

УДК 669.713

Защита поверхности анода алюминиевого электролизёра от окисления

Э.М. Гильдебрандт*,
Е.П. Вершинина, В.К. Фризоргер
*Сибирский федеральный университет,
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
ООО «Русская инжиниринговая компания», г. Красноярск,
660111 Россия, Красноярск, ул. Пограничников, 16¹*

Received 3.09.2010, received in revised form 10.09.2010, accepted 17.09.2010

Разработан материал и способ защиты поверхности анода от окисления углекислым газом. Выполнены термодинамические расчёты реакций взаимодействия предполагаемых материалов покрытий с CO_2 , HF и AlF_3 , проведён дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ композиций. Сделан сравнительный микроскопический анализ поверхности угольных материалов.

Ключевые слова: анод, расход углерода, реакция газификации, защитное покрытие.

Введение

Угольный анод алюминиевого электролизера сформирован из анодной массы, состоящей из нефтяного кокса (70 – 72 %) и кокса, получающегося в результате коксования каменногоугольного пека (30 – 28 %), играющего роль связующего материала.

Избыточный расход анода алюминиевого электролизёра получается в результате реакции углерода анода с кислородом воздуха и углекислым газом, являющимся одним из продуктов электролиза. Реакция газификации углерода активно протекает при температуре более 700 °С. Воздействию углекислого газа подвергается как часть поверхности анода между уровнем электролита и нижним краем анодного кожуха, так и поверхность, находящаяся в электролите.

Изучение «динамического» состава пылегазовой смеси [1] свидетельствует о том, что доминирующими в анодных газах являются монооксид углерода CO (в среднем 52 об.%) и диоксид углерода CO₂ (в среднем 39 об.%).

При селективном окислении матрицы связующего, обладающей большей реакционной способностью, частицы кокса-наполнителя отрываются от поверхности анода и попадают в электролит. Осыпавшиеся частицы углерода – составная часть «пены», удаление которой приводит к увеличению трудозатрат при электролизе. Связанная с протеканием этих процессов

* Corresponding author E-mail address: EGildebrandt@sfu-kras.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

величина избыточного расхода углерода составляет 150-200 кг С/т Al при общем расходе около 520 кг С/т Al.

Реакционная способность угольных материалов определяется несколькими основными факторами:

- наличием катализаторов или ингибиторов окисления в составе материала;
- доступом газа к реакционной поверхности анода.

Анализ публикаций с 1997 по 2006 гг. показал, что число исследований, в которых разрабатываются и предлагаются к использованию добавки к электродным массам, невелико. Несколько из них посвящено непосредственно анодам [2-4] и две работы [5, 6] – углеродной массе для подовых и бортовых блоков электролизёров.

Многочисленные работы по защитным покрытиям относятся, прежде всего, к катодным блокам [7-27]. Только в четырёх публикациях [4, 28-30] изложены способы защиты поверхности анода от окисления с использованием различных борсодержащих химических соединений. Предложен способ пропитки обожжённого анода раствором борной кислоты в вакууме для защиты от окисления под воздействием воздуха. Испытания этого метода проведены на трёх промышленных электролизёрах. Отмечено снижение окисления и более равномерный расход анодов.

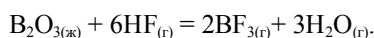
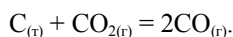
Основная проблема, возникающая при внедрении борсодержащего защитного покрытия, состоит в переходе бора в электролит, а затем и в металл. Поэтому целью лабораторных исследований является изучение защитных свойств борсодержащих покрытий с добавками глинозёма.

Экспериментальная часть

В качестве базового материала защитного покрытия поверхности анода выбраны оксид бора B_2O_3 и ортоборная кислота H_3BO_3 с добавками глинозёма.

Диаграмма состояния системы $B_2O_3 - Al_2O_3$ приведена на рис. 1. При температурах 470 – 1035 °С возможно образование химического соединения $B_2O_3 \cdot 2Al_2O_3$.

Две реакции взаимодействия диоксида углерода с коксом анода и оксида бора с фторидом водорода приведены ниже:



Для термодинамических расчётов изменения энергии Гиббса (ΔG^0_T) этих реакций использованы известные термодинамические свойства веществ [31-34]. Выбранный температурный диапазон 700 – 950 °С соответствует температуре поверхности анода между электролитом и анодным кожухом. Расчёты показали, что при увеличении температуры в названном диапазоне энергия Гиббса первой реакции уменьшается до -50 кДж, а второй – увеличивается от -38 кДж до -13 кДж.

Можно отметить, что при рабочих температурах поверхности анода возможно протекание этих реакций. Одна из них может привести к образованию нового для электролиза токсичного реагента BF_3 , предельно допустимая концентрация которого составляет 1 мг/м³ [35]. Расчёты

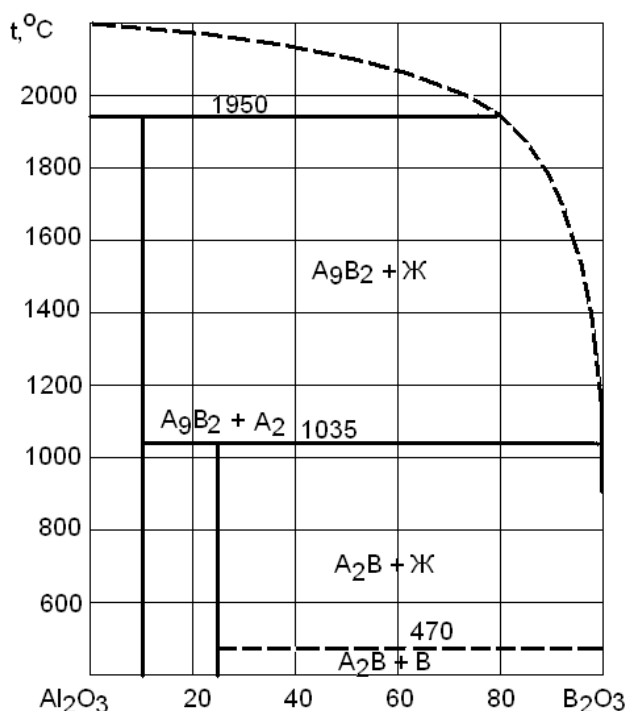


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A}) - \text{B}_2\text{O}_3(\text{B})$

отражают «нормализованную» ситуацию, когда исходное давление газообразных реагентов принято равным атмосферному.

Проведены исследования свойств композиции, в которой содержание глинозёма составило примерно 10 мас. %, а остальное – борная кислота. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГ) проведены на дериватографе Q-1500 D в режиме нагрева до 1000 °С образцов со скоростью 10 °С/мин.

Результаты исследований свойств борной кислоты показывают, что в соответствии с известными представлениями:

- убыль массы при переходе от борной кислоты к оксиду бора составляет 40 %;
- этот переход происходит в интервале температур 107 – 275 °С и описывается следующей схемой:



Далее происходит размягчение с образованием жидкой фазы.

На кривой ДТА системы на основе борной кислоты с добавкой 10 % (масс.) Al_2O_3 выявляются несколько эндотермических и экзотермических эффектов. Экзотермический эффект при температуре 763 °С может быть связан с температурой ликвидуса системы $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Два эндотермических эффекта – 641 и 615 °С, возможно, связаны с процессом синтеза химического соединения $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Для проверки этого предположения проведён рентгенофазовый анализ на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Проба того же состава предварительно нагревалась до температуры 950 °С, расплав выдерживали в течение трёх часов, а затем охлаждали. Рентгенограмма об-

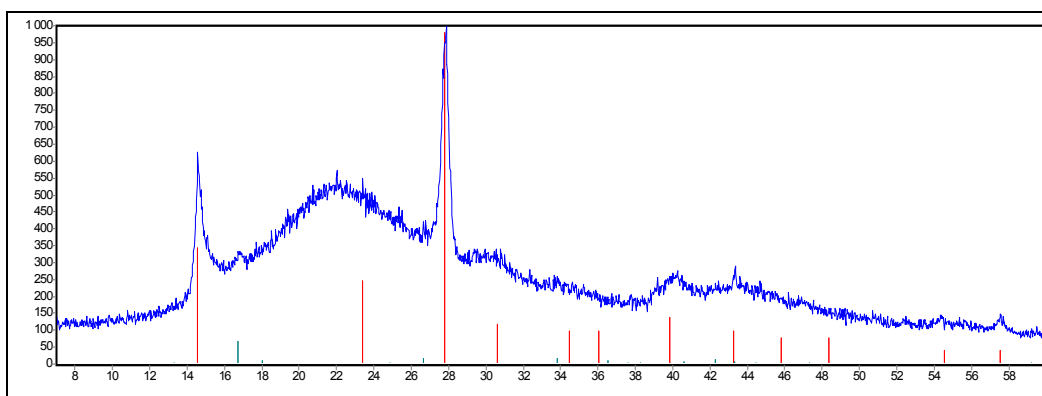


Рис. 2. Рентгенограмма образца

разца приведена на рис. 2. В образце с исходным содержанием оксида алюминия 10 мас.% находится 94 % B_2O_3 , из которых половина представлена кристаллической формой, а половина – аморфной. Содержание химического соединения $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ равно 6 %.

Полученные результаты показывают, что использование смеси борной кислоты и глинозёма приводит к образованию покрытия, в котором в качестве связующего выступает жидкий раствор на основе оксида бора, а в качестве твёрдого наполнителя – частицы химического соединения $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$.

Для проведения лабораторных испытаний защитных свойств борсодержащих химических соединений на угольных материалах был выбран шликерный метод. Он заключается в нанесении покрытия на поверхность образца в виде шликера – концентрированной суспензии или пасты. В состав исходной твёрдой фазы входили порошки борной кислоты (или оксида бора) и оксида алюминия с размером частиц от 1 до 200 мкм. В качестве жидкой составляющей шликера использовали воду. Особенность такого покрытия – жидкое состояние при нанесении покрытия при комнатных температурах, твёрдое состояние после сушки и снова образование жидкого слоя при температурах выше 300 °С.

Для исследований поведения защитных материалов в токе углекислого газа и в среде, содержащей фториды, создана лабораторная установка, схема которой приведена на рис. 3. Образец углеродного материала с покрытием (1) помещали на кварцевую подставку (2), которая одновременно служила для сбора осыпающихся в ходе окисления твёрдых частиц. Подставку с образцом устанавливали в кварцевой реторте (3) в силитовую печь сопротивления (4). Реторту герметизировали пробками (5), которые имели вводы для термопары (6), подачи и вывода газообразного реагента (7). Углекислый газ подавали от баллона через расходомер (8).

В опытах, моделирующих фторидную газовую среду, под образцом устанавливали тигель с фторидом алюминия (9). При температурах эксперимента AlF_3 переходил в газовую фазу, и масса его в тигле заметно уменьшалась. Взаимодействие фторида алюминия с водяным паром, содержащимся в углекислом газе, обеспечивало образование фторида водорода.

Образцы имели форму цилиндра высотой 22 мм и диаметром 55 мм, площадью (85 ± 5) см². Масса образцов составляла 80-90 г. Перед опытом каждый образец взвешивали, после взвешивания наносили покрытие из защитной пасты толщиной 2-3 мм и направляли на сушку. После сушки образцы снова взвешивали и на подставке устанавливали в реторту печи.

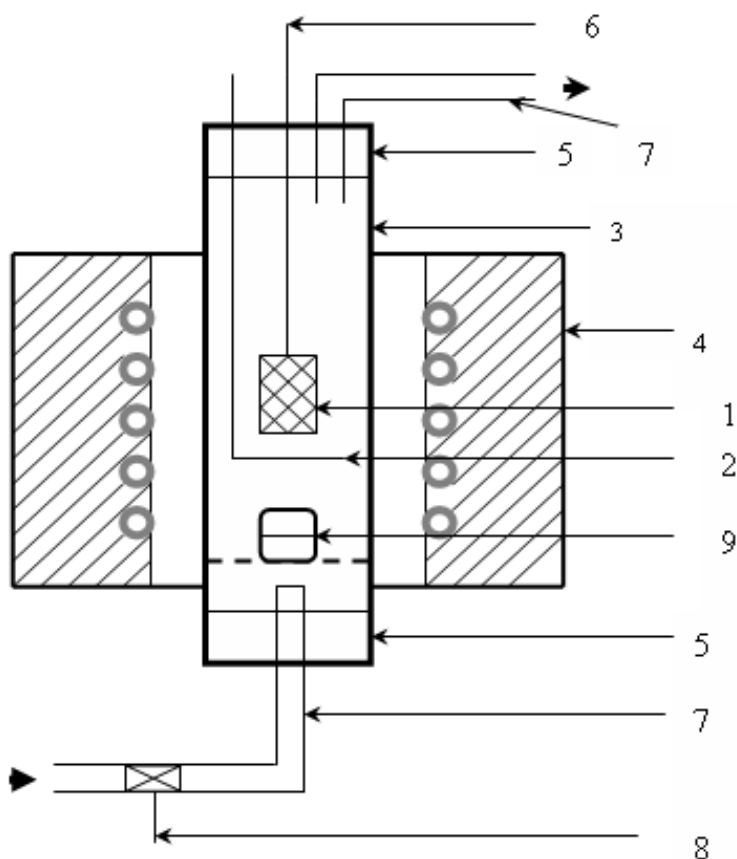


Рис. 3. Схема лабораторной установки: 1 – образец материала; 2 – кварцевая подставка; 3 – кварцевая реторта; 4 – печь сопротивления; 5 – пробка; 6 – ввод для термопары; 7 – подача и вывод CO_2 ; 8 – расходомер; 9 – тигель

После герметизации реторту продували аргоном, включали печь и температуру поднимали до рабочего значения $950\text{ }^\circ\text{C}$. После достижения заданной температуры подавали углекислый газ, продувку вели в течение трёх часов с расходом газа $50\text{ дм}^3/\text{мин}$. Затем печь отключали, а реторту заполняли аргоном. После охлаждения доставали подставку с образцом, собирали и взвешивали осыпавшиеся твёрдые частицы, а затем определяли массу образца после опыта. Толщина слоя защитного покрытия после обжига составляла $0,1\text{--}0,4\text{ мм}$.

Разрушаемость (P) и осыпаемость (O_c) рассчитывали по известной методике:

$$P = \frac{\Delta m}{t \times S}; \quad O_c = \frac{m}{t \times S},$$

где P – разрушаемость образца, $\text{мг}/\text{см}^2\text{ ч}$; Δm – убыль массы образца; t – время подачи газообразного реагента; S – площадь поверхности образца; m – масса осыпавшихся частиц материала.

Из этих экспериментальных величин можно рассчитать величину окисляемости (O_k):

$$O_k = P - O_c,$$

определяющую расход углерода по реакции газификации.

Результаты исследований и их обсуждение

Для приготовления защитного покрытия на основе оксида бора борную кислоту переплавляли, расплав B_2O_3 выливали в изложницу, охлаждали и после кристаллизации дробили. Полученный порошок использовали для создания пасты и защитных покрытий на образцах графита.

После обработки в газовой среде по описанной выше методике покрытие растворяли в воде. Графитовый образец сушили в сушильном шкафу, измеряя убыль массы. По достижении постоянного значения образец взвешивали. Разность масс до опыта и после него использовали для расчёта разрушаемости.

Результаты исследования поведения материала с различным содержанием глинозёма в токе CO_2 и в смеси $CO_2 + AlF_3$ приведены в табл. 1.

Полученные результаты показали, что использование композиции оксид бора – глинозём обеспечивает создание защитного покрытия, однако при увеличении содержания Al_2O_3 более чем на 50% эффективность защиты снижается.

Защитное покрытие на графитовом образце, изготовленное из смеси оксида бора и глинозёма, после обработки в печи при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ в среде углекислого газа в смеси с фторидами соскабливали и проводили рентгенофазовый анализ этой пробы. Сравнение с рентгенограммой образца покрытия до взаимодействия с газовой фазой (рис. 4) говорит о том, что сохраняются основные фазы, представленные продуктами взаимодействия между исходными веществами покрытия – сложным оксидом $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ и оксидом бора.

Результаты определения разрушаемости и осыпаемости угольных образцов, отобранных непосредственно из анода, без покрытия и с покрытием в различных газовых средах представлены в табл. 2. Для образцов, имеющих защитное покрытие, отсутствует осыпаемость, поэтому для них приведена только разрушаемость.

Результаты, приведённые в табл. 2, для наглядности представлены в виде гистограммы на рис. 4. Сравнение результатов этих трёх серий опытов показывает, что H_3BO_3 обладает хорошими защитными свойствами. Её использование позволило полностью исключить осыпаемость и резко снизить окисляемость угольного материала. Борная кислота, переходя в B_2O_3 при низких температурах, обеспечивает образование жидкого покрытия, хорошо смачивающего поверхность образца. Получается тонкая плёнка, обладающая хорошими адгезионными свойствами.

Таблица 1. Разрушаемость (P) образцов с покрытием из смеси B_2O_3 и Al_2O_3

Газовая среда CO_2					
№ образца	11	12	13	14	
Покрытие	Без покрытия	$50\%B_2O_3+50\% Al_2O_3$	$25\%B_2O_3+75\% Al_2O_3$	$9\%B_2O_3+91\% Al_2O_3$	
Свойство	P	P	P	P	
Значение, мг/см ² ч	2,63	0,63	1,48	2,16	
Газовая среда $CO_2 + AlF_3$					
№ образца	15	16	17	18	19
Покрытие	Без покрытия	$14\% Al_2O_3$	$25\% Al_2O_3$	$35\% Al_2O_3$	$50\% Al_2O_3$
Свойство	P	P	P	P	P
Значение, мг/см ² ч	4,06	0,14	0,15	0,77	2,44

Таблица 2. Разрушаемость (P) и осыпаемость (Oc) образцов анода

Без покрытия						
№ образца	1		2		3	
Среда	CO ₂		CO ₂ + AlF ₃		CO ₂ + AlF ₃	
Свойство	P	Oc	P	Oc	P	Oc
Значение, мг/см ² ч	32,0	3,5	48,1	13,2	41,5	9,3
Покрытие из H ₃ BO ₃						
№ образца	4			5		
Среда	CO ₂			CO ₂ + AlF ₃		
Свойство	P			P		
Значение, мг/см ² ч	9,0			12,0		
Покрытие из смеси H ₃ BO ₃ и Al ₂ O ₃						
№ образца	6	7	8	9	10	
Покрытие	91% H ₃ BO ₃ + 9% Al ₂ O ₃			83% H ₃ BO ₃ + 17% Al ₂ O ₃		
Среда	CO ₂	CO ₂ + AlF ₃	CO ₂	CO ₂	CO ₂ + AlF ₃	
Свойство	P	P	P	P	P	
Значение, мг/см ² час	12,5	17,0	18,1	12,3	18,9	

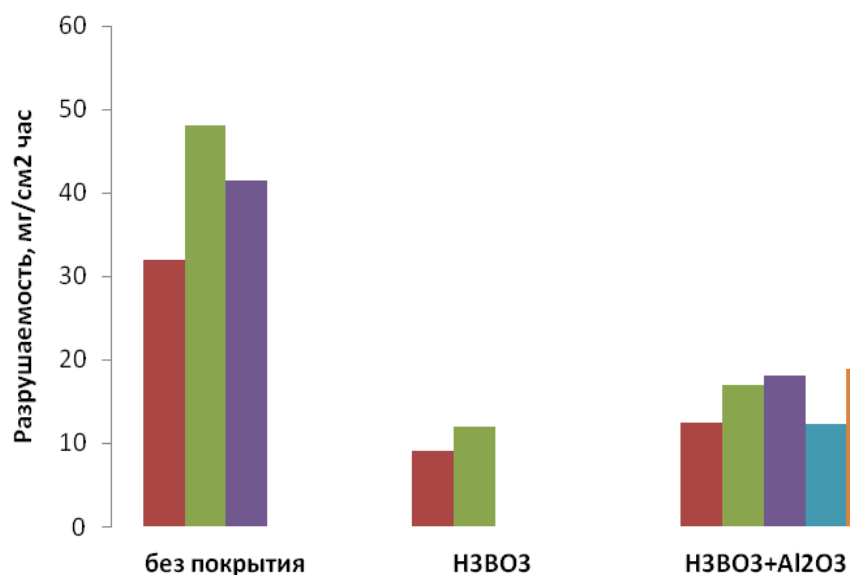


Рис. 4. Гистограмма разрушаемости образцов анода без покрытия и с покрытием

Таблица 3. Результаты микроскопического анализа

№ изображения	Образец 1	Образец 2	Образец 3
1	95,7	36,8	85,5
2	94,2	33,9	88,7
3	86,4	33,2	89,4
4	92,2	44,5	88,1
5	90,1	32,6	89,3
6	94,8	38,9	85,6
7	89,7	31,1	90,7
8	81,8	23,9	88,1
Средняя площадь коксовой части, %	90,6	34,4	88,2
Средняя площадь пор, %	9,4	65,6	11,8

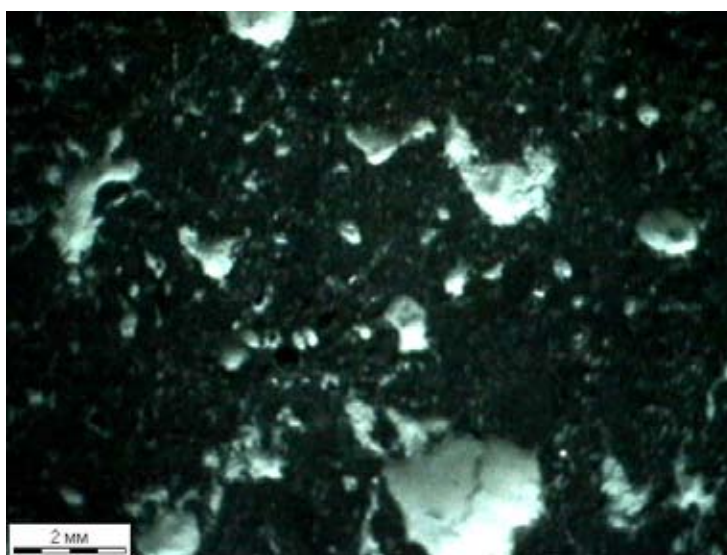


Рис. 5. Микроструктура образца 3

Защитное покрытие из борной кислоты обеспечивает снижение разрушаемости примерно в четыре раза, при этом осыпаемость исключается полностью. Результаты последней серии опытов показали возможность использования в качестве защитного покрытия композиционного материала из смеси борсодержащего вещества (борной кислоты) и глинозёма.

Целью микроскопического анализа являлось определение площади пор, выходящих на поверхность образца после его обработки в токе CO_2 . Для этого образец покрывали наполнителем белого цвета, затем наполнитель сошлифовывали. На такой поверхности поры представлены «белыми» участками, а твёрдая коксовая часть – «чёрными». Отношение площадей «чёрных» и «белых» участков позволило определить пористость, выходящую на поверхность образца, а значит оценить его взаимодействие с углекислым газом. Для проведения микроскопического анализа выбраны три образца из коксовой части анода: исходный материал (1), образец без покрытия, обработанный в токе углекислого газа (2), и образец с защитным покрытием, обработанный в токе CO_2 (3).

Микрофотосъёмку производили на лабораторном микроскопе МБС-10. Для оцифровки изображения применяли программу Image Scope-S, площадь «черных» и «белых» областей измеряли в автоматическом режиме. На каждом образце анализировали 8 изображений. В результате измерений получена относительная площадь черных (коксовой части) и белых областей (пор) в % к общей площади.

В табл. 3 приведены результаты измерений, а на фотографии (рис. 5) – одно из изображений для образца с защитным покрытием, обработанного в токе CO_2 .

Из табл. 3 видно, что относительная площадь пор, выходящих на поверхность, практически одинакова для образцов 1 и 3. Результаты для образца без покрытия, обработанного в токе углекислого газа, показывают существенное (примерно в 6 раз) увеличение пористости.

Заключение

Исследованы защитные свойства материалов защитных покрытий на основе борсодержащих химических соединений с добавками глинозёма. Показано, что как сами исходные вещества – борная кислота и оксид бора, так и их смеси с глинозёмом являются эффективной защитой от окисления угольных материалов в среде углекислого газа.

Рентгенофазовым анализом материала покрытия показано, что после его взаимодействия с агрессивной газовой средой не образуются новые химические соединения.

Сравнительный микроскопический анализ подтвердил эффективность защитных свойств покрытий из борсодержащих материалов.

Статья опубликована при поддержке Программы развития Сибирского федерального университета.

Список литературы

1. Буркат В.С., Дукарев В.А.. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия. – СПб.: Любавич, 2005.
2. Влияние добавок на расход углеродных анодов в алюминиевом электролизере / Wang Xian-qian, Lai Yan-qing, Liu Hong-zhuan, Yang Jian-hong // Zhongnan gongye daxue xuebao. Ziran kexue ban – J. Cent. S. Univ. Technol. Natur. Sci. – 2000. – 31, № 5. – С. 411-414.
3. Энгвол М.А. Реакционная способность анодного сырья и анодов для алюминиевой промышленности. – Трондхейм, 2001.
4. Способ получения и поддержания содержащего бориды тугоплавких металлов защитного покрытия углеродистых блоков : Пат. 2221086 Россия, МПК{7} C 25 C 3/08 / Е. С. Горланов, А. Г. Баранцев; ОАО «БрАЗ – N 2001126984/02; Заявл. 04.10.2001; Опубл. 10.01.2004.
5. Углеграфитовые подовые блоки для новых поколений мощных электролизеров / Селезнев А. Н., Гнедин Ю. Ф. И др. // Цветные металлы. – 2000. – № 4. – С. 102-106.
6. Уменьшение пористости углеродистых катодов в электролизёрах для получения алюминия / S.M. El-Raghy, J. Wiliamson, T.M. Samy, M.O. Ibrahiem // JOM: J.Miner., Metals and Mater. Soc. – 2000. – 52, №11. – С. 97.
7. Обработка углеродистых катодных блоков электролизеров для производства алюминия. Treated carbon of carbon-based cathodic components of aluminum production cells : Пат. 5679224

США, МПК{6} С 25 D 17/00 / Sekhar J. A.; Moltech Invent S. A. – N 532785; Заявл. 23.11.93; Опубл. 21.10.97

8. Способ защиты угольной футеровки алюминиевого электролизёра: Патент 2164556 Россия, МПК {7} С 25 С 3/08 / В.Н. Деревягин; ОАО "БрАЗ". – №99104732/02; Заявл. 25.02.1999; Опубл. 27.03.2001.

9. Способ получения алюминия в электролизёрах с защищёнными катодами. Патент 6287447 США, МПК {7} С 25 С 3/08; С 25 С 3/12; Moltech Invent S.A., Nora V., Sekhar J.A. – N 09/492239; Заявлено 27.01.2000; Опубликовано 11.09.2001; НПК 205/378.

10. Твёрдые сопротивляющиеся поверхностному износу покрытия катодных блоков для электролиза алюминия: Патент 6180182 США, МПК {7} В 05 D 1/08 с 25 с 3/12; Moltech Invent S.A., Sekhar J.A., Nora V.– N 09/117063; Заявлено 06.08.1996; Опубликовано 30.01.2001; НПК 427/419.1.

11. Барышников А.В. Изучение возможности применения тугоплавких соединений как конструкционных материалов алюминиевого электролизёра // Сб. тр. мол. учёных СПГТИ. – 2001. – №7. – С. 161-164.

12. Нанесение покрытий на основе тугоплавких боридов для защиты компонентов электролизёров для получения алюминия, изготовленных из углеродистых материалов: Патент 6139704 США, МПК {7} С 25 С 3/08 ; Moltech Invent S.A., Nora V., Sekhar J.A. – N 09/236260; Заявлено 22.01.1999; Опубликовано 31.10.2000; НПК 204/244.

13. Дюру Ж.Ж. Новое катодное покрытие из TiB_2 для улучшения режима работы и продления срока службы электролизёров Эру-Холла // Алюминий Сибири – 97; Сб. докладов международного семинара, Красноярск, 1997. – Красноярск, 1998. – С. 235-240.

14. Solheim А. Приготовление и характеристика композиционного материала на основе AlN/Al для футеровки боковых стен алюминиевых электролизёров // IUK-thes. / Norg. tekn. hoegsk. – 1999. – 92. – С. 1-113.

15. Способ получения слоев пироуглерода : Пат. 2149215 Россия, МПК{6} С 23 С 16/26 / А. В. Елютин, Л. С. Иванов, М. В. Воробьева, В. В. Митин, Т. В. Симонова, И. В. Петрусевич, В. В. Чинаров; Гос. н.-и. и проект. ин-т редкомет. пром-сти Моск. гос. ин-т стали и сплавов (технол. ун-т). – N 98113173/02; Заявл. 3.7.98; Опубл. 20.5.00, Бюл. № 14.

16. Защитные огнеупорные покрытия на футеровке электролизёров: Пат. 6402926 США, МПК{7} С 25 С 3/00 С 25 С 3/08; Moltech Invent S. A. Sekhar J.A., Nora V.– N 08/666870; Заявлено 17.06.1996; Опубликовано 11.06.2002; НПК 205/367.

17. Воденников С.А. Разработка многофункциональных композиционных защитно-упрочняющих барьерных слоёв в графитовых материалах // Тр. Запорож.гос.инж.акад., Металлургия. – 2002. – №6. – С.98-100.

18. Федотов В.А. Многослойное металлокерамическое покрытие для защиты углеродных материалов от высокотемпературного окисления // Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности России: Сборник статей/ РАН. – М., 2002. – С.206-214.

19. Углеродистый катод с повышенной смачиваемостью алюминием. : Пат. 6616829 США, МПК{7} С 25 С 3/08%С 25 С 3/12; ЕМЕС Consultants, Keller R., Gatty David G., Barca Brian J. – N 09/834190; Заявл. 13.04.2001; Опубл. 09.09.2003; НПК 205/386

20. Углеродсодержащие элементы алюминиевых электролизеров. : Пат. 6607657 США, МПК{7} С 25 С 3/08; Moltech Invent S. A., Noga V., Sekhar Jainagesh A. – N 09/915212; Заявл. 25.07.2001; Опубл. 19.08.2003; НПК 205/381.
21. Овчаренко В.Е., Псахье С.Г., Лапшин О.В. Активная защита футеровки алюминиевого электролизера от расплава алюминия // Изв. Томск. политехн. ун-та 2004307, № 581-84, 195.
22. Разработка составов защитных покрытий для алюминиевых электролизеров на основе соединений титана и бора / Б. П. Серета, В. Г. Галочка, И. В. Кругляк, М. А. Бойко // Наукові праці Запорізької державної Інженерної академії. Сер. Металургія. – 2005. – № 11. – С. 55-57.
23. Юрков А.Л. Огнеупоры и углеродные катодные материалы для алюминиевой промышленности // Нов. огнеупоры. – 2005. – №12. – С.10-23.
24. Юрков А.Л. Огнеупоры и углеродные катодные материалы для алюминиевой промышленности // Нов. огнеупоры. – 2006. – №1. – С.18-21.
25. Подкопаев С.А., Тюменцев В.Л. Новые углеродсодержащие материалы в алюминиевом производстве // Цветная металлургия. – 1996. – №9-10, С.38.
26. Змий В.И., Огиенко Д.Н., Полтовцев Н.С. Защита углеродных материалов от высокотемпературной газовой коррозии // Порошковая металлургия. – Киев. – 1996. – №3-4 – С.47-50.
27. Касаткин А.В., Андрушин С.Г. Жаростойкие покрытия для углеродных материалов // Бюллетень «Новая технология». – 1995. – №6. – С.15-16.
28. Способ защиты анодов алюминиевого электролизёра от окисления: Патент 2155826 Россия, МПК {7} С 25 С 3/12 /Королёв В.И. – №9712060/02; Заявлено 16.12.1997; Опубликовано 10.09.2000.
29. Дюру Ж.Ж. Новая технология для снижения окисления анода в электролизёрах Эру-Холла // Алюминий Сибири – 97: Сб. докладов международного семинара, Красноярск, 1997. – Красноярск, 1998. – С. 231-235.
30. Гильдебрандт Э.М., Погодаев А.М. Защита обожжённого анода от окисления // Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Сб. научн. тр.; ГАЦМиЗ. – Красноярск, 2001. – Вып. 7, С. 204.
31. Наумов Г.Б, Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
32. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Г.В. Самсонов, Т.Г. Буланкова и др. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.
33. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник /У.Д. Верятин, В.П. Маширев и др. , под общ. ред. А.П. Зефирова: М. – Атомиздат, 1965. – 459 с.
34. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1. – М.: Сов. энцикл., 1988. – 623 с.
35. Gielisse P.G.M., M.R.Foster. Nature, 195, № 4836, 69, 1962.

Protection of the Anode Surface of the Aluminum Electrolysis from Oxidation

**Eduard M. Gildebrandt,
Evgeniya P. Vershinina and Vladimir K. Frizorger**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia
Russian Engineering Company, Krasnoyarsk city,
16 Pogranichnikov, Krasnoyarsk, 660111, Russia*

The material of anode and the method of anode surface protection from oxidation CO_2 were developed. Thermodynamic calculations of interactions between alleged material with CO_2 , HF , and AlF_3 were performed. Compositions were analyzed by differential thermal and X-Ray methods. A comparative microscopic analysis of carbon materials surface was made.

Keywords: anode, consumption of carbon, gasification reaction, surface protection.
