

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035328**(13) **B1**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.05.28**

(51) Int. Cl. **C25C 3/08 (2006.01)**  
**C25C 3/10 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**201990280**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.06.01**

### (54) ЭЛЕКТРОЛИЗЕР И СПОСОБ ЕГО РЕМОНТА

(31) **20161170**

(32) **2016.07.13**

(33) **NO**

(43) **2019.07.31**

(86) **PCT/NO2017/000018**

(87) **WO 2018/012981 2018.01.18**

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

(72) Изобретатель:  
**Лиллебю Андерс, Хаген Эйрик (NO)**

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

(56) **US-B2-7678244**  
**US-A-4608135**

Chun, C. M. et al., "Metal dusting corrosion of ferritic steels with varying chromium content", Proceedings-Electrochemical Society (2005), 2004-16 (High Temperature Corrosion and Materials Chemistry V), 101-115. CODEN: PESODO; ISSN: 0161-6374

Slabbert, G.A. et al., "The effect of the matrix structure on the metal dusting rate in hydrocarbon environments", Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy (2013), 113(2), 81-90. CODEN: JSAMAP; ISSN: 2225-6253

(57) Электролизер типа Холла-Эру для производства алюминия, имеющий обожженные аноды из углеродистого материала и катодную конструкцию, включающую катодный кожух, изготовленный из материала стали и имеющий, кроме того, подину и борта, опорой для которых являются конструкционные элементы, такие как шпангоуты и балки, где катодная конструкция, кроме того, включает защитную и изолирующую футеровку внутри катодного кожуха и катодную подину на углеродной основе с внедренными в нее блоками, и где на упомянутой катодной подине произведенный металлический алюминий образует слой, и электролизер имеет электролитическую ванну, расположенную выше упомянутого металлического алюминия, причем аноды находятся в электрическом контакте с упомянутым электролитом, где по меньшей мере часть стального катодного кожуха и/или фланцевых листов изготовлена из ферритной нержавеющей стали (FSS). Способ относится к способу ремонта для замены частей из обычно используемой углеродистой стали на ферритную нержавеющую сталь по меньшей мере в частях стального катодного кожуха и/или фланцевых листов, подвергшихся серьезному воздействию коррозии и порчи. Способ ремонта в результате приводит к получению конструкции либо из однородного, либо из композитного материала в областях, подвергшихся воздействию.

**B1****035328****035328****B1**

Изобретение относится к катодному кожуху электролизера, а говоря более конкретно к материалу кожуха электролизера типа Холла-Эру для производства алюминия. Изобретение также относится к способу ремонта такого катодного кожуха.

Электролизеры для производства алюминия на основе принципа Холла-Эру обычно имеют обожженные аноды в своей верхней части и катодную конструкцию в своей нижней части. Катодная конструкция в основном включает стальной катодный кожух, сформированный в виде кожуха, имеющего борта и подину и снабженного вертикальными элементами жесткости и горизонтальными балками на своей внешней стороне, которые также изготовлены из стали, при этом катодная конструкция, кроме того, снабжена слоями защитной и изолирующей футеровки внутри катодного кожуха. В горизонтальной нижней части катодной конструкции обычно скомпонованы электропроводящие углеродные блоки. Катодная конструкция в ходе эксплуатации включает слой расплавленного металлического алюминия и выше него материал расплавленной ванны, имеющий температуру, которая может составлять приблизительно 970° или даже более того.

Основная черта стального кожуха, включающего элементы жесткости и балки, заключается в сохранении конфигурации геометрии и размеров для катодной конструкции на протяжении ее срока службы в ходе эксплуатации. Вследствие непрерывности химического разбухания материала катода и футеровки, а также задействованных высоких температур и того воздействия, которое это оказывает на свойства задействованных футеровки и стальных компонентов, было предпринято несколько попыток изготовления конструкции стального катодного кожуха и конфигурации элементов жесткости, способных противостоять данному воздействию долговременным образом.

Кроме того, внутренняя часть стального катодного кожуха подвергается воздействию высоких температур и коррозионно-активных газов. Наиболее подверженные воздействию области, как это было продемонстрировано, находятся в области, находящейся от верха стального катодного кожуха, то есть от фланцевого листа, и внутренней поверхности стального катодного кожуха позади футеровки бортовых стенок, вплоть до поверхности раздела ванна/металл или даже вплоть до уровня внедрения блюмсов (шин) в катодные углеродные блоки.

После увеличения силы электрического тока в электролизере наблюдалась увеличенная скорость коррозии в данной области.

Эффект от данной коррозии заключается в негативном воздействии на способность катодного кожуха обеспечивать надлежащим образом опору для материалов футеровки.

Кроме того, продукт коррозии характеризуется теплопроводностью, которая отличается от теплопроводности первоначально установленной стальной пластины. Это может в результате привести к измененному термическому поведению электролизера в подверженных воздействию областях.

Кроме того еще, как это признано, данный тип коррозии может вызвать высокие издержки на ремонт.

Механизм данной конкретной увеличенной скорости коррозии предположительно связан с коррозионным металлическим пылеобразованием.

На основании данных открытий изобретатели инициировали работу, которая могла бы привести к получению уменьшенной скорости коррозии в подверженной воздействию части стального катодного кожуха.

Теоретически, одно решение могло бы заключаться в защите мягкой стали, которая используется в настоящее время. На верхнем бортовом участке это могло бы быть осуществлено в результате предотвращения прохождения коррозионно-активных газов через затвердевшую корку, составляющую боковой карниз, в результате придания бортовой футеровке большей непроницаемости для таких газов.

Однако, следуя предположению о возможности соотнесения данного эффекта коррозии с металлическим пылеобразованием, формирующим явление коррозии, изобретатели начали проводить определенные эксперименты по коррозии, которые привели к получению практически реализуемого решения проблемы, заключающегося в отыскании более подходящего материала стали для катодного кожуха.

Коррозионные испытания, проводимые в отношении данного материала и моделирование предполагаемых условий коррозии, привели к выбору конкретной марки стали.

При полномасштабном функционировании данное открытие доказало уменьшение скорости коррозии с коэффициентом 10.

Данные и дополнительные преимущества могут быть достигнуты в соответствии с изобретением, которое описывается в прилагаемой формуле изобретения.

В последующем изложении изобретение будет дополнительно описано при использовании примеров и фигур, где

фиг. 1 раскрывает трехмерное изображение конструкции катодного кожуха;

фиг. 2 раскрывает теоретическое представление о механизме коррозии;

фиг. 3 раскрывает свойства различных марок стали;

фиг. 4 раскрывает прирост/увеличение массы металла, связанные с воздействием и температурой различных материалов.

Как это можно видеть на фиг. 1 продемонстрировано в трехмерном изображении очертание конст-

рукции катодного кожуха 10, где прежде всего показаны только стальные пластины, а не вертикальные элементы жесткости и горизонтальные балки. Кроме того продемонстрированы одна часть одного длинного борта 11, одна часть одного короткого борта 12 и часть подины 6.

Верх длинной бортовой стенки 11 включает в качестве основной составной части фланцевый лист 1, и, соответственно, верх короткой бортовой стенки 12 включает в качестве основной составной части фланцевый лист 2.

Кроме того, как это можно видеть, верхние части длинной бортовой стенки и короткой бортовой стенки включают, соответственно, часть 3 и 4, которые скомпонованы ниже фланцевых листов 1 и 2. Между частью 3 и подиной скомпонована нижняя часть 7, демонстрирующая отверстия 8, 8' для блум-сов катодной конструкции (не показаны). Между частью 4 и подиной имеет место подобная компоновка нижней части 5, однако, при отсутствии отверстий.

Один или несколько компонентов 1-4 могут быть изготовлены из ферритной нержавеющей стали (FSS) в виде либо однородного материала, либо композита с покрытием для существующего материала кожуха в виде футеровки или облицовки.

В случае однородного материала подходящая для использования толщина пластины будет находиться в диапазоне от 15 до 25 мм, предпочтительно составлять 20 мм.

В случае композитного материала, где материал FSS покрывает существующий материал кожуха в виде футеровки или облицовки, подходящая для использования толщина пластины будет находиться в диапазоне от 1 до 5 мм, предпочтительно составлять 3 мм.

Компоненты 5-7 могут быть изготовлены из стали для конструкций катодных кожухов, которая используется обычно, например, углеродистой стали.

В настоящем документе термин "углеродистая сталь" также может быть использован и для обозначения стали, которая не является нержавеющей сталью, в данном варианте использования углеродистая сталь может включать легированные стали.

В одном варианте осуществления ферритная нержавеющая сталь (FSS) характеризуется следующей далее композицией сплава в мас. %:

Cr - 10,5-18,0;

C - 0,02-0,1;

Ni - 0,0-0,5;

Mn - 0,0-1,0;

Mo - 0,0-1,25;

Ti - 0,00-0,25;

Nb - 0,00-0,35;

Fe и неизбежные примеси - остальное.

Химический состав в своей основе имеет открытие того, что наиболее важные легирующие элементы, которые обеспечивают получение достигнутой коррозионной стойкости для данной конкретной области применения в электролизере, представляя собой Cr и в некоторой степени Ni.

Во втором варианте осуществления ферритная нержавеющая сталь (FSS) характеризуется следующей далее композицией сплава в мас. %:

Cr - 10,5-18,0;

C - 0,02-0,1;

Ni - 0,1-0,5;

Mn - 0,5-1,0;

Mo - 0,5-1,25;

Ti - 0,05-0,25;

Nb - 0,05-0,35;

Fe и неизбежные примеси - остальное.

Фиг. 2 раскрывает теоретическое представление о механизме коррозии и то, что металлическое пылеобразование представляет собой механизм коррозии, воздействующий на стальной кожух и вызывающий серьезное повреждение намного быстрее, чем то, что наблюдалось прежде. Циклическое изменение температуры, представляющее собой результат замены анодов, предположительно оказывает воздействие как на подверженность стали металлическому пылеобразованию, так и на условия среды. Вследствие неоднократных замен анодов при производстве первичного алюминия среда под верхней пластиной может циклически изменяться, переходя между условиями восстановительного и окислительного газов, и, таким образом, сохранять условия, благоприятствующие прохождению реакций металлического пылеобразования.

Фиг. 3 раскрывает физические свойства для различных марок сталей в числе данных углеродистых сталей, ферритных нержавеющих сталей и аустенитных нержавеющих сталей. Как можно видеть, коэффициенты термического расширения ферритной нержавеющей стали (Ferritic SS) и углеродистых сталей очень близки, тогда как теплопроводность первой составляет немного менее половины теплопроводности вторых.

Как можно видеть, аустенитная сталь является менее подходящей для использования в случае де-

шевой термонагруженной конструкции, исходя из удельных расходов на единицу массы и коэффициента термического расширения.

Фиг. 4 раскрывает прирост/увеличение массы металла, связанные с воздействием и температурой различных материалов. Начиная с левой стороны на диаграмме: S355JG3 - обычная конструкционная сталь, углеродистая сталь 16Mo3 - жаропрочная сталь, котельная сталь, углеродистая сталь P265H - жаропрочная сталь, котельная сталь, углеродистая сталь AISI316 - DIN 1.4404 - аустенитная нержавеющая сталь Nirosta 4003 - DIN 1.4003 - ферритная нержавеющая сталь S235JR - дешевая конструкционная сталь, углеродистая сталь.

Как можно видеть из диаграммы, смещение от обычно используемого материала S235 (номер шесть от левой стороны на диаграмме) к материалу DIN1.4003 (номер пять от левой стороны на диаграмме) будет радикально уменьшать коррозию.

Материал EN/DIN 1.4003 характеризуется значительно меньшей скоростью коррозии при использовании в коррозионно-активной среде электролизеров в сопоставлении с тем, что имеет место для других материалов, использующихся на сегодняшний день, уменьшение имеет место с коэффициентом, составляющим приблизительно 10.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электролизер типа Холла-Эру для производства алюминия, имеющий обожженные аноды из углеродистого материала и катодную конструкцию, включающую катодный кожух, изготовленный из стали и имеющий подину и борта, опорой для которых являются конструкционные элементы, такие как шпангоуты и балки, где катодная конструкция, кроме того, включает футеровку из защитных и изолирующих материалов внутри катодного кожуха и катодную подину на углеродной основе с введенными в нее бляхами, причем на упомянутой катодной подине полученный металлический алюминий образует слой, и, кроме того, имеющий электролитическую ванну, расположенную выше упомянутого металлического алюминия, причем аноды находятся в электрическом контакте с электролитом, отличающийся тем, что катодный кожух над выходными отверстиями катодных стержней включает части, изготовленные из ферритной нержавеющей стали (FSS).

2. Электролизер по п.1, отличающийся тем, что фланцевые листы (1, 2) сверху стального кожуха включают части, изготовленные из ферритной нержавеющей стали (FSS).

3. Электролизер по п.1, отличающийся тем, что борта катодного кожуха ниже выходных отверстий бляшек и подина катодного кожуха включают части, которые изготовлены из ферритной нержавеющей стали (FSS).

4. Электролизер по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что катодный кожух изготовлен из ферритной нержавеющей стали (FSS) по всей толщине его стенки и образован из гомогенного материала.

5. Электролизер по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что материал катодного кожуха представляет собой композитный материал, состоящий из двух слоев, причем внешний слой образован из обычной углеродистой стали, а внутренний слой образован из ферритной нержавеющей стали (FSS).

6. Электролизер по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что толщина пластины ферритной нержавеющей стали (FSS) предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 25 мм.

7. Электролизер по п.4, отличающийся тем, что толщина пластины ферритной нержавеющей стали (FSS) в гомогенном материале находится в диапазоне от 15 до 25 мм.

8. Электролизер по п.5, отличающийся тем, что толщина пластины ферритной нержавеющей стали (FSS) в композитном материале находится в диапазоне от 1 до 5 мм.

9. Электролизер по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что ферритная нержавеющая сталь FSS состоит из, мас. %:

Cr - 10,5-18,0;

C - 0,02-0,1;

Ni - 0,0-0,5;

Mn - 0,0-1,0;

Mo - 0,0-1,25;

Ti - 0,00-0,25;

Nb - 0,00-0,35;

Fe и неизбежные примеси - остальное.

10. Электролизер по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что ферритная нержавеющая сталь FSS состоит из, мас. %:

Cr - 10,5-18,0;

C - 0,02-0,1;

Ni - 0,1-0,5;

Mn - 0,5-1,0;

Mo - 0,5-1,25;

Ti - 0,05-0,25;

Nb - 0,05-0,35;

Fe и неизбежные примеси - остальное.

11. Способ ремонта катодной конструкции электролизера типа Холла-Эру для производства алюминия, включающей катодный кожух, изготовленный из стали, при этом кожух имеет подину и борта, опорой для которых являются конструкционные элементы, такие как шпангоуты и балки, причем катодная конструкция, кроме того, включает футеровку из защитных и изолирующих материалов внутри катодного кожуха и катодную подину на углеродной основе с внедренными в нее бляхами, причем верхняя часть стального катодного кожуха и/или фланцевые листы ослаблены в результате коррозии на внутренних сторонах,

отличающийся тем, что проводят

удаление любой бортовой футеровки в областях, подвергшихся воздействию,

с последующими либо вырезанием частей стального катодного кожуха и/или фланцевых листов, подвергшихся воздействию коррозии, и заменой их на пластины из свежего материала,

либо удалением достаточного количества подвергшейся воздействию стали и нанесением обшивки/облицовки пластиной из свежего материала на существующие стальной кожух и/или фланцевые листы для получения композитного материала,

где свежий материал представляет собой ферритную нержавеющую сталь (FSS).

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что ферритная нержавеющая сталь FSS состоит из, мас. %:

Cr - 10,5-18,0;

C - 0,02-0,1;

Ni - 0,0-0,5;

Mn - 0,0-1,0;

Mo - 0,0-1,25;

Ti - 0,00-0,25;

Nb - 0,00-0,35;

Fe и неизбежные примеси - остальное.

13. Способ по п.11, отличающийся тем, что ферритная нержавеющая сталь FSS состоит из, мас. %:

Cr - 10,5-18,0;

C - 0,02-0,1;

Ni - 0,1-0,5;

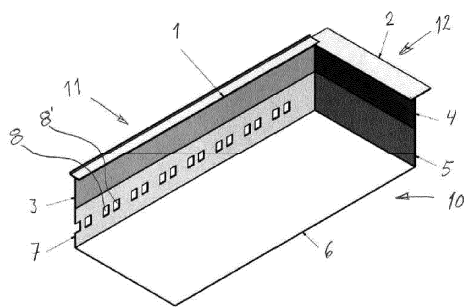
Mn - 0,5-1,0;

Mo - 0,5-1,25;

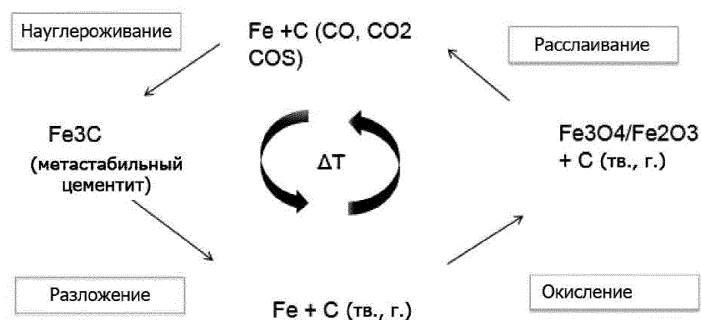
Ti - 0,05-0,25;

Nb - 0,05-0,35;

Fe и неизбежные примеси - остальное.



Фиг. 1

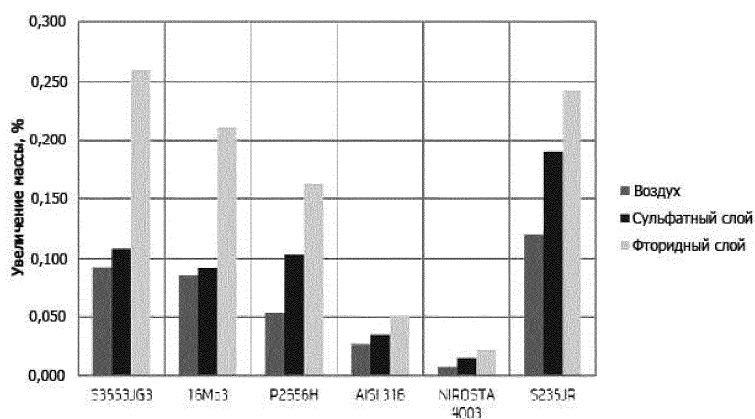


Фиг. 2

| Типичные свойства                             | Углеродистые стали, то есть, S235JR        |     |     |     | Ферритные SS, то есть, EN/DIN1.4003        |     |     |     | Аустенитные SS, то есть, EN/DIN 1.4404     |     |     |     |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------------------|-----|-----|-----|--------------------------------------------|-----|-----|-----|
| Теплопроводность [Вт/м-°C]                    | 55                                         |     |     |     | 25                                         |     |     |     | 15                                         |     |     |     |
| Коэффициент термического расширения [м/(м-К)] | От комнатной температуры до 400 °C ~ 12e-6 |     |     |     | От комнатной температуры до 400 °C 11,6e-6 |     |     |     | От комнатной температуры до 400 °C 17,5e-6 |     |     |     |
| Температура [°C]                              | RT                                         | 100 | 200 | 400 | RT                                         | 100 | 200 | 400 | RT                                         | 100 | 200 | 400 |
| Rp0.2 [МПа]                                   | 235                                        | 215 | 200 | 145 | 320                                        | 240 | 230 |     | 220                                        | 166 | 137 | 108 |
| Приблизительная стоимость                     | 8,5 норвежской кроны/кг<br>1 \$/кг         |     |     |     | 17 норвежских крон/кг<br>2 \$/кг           |     |     |     | 36 норвежских крон/кг<br>4,25 \$/кг        |     |     |     |

RT = комнатная температура

Фиг. 3



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2