГМБХ, 11th Floor Zircon Tower, Gustav-Stresemann- Ring 12-16, 65189 Wiesbaden, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	30.04.2026	(74) Представник:	Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	00522/21	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 5976333 A, 02.11.1999 US 3551319 A, 29.12.1970 US 6231745 B1, 15.05.2001 US 2005218006 A1, 06.10.2005 UA 95416 C2, 25.07.2011
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10.05.2021		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	СН		
(41) Публікація відомостей про заявку:	21.02.2024, Бюл.№ 8		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	29.04.2026, Бюл.№ 17		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	РСТ/ІВ2022/050595, 24.01.2022		

**(54) КОМІРКА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА АЛЮМІНІЮ ТА ВУЗОЛ КАТОДНОГО СТРУМОПРИЙМАЧА КОМІРКИ
ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА АЛЮМІНІЮ****(57) Реферат:**

Комірка для виробництва алюмінію містить подовжений катодний струмоприймальний стрижень (7), що контактує із вуглецевим катодом (4), причому катодний струмоприймальний стрижень (7) із міді або мідного сплаву покритий на зверненій до катода поверхні або з усіх сторін тонким сталевим захисним шаром товщиною 0,15-4 мм, що створює ефективний захист струмоприймального стрижня від дифузії алюмінію або інших продуктів реакції, що утворюються на вуглецевому катоді під час роботи. Об'ємне співвідношення міді або мідного сплаву і тонкого сталевих захисного шару, наприклад, знаходиться у діапазоні 400-500 %. Захисний тонкий сталевий шар, який містить необов'язкове попередньо нанесене більш тонке електропровідне верхнє або нижнє покриття, що не містить заліза, переважно знаходиться у прямому контакті із вуглецевим катодом, який є готовим до застосування без необхідності прикріплення стрижня за допомогою чавуну.

UA 130731 C2

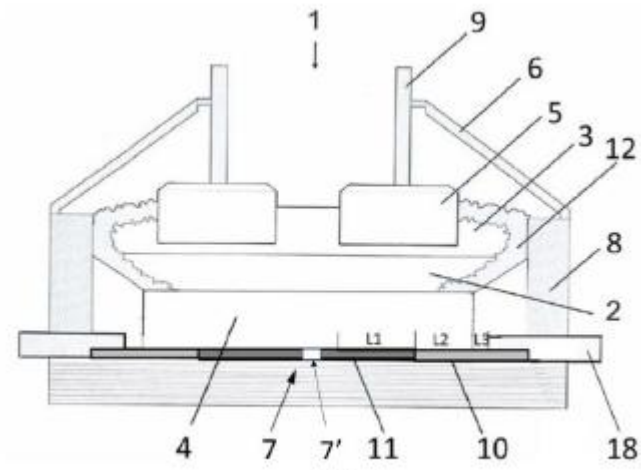


Fig. 1

ОБЛАСТЬ ТЕХНІКИ ВІНАХОДУ

Винахід відноситься до виробництва алюмінію і, зокрема, відноситься до катодного струмоприймального стрижня, що контактує із вуглецевим катодом комірки для виробництва алюмінію відповідно до процесу Холла-Еру.

5 ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ ВІНАХОДУ

Алюміній виробляють відповідно до процесу Холла-Еру, шляхом електролізу глинозему, розчиненого в електролітах на основі кріоліту, при температурі до 1000 °C. Типова комірка Холла-Еру складається із сталеві оболонки, ізолюючого футерування з вогнетривких матеріалів і вугільного катода, і містить в собі рідкий метал. Катод складається із ряду катодних блоків, в які вбудовані струмоприймальні стрижні для відведення струму, що протікає через комірку.

WO 01/63014 описує конструкцію струмоприймального стрижня для застосування в електролітичній комірці відновлення Холла-Еру для виробництва алюмінію. Кожен струмоприймальний стрижень включає в себе сердцевину із матеріалу з відносно високою електропровідністю (мідь або мідний сплав) і зовнішню оболонку із більш хімічно стійкого матеріалу, ніж матеріал сердцевини, як правило, зі сталі. Переважно, струмоприймальний стрижень є циліндричним, із діаметром сердцевини, що становить 60-80 %, переважно 70 %, від діаметра струмоприймального стрижня. Це означає те, що діаметр і, отже, товщина сталеві оболонки становить принаймні 20 % діаметра сердцевини із міді або мідного сплаву. У наведеному прикладі, мідний стрижень діаметром 70 мм вставляється в сталеву трубку із зовнішнім діаметром 100 мм і внутрішнім діаметром 70 мм, тобто, в сталеву трубку, що має товщину стінки, що становить 15 мм. Це відповідає відносному відношенню об'єму міді до сталі, що становить 96 % або сталі до міді, що становить 104 %.

Кожен струмоприймальний стрижень включає в себе частину, яка відливається або приклеюється в каналі катодного блоку. Це зазвичай включає прикріплення торцевої поверхні стрижня, яка прилягає до катода, і його бічних поверхонь за допомогою чавуну, коли комірка вводиться в експлуатацію.

US 2010/00258434 забезпечує стрижень із композитного матеріалу, що проводить електричний струм, більш простої конструкції, ніж конструкція, описана в WO 2001/063014, із масивною частиною більш низької електропровідності (сталь), яка прикріплена до і підтримує меншу частину більшої електропровідності (мідь), що контактує із вугільним катодом, і де відносні площі поперечного перерізу двох провідників композитного струмоприймального стрижня оптимізують електричний струм і тепловий потік через композитний матеріал.

КОРОТКИЙ ОПИС ВІНАХОДУ

35 Задачею винаходу є забезпечення вузла катодного струмоприймача комірки для виробництва алюмінію відповідно до процесу Холла-Еру, причому вузол містить подовжений струмоприймальний стрижень, виготовлений із більш високо електропровідної міді або мідного сплаву, покритих на зверненій до катода поверхні або зі всіх сторін, захисним шаром, який є більш механічно і хімічно стійким, ніж мідь або мідний сплав, причому вказаний вузол:

40 - переважним чином готовий до застосування, оскільки він не обов'язково потребує прикріплення стрижня за допомогою чавуну або клею або набивної подової маси з тим, щоб підготувати його до експлуатації, звідки його назва Ready-to-Use Cathode (готовий до застосування катод) або RuC;

45 - не піддається шкідливому впливу дифузії алюмінію та інших продуктів, які утворюються під час роботи комірки, в мідь або мідний сплав, що є основою струмоприймального стрижня, так, що комірка здатна працювати протягом тривалого часу без утворення під час роботи комірки алюмінію та інших продуктів, що вступають в небажані реакції з міддю або мідним сплавом, що є основою стрижня;

50 - в кінці придатного терміну експлуатації комірки, коли вона демонтується, є можливість легкої рекуперації міді або мідного сплаву, так, що практично вся кількість міді або мідного сплаву, що входить до складу вузла, може бути рекуперована; і

- може бути значно меншим за розміром, що дозволяє здійснювати модифікації конструкції комірки, що приводить до більш тривалого терміну експлуатації комірки та/або до менших витрат на виробництво.

55 Винахід відноситься до комірки для виробництва алюмінію, що містить подовжений катодний струмоприймальний стрижень, що контактує із вуглецевим катодом, такого типу, де подовжений катодний струмоприймач виготовлений із більш високо електропровідної міді або мідного сплаву, покритих на зверненій до катода поверхні або зі всіх сторін, тонким сталевим захисним шаром, який є більш механічно і хімічно стійким, ніж мідь або мідний сплав.

60 Відповідно до винаходу, товщина тонкого захисного сталеві шару відповідає мінімальній

товщині шару, яка є достатньою для формування ефективного бар'єру дифузії для захисту міді або мідного сплаву струмоприймального стрижня від дифузії продуктів реакції, що утворюються на вуглецевому катоді під час роботи, причому:

5 - об'ємне співвідношення міді або мідного сплаву до тонкого сталевих захисного шару становить принаймні 200 %, і переважно принаймні 300 % або більш переважно принаймні 400 %, наприклад, знаходиться у діапазоні 300 % - 950 % або 400 % - 500 %, порівняно із переважним об'ємним співвідношенням, що становить лише 96 % по відношенню до сталевих трубки, або становить лише 57 %, враховуючи також додаткову сталеву муфту, яка оточує мідну трубку на її кінці, як показано на Фіг. 6 заявки WO 01/63014;

10 - захисний тонкий сталевий шар має товщину, що становить від 0,15 мм до 4 мм; і
- захисний тонкий сталевий шар знаходиться у прямому або опосередкованому контакті із вуглецевим катодом і підтримується сам по собі, переважно без клею або чавуну, необхідного для утримування його на місці, що усуває необхідність в більш широких гніздах і закріплення покритих стрижнів за допомогою набивної подової маси, чавуну або клею.

15 Переважно, захисний тонкий сталевий шар або необов'язкове попередньо нанесене більш тонке електропровідне верхнє або нижнє покриття, що не містить заліза, на захисному сталевому шарі знаходиться у прямому контакті із стінками гнізда у вуглецевому катоді.

20 В якості альтернативи, але менш переважно, захисний тонкий сталевий шар - який при цьому можливо містить необов'язкове попередньо нанесене більш тонке електропровідне верхнє або нижнє покриття, що не містить заліза - контактує із вуглецевим катодом через електропровідний шар набивної подової маси, чавуну або клею.

25 Захисний тонкий сталевий шар може бути отриманий із стандартної сталі або легованої сталі. Стандартна сталь являє собою сплав заліза, як правило, із декількома десятими відсотка вуглецю для покращення її міцності порівняно із залізом. При цьому леговані сталі отримують із заліза, вуглецю та інших елементів, таких як ванадій, кремній, нікель, марганець, мідь і хром. Переважно, захисний тонкий шар отримують із низьковуглецевої сталі, сталі на основі хрому, сталі на основі нікелю або сталі на основі хрому та нікелю. Іншими прикладами є низьковуглецеві сталі на основі марганцю із різними домішками.

30 У переважних варіантах здійснення, товщина захисного тонкого сталевих шару переважно становить від 1,5 мм до 3 мм. Об'ємне співвідношення між електропровідною міддю або мідним сплавом і захисним тонким сталевим шаром є вищим 200 % і переважно вищим 300 % або більш переважно вищим 400 %, наприклад, знаходиться у діапазоні 300 % - 950 % або 400 % - 500 %.

35 Катодні струмоприймальні стрижні RuC катода, із тонким сталевим захисним шаром на серцевині або стрижні із міді або мідного сплаву, може виготовлятися за допомогою процесів гарячої або холодної екструзії, процесів гарячої або холодної прокатки, процесів гарячого або холодного волочіння, процесів гарячого або холодного кування, обгортання та/або процесів зварювання і процесу термозбіжного кріплення.

40 Одним із прикладів цього способу виробництва полягає в тому, що катодний струмоприймальний стрижень може мати циліндричну серцевину із мідного стрижня або стрижня із мідного сплаву, а захисний тонкий сталевий шар може являти собою трубку, яка притиснута до мідного стрижня або стрижня із мідного сплаву таким чином, що, що серцевина із міді або мідного сплаву знаходиться у повному контакті із захисним шаром для досягнення рівномірного тиску катодного струмоприймального стрижня на вугільний катод під час роботи.

45 Спочатку між міддю або мідним сплавом і захисним тонким сталевим шаром може бути зазор, причому вказаний зазор є меншим, ніж теплове розширення міді або мідного сплаву, в результаті чого отримують контактний тиск між міддю або мідним сплавом і захисним тонким сталевим шаром, а також між захисним тонким сталевим шаром і вугільним катодом.

50 В іншому варіанті здійснення, мідь або мідний сплав має вигляд стрижня прямокутного або квадратного поперечного перерізу, що захищений на одній стороні, зверненій до катода, захисним тонким сталевим шаром.

55 В деяких варіантах здійснення, захисний тонкий сталевий шар покритий додатковим верхнім шаром та/або нижнім шаром міді, нікелю та/або хрому та/або графітової фарби або шаром фольги, причому додатковий верхній шар та/або нижній шар переважно має товщину, що становить від 1 мкм до 1 мм. При цьому шари міді, нікелю і хрому може наноситись методом електроосадження або ж наноситись іншим чином.

60 У випадку, коли мідь або мідний сплав має вигляд прямокутного стрижня, захисний тонкий сталевий шар нанесений на всі сторони прямокутного стрижня, або на одну сторону прямокутного стрижня а, з боку, суміжного з покритою стороною, принаймні частково вздовж двох інших сторін прямокутного стрижня.

У комірці відповідно до винаходу, зовнішній кінець струмоприймального стрижня із міді або мідного сплаву з'єднаний із зовнішньою шиною електричного струму переважно за допомогою масивного сталевго стрижня, як описано в WO 2016/07905 і патенті США № 11 136 682. Альтернативні з'єднання із зовнішньою шиною електричного струму описані в WO 2018/019888 і WO 2018/019910.

Також, у комірці відповідно до винаходу, струмоприймальний стрижень із міді або мідного сплаву із тонким захисним сталевим шаром зазвичай розташований горизонтально, як в традиційних комірках, але у певних варіантах струмоприймальний стрижень може мати розташовану під кутом частину, як описано у WO 2018/019910, що додатково підтверджує, що комірка не потребує прикріплення стрижня за допомогою чавуну.

КОРОТКИЙ ОПИС ФІГУР

Фігура 1 являє собою схематичний поперечний переріз комірки Холла-Еру, обладнаної струмоприймальним стрижнем відповідно до винаходу.

Фігура 2 являє собою схематичний вертикальний переріз катода комірки, ліворуч представлений традиційний вугільний катод, а праворуч представлений вугільний катод зі вставленими мідними стрижнями, захищеними тонким сталевим шаром відповідно до винаходу.

Фігура 3 представляє фотографію, яка показує жовту алюмінієву бронзу, яка спостерігається після тривалого застосування за відсутності більш механічно та хімічно стійкого тонкого сталевго шару.

Фігура 4 показує відносну електропровідність міді, що зазнала дифузії алюмінієм, по відношенню до електропровідності чистої міді в залежності від концентрації алюмінію в міді.

Фігура 5 являє собою схематичну ілюстрацію двох катодів, що показує збереження висоти вуглецю над струмоприймальним стрижнем, що приводить до більш тривалого терміну експлуатації комірки.

Фігура 6 являє собою графік напруги катода із захисним шаром відповідно до винаходу під час терміну роботи, що становить 20 місяців.

Фігура 7 являє собою отримане за допомогою мікроскопу зображення вертикального розрізу мідного стрижня із захисним сталевим шаром товщиною 2 мм, після експлуатації в комірці Холла-Еру протягом 18 місяців.

Фігура 8 являє собою графік концентрації дифундованого алюмінію на межі розділу міді і сталевго захисного шару зі сторони сталі, обчисленої в залежності від часу роботи комірки в місяцях, екстрапольованих до 100 місяців.

ДОКЛАДНИЙ ОПИС

Фігура 1 схематично показує комірку 1 Холла-Еру для виробництва алюмінію, що містить дно комірки з вугільним катодом 4, резервуар 2 рідкого катодного алюмінію на дні комірки з вугільним катодом 4, розплавлений електроліт 3 на основі фториду, тобто кріоліту, що містить розчинений глинозем, зверху резервуару 2 алюмінію, і декілька анодів 5, підвішених в електроліті 3. Також показана накриття 6 комірки, катодні струмоприймальні стрижні 7 відповідно до винаходу, що ведуть у дно комірки з вугільним катодом 4 ззовні ємності 8 комірки, та анодні підвісні стрижні 9. Як можна побачити, струмоприймальний стрижень 7 поділений на зони. Зона 10 є електрично ізолюваною, а зона 11 є центральною зоною, у якій струмоприймальний стрижень 7 знаходиться під центральною частиною комірки. Розплавлений електроліт 3 міститься в кірці 12 замороженого електроліту. Масивні сталеві стрижні 18, з'єднані електрично послідовно із кінцями струмоприймальних стрижнів 7, виступають за межі комірки 1 для з'єднання із зовнішніми джерелами електричного струму. Як показано на Фігурі 1, масивні сталеві стрижні 18 розташовані зовні катода 4, однак, в якості альтернативи, внутрішні кінці масивних сталевих стрижнів 18 можуть також проникати на невелику відстань всередину катода 4.

Як показано, струмоприймальний стрижень 7 може бути поділений по центру, з тим, щоб залишати зазор 7", як правило, для компенсації теплового розширення, але такий зазор є незначним.

Зону 10 струмоприймального стрижня, наприклад, ізолюють шляхом загортання в лист глинозему або шляхом укладення в електроізоляційний керамічний матеріал або просто в електроізоляційний матеріал.

Струмоприймальний стрижень 7 виготовлений із серцевини або стрижня із міді або мідного сплаву із тонким захисним сталевим шаром, який може наноситись по всій його довжині для зручності виготовлення. Однак, вказаний тонкий захисний сталевий шар не потрібен в ізолюваній зоні 10, але він є важливим у центральній зоні 11, де він контактує із вугільним катодом для передачі електричного струму і захищає мідь або мідний сплав.

Фігура 2 являє собою схематичний вертикальний переріз катода комірки. Зліва

представлено традиційний вугільний катод 21, в якому застосовуються сталеві стрижні 25, прикріплені за допомогою чавуну 24. Праворуч представлено вугільний катод 22 зі вставленими мідними стрижнями 26, захищеними тонким захисним сталевим шаром 27 відповідно до винаходу, який називають RuC катодом для позначення "Ready-to-Use Cathode (готового до застосування катода)". Як можна побачити, мідні стрижні 26 мають прямокутний поперечний переріз, і їх сторони із тонким захисним сталевим шаром 27 вставлені безпосередньо у контакт із зверненими до них стінками прямокутної канавки у вугільному катоді 22 без використання чавуну між ними.

У RuC катоді застосовується тонкий захисний сталевий шар на мідних стрижнях, і він відрізняється від традиційного вугільного катода із багатьох точок зору:

а) Важливість захисного бар'єру була продемонстрована в результаті випробувань мідної серцевини у прямому контакті міді із вуглецем без захисного шару. Внаслідок структури із відкритими порами вугільних катодів 21, 22, шар 23 рідкого розчину, який розташовується під рідким металом у комірці, дифундує до межі розділу струмоприймального стрижня із вуглецем. У випадку традиційного катода, межею розділу є чавун 24, а масивні стрижні 25, що проводять електричний струм, виготовлені із сталі. У випадку RuC катода, межею розділу є тонкий захисний сталевий шар 27. На межі розділу, в результаті багатьох хімічних реакцій, в тому числі рідких Na_3AlF_6 , AlF_3 , NaF , MgF_2 та інших, утворюється рідкий алюміній (Посилання: Aluminium Smelter Technology, K. Grjotheim і B. Welch ISBN 3-37017-162-6, Aluminium Verlag, стор. 119-124). Однією із відомих хімічних реакцій є наступна: $3\text{Na}(\text{газ}) + \text{AlF}_3(\text{твердий}) \rightarrow \text{Al}(\text{рідкий}) + 3\text{NaF}(\text{твердий})$.

При цьому, без тонкого захисного сталевих шару, рідкий алюміній, що утворюється на поверхні мідного стрижня, буде дифундувати в мідь із утворенням твердого алюмінієво-бронзового сплаву. При цьому Фігура 3 представляє фотографію, яка показує жовту алюмінієву бронзу, що спостерігається на мідному стрижні без захисного шару після здійснення розкривання комірки через 450 днів після запуску комірки. Жовта алюмінієва бронза 28 і чиста мідь 29 показані для зразка із поперечним перерізом 70×25 мм.

б) Як можна побачити в Таблиці 01, яка стосується мідного стрижня без будь-якого захисного шару, глибина дифузії через 450 днів є значною, яка при цьому варіюється від 5 мм до 15 мм, і навіть глибше. Вміст інших металічних елементів може також бути значним. Таблиця 01 показує вміст Al і Si в залежності від відстані до поверхні мідного стрижня після 450 днів експлуатації для 10 зразків, відібраних навколо мідного стрижня:

Таблиця 01

Маса алюмінію та кремнію у %

Зразок	Вимірювання на відстані 5 мм		Вимірювання на відстані 10 мм		Вимірювання на відстані 15 мм	
	Al	Si	Al	Si	Al	Si
1	0.50	0.65	0.21	0.14	0.58	0.06
2	0.52	0.64	0.20	0.36	0.33	0.03
3		0.56	0.41	0.21	0.33	0.05
4	2.33	0.38	0.71	0.28	0.53	0.05
5	0.44	0.01	0.43	0.01	0.43	0.02
6	3.59	0.48	2.41	0.64	1.23	0.39
7	5.30	0.59	3.84	0.51	2.47	0.48
8	4.91	0.40	5.13	0.44	4.31	0.28
9	2.87	0.04	1.06	0.01	0.51	0.03
10	0.38	0.01	0.35	0.01	0.25	0.01
11	5.39	0.46	3.66	0.50	2.38	0.54
12	2.21	0.34	0.93	0.44	0.27	0.27

в) Фігура 4 показує відносну електропровідність по відношенню до електропровідності чистої міді в залежності від % вмісту інших металів в результаті дифузії, зокрема, в залежності від % вмісту дифундованого алюмінію. При цьому скорочення "% I. A. C. S" на Фігурі 4 означає електропровідність міді, в залежності від концентрації сплавленого алюмінію, відносно Міжнародного стандарту відпаленої міді (International Annealed Copper Standard), що має 100 % електропровідності. Електропровідність міді значно зменшується із збільшенням концентрації металічних елементів, зокрема, алюмінію. Зрозуміло, що це є небажаним, оскільки одним із

важливих завдань мідного стрижня є зменшення електричного опору катода.

г) Перевага застосування RuC катода у порівнянні із традиційним вугільним катодом 21 також полягає у збереженні висоти 34 вуглецю над стрижнем 30, що приводить до більш тривалого терміну експлуатації комірки, який може варіюватись від одного року до багатьох років, в залежності від технології. Вказана висота може варіюватись від 5 мм до 150 мм. Це показано на Фігурі 5. Як можна побачити, подібно, як і на Фігурі 2, мідні стрижні мають прямокутний поперечний переріз, і їх сторони із тонким захисним сталевим шаром вставлені безпосередньо у контакт із зверненими до них стінками прямокутної канавки у вугільному катоді 36 без використання чавуну між ними. Коли, як показано, мідний стрижень розміщується у відкритому гнізді в катодному блоці 36, на противагу круглому або закритому отвору, то відкритий кінець мідного стрижня може бути захищений вуглецевим матеріалом, бетоном або вогнетривким матеріалом 35.

д) Тріщини 31 лівого або правого краю можуть виникати в традиційних вугільних катодах 33, коли товщина бічного краю 32 є досить малою. Рішення застосування мідних стрижнів запобігає утворенню тріщин лівого або правого краю завдяки невеликим розмірам стрижнів і точній механічній обробці. Дійсно, сталь і чавун масивних сталевих катодів зазнають більшого теплового розширення, ніж вуглецеві блоки, і це призводить до механічних напружень, що може призводити до виникнення тріщин у вугільному катоді. Мідь розширюється більше, ніж вугільний катод, але у випадку RuC катода 36, невеликі розміри мідних стрижнів приводять до того, що краї 32" вугільного катода є широкими, що не піддаються механічному впливу. Крім того, точне виточування канавок у вугільному катоді 36 досягає потрібного контактного тиску на межі розділу, що становить 2 МПа - 12 МПа, в результаті чого отримують низький електричний контактний опір. Такий тиск зменшує електричний контактний опір в 2-10 разів, у порівнянні із традиційним вугільним катодом, і запобігає утворенню будь-яких тріщин. Традиційний процес прикріплення стрижня, який застосовується для катода 33, полягає у попередньому нагріванні катода, литті чавуну при температурі приблизно 1500 °C, який твердне і дає усадку при кімнатній температурі, перед тим, як нагріватись знову в комірці при робочій температурі, що становить приблизно 900 °C. Процес прикріплення стрижня не дозволяє отримувати гарних і точних електричних контактів.

е) Тонкий сталевий бар'єр запобігає дифузії металів у мідь і тим самим запобігає будь-яке збільшенню об'єму стрижнів, що може змінювати локальне напруження та, зрештою призводити до тріщин лівого або правого краю, навіть із застосуванням мідних стрижнів, та/або запобігає виникненню будь-якого евтектичного сплаву, що знижує температуру плавлення.

є) У випадку застосування традиційних вугільних катодів, деякі технології наразі застосовують мідні вставки всередині сталевих стрижнів відповідно до WO 2001/063014. Однак, для видалення або відокремлення мідної серцевини або вставки від деформованих сталевих струмоприймальних стрижнів в кінці циклу терміну експлуатації потрібні економічно затратні процедури, в результаті чого регенерація міді є економічно не вигідною. Основною причиною цього є дифузійне зварювання Cu в сталь і Fe в Cu та досить високе співвідношення маси деформованої сталі до міді, що робить її непридатною до регенерації, як такої. Тонка товщина захисного тонкого сталевого шару мідних стрижнів RuC катода відповідно до винаходу є переважною як під час роботи комірки, так і в кінці циклу терміну експлуатації комірки. У випадку RuC катода, є невелике об'ємне співвідношення між захисним тонким сталевим шаром і мідною серцевиною; зокрема, це відповідає високому співвідношенню маси мідної серцевини та захисного шару, яке наприклад, становить від 10000 % для шару товщиною 0,15 мм, до 600 % для шару товщиною 2,5 мм. Це забезпечує повну регенерацію струмоприймального стрижня із відпрацьованого катодного блоку в кінці терміну експлуатації комірки і використання всього струмоприймального стрижня, як такого, в системі переробки міді, без будь-якої необхідності у попередньому відокремленні захисного шару від мідної серцевини. Промисловість переробки міді може використовувати відпрацьований струмоприймальний стрижень безпосередньо в процесі рафінування міді, і при цьому 99 % міді отримують за допомогою пірометалургійного, конвертерного, і анодного рафінування в печі. В результаті додаткового електрохімічного рафінування для 99 % міді досягають чистоти міді, що становить 99,99 %. Можливість ефективної регенерації міді із відпрацьованих струмоприймальних стрижнів зменшує загальні витрати. Крім того, початкова кількість міді у RuC катоді залишається у виробничому циклі комірки протягом тривалого часу, оскільки кількість переробленої міді, яка зменшується лише в результаті невеликої втрати металу при переробці міді, застосовують повторно в кінці циклу кожного терміну експлуатації комірки.

Катодні струмоприймальні стрижні готового до застосування катода, що вставляються за допомогою термічної посадки, у порівнянні із масивними сталевими катодними

струмоприймальними стрижнями

Струмоприймальні стрижні RuC катода можуть вставлятись за допомогою термічної посадки. Термічна посадка означає спосіб простого вставлення струмоприймальних стрижнів у точно виточену порожнину у вуглецевому блоці, що є достатнім для утримання їх на місці без будь-якого проміжного утримуючого матеріалу, який застосовують у всіх традиційних стадіях прикріплення стрижня. Електричний контакт отримують в результаті різних характеристик теплового розширення струмоприймального стрижня і вугільного катодного блоку під час нагрівання від кімнатної температури до робочої температури під час стадії запуску комірки. Застосування описаного мідного стрижня, оточеного тонким захисним сталевим шаром, переважно не потребує традиційного прикріплення стрижня, використання клею або набивної подової маси. Струмоприймальний стрижень просто вставляється у точно виточене у графіті гніздо із натягом, який є достатнім для утримання його на місці без будь-якого проміжного утримуючого матеріалу, який застосовується на всіх традиційних стадіях прикріплення стрижня. Тонкий захисний сталевий шар дозволяє здійснювати термічну посадку, що робить катод

готовим до застосування без будь-якого додаткового процесу або матеріалів.

У традиційній технології на стадії запуску комірки, катодний струмоприймальний стрижень має бути прикріплений за допомогою процесу лиття чавуну, що займає багато часу і включає загрози безпеці та технічні ризики для роботи і цілісності вугільних катодних блоків. Також, застосування чавуну передбачає великі площі контакту між стрижнем і вуглецевим блоком внаслідок усадки чавуну під час прикріплення стрижня. Крім того, заливка чавуну потребує великих зазорів між струмоприймальними стрижнями і катодом. Всі ці недоліки успішно усуваються у випадку застосування RuC катода, який, при цьому також може бути реалізований менш переважним способом, де контакт із вуглецевим катодом здійснюється через електропровідний шар набивної подової маси, чавуну або клею.

Питома електропровідність міді є набагато вищою порівняно із питомою електропровідністю сталі, чавуну, вуглецевої маси, графітової маси і вуглецевих клеїв, що застосовуються всередині катодних блоків.

При робочій температурі, що становить 1000 °C, співвідношення питомої електропровідності Cu до питомої електропровідності сталі становить від 8-15. Наприклад, Cu є в 10 раз більш електропровідною, ніж сталь. Для досягнення такого ж або еквівалентного електричного опору Cu стрижня, як і сталевих стрижня такої ж довжини, для Cu стрижня потрібен в 10 раз менший поперечний переріз та об'єм.

В якості прикладу, типовим поперечним перерізом традиційного сталевих стрижня, який застосовують всередині катоду, є 122 × 122 мм² (14 884 мм²). Для його заміни Cu стрижнем (співвідношення електропровідності 10), і мати при цьому такий же електричний опір для такої ж довжини стрижня, буде достатньо Cu стрижня із поперечним перерізом, що становить 1 488 мм², тобто Cu стрижня із висотою 70 мм і товщиною 21,3 мм. Висота Cu стрижня становить лише 57 % висоти сталевих стрижня і ширина Cu стрижня становить лише 17 % ширини сталевих стрижня.

Теплове розширення Cu стрижнів від кімнатної температури до 1000 °C становить 0,3-0,4 мм, тоді як сталевий стрижень шириною 122 мм буде розширюватись на 1,4-1,5 мм, тобто в 4-5 разів більше. Таке розширення сталевих стрижнів, що становить більше 1 мм, призводить до величезного напруження у радіусі гнізда і призводить до появи тріщин лівого або правого краю. Щоб запобігти цьому у випадку сталевих стрижнів, необхідно при кімнатній температурі забезпечувати початкові повітряні зазори. Перекриваюче теплове розширення сталевих стрижня при робочій температурі, зазвичай, має бути на рівні 0,1-0,3 мм. Вказаний діапазон отримують для Cu стрижнів в результаті теплового розширення без будь-якого початкового повітряного зазору або за допомогою щільної механічної посадки (тобто початкового повітряного зазору, який вимірюється приблизно в декілька мкм) у гнізді. Щільна механічна посадка є достатньо гарною, і є переважною для забезпечення високого контактного тиску при робочій температурі, і при цьому не перенапружує краї матеріалів катоду. Менша висота краю також підтримує вказане низьке напруження матеріалу катоду.

Вимірювання CVD (Cathode Voltage Drop - падіння напруги на катоді) і катодного електричного опору RuC катода показали та продемонстрували низький електричний контактний опір і низьку контактну напругу, навіть із 30-50 % площі контакту порівняно із сталевими стрижнями.

У випадку застосування RuC катода відповідно до винаходу, в результаті забезпечення дуже тонкого сталевих захисного шару на міді/мідному сплаві, проблема різниці теплового розширення зведена до мінімуму. Проблема початкового повітряного зазору та недостатнього електричного контакту усувається, а контактний тиск забезпечується протягом всього часу.

Температура плавлення Cu зменшується із збільшенням сплавлення із Al та Si або іншими елементами

Тонкий сталевий бар'єр відповідно до винаходу буде запобігати сплавленню Cu із такими елементами, як Al і Si, під час роботи у електролізній комірці. Вказане буде запобігати будь-якому плавленню, що може відбуватись без захисту. Електропровідність, а також температуру плавлення Cu (1083 °C), знижуються в результаті сплавлення, як може бути показано за допомогою фазової діаграми.

Зменшення товщини захисту до 1 тонкого шару

В традиційних конструкціях Cu стрижнів, Cu захищена виключно чавуном, але в більшості випадків Cu частини захищені двома товстими шари. Перший шар являє собою чавун, отриманий в результаті процесу прикріплення стрижня чавуном, який зазвичай має товщину, що становить 10-30 мм. Другий шар являє собою товстий сталевий шар навколо вставки із Cu, чия товщина залежить від форми та конструкції і, як правило, знаходиться у діапазоні 10-200 мм. Загальна товщина 2 шарів становить 20-200 мм.

Завдяки новому рішенню стосовно RuC, захисний бар'єр зменшується до одного тонкого шару сталі (переважно без застосування чавуну), який є достатнім для захисту протягом всього терміну експлуатації комірки. У випадку RuC товщина тонкого сталевго шару зменшується в 5-20 разів порівняно із традиційними конструкціями.

Приклад 1

Прямокутне гніздо, яке має 27 мм ширини і 105 мм глибини, було виточено в заготовках блоків традиційного вуглецевого катоду розміром 400 × 450 × 3300 мм за допомогою звичайної кінцевої фрези, що рухалась через нижню поверхню заготовки блоку. Два мідні катодні струмоприймальні стрижні, покриті сталлю, відповідно до винаходу, як зазначено нижче, розміром 27 × 85 × 1670 мм (ширина × висота × довжина), вставляли симетрично у сформоване гніздо кожного блоку, залишаючи зазор 150 мм посередині блоку, який заповнювали звичайним вогнетривким матеріалом. За необхідності, внаслідок незначних деформацій струмоприймального стрижня, для проштовхування струмоприймальних стрижнів у гніздо застосовували механічний або гідравлічний прес. Різні варіанти покриття із сталі були отримані за допомогою холодної прокатки на прямокутних мідних стрижнях: товщина покриття із сталі 1,0 мм, 1,7 мм, 2,0 мм, і 2,5 мм із відповідним мідним стрижнем, що має поперечний переріз (ширина × висота) 25,0 × 83,0 мм, 23,6 × 81,6 мм, 23,0 × 81,0 мм, і 22,0 × 80,0 мм, із приблизним об'ємним співвідношенням міді до сталі, що становить 9,4, 5,2, 4,5, і 3,3. Потім зовнішні кінці струмоприймальних стрижнів з'єднували за допомогою сталевго блоку більшого поперечного перерізу, який потім під'єднували до джерела електричного струму електролізної комірки.

Приклад 2

Кожен із мідних катодних струмоприймальних стрижнів, таких, як описано в Прикладі 1, покривали шаром низьковуглецевої сталі товщиною 2 мм. Поперечний переріз катодного струмоприймального стрижня, включаючи шар низьковуглецевої сталі товщиною 2 мм, нанесений за допомогою холодної прокатки, становив 30 × 75 × 1670 мм (ширина × висота × довжина). При цьому струмоприймальний стрижень складається із мідної серцевини із прямокутним поперечним перерізом розміром 26 × 71 мм (ширина × висота). Сталевий шар має на всіх чотирьох кутах зовні по всій довжині прямокутної форми має радіус, що становить 3,4 мм. На кінці катодного струмоприймального стрижня для його під'єднання до зовнішнього джерела електричного струму застосовували сталеву пластину розміром 30 × 75 мм (ширина × висота) і товщиною 3 мм. Допуск стосовно ширини катодних струмоприймальних стрижнів становив +/- 30 мкм по всій довжині.

Прямокутне гніздо шириною 30,07 мм (+/- 30 мкм по всій довжині) і радіусом 4,0 мм та глибиною 105 мм було виточено в заготовці блоку традиційного вуглецевого катоду із розмірами 400 × 450 × 3300 мм, за допомогою звичайної кінцевої фрези, що рухалась через нижню поверхню заготовки блоку. Між катодним струмоприймальним стрижнем і виточеним гніздом застосовували початковий номінальний повітряний зазор в 0,07 мм. Два катодні струмоприймальні стрижні відповідно до винаходу, розміром 30 × 75 × 1670 мм (ширина × висота × довжина), вставляли симетрично у сформоване гніздо, залишаючи зазор в 150 мм посередині блоку, який заповнювали звичайним вогнетривким матеріалом. За необхідності, внаслідок незначних деформацій струмоприймального стрижня, для проштовхування струмоприймальних стрижнів у гніздо застосовували механічний або гідравлічний прес.

Потім зовнішні кінці струмоприймальних стрижнів з'єднували через сталевий блок більшого поперечного перерізу, який потім під'єднували до джерела електричного струму електролізної комірки.

Приклад 3

Прямокутне гніздо шириною 27 мм і глибиною 105 мм було виточено в заготовці блоку традиційного вуглецевого катоду із розмірами 400 × 450 × 3300 мм за допомогою звичайної кінцевої фрези, що рухалась через нижню поверхню заготовки блоку. Два катодні струмоприймальні стрижні, покриті сталлю, відповідно до винаходу, як зазначено нижче, розміром 27 × 85 × 1670 мм (ширина × висота × довжина) вставляли симетрично у сформоване гніздо, залишаючи зазор в 150 мм посередині блоку, який заповнювали звичайним вогнетривким матеріалом. За необхідності, внаслідок незначних деформацій струмоприймального стрижня, для прошовування струмоприймальних стрижнів у гніздо застосовували механічний або гідравлічний прес. Струмоприймальний стрижень складається із мідної серцевини із прямокутним поперечним перерізом 21,4 × 79,4 мм (ширина × висота), яка оточена подвійним шаром графітової фольги товщиною 0,1 мм кожен. Потім, вказаний проміжний матеріал за допомогою холодної прокатки покривають шаром низьковуглецевої сталі товщиною 1,7 мм. І в кінці, сталевий шар покривають шарами нікелю (товщиною 0,4 мм) і хрому (товщиною 0,4 мм), після чого покривали ще одним шаром графітової фольги (товщиною 0,1 мм), в результаті чого отримували згадані вище загальні розміри. Потім зовнішні кінці струмоприймальних стрижнів з'єднували через сталевий блок більшого поперечного перерізу, який потім під'єднували до джерела електричного струму електролізної комірки.

Випробування

Комірки для виробництва алюмінію мали катодні блоки і катодні струмоприймачі Прикладів 1 і 2, без будь-якого прикріплення стрижня за допомогою чавуну або клею або набивної подової маси, які піддавали тривалому випробуванню протягом періоду часу, що становив принаймні 20 місяців. Комірки запускали з електричним попереднім нагріванням, застосовуючи повне струмове навантаження, що становить 11,0 кА на катод (без шунтів). Середня щільність електричного струму катоду становила 0,83 А/см². Під час роботи, комірки працювала із середнім електричним струмом, що становив 5,5 кА на мідний стрижень, на кожній стороні катодів. Робоча температура ванни знаходилась у діапазоні від 955 °С до 975 °С. Для випробування надійності мідних стрижнів при більш високій температурі, комірку піддавали температурі 1100 °С протягом 10 годин. При цьому при розкриванні комірки впливу високої температури не спостерігали. Катоди були графітізовані із теплопровідністю, близькою до 100 Вт/мК, при температурі 1000 °С. Періодично вимірювали напругу між рідким металом і кінцем струмоприймального стрижня, разом із електричним струмом. Як показано на Фігурі 6, електричний опір залишався квазіпостійним протягом 20 місяців, і становив приблизно 40 мОм.

Фігура 7 являє собою отримане за допомогою мікроскопа зображення вертикального розрізу розрізаного мідного стрижня 40 із захисним сталевим шаром 41 товщиною 2,5 мм (Приклад 1), яке показує сталевий інтерметалічний сплавлений алюміній 42, утворений на захисному шарі на стороні 44 вугільного катоду після експлуатації в комірці Холла-Еру протягом 18 місяців. 100 %-ва чиста мідь 40 захищена, і не показує концентрації алюмінію після 18 місяців. Шар 42 алюмінію може варіюватись в залежності від виду вугільного катоду. В нашому прикладі він має товщину 400 мікрон. На стороні мідної серцевини, шар 45 товщиною 50 мікрон містить деяку кількість міді, дифундованої в захисний шар. Захисний тонкий сталевий шар 41 показує сітку із карбідів 46.

Фігура 8 являє собою графік обчисленої концентрації дифундованого алюмінію на межі розділу міді та тонкого сталевого захисного шару зі сторони сталі, в залежності від часу роботи комірки в місяцях, екстрапольованого до 100 місяців, для комірки відповідно до винаходу із покриттям із сталевого шару товщиною 2 мм на мідній серцевині (Приклад 2). Як можна побачити із кривої, дифузія алюмінію суттєво зменшена, а саме, концентрація дифундованого алюмінію залишається нижче 1,2 % в кінці всього екстрапольованого терміну експлуатації комірки.

Варіанти

Умови наведених вище Прикладів можуть змінюватись, як зазначено нижче, без шкоди для роботи з точки зору робочої напруги комірки, терміну експлуатації, та захисту мідного шару від небажаного сплавлення алюмінієм.

Замість прямокутного поперечного перерізу, мідні струмоприймальні стрижні можуть мати квадратний поперечний переріз або круглий поперечний переріз.

Товщина сталевого шару може варіюватись від 0,15 мм до 4 мм. При товщині менше 0,15 мм сталевий шар забезпечує недостатню захисну дію. Сталевий шар товщиною понад 4 мм призводить до збільшення робочого потенціалу і проблем з рекуперацією міді в кінці терміну експлуатації комірки. В межах цих крайніх значень, товщина сталевого шару переважно становить від 1,5 до 3 мм.

Якщо під шаром або зверху шару графіту та/або нікелю та/або хрому та/або міді нанесений

проміжний матеріал, то його товщина переважно становить від 1 мкм до 1 мм, і зазвичай має бути меншим товщини сталевому шару.

Зазор між розташованими навпроти один одного кінцями струмоприймальних стрижнів може варіюватись винятково в залежності від довжини мідних струмоприймальних стрижнів, для
5 врахування їх теплового розширення при робочій температурі комірки.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Комірка для виробництва алюмінію, що містить подовжений катодний струмоприймальний стрижень, що контактує із вуглецевим катодом, причому подовжений катодний струмоприймальний стрижень виготовлений із електропровідної міді або мідного сплаву, покритих на зверненій до катода поверхні або з усіх сторін захисним сталевим шаром, який є більш механічно і хімічно стійким, ніж мідь або мідний сплав, яка **відрізняється** тим, що захисний сталевий шар є тонким і його товщина відповідає мінімальній товщині шару, яка є достатньою для формування ефективного бар'єру дифузії для захисту міді або мідного сплаву від дифузії продуктів реакції, що утворюються на вуглецевому катоді під час роботи, причому об'ємне співвідношення міді або мідного сплаву і тонкого сталевому захисного шару становить принаймні 200 %, тонкий захисний сталевий шар має товщину від 0,15 до 4 мм, і тонкий захисний сталевий шар знаходиться у прямому або опосередкованому контакті із вуглецевим катодом.
2. Комірка за п. 1, причому тонкий захисний сталевий шар отриманий із вуглецевої сталі або легованої сталі.
3. Комірка за п. 2, причому тонкий захисний шар отриманий із низьковуглецевої сталі, легованої сталі на основі хрому, легованої сталі на основі нікелю або легованої сталі на основі хрому та нікелю.
4. Комірка за одним із попередніх пунктів, причому товщина тонкого сталевому захисного шару становить від 1,5 до 3 мм.
5. Комірка за одним із попередніх пунктів, причому катодний струмоприймальний стрижень має циліндричну сердцевину із міді або мідного сплаву, і захисний тонкий сталевий шар являє собою трубку, яка притиснута до сердцевини із міді або мідного сплаву таким чином, що сердцевина із міді або мідного сплаву знаходиться у повному контакті із захисним шаром для досягнення рівномірного тиску катодного струмоприймального стрижня на вугільний катод під час роботи.
6. Комірка за одним із попередніх пунктів, причому спочатку між міддю або мідним сплавом і захисним тонким сталевим шаром існує зазор, причому вказаний зазор є меншим, ніж теплове розширення сердцевини із міді або мідного сплаву.
7. Комірка за одним із пп. 1-4, причому мідь або мідний сплав має вигляд стрижня прямокутного поперечного перерізу, який захищений на одній стороні, зверненій до катода, захисним тонким сталевим шаром.
8. Комірка за п. 7, причому вуглецевий катод містить гніздо, і де а) захисний тонкий сталевий шар знаходиться у прямому контакті зі стінками зазначеного гнізда у вуглецевому катоді, або б) захисний тонкий сталевий шар містить електропровідне верхнє або нижнє покриття, що не містить заліза, яке є тоншим за зазначений тонкий сталевий шар, що знаходиться у прямому контакті зі стінками гнізда у вуглецевому катоді.
9. Комірка за п. 8, причому захисний тонкий сталевий шар покритий додатковим верхнім шаром та/або нижнім шаром міді, нікелю та/або хрому, та/або графітової фарби або шаром фольги.
10. Комірка за п. 9, причому додатковий верхній шар та/або нижній шар має товщину, що становить від 1 мкм до 1 мм.
11. Комірка за п. 8, причому захисний тонкий сталевий шар, який необов'язково містить електропровідне верхнє або нижнє покриття, що не містить заліза, знаходиться у контакті із вуглецевим катодом через електропровідний шар набивної подової маси, чавуну або клею.
12. Комірка за будь-яким із пп. 1, 2, 3 або 4, причому мідь або мідний сплав має вигляд прямокутного стрижня, причому захисний тонкий сталевий шар нанесений на всі сторони прямокутного стрижня або на одну сторону прямокутного стрижня, а з боку, суміжного з покритою стороною, принаймні частково, - вздовж двох інших сторін прямокутного стрижня.
13. Вузол катодного струмоприймача комірки для виробництва алюмінію, що містить подовжений катодний струмоприймальний стрижень, що контактує із вуглецевим катодом, причому подовжений катодний струмоприймальний стрижень виготовлений із електропровідної міді або мідного сплаву, покритих на зверненій до катода поверхні або з усіх сторін захисним сталевим шаром, який є більш механічно і хімічно стійким, ніж мідь або мідний сплав, який **відрізняється** тим, що захисний сталевий шар є тонким і його товщина відповідає мінімальній

товщині шару, яка є достатньою для формування ефективного бар'єру дифузії для захисту міді або мідного сплаву від дифузії продуктів реакції, що утворюються на вуглецевому катоді під час роботи, причому об'ємне співвідношення міді або мідного сплаву і тонкого сталевого захисного шару становить принаймні 200 %, тонкий захисний сталевий шар має товщину від 0,15 до 4 мм, і тонкий захисний сталевий шар знаходиться у прямому або опосередкованому контакті із вуглецевим катодом.

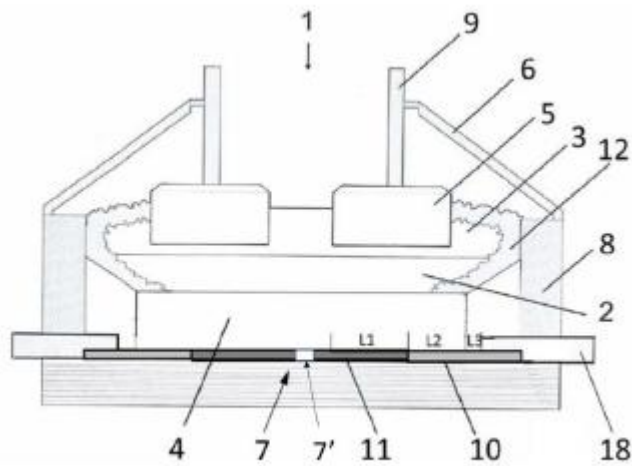


Fig. 1

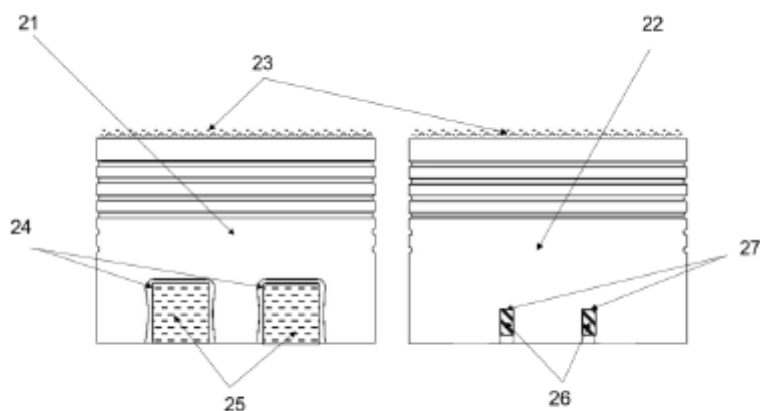


Fig. 2

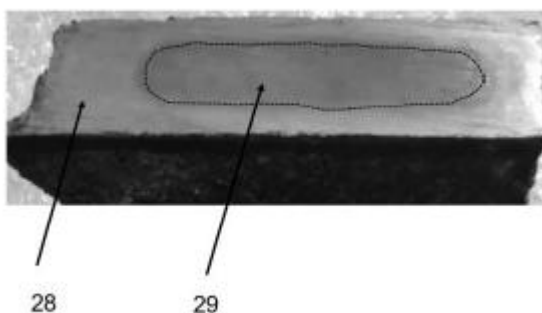


Fig. 3

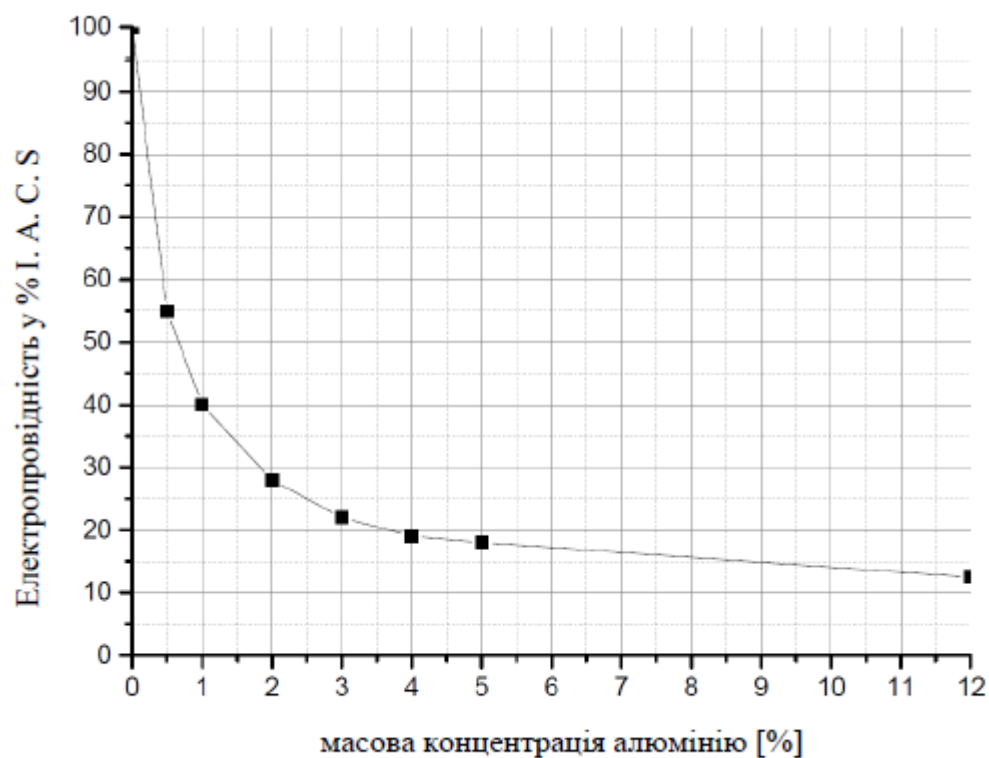


Fig. 4

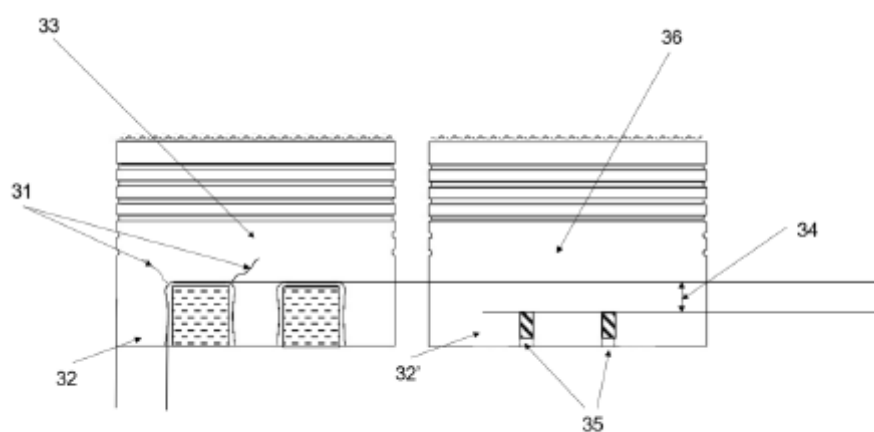


Fig. 5

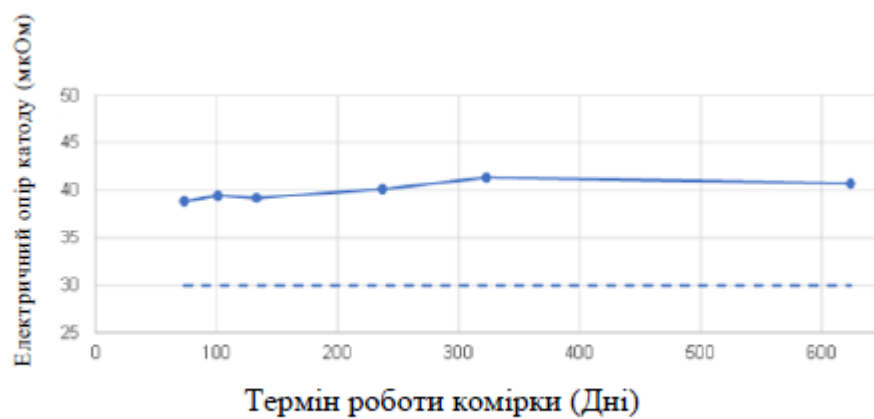


Fig. 6

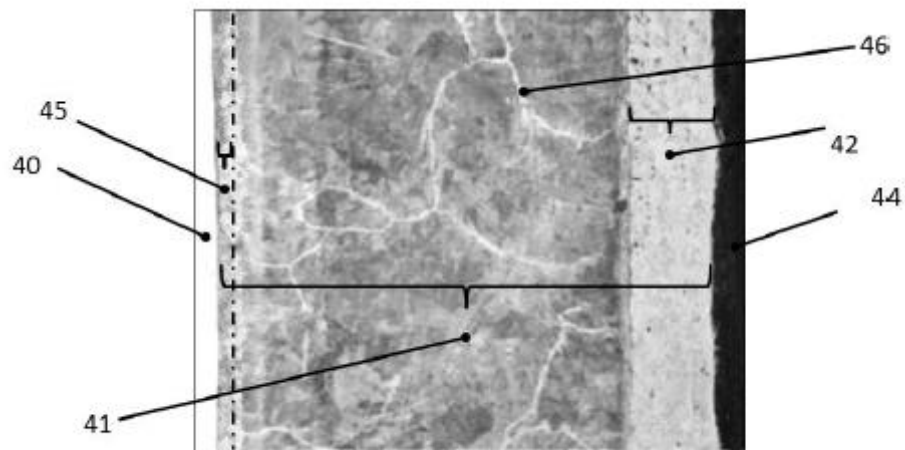


Fig. 7

Розвиток концентрації алюмінію на межі розділу міді та сталевго захисного шару зі сторони сталі в залежності від часу роботи комірки в місяцях

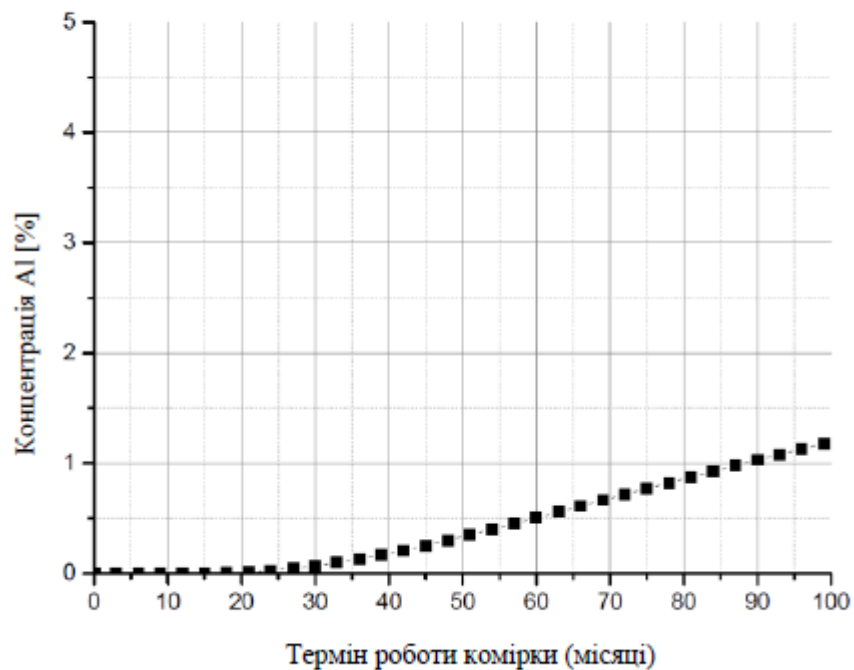


Fig. 8