

На правах рукописи

ГОРЛАНОВ Евгений Сергеевич



**ЛЕГИРОВАНИЕ КАТОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА ДИБОРИДА ТИТАНА**

**Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных
и редких металлов**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Официальные оппоненты:

Поляков Петр Васильевич
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», институт цветных металлов и материаловедения, кафедра металлургии цветных металлов, профессор.

Галевский Геннадий Владиславович
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», институт металлургии и материаловедения, директор.

Немчинова Нина Владимировна
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», институт высоких технологий, кафедра металлургии цветных металлов, заведующая кафедрой.

Ведущая организация – ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Защита состоится «19» июня 2020 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 при Горном университете по адресу: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, ауд. 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 19 марта 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Электролиз криолитоглиноземных расплавов сегодня и в обозримом будущем – единственный способ получения первичного алюминия в промышленных масштабах. Снижение затрат на его производство осуществляют уменьшением расходных коэффициентов на сырьевые компоненты, углерод и глинозем, но главным образом за счет увеличения единичной мощности электролизеров и снижения их удельного энергопотребления.

Продолжение этой работы требует привлечения новых конструктивных решений, технологий и материалов со свойствами повышенной устойчивости по отношению к агрессивной среде. В этой связи за последние полвека научная и экспериментальная работа сосредоточилась на дибориде титана TiB_2 в виде плиток, цилиндров или адгезионных композитных паст на поверхности углеродной подины алюминиевых электролизеров. В отличие от углеграфитовых материалов катодные элементы из TiB_2 обладают высокими электропроводимостью, эрозионной и коррозионной стойкостью в расплавленных солях, смачиваются жидким алюминием, что открывает перспективы кардинального уменьшения энергопотребления и повышения срока службы электролизеров. Исследования по синтезу и испытанию этих изделий в лабораторных условиях и алюминиевых электролизерах представлены в трудах российских и зарубежных ученых: Г.В. Самсонова, М.М. Ветюкова, Ю.В. Борисоглебского, Г.В. Галевского, П.В. Полякова, Р.А. Сандлера, С.В. Александровского, L. Andrieux, С.Е. Ransley, R.A. Lewis, Н. Оуе, N. Feng, Ma Ai-qion. Многочисленные исследования по использованию диборида титана проведено в зарубежных компаниях British Aluminum Company, Kaiser Aluminum, Reynolds Metals, Alcoa Corporation, Alcan International Ltd., Martin Marietta Aluminum, Comalco, Rio Tinto Aluminum, ОК РУСАЛ, Moltech Invent SA., CHINALCO, GAMI, SAMI, Carborundum Company, Eltech Systems Ltd., Great Lakes Research Corporation (GLRC), Sigrí Great Lakes (SGL) Carbon Corp. и других. В России решением подобных вопросов занимались в отраслевом Всероссийском алюминево-магниевого институте (ВАМИ), на Днепровском (ДАЗ), Иркутском (ИрКАЗ), Таджикском (ТадАЗ) и Волгоградском (ВгАЗ) алюминиевых заводах. Несмотря на крупномасштабные и высокочувствительные исследования мировых производителей огнеупоров и металлов в последние 10-15 лет, в промышленном

масштабе изделия и адгезионные покрытия на основе диборида титана не находят применения. Факторами ограничения являются высокая стоимость порошков и компактных изделий TiB_2 , а также особенности ведения электролиза с применением твердых катодов.

Альтернативно методам порошковой металлургии, с 1990-х годов в Венгрии (G. Kaptay, University of Miskolc), Норвегии (J. Thonstad и K. Grjothheim, NTNU), Украине (С.В. Девяткин, ИОНХ) и Словакии (М. Makyta и М. Matiasovsky, Institute of Inorganic Chemistry) предприняты попытки электрохимического синтеза покрытий TiB_2 на катодных углеродных поверхностях в криолитоглиноземных расплавах. Работы ограничивались лабораторными исследованиями, промышленного применения не получили.

Экстенсивная модель развития алюминиевой промышленности, имеющая пределы в повышении единичной мощности агрегатов, существующие материальные ограничения развития технологий нового поколения определяют актуальность систематических исследований синтеза диборида титана для объемного и поверхностного легирования катодов алюминиевых электролизеров.

Анализ современного состояния изученности проблемы и степени ее разработки показывает, что исследования экономически целесообразных технологий получения диборида титана пирометаллургическими и электрохимическими методами, готовность их к внедрению в производство недостаточны и требуют доработки. Это состояние проблемы ограничивает развитие экологически безопасных, инновационных технологий с применением электролизеров с дренированными катодами и вертикальными инертными электродами.

Работа выполнена в рамках отраслевых программ и входит в состав важнейших инновационных и научно-исследовательских разработок в соответствии со «Стратегией развития цветной металлургии России на 2014-2020 годы и на перспективу до 2030 года», утвержденной приказом Минпромторга России от 5 мая 2014 г. № 839.

Цель работы

Научное обоснование и разработка технических и технологических основ для проектирования алюминиевых электролизеров нового поколения с дренированными катодами и вертикальными электродами.

Задачи исследования

1. Анализ эксплуатационных свойств и современного состояния в области получения и применения материалов на основе диборида титана. Обоснование выбора рациональных режимов его синтеза и эффективного использования в конструкциях электролизеров нового поколения.
2. Научное обоснование и разработка технологии низкотемпературного карботермического синтеза диборида титана с перспективами промышленного производства индивидуальных соединений и композиций на их основе.
3. Разработка технологии поверхностного легирования катодов методом электрохимического синтеза диборида титана на поверхности углеграфитовых материалов.
4. Определение условий эксплуатации смачиваемых твердых катодов алюминиевых электролизеров для предотвращения их электрохимической пассивации.
5. Научное обоснование и разработка технологии электрохимического борирования примесей в составе жидкого алюминия с созданием покрытия из смеси боридов тугоплавких металлов на поверхности катода алюминиевого электролизера.
6. Экономическое обоснование наиболее эффективной технологии электролиза криолитоглиноземных расплавов с применением легированных твердых катодов.

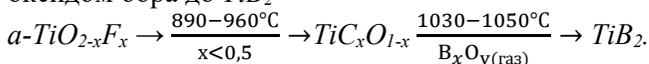
Научная новизна

1. Разработана и реализована технология низкотемпературного карботермического синтеза диборида титана в системе $TiO_2-B_2O_3-C$ при температурах $1030\div 1050^\circ C$.
2. В условиях электрохимического осаждения компонентов солевого расплава на углеродном катоде установлена причинно-следственная связь между физической неоднородностью поверхности электродов, нестабильностью процесса электролиза, качеством катодных покрытий и формированием электролитной прослойки на межфазной границе Al–катод.
3. В криолитоглиноземных расплавах при $965\div 970^\circ C$ и плотности тока $0,7\div 0,8$ А/см² методом борирования углеродтитановых катодов впервые синтезировано смачиваемое алюминием $100\div 500$ мкм покрытие диборида титана.
4. Испытана и внедрена технология борирования избыточных примесей ванадия в жидком алюминии на промышленных алюминиевых электролизерах ОА 320 кА Казахстанского

электролизного завода с формированием на поверхности катода смачиваемого алюминием защитного слоя боридов тугоплавких металлов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Установлен механизм карботермического синтеза диборида титана, включающий восстановление модифицированного фтором оксида титана до его оксикарбида с последующим восстановлением оксидом бора до TiB_2



2. Установленная экспериментально и подтвержденная экономическими расчетами себестоимость 40-50 долларов за 1 кг полученного диборида титана дает основание планировать рентабельное промышленное производство индивидуальных соединений и композитов на основе диборида титана для электродов и футеровки металлургических агрегатов.

3. Термодинамическими расчетами уточнены стандартные потенциалы разряда ионов бора и титана на углеродном катоде и экспериментально установлены уровни напряжения электролиза криолитоглиноземных расплавов, при которых достигаются потенциалы разложения оксидов бора, титана и сложных оксидных соединений при различных плотностях тока.

4. Установлен механизм формирования смачиваемого алюминием TiB_2 слоя методом борирования углеродтитановых катодов, включающий стадии электрохимического восстановления бора на катодной поверхности и последующего его взаимодействия с легирующими компонентами в зонах переноса и контакта.

5. Технология поверхностного легирования композитных катодов методом борирования открывает перспективы ее применения для действующего производства и электролизеров нового поколения с дренированными катодами и вертикальными электродами.

6. Промышленные испытания технологии борирования избыточных примесей тугоплавких металлов в алюминии позволили внедрить технологию очистки алюминия и создания смачиваемого слоя на катодах электролизеров ОА 320 кА Казахстанского электролизного завода. Технология борирования алюминия подтверждена актом внедрения.

7. Борирование примесей тугоплавких металлов в расплавах алюминия непосредственно в электролизере позволяет:

- Поддерживать стандартное качество алюминия;

- Вовлекать в производство нефтяные коксы с высоким содержанием тугоплавких металлов;
- Уменьшать потери напряжения в катоде;
- Создавать на поверхности подины защитный смачиваемый слой карбидов и боридов ванадия и титана.

Методология и методы исследования

В работе использованы теоретические и экспериментальные методы исследований, физико-химические методы изучения состава и свойств. Экспериментальные исследования выполнены в лабораторных и промышленных масштабах на модельных образцах и действующих алюминиевых электролизерах. Состав сырья, реагентов, промежуточных и конечных продуктов установлен инструментальными методами анализа, включая рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализы, компьютерную микротомографию, термический анализ, рентгеноструктурный и энергодисперсионный микроанализы.

Положения, выносимые на защиту

1. Низкотемпературный карботермический синтез диборида титана осуществляется последовательным восстановлением допированного фтором оксида титана в интервале температур $890\div 960^{\circ}\text{C}$ до промежуточного оксикарида титана с последующим его восстановлением газообразным оксидом бора при $1030\div 1050^{\circ}\text{C}$ до конечного продукта TiB_2 .
2. Качество и поверхностные свойства TiB_2 -покрытий, синтезированных электрохимическим осаждением бора и титана на углеродном катоде из криолитоглиноземных расплавов при $965\div 970^{\circ}\text{C}$ и плотности тока от 0,4 до 1,3 А/см², зависят от состояния твердой поверхности электрода.
3. Электрохимическое легирование борированием углеродных титансодержащих катодов в криолитоглиноземных расплавах при $965\div 970^{\circ}\text{C}$ и плотности тока $0,7\div 0,8$ А/см² воспроизводит синтез гомогенных смачиваемых алюминием TiB_2 -покрытий не зависимо от качества поверхности и конфигурации катода.
4. Технология электрохимического борирования примесей тугоплавких металлов в расплавах алюминиевого электролизера обеспечивает эффективную очистку алюминия от примесей до уровня стандартов качества с созданием на поверхности подины смачиваемого слоя боридов ванадия VB_2 и титана TiB_2 и уменьшением потерь напряжения в катоде на 30-50 мВ.

5. Технология легирования борированием композитного катода $15TiB_2-85CG$ является наиболее приемлемым и экономически выгодным вариантом реализации для всех типов электролизеров действующих и перспективных конструкций.

Степень достоверности

Степень достоверности результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается комплексом современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментов, использованием методов математической обработки полученных результатов измерений, обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией в профильных рейтинговых журналах, промышленными испытаниями.

Личный вклад автора

Все теоретические разработки и экспериментальные исследования, обработка и анализ результатов экспериментов, написание научных публикаций, патентов и докладов, внедрение результатов исследований в производство проведены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация результатов

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международной конференции «Производство глинозёма, алюминия и легких сплавов» (Ленинград, 1990); 7th International congress of ICSOBA (Hungary, 1992); XII Международной конференции "Алюминий Сибири" (Красноярск., 2006); XXXI Международной конференции «ИКСОБА» и XIX Международной конференции «Алюминий Сибири» (Красноярск, 2013); "International seminar-symposium "Nanophysics and Nanomaterials" (N&N-2015)» (Russia, Saint-Petersburg, 2015); «XV Международная конференция огнеупорщиков и металлургов» (Москва, 2017); VII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием. (Иркутск, 2017); TU Bergakademie, Scientific Reports on Resource Issues. Metallurgy, material, science (Freiberg, Germany, 2017); IX Международном конгрессе «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2017); CRETE 2018, Sixth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management (Chania–Crete–Greece, 2018); International symposium “Nanophysics and nano-engineering 2017” (in «Applied Aspects of Nanophysics and Nano-Engineering», New York, 2019); XI Международный конгресс «Цветные металлы и

минералы» и XXXVII Международная конференция «ИКСОБА» (Красноярск, 2019).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 32 научных работы, в том числе 1 монография, 15 статей в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК – 13, из них 8 публикаций входят в базы цитирования Scopus и WoS; 2 публикации входят в базы цитирования Scopus и WoS; 4 статьи опубликованы в прочих изданиях; результаты работы доложены на 12 Международных и Российских конференциях. Получено 9 патентов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, а также 1 приложения на 2 страницах. Список цитированной литературы состоит из 377 наименований. Объем диссертации составляет 391 страниц. Диссертация содержит 78 таблиц и 308 рисунков.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность своим учителям д.т.н., профессору М.М. Ветюкову и д.т.н., профессору Ю.В. Борисоглебскому за свое становление как ученого и инженера. Огромная благодарность директору ООО «Элтер» А. М. Ивановой за содействие в проведении работ; д.х.н., профессору И. С. Якимову и к.т.н., доценту Г. М. Зеер за предоставленную возможность в проведении РФА, РСА и SEM-EDS анализа; к.т.н., ст. н. сотр. В. Л. Уголкову за поддержку в проведении термического анализа; д.т.н., профессору В. Ю. Бажину и д.т.н., профессору В. Н. Бричкину за поддержку и консультации в проведении работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

В первой главе рассмотрены проблемы и направления развития алюминиевой промышленности, общие и конкретные методы получения и применения керамических материалов, в том числе диборида титана. Определены и обоснованы перспективные направления исследований получения и применения керамики из диборида титана для электролизеров нового поколения. Обсуждаются способы получения и свойства диборида титана. Подробно рассмотрены методы электрохимического получения

покрытий диборида титана на инертных и реактивных электродах из хлоридных и криолитовых расплавов, проблемы электрохимического синтеза диборида титана на графитовом катоде. В заключении главы определены задачи и обоснованы перспективные направления разработки технологии легирования катодов алюминиевых электролизёров.

Вторая глава посвящена разработке технологии низкотемпературного синтеза диборида титана. Предварительно исследована трансформация исходных компонентов в отдельности и в составе реакционной смеси при нагреве до температуры основного процесса. Изучен и установлен механизм синтеза диборида титана с получением индивидуального соединения и в композиции с углеродом в контролируемой атмосфере и под слоем расплавленной соли.

В третьей главе представлены результаты теоретической и практической разработки технологий поверхностного легирования методом электрохимического синтеза покрытий диборида титана на углеродном катоде. В лабораторных условиях методом последовательного электроосаждения исходных компонентов и методом борирования композитных катодов получены смачиваемые алюминием покрытия, которые рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией идентифицированы как индивидуальный диборид титана TiB_2 и соединения сложного состава в системе $Ti-B-C$.

Четвертая глава содержит материалы промышленных испытаний и внедрения технологии борирования примесей тугоплавких металлов в составе жидкого алюминия непосредственно в электролизерах с обожженными анодами. Подтверждены техническая эффективность технологии очистки алюминия от примесей, создание на катоде смачиваемого покрытия, возможность вовлечения в производство нефтяных коксов с высоким содержанием тугоплавких металлов, улучшение эксплуатационных свойств обожженных анодов с микродобавками бора.

В пятой главе исследована экономическая эффективность разработанных технологий низкотемпературного синтеза диборида титана в виде порошков и электрохимических катодных покрытий применительно к действующей технологии электролиза алюминия и к электролизерам нового поколения с дренированными катодами. По критериям срока окупаемости и прибыли за срок службы электролизеров установлены оптимальные и наилучшие варианты использования разработанных технологий.

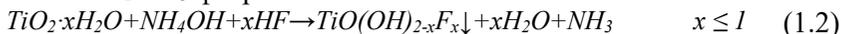
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ

1. Низкотемпературный карботермический синтез диборида титана осуществляется последовательным восстановлением допированного фтором оксида титана в интервале температур 890÷960°C до промежуточного оксикарида титана с последующим его восстановлением газообразным оксидом бора при 1030÷1050°C до конечного продукта TiB_2 :

Преодолеть ограничение эндотермической реакции карботермического восстановления рутильного оксида титана:



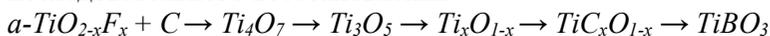
предложено использованием повышенной реакционной способности TiO_2 в период фазового перехода из анатаза в рутил $a-TiO_2 \rightarrow r-TiO_2$. Для этого необходимо анатаз-рутил трансформацию (ART) из интервала температур 600÷800°C перенести в зону 1000÷1100°C, энергетики которой будет достаточно для фазообразования в системе $TiO_2-B_2O_3-C$. В этой связи разработана методика подготовки TiO_2 к низкотемпературному (до 1100°C) синтезу диборида титана, которая заключается в допировании аморфного осадка метатитановой кислоты H_2TiO_3 фтором по схеме:



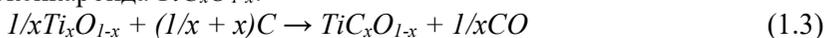
По результатам РФА продуктов нагрева осадка $TiO(OH)_{2-x}F_x$ и исследований реакционной смеси $TiO_2-B_2O_3-C$ методом термического анализа ТА в атмосферах аргона, гелия, вакууме и воздухе в температурном интервале 20÷1100°C установлено, что наиболее эффективное торможение ART и создание условий наибольшего выхода реакций фазообразования в системе (1.1) происходит в воздушной атмосфере, а точнее – в присутствии кислорода с определенным парциальным давлением. Фазовый переход $a-TiO_2 \cdot xF \rightarrow r-TiO_2$ в однокомпонентной системе происходит при нагреве до 1100°C, а в составе реакционной смеси получает развитие при 890°C и продолжается до 960°C. Полученные результаты предварительных исследований использованы в разработке технологии низкотемпературного синтеза диборида титана. После допирования исходного аморфного оксида титана по схеме (1.2), в его гелеобразный раствор $TiO(OH)_{2-x}F_x$ последовательно при постоянном перемешивании добавляли остальные компоненты реакционной смеси до мольного соотношения $TiO_2 : B_2O_3 : C$ от стехиометрического 1:1:5 до

избыточного 1:10:17. Готовая смесь прессовалась, сушилась и помещалась в реторту с нагревом системы до 950÷960°C с выдержкой в атмосфере воздуха 0,5-1 часа и до 1030÷1070°C с выдержкой от 2-х до 3-х часов в бескислородной атмосфере.

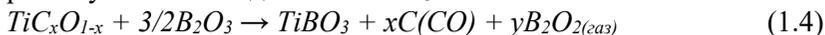
На стадии подбора параметров синтеза и оптимального состава исходной реакционной смеси установлено, что в цепочке последовательного восстановления



основным продуктом процесса является оксикарбид титана $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ с примесью бората титана TiBO_3 . В определенных условиях развивается два конкурирующих процесса – карботермическое восстановление эволюционирует до нестехиометрической фазы оксикарида $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$:



и в контакте с B_2O_3 развивается фазообразование еще одного промежуточного соединения TiBO_3 :



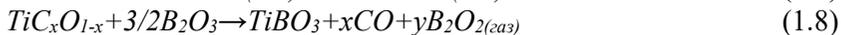
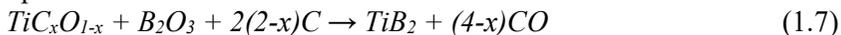
Термодинамические характеристики этих соединений отсутствуют, но их формирование в условиях экспериментов позволило оценить их энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}}^0 \leq -493,38 \text{ кДж/моль} \quad \text{при} \quad (1.5)$$

$$\Delta G_{\text{TiBO}_3}^0 \leq -1537,97 \text{ кДж/моль} \quad 1300\text{K} \quad (1.6)$$

Соотношение $|\Delta G_{\text{TiBO}_3}^0| \gg |\Delta G_{\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}}^0|$ промежуточных продуктов процесса (1.1) является одной из возможных причин торможения реакции синтеза диборида титана и непроизводительного расходования B_2O_3 на нецелевые реакции с образованием TiBO_3 .

С учетом установленных особенностей фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-C}$ и зависимости выхода конечного продукта от исходного состава смеси, атмосферы и температурного режима синтеза, проведена серия экспериментов с повышенным избытком оксида бора. На рисунке (Рисунок 1.1) представлены результаты РФА продуктов синтеза диборида титана с исходной реакционной смесью $1\text{TiO}_2\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}17\text{C}$ (мольное соотношение) при 1050°C с выдержкой в течение 3 часов в вакууме. Последовательное карботермическое восстановление допированного оксида титана до оксикарида $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ позволяет системе перейти к следующим этапам фазообразования. При 1050°C последовательно развивались реакции с участием оксида бора:



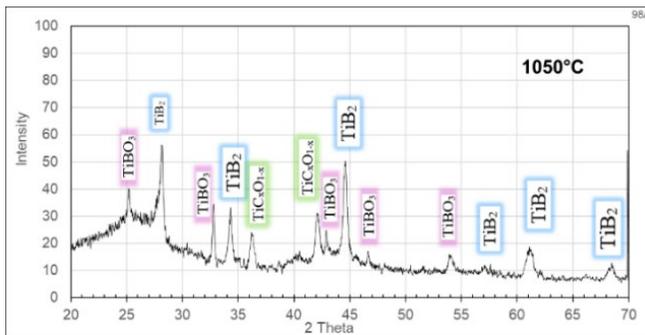
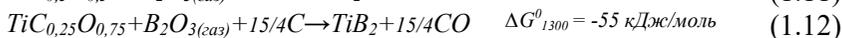
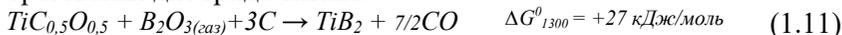


Рисунок 1.1 – РФА образцов $1TiO_2-10B_2O_3-17C$ после 3-х часовой выдержки в вакууме при $1050^\circ C$

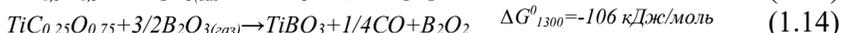
Причем, с участием оксида бора в конденсированном состоянии эти процессы маловероятны (использованы оценки энергии Гиббса (1.5) и (1.6)):



но развиваются с участием оксида бора в газообразном состоянии до образования диборида титана:



и бората титана



Образование бората титана $TiBO_3$, относительно диборида титана TiB_2 в соответствии с уравнениями (1.11) ÷ (1.14), имеет незначительную, но бóльшую вероятность при наличии исходного реагента TiC_xO_{1-x} одинакового состава.

Диборид титана образуется только при $x < 0.5$ (реакция (1.12)), то есть с меньшим содержанием углерода в своем составе. Это может означать, что оксикарбид титана TiC_xO_{1-x} , обедненный по углероду имеет наиболее высокую реакционную активность. Свежеобразованные и активные центры этих оксикарбидов при дальнейшем нагреве и выдержке при $1030 \div 1070^\circ C$ термодинамически являются лучшими стартовыми фазами для взаимодействия с углерод- и борсодержащими компонентами в системе $TiO_2-B_2O_3-C$ с последующим образованием диборида титана TiB_2 . И наоборот, TiC_xO_{1-x} с составом приближенным к карбиду титана TiC ($0.5 < x \leq 1$) малоактивен, а точнее, способен к взаимодействию с оксидом бора только до бората титана.

В то же время, минимизация температуры синтеза и уменьшение парциального давления $B_2O_3(гас)$, увеличивают период взаимодействия (1.12) и выход конечного продукта, качественные результаты которого отражены по результатам РФА (Рисунок 1.2).

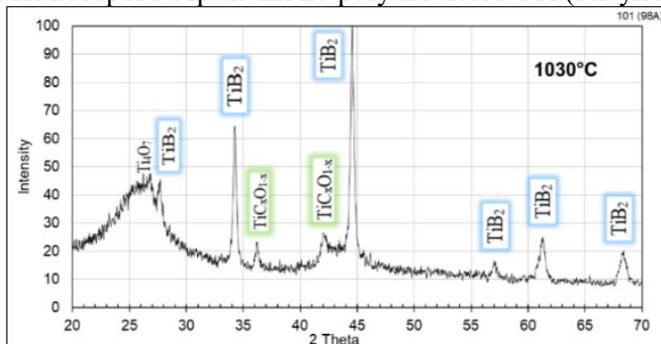


Рисунок 1.2 – РФА образцов $1TiO_2-10B_2O_3-17C$ после 3-х часовой выдержки в вакууме при $1030^\circ C$

Таким образом, для синтеза диборида титана необходимо и достаточно создание следующих условий:

- Получение оксикарбидной фазы TiC_xO_{1-x} с дефицитом углерода;
- Участие оксида бора в реакциях фазообразования в газообразном виде $B_2O_3(гас)$



- Регулировка атмосферы и температуры синтеза для увеличения периода контакта компонентов смеси.

В полной мере эти условия соблюдаются в модифицированном варианте низкотемпературного синтеза TiB_2 восстановлением исходной реакционной смеси $TiO_2-B_2O_3-C$ под слоем солевого расплава. После размещения спрессованных образцов на дне тигля и загрузки порошкового и кускового материала соли $NaCl$ печь разогревалась в кислородсодержащей атмосфере до $950-960^\circ C$, и далее после расплавления соли – до температуры синтеза $1050^\circ C$.

Время экспозиции начиналось с момента расплавления соли. На рисунке (Рисунок 1.3) представлен характерный результат этой серии исследований – рентгенограмма продуктов, синтезированных под расплавом в течение 3-х часовой выдержки. Этого периода экспозиции достаточно для получения компактных образцов, состоящих из диборида титана с примесью бората титана, присутствие которого в данном случае связано с окислением продукта в процессе остывания и усадки соли.

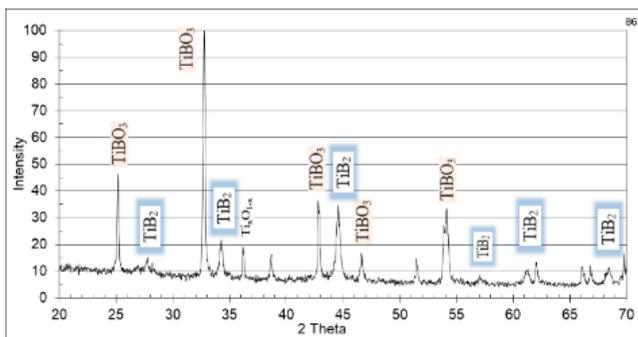


Рисунок 1.3 – РФА образцов $1TiO_2-10B_2O_3-17C$ после 3-х часовой выдержки при $1050^\circ C$ под расплавом

Результаты экспериментов под слоем расплавленной соли означают, что синтез диборида титана может быть организован непосредственно в процессе электролиза.

2. Качество и поверхностные свойства TiB_2 -покрытий, синтезированных электрохимическим осаждением бора и титана на углеродном катоде из криолитоглиноземных расплавов при $965\div 970^\circ C$ и плотности тока от $0,4$ до $1,3$ A/cm^2 , зависит от состояния твердой поверхности электрода.

Ниже представлены результаты одной из многочисленных попыток синтеза диборида титана на углеродном катоде в течение 24 часов с последующим электролизом криолитоглиноземных расплавов при расчетной геометрической плотности тока $0,82$ A/cm^2 и температуре $965\div 970^\circ C$. Через каждые 2 часа из расплава отбирали пробы для контроля состава электролита методом РФА.

Оксид бора B_2O_3 присутствует в расплаве как в свободном виде, так и в составе комплексов $Ca_3(BO_3)_2$ и $Al_4B_2O_9$ (Рисунок 2.1).

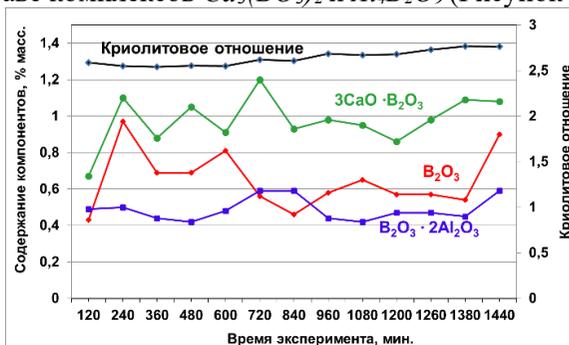


Рисунок 2.1 – РФА состав электролита

Учитывая результаты РФА, и предварительные данные по уровням напряжений, при которых происходит разложение тех или иных соединений, предполагаем, что в начале эксперимента при напряжении около 2,900 вольт реализуются процессы восстановления бора и алюминия из образующихся комплексов (Рисунок 2.2):



Эти процессы (2.1) и (2.2) в чистом виде происходили в течение 60 минут начального участка, после чего взаимодействие восстанавливаемых компонентов – алюминия и бора – между собой и с материалом катода вызвали устойчивый и усиливающийся деполярирующий эффект (ΔE_{Dep}) катодных процессов до 120 мВ в течение периода 300 минут (см. Рисунок 2.2).

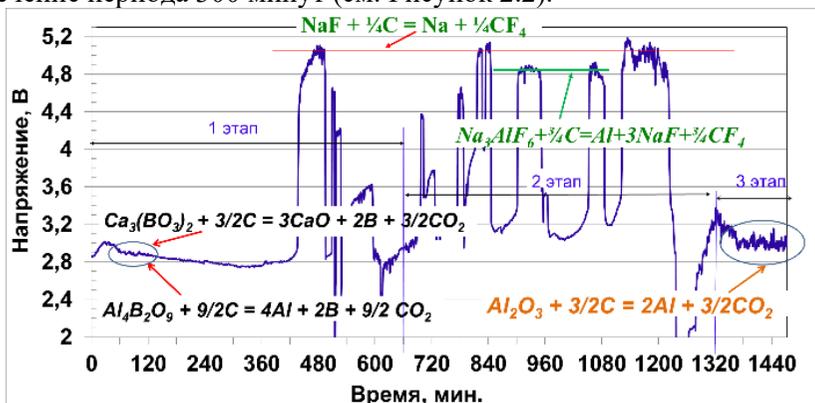


Рисунок 2.2 – Динамика напряжения в течение эксперимента

Далее, после 360 минуты, потенциал катода и напряжение ячейки ($U_{эксп}$) резко сдвигается в электроотрицательную сторону, до значений потенциалов разложения составляющих электролита (Рисунок 2.2).

Реакции при $j_{расч.} = 0,82 \text{ А/см}^2$	$ E^0_{Men+/Me} , \text{ В}$	$U_{эксп}, \text{ В}$	
$NaF + 1/4C = Na + 1/4CF_4$	2,702	5,030	(2.3)
$Na_3AlF_6 + 1/4C = Al + 3NaF + 1/4CF_4$	2,520	4,830	(2.4)
Разность потенциалов	0,182	0,200	

Это явление самопроизвольного повышения напряжения до разряда наиболее электроотрицательных компонентов обычно объясняется концентрационной поляризацией катода, хотя в данном случае содержание поставщиков электроактивных компонентов в объеме

электролита существенно не изменялось в течение эксперимента (Рисунок 2.1).

Но существует другой механизм возникновения катодной концентрационной поляризации, связанный с качеством поверхности электрода. При исследовании углеродных катодов после экспериментов методами электронной микроскопии во всех случаях обнаруживалась высокая микродефектность поверхности (Рисунок 2.3).

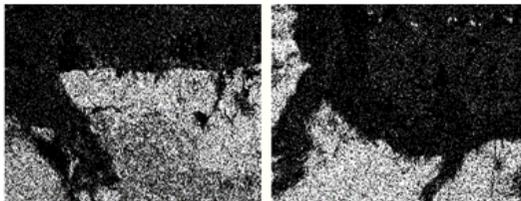
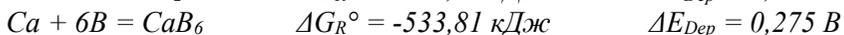
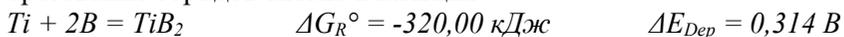


Рисунок 2.3 – EDS-карты углерода поверхности катода ($\times 55$)

Развивающаяся исходная физическая неоднородность катода, за счет неоднородности химической и/или реакций с участием электродной поверхности, генерирует на микроплощадках и острых краях микродефектов высокую флуктуирующую плотность тока. По достижении некоторой критической концентрации микродефектов она трансформируется в действительную катодную плотность тока, резко увеличивающую скорость процессов на катоде, в данном случае (2.1) и (2.2). И это, в свою очередь, создает неизбежный дефицит электроактивных ионов в прикатодном диффузионном слое с последующим развитием процессов разряда наиболее электроотрицательных компонентов расплава, а в предельном случае – разложение составляющих фона, т.е. электролита по реакциям (2.3) и (2.4).

В течение этих негативных процессов при высоком напряжении происходит турбулентия расплава с частичным или полным растворением оксидных комплексов. По мере накопления ионов Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} и B^{3+} в прикатодном объеме электролита происходило временное снижение напряжения электролиза до потенциалов их разложения (нижние площадки Рисунок 2.2). Вероятно, именно таким образом создавались условия для образования боридов титана и кальция



содержание которых в поверхностном слое катода по данным РФА составляет соответственно 0,53 и 1,03 мас. %. В корочке электролита

с поверхности катода помимо 1,19 мас. % B_2O_3 обнаружены комплексы $Al_4B_2O_9$, $Ca_3(BO_3)_2$ и $NaCaAlF_6$ в количестве 0,59, 1,08 и 1,33 мас. % соответственно.

Скопление осадков на катоде, то есть его пассивация, требовали остановки эксперимента или очистки катода. После кратковременного неоднократного механического встряхивания электрода, перед началом финального 3-го этапа и подачи глинозема в электролит, процесс электролиза возвращается к стабильному течению с разложением оксида алюминия $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$ при напряжении около 3,020 В (Рисунок 2.2). После извлечения образца из ячейки на погруженной части катода обнаружен слой алюминия с удовлетворительной адгезией к углероду. Но нестабильная динамика процесса электролиза стала причиной значительного возмущения алюминиевого слоя и возникновению 1,5-2,0 мм прослойки электролита между торцевой поверхностью катода и металлом. Это означает, что адгезия алюминия к катодной поверхности, несмотря на присутствие некоторого количества TiB_2 , не достаточная для сохранения целостности алюминиевого слоя. Это подтверждается ЭДС-картированием участка поперечного сечения электрода (Рисунок 2.4). В контрастной области отчетливо и полностью совпадают области распределения Na , Al и F .

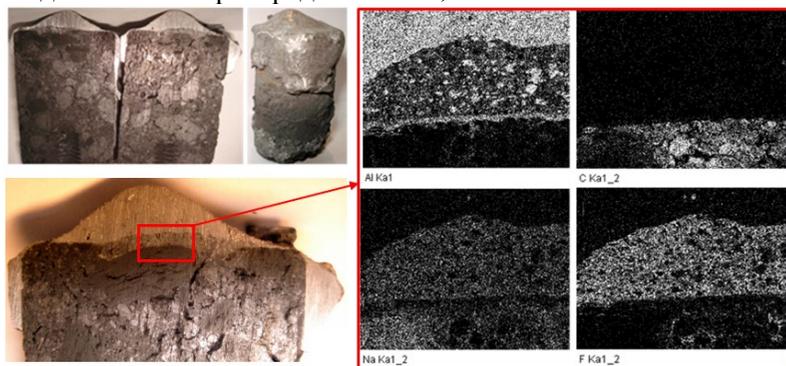


Рисунок 2.4 – Катод после опыта и EDS-карты Al, C, Na и F на торцевом участке Al - катод ($\times 55$)

Участок на боковой поверхности катода также обнаруживает присутствие прослойки электролита толщиной 100-200 мкм между алюминием и углеродом (Рисунок 2.5). По данным ЭДС-анализа этот слой представляет собой смесь элементарных составляющих электролита, углерода, бора, титана, кислорода и растворенных продуктов их взаимодействия – карбида алюминия, бора и титана.

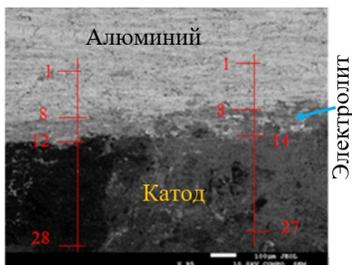


Рисунок 2.5 – Микроструктура участка поверхности

Таким образом, попытки в определенных условиях электролизного эксперимента получить сплошной $Ti-B-C$ слой на углеродной поверхности "успешно" заканчивались визуальным смачиванием катода толстым слоем электролитически осажденного алюминия. Но при ближайшем рассмотрении эту смачиваемость мы вынуждены квалифицировать как "псевдосмачиваемость", поскольку контакт алюминия с поверхностью реализуется через малоподвижную электролитную прослойку дискретной толщины.

По данным электронной микроскопии, главная причина проявления эффекта "псевдосмачивания" заключается в крайне неоднородной поверхности композитных материалов с многочисленными микро- и макронеровностями, трещинами, порами (Рисунок 2.3). На такой поверхности катода сложно или невозможно создать равномерное распределение тока и, следовательно, равномерный, фронтальный и послойный рост синтезируемых фаз боридов и/или карбидов титана. Последствия такой неравномерности выражаются в неудовлетворительном смачивании катода алюминием со слабой адгезией к поверхности, сила которой уравнивается капиллярным давлением фильтрата электролита из объема катода в виде дискретной прослойки между алюминием и композитным электродом.

Соответственно, твердые поликристаллические катоды из индивидуальных соединений или их композиций не могут *безусловно* использоваться для электролиза криолитоглиноземных расплавов в любом исполнении, в горизонтальном и вертикальном. Логичным *условием* является организация процессов непрерывного восстановления катодной поверхности, уменьшение ее химической неоднородности и микро-дефектности в течение всего периода электролиза. В лабораторных условиях подобная технология реализована в способе непрерывного легирования борированием углеродных титаносодержащих катодов.

3. Электрохимическое легирование борированием углеродных титаносодержащих катодов в криолитоглиноземных расплавах при 965÷970°C и плотности тока 0,7÷0,8 А/см² воспроизводит синтез гомогенных смачиваемых алюминием TiB₂-покрытий не зависимо от качества поверхности и конфигурации катода.

Подготовка материального, гранулометрического состава шихты, дозировка углеродных компонентов и металлического титана, перемешивание и прессование образцов производились по технологии производства катодных блоков в лабораторных условиях электродного завода. В исходной «зеленой» шихте образцов количество титана составляло от 8 до 15 мас.%. При обжиге образцов в промышленной печи в течение 23 суток поверхность зерен металлического титана последовательно трансформируется в фазы внедрения Ti₆O→Ti₃O→Ti₂O и незначительно в полупроводниковую фазу TiO (данные РФА).

Условия проведения электролизных экспериментов аналогичные представленным в предыдущем разделе. Замене подлежали только катоды – вместо углеграфитовых применялись углеродтитановые образцы.

В экспериментах при катодной плотности тока 0,7÷0,8 А/см² подобрана соответствующая концентрация бор- и алюминий содержащих компонентов в электролите, позволившая уменьшить или исключить осадок в ячейке и на катоде, создать смачиваемый карбид-борид-титановый слой и осадить на его поверхности слой алюминия.

Исходный состав эл-та, % масс.			Добавки в течение опыта, % масс.				Параметры эксперимента		
К.О.	Al ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Al ₂ O ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	AlF ₃	t, час.	τ, час.	J, А/см ²	T, °С
2,5	4	3	0,35	0,75	-	3	42	0,7	990

После снятия 200 мВ перенапряжения десорбции кислорода (адсорбированного тиглем-анодом), процесс электролиза устанавливается на отметке около 2,980 В и продолжается в течение 9-часового периода (Рисунок 3.1). Этот начальный период можно интерпретировать как совместный разряд ионов бора $B^{3+} + 3e \rightarrow B$ и алюминия $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ на катодной поверхности. В результате этих процессов создаются условия для поверхностного легирования – взаимодействия бора с титаном, содержащимся в составе углеродного катода $Ti + 2B = TiB_2$, и образования слоя Al на смачиваемой катодной поверхности.

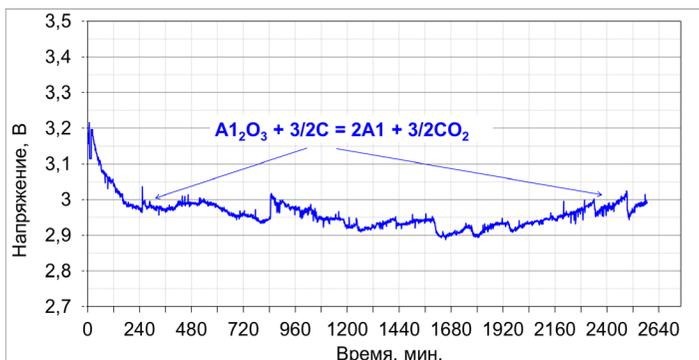


Рисунок 3.1 – Динамика напряжения в течение эксперимента

Продолжающийся совместный разряд Al^{3+} и B^{3+} сопровождался растворением бора в алюминии с последующими деполяризующими процессами взаимодействия до AlB_2 и снижением напряжения к 2,900 В. В этот период доступ бора к углеродной поверхности ограничен, т. е. его переход из металлической фазы в углеродную происходит с чрезвычайно низкой скоростью, требующей длительного периода экспозиции. Заключительный период эксперимента продолжался в режиме предельного тока для ионов бора, вследствие чего напряжение вернулось к уровню 2,980 В с редкими деполяризующими эффектами в пределах 0,070 В (Рисунок 3.1). Эти небольшие скачки напряжения связаны, по-видимому, с образованием боридов алюминия.

На погруженной в электролит поверхности катода сформировался слой алюминия $3 \div 5$ мм с хорошей адгезией к углероду (Рисунок 3.2).

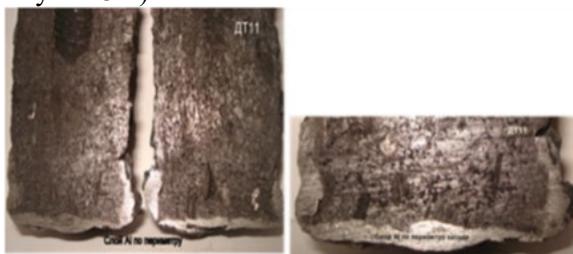


Рисунок 3.2 – Катод после опыта

Для SEM-EDS исследований были отобраны и подготовлены образцы от боковой (БП) и торцевой (ТП) поверхностей. На каждом из образцов (шлифов) исследовались по несколько участков на границе алюминий – углерод. Здесь представлены некоторые из них.

На участке образца БП присутствие смачиваемого покрытия прослеживается отчетливо (Рисунок 3.3) по областям различной контрастности.

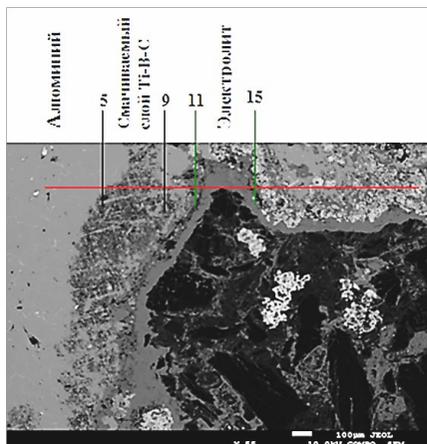


Рисунок 3.3 – Микроструктура образца БП (x55)

По результатам ЭДС анализа фиксируется совместное присутствие титана, бора и углерода между 5 и 9 точками линии сканирования (Рисунок 3.4). Это свидетельствует о присутствии соединений в системах $Ti-B$ или точнее $Ti-B-C$, поскольку бориды находятся в приповерхностном легированном углеродном слое. Причем, между слоем Al и слоем $Ti-B-C$ включения и посторонние фазы отсутствуют, что свидетельствует о полной смачиваемости катодной поверхности алюминием.



Рисунок 3.4 – EDS-анализы по линии точечных спектров

Очевидно, что область между точками 5 и 9 является приповерхностным 100÷500 мкм слоем смачиваемых соединений состава тройной системы $Ti-B-C$. Результаты EDS-анализа доказывают присутствие твердого раствора в этой системе, например в точках 5 и 6 состав соответствует $TiB_{7,3}C_{4,1}$ и $TiB_{6,4}C_{8,4}$.

Отсутствие электролитного фильтрата в приповерхностном легированном слое объясняется, по-видимому, капиллярными силами давления, под воздействием которых алюминий проникает в поры слоя Ti–B–C и вытесняет электролит.

Таким образом, SEM-EDS анализ обнаруживает поверхностный 500 мкм слой карбоборидов титана с удовлетворительными смачивающими свойствами по отношению к алюминию. Отсутствие компонентов электролита на межфазной границе Al-катод и в смачиваемом слое объясняется вытеснением электролита алюминием, имеющего лучшие смачивающие свойства. И это можно расценивать как демонстрацию силы адгезионного взаимодействия слоя алюминия и приповерхностного карбоборидного слоя Ti–B–C. После образования на поверхности катода слоя металлического алюминия пропитка углерода электролитом прекращается или замедляется в значительной степени.

От торцевой части катода ТП отделяли слой алюминия и прилегающий к нему металлизированный слой соединений, который очищался механическим способом и с помощью алмазных суспензий. SEM-EDS анализу подвергались не граница перехода между алюминием и углеродом в поперечном сечении, а участки полностью сохранившейся поверхности этой границы со стороны торцевой поверхности углеродного катода. Ниже представлен участок с указанием отдельных точек, в которых проводился анализ (Рисунок 3.5).

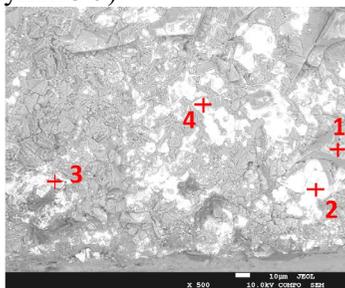


Рисунок 3.5 – Микроструктура ТП (обратная сторона $\times 500$)

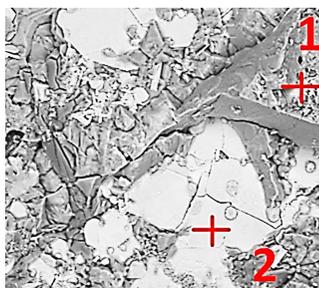


Рисунок 3.6 – Область в районе точек 1 и 2

При ближайшем рассмотрении изображения в композиционном контрасте, поле темного цвета представляет собой рельефную смесь углеродных частиц, непосредственно примыкающих к светлому полю, располагающемуся ниже (между слоем алюминия и углеродной поверхностью). EDS анализ показал, что светлое поле

представляет собой слой боридных соединений, созданный в процессе 42-х часового эксперимента. Точки 2 и 4 соответствуют боридтитановым составам $TiB_{2,8}$ и $TiB_{3,2}$ соответственно. При увеличении одной из областей исследованного участка (Рисунок 3.6) впервые, не в профиль, но в фас наблюдается боридтитановое образование – фрагмент смачиваемого покрытия (поле с точкой 2).

При EDS-картировании рассматриваемого участка выделяются яркие узловые точки на карте алюминия. Причем, они сконцентрированы в поле диборида титана. Используя метод совмещения (Рисунок 3.7), исследуем микроструктуру в композиционном контрасте и карту алюминия. На последней отметим стрелками несколько светлых узловых точек и скопируем их на фото микроструктуры. Чтобы разобраться, что за образования отмечены, выделим одну из областей на поле алюминия и фото микроструктуры.

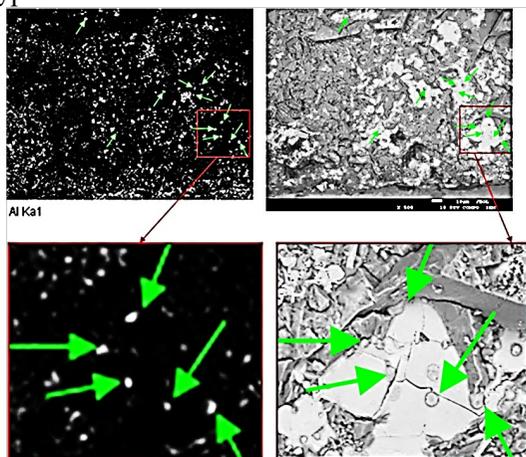


Рисунок 3.7 – Микроструктура участка. Выделенные области.

Отчетливо видно, что узловые точки на карте алюминия соответствуют 2 мкм круглым образованиям. По данным электронной микроскопии эти узловые образования принадлежат слою алюминия, находящемуся снизу и проникшему в 2 мкм поры боридтитанового покрытия и остановленному углеродной поверхностью катода. Если принять, что толщина $Ti-B$ слоя 100–300 мкм (данные анализа участка БП, см. Рисунок 3.4), то его поры заполнены алюминиевыми трубками длиной около 200 мкм и диаметром 2 мкм. Это свидетельствует о положительном капиллярном давлении алюминия в порах слоя и, следовательно, о

краевом угле смачивания $\theta < 90^\circ$ и смачивающих свойствах синтезированного боридтитанового покрытия.

Подобные результаты инструментального фиксирования смачиваемых диборидтитановых покрытий на углеродном катоде получены и в других экспериментах. Эти данные позволяют предполагать, что параллельно с твердофазной диффузией в углеродном массиве, реализуется перенос титана в жидкой фазе. В процессе электролиза титансодержащие образования Ti , Ti_xO_y и $Ti_xO_yC_z$ в теле катода подвергаются пропитке и растворению фильтратом электролита. В результате создаются условия для быстрого и эффективного распространения титана в атомарном и ионном состоянии, в элементарном виде и в виде оксидов. После достаточного времени электролиза и экспозиции системы, на глубину пропитки электролитом в углеродном теле катода в том или ином виде равномерно распределен титан. При организации встречного потока растворов бора и алюминия в элементарном виде или в виде соединений создаются условия для объемного легирования – образования соединений в системе $Ti-B-O-C$.

Таким образом, при электрохимическом борировании катода на глубину проникновения электролита в углеродтитановый массив в приповерхностном слое возникает смачиваемый алюминием слой боридов Ti_xB_y и карбоборидов $Ti_xB_yC_z$ титана. Как следует из действующего механизма появления смачиваемого слоя, его генерация не зависит от качества поверхности, на которой оно создается.

4. Технология электрохимического борирования примесей тугоплавких металлов в расплавах алюминиевого электролизера обеспечивает эффективную очистку алюминия от примесей до уровня стандартов качества с созданием на поверхности подины смачиваемого слоя боридов ванадия VB_2 и титана TiB_2 и уменьшением потерь напряжения в катоде на 30-50 мВ.

Технология очистки алюминий-сырца и создания смачиваемого покрытия на катоде методом борирования алюминия получила развитие, вызванное дефицитом качественных нефтяных коксов для обожженных анодов с низким содержанием примесей металлов (Fe, V, Ni и др.).

Испытания нефтяного кокса производства ТОО «УПНК-ПВ» с высоким содержанием ванадия проводились на Казахстанском электролизном заводе (КЭЗ). Предполагалось определить возможность применения технологии борирования для удаления

избыточного ванадия из алюминия и приведения его к стандартному качеству ГОСТ 11069-2001. В соответствии с этим стандартом количество каждой из примесей (бор, титан, ванадий и др.) в металле не должно превышать 0,0200 мас. %.

По результатам анализа кокс УПНК имеет концентрации ванадия до 800 ppm, что превышает допустимое (350 ppm) содержания ванадия в $2 \div 2,5$ раза. На этом основании и с учетом технологических параметров, расходных коэффициентов и литературных данных об усвоении бора алюминием произведен расчет дозировки бора – 3 кг в сутки борной кислоты H_3BO_3 .

Программой испытаний продолжительностью 3 месяца предусматривалось полное оснащение 6 опытных электролизеров анодами из коксов УПНК. На 3-х из них предполагалось борирование расплавов (группа 1), на других 3-х опытных ваннах – только наблюдение за динамикой содержания ванадия в алюминии (группа 2). В качестве свидетелей выбраны 3-и электролизера с обычными анодами (группа 3).

Характер динамики концентраций элементов начального периода для всех опытных электролизеров одинаковый. Различие наблюдается только в начальный период и связан с поиском оптимального способа дозировки бора в расплав. Обращает на себя внимание общая особенность для опытных электролизеров в зеркальной динамике содержания бора в алюминии по отношению к концентрациям бора в электролите и ванадия в алюминии. Эта особенность представлена на обобщенном графике изменения концентраций этих элементов (Рисунок 4.1).

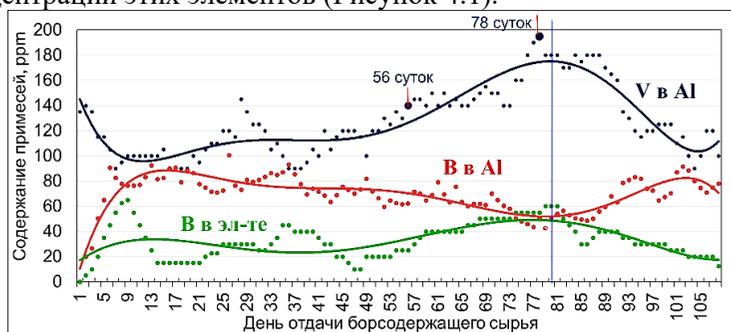


Рисунок 4.1 – Содержание элементов в расплавах ванн группы 1. После стабилизации процесса борирования через 80 суток испытаний концентрация ванадия V и бора B в алюминии устанавливается на уровне 100-120 ppm и 80 ppm соответственно. В электролите содержание бора стабилизируется на отметке 20 ppm.

Таким образом, технология борирования расплавов промышленных электролизеров в течение 108 суток показала свою эффективность компенсации избыточного поступления ванадия в алюминий из обожженных анодов, изготовленных с применением коксов с высоким содержанием ванадия.

Испытаниями на электролизерах группы 2 установлено, что поступление в 320 кА электролизер ванадия с содержанием его в анодах около 600 ppm обеспечивает переход в алюминий до 200±220 ppm ванадия.

С началом установки анодов с повышенным содержанием ванадия на обеих группах опытных ванн потери напряжения в катоде стали уменьшаться. Связи этого тренда с таким интегральным параметром, как температура электролита, не наблюдалось. За весь период испытаний колебание температуры в обеих группах электролизеров находилось в пределах $\pm 2^\circ\text{C}$. Поэтому поиск причин уменьшения $\Delta U_{\text{под}}$ направили на последствия борирования примесей тугоплавких металлов в алюминии – возможного возникновения на катоде вязкой карбид-боридной суспензии $Al-MeB_2-MeC$ (где, $Me - V, Ti$ и др) и смачиваемого слоя карбидов и боридов ванадия, титана.



Рисунок 4.2 – Динамика $\Delta U_{\text{под}}$ и содержания элементов группы 1

При совмещении динамики потерь напряжения в катоде с динамикой концентраций ванадия в алюминии на группе ванн 1 можно отчетливо наблюдать, что снижение $\Delta U_{\text{под}}$ на 20 мВ сразу после установки первых анодов УПНК продолжается только до начала введения в ванну борной кислоты (Рисунок 4.2). После начала борирования $\Delta U_{\text{под}}$ опытных ванн стабилизируется и практически не изменяется до конца испытаний.

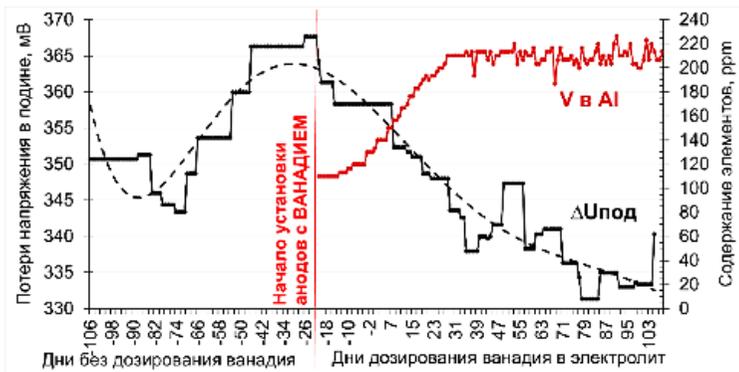


Рисунок 4.3 – Динамика $\Delta U_{\text{под}}$ и содержания V группы 2

По-другому понижающая тенденция перепадов напряжения развивается в подине опытной группы 2, в которой осуществлялось наблюдение за динамикой концентрации ванадия в алюминии без борирования (Рисунок 4.3). После установки первых анодов УПНК и ростом содержания V в алюминии, снижение $\Delta U_{\text{под}}$ продолжалось с 370 до 344 мВ в течение 50-55 суток или со скоростью 0,5 мВ/сутки. Последующая стабилизация концентрации ванадия в расплавах привела к замедлению скорости снижения потерь напряжения в подине до 0,2 мВ/сутки. На конечном этапе испытаний $\Delta U_{\text{под}}$ стабилизировалось на уровне 330 мВ.

Представленные результаты и термодинамические расчеты дают основания предполагать, что введение оксида ванадия в расплавы инициирует формирование на катоде карбид-ванадиевого слоя, смачиваемого алюминием:



Об этом свидетельствует **уменьшение перепадов** напряжения в катоде на 20-50 мВ (Рисунок 4.2), соответствующие потерям в тонкой электролитной прослойке между алюминием и не смачиваемой подиной. Последующее борирование примесей тугоплавких металлов формирует на поверхности подины борид-карбидный слой вязкой суспензии, которая стабилизирует поверхность катода и открывает к ней доступ бора:



Таким образом на поверхности углеродного катода образуется плотный слой V-B-C соединений, который стабилизирован слоем малоподвижной вязкой суспензии Al – MeB_x – MeC_x (Me = Al, Ti, V, Mn, Cr). Процессы (4.1) и (4.2) обеспечивают уменьшение перепадов напряжения в катоде в течение наблюдений на 20-50 мВ. Этот эффект

находится в большой зависимости от типа электролизеров, конструкции катода, состояния подины и может фиксироваться на уровне 80-100 мВ.

Полученный опыт, результаты и уровень понимания механизмов очистки алюминия от примесей на основе испытаний 3-х электролизеров позволили руководству КЭЗ принять решение о поэтапном внедрении технологии борирования в производство.

Производство анодов для опытной бригады осуществлялось на основе нефтяного кокса УПНК с высоким содержанием ванадия и дозировкой в их состав борной кислоты.



Рисунок 4.4 – Установка дозирования бора

Для производства анодов с бором в технологической схеме анодной фабрики осуществлена врезка дозирующей установки борсодержащего сырья в цепочку приготовления сухой коксовой шихты анодной массы (Рисунок 4.4). Установка дозирования спроектирована и изготовлена специалистами КЭЗ.

В течение первого этапа внедрения технологии в объеме одной бригады (36 электролизеров) велись наблюдения за технологическими и техническими параметрами процесса – напряжением, температурой, составом электролита, наработкой металла и его качественными показателями, потерями напряжения в катоде. Последний показатель является косвенным индикатором образования на поверхности подины смачиваемой алюминием вязкой суспензии или плотного слоя боридов тугоплавких металлов. Для прямого определения присутствия этих соединений был произведен отбор пробы от поверхности катода опытного электролизера после его отключения на капремонт. Проба включала углеродную основу, компоненты поверхностного электролита. В пробе методом спектрального анализа в заводской лаборатории определено содержание бора 100 ppm и ванадия 242 ppm. Соотношение этих элементов B/V составляет 0,41. Это очень близко к теоретическому соотношению $\frac{B}{V} = 0,42$ для борида VB_2 . На этом основании, можно утверждать, что в прикатодном слое густой суспензии и в углеродном поверхностном слое, присутствуют бориды ванадия.

Таким образом, за период испытания технологии борирования примесей алюминия негативного влияния на технологический процесс и параметры электролиза не обнаружено. При стабильной технологии и постоянной нагрузке на серии ожидается уменьшение расхода анодов и потерь напряжения в катоде. Применение анодов из нефтяных коксов УПНК и распространение технологии борирования алюминия на все электролизеры завода позволяет рассчитывать на получение экономического эффекта 19 млн. USD в год (Акт внедрения технологии от 28.05.2018).

5. Технология легирования борированием композитного катода $15TiB_2-85CG$ является наиболее приемлемым и экономически выгодным вариантом реализации для всех типов электролизеров действующих и перспективных конструкций

Расчетная себестоимость порошка диборида титана, полученного в лабораторных условиях по технологии низкотемпературного синтеза, составляет 40-44 USD за 1 кг TiB_2 . С учетом рыночной цены на исходные материалы и накладных расходов, стоимость коммерческого материала будет находиться в пределах 40-50 USD/кг TiB_2 .

На этом основании, а также с учетом единовременных и постоянных расходов на электрохимическое борирование, проводился сравнительный экономический расчет технологий легирования углеродной подины в приложении к действующей серии электролизёров ОА-300 (прототип – Казахстанский электролизный завод) по вариантам:

1. Технология легирования низкотемпературным синтезом композиции $30\%TiB_2-70\%CG$ (здесь, CG – *углеграфит*).
2. Технология легирования борированием углеродтитановых катодов $8\%Ti-92\%CG$ и $0,35\% H_3BO_3$ в анод.
3. Технология борирования жидкого алюминия ($0,35\% H_3BO_3$ в анод).

5.1 Расчет эффективности вариантов реализации легирования

Расчеты осуществлялись в сравнимых и дифференцированных условиях по 9-ти различным вариантам применения предлагаемых технологий синтеза TiB_2 или его покрытий.

В сравнимых условиях предполагалось уменьшение МПР на 2 см для всех технологий, поскольку они в принципе позволяют создавать на поверхности углеродного катода смачиваемое

алюминием покрытие. По результатам моделирования можно констатировать следующее:

1. При снижении потерь напряжения в контакте алюминий–катод их компенсация утеплением футеровки (экономия электроэнергии) или увеличением силы тока (наработка дополнительного металла) является неэффективной.
2. При одновременном снижении потерь напряжения в контакте Al–катод и увеличении выхода по току на 1% эффективность минимальная.
3. Максимальная эффективность достигается при одновременном снижении потерь напряжения в контакте алюминий–катод и в электролите (за счет уменьшения МПР при стабилизации процесса) и последующей компенсацией потерь тепла в этих элементах повышением токовой нагрузки и выхода по току.

Дифференцированные расчеты учитывают надежность технологий легирования с точки зрения присутствия активного компонента, обеспечивающего смачиваемость алюминием поверхности углеродного катода – диборида титана:

- Технология легирования низкотемпературным синтезом композиции TiB_2-CG – снижение на 2 см.
- Технология легирования борированием углеродтитановых катодов $Ti-CG$ – снижение на 1 см.
- Технология легирования борированием жидкого алюминия – снижение на 0,5 см.

По результатам дифференцированных расчетов установлено:

1. Технология электролиза, в которой используются катоды с диборидом титана TiB_2-CG , эффективны при снижении МПР на электролизере на 2 см и соответствующем повышении силы тока на 50-60 кА.
2. Технология электролиза с борированием углеродтитанового катода $Ti-CG$ эффективна при снижении МПР на электролизере на 1 см и соответствующем повышении силы тока на 25-30 кА.
3. Технология электролиза с борированием алюминия эффективна при снижении МПР на электролизере на 0,5 см и соответствующем повышении силы тока на 10-15 кА.

Все рассмотренные технологии могут быть использованы в построении электролизеров нового поколения – электролизёров с дренированным катодом.

5.2 Экономическая эффективность и перспективы развития

Расчет экономической эффективности позволяет проследить динамику срока окупаемости и прибыли за срок службы электролизеров (5,5 лет) по каждой из технологий создания смачиваемого слоя на поверхности катода. При этом очевидно, что уменьшение МПР (ΔL , см) свыше 2 см доступно только на электролизерах нового поколения – электролизеров с дренированным катодом.

Таблица 5.1 – Взаимодействие технологической и экономической эффективностей (расчет на один электролизер)

ΔL , см	Действующие конструкции						Дренированный катод	
	0		1		2		3	
	Срок окуп. мес.	Прибыль, \$/5,5 лет	Срок окуп. мес.	Прибыль, \$/5,5 лет	Срок окуп. мес.	Прибыль, \$/5,5 лет	Срок окуп. мес.	Прибыль, \$/5,5 лет
Катоды $30TiB_2-70CG$	1588	-443 735	79,0	-75 971	37,3	357 204	22,8	874 945
Борирование $8Ti-92CG$	39,3	7 784	2,0	375 548	0,9	808 723	0,6	1 326 464
Борирование Al	0	11 598	0	379 362	0	812 537	0	1 330 278
Борирование $15TiB_2-85CG$	215	-160 542	34,0	219 390	17,0	668 150	10,6	1 270 205

Сравнение сроков окупаемости и возможной прибыли позволяет заключить, что наиболее приемлемым и надежным вариантом является:

- Для действующих электролизеров – технология борирования углеродтитанового катода $8Ti-92CG$.
- Для электролизеров с дренированным катодом – применение композитных катодов $30TiB_2-70CG$.

В этой связи, для максимальной выгоды и надежности вполне логичным представляется использовать синергию достоинств этих двух технологий. В таком варианте – борирование композита TiB_2-CG , без ущерба для конечного результата содержание диборида титана в композите можно ограничить 15%. Количество бора в обожженных анодах (или других анодах, включая инертные) оставить без изменения.

Таким образом, синдицированная технология легирования борированием композитного катода $15TiB_2-85CG$ является наиболее надежным и выгодным вариантом реализации для всех типов электролизеров (Таблица 5.1) – Soderberg и ОА, с дренированным катодом и с вертикальным расположением электродов. Фактически, эта технология объединяет результаты всех исследований в представленной работе

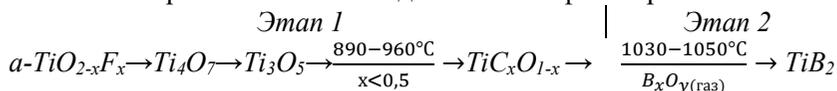
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой разработаны технологические и методологические принципы низкотемпературного синтеза индивидуальных соединений и легированных катодных покрытий диборида титана.

Полученные научные результаты составляют техническую и технологическую основу для проектирования и построения алюминиевых электролизеров нового поколения с дренированными катодами и вертикальными электродами.

Основные научные и практические результаты работы

1. В системе $TiO_2-B_2O_3-C$ научно обоснована возможность низкотемпературного синтеза диборида титана TiB_2 и при $1030\div 1050^\circ C$ реализовано последовательное фазообразование



с получением диборида титана технической чистоты.

2. Необходимыми и достаточными условиями низкотемпературного синтеза диборида титана являются:

- Предварительное допирование аморфного оксида титана фтором $TiO_{2-x}F_x$ для стабилизации анатазной модификации оксида титана и переноса анатаз-рутил трансформации (ART) в высокотемпературную зону $900\div 1000^\circ C$;
- Формирование активной промежуточной фазы оксикарбида титана TiC_xO_{1-x} в атмосфере воздуха при $890\div 960^\circ C$ с дефицитным составом по углероду $x < 0,5$;
- Синтез диборида титана TiB_2 при температуре $1030\div 1050^\circ C$ в течение 3-4 часов с участием оксида бора $B_xO_{y(\text{газ})}$ в реакциях фазообразования в газообразном виде.

При соблюдении перечисленных условий конечным продуктом является технически чистый диборид титана TiB_2 . В зависимости от исходного состава реакционной смеси и условий синтеза по одной технологии могут быть получены отдельные продукты – $TiBO_3$, TiC_xO_{1-x} и TiB_2 или их композиции.

3. Реакционная смесь $TiO_2-B_2O_3-C$ в виде геля может быть использована в качестве основного компонента и/или связующего для объемного легирования огнеупорных изделий продуктами

синтеза в виде индивидуальных соединений $TiBO_3$, TiC_xO_{1-x} и TiB_2 или их композиций.

4. Термодинамическими расчетами уточнены стандартные потенциалы разложения и особенности электроосаждения оксидов титана и бора на углеродном катоде в условиях электролиза криолитоглиноземных расплавов.

5. Технология электрохимического осаждения бора, титана и алюминия на углеродном катоде из криолитоглиноземных расплавов при 965-970°C и плотности тока от 0,4 до 1,3 А/см² обеспечивает визуальное смачивание электрода алюминием - «псевдосмачивание». Результаты процесса находятся в прямой зависимости от качества поверхности поликристаллического катода.

6. Химическая и физическая неоднородность поверхности катодов является причиной периодического возникновения концентрационной поляризации, нестабильности электрохимических процессов, последствия которых выражаются во взаимодействии примесных элементов с материалом катода и разложением составляющих электролита. В результате поверхность катода не только меняет свой состав и физическое состояние, но и пассивируется тугоплавкими соединениями примесей, намерзающим на электроде электролитом.

7. Установленная причинно-следственная связь между неоднородностью поверхности и нестабильностью катодного процесса поликристаллических катодов дает основания утверждать:

- Твердые поликристаллические катоды из индивидуальных соединений или их композиций не могут *безусловно* использоваться для электролиза криолитоглиноземных расплавов в любом исполнении, в горизонтальном и вертикальном;
- Логичным *условием* применения твердых катодов является организация процессов электролиза с непрерывным восстановлением поверхности, уменьшением ее химической неоднородности и микродефектности в течение всего технологического периода.

8. В криолитоглиноземных расплавах при 965±970°C и плотности тока 0,7±0,8 А/см² методом борирования углеродтитановых катодов синтезировано смачиваемый алюминием 100±500 мкм слой диборида титана. Результатами РФА и SEM-EDS анализов катодных образцов подтверждено присутствие в приповерхностном слое углеродных катодов соединений системы $Ti-B-C$, в том числе TiB_2 .

9. Установлен механизм формирования Al-смачиваемого Ti-B-C катодного слоя, который реализуется через последовательно-

параллельные стадии встречных твердо- и жидкофазных потоков бора и титана (в элементарном виде и в виде соединений) с последующим их взаимодействием в зоне переноса и контакта.

Действующий механизм легирования обеспечивает формирование Al-смачиваемого слоя на поверхности и образование $Ti-B-C$ соединений в объеме катода в любых, в том числе неблагоприятных условиях процесса электролиза не зависимо от качества поверхности и конфигурации катода.

10. Испытана и внедрена технология дозирования бора через обожженные аноды и борирования примесей тугоплавких металлов в жидком алюминии на промышленных алюминиевых электролизерах ОА-320 Казахстанского электролизного завода.

11. Испытания и внедрение технологии борирования расплавов на промышленных электролизерах подтвердили:

- Стабильность технологического режима опытных электролизеров без необходимости корректировки параметров электролиза в период борирования;
- Эффективность очистки алюминия от примесей тугоплавких металлов V, Ti, Cr, Mn до уровня стандартов качества;
- Возможность вовлечения в производство нефтяных коксов с высоким содержанием тугоплавких металлов;
- Улучшение эксплуатационных свойств обожженных анодов с микродобавками бора до 300-400 ppm;
- Формирование на поверхности подины 100-200 мкм смачиваемого алюминием слоя вязкой суспензии $Al - MeB_x - MeC_x$ ($Me = Al, Ti, V, Mn, Cr$);
- Формирование на поверхности подины постоянно воспроизводимого смачиваемого алюминием слоя бориды ванадия VB_2 .

12. Подтвержденная расчетом себестоимость производства диборида титана низкотемпературным синтезом находится в пределах 40-50 долларов за 1 кг TiB_2 , что позволяет планировать рентабельное производство как индивидуальных соединений, так и композитов на основе диборида титана для футеровки металлургических агрегатов.

13. Экономические расчеты подтверждают эффективность практического приложения исследованных технологий низкотемпературного синтеза диборида титана и легирования катодов в конструировании алюминиевых электролизеров нового

поколения – электролизёров с дренированным катодным устройством и вертикальными электродами.

14. По результатам экономических расчетов установлено, что синдицированная технология непрерывного легирования борированием композитного катода $15\text{TiB}_2\text{--}85\text{CG}$ является наиболее надежным и выгодным вариантом реализации для всех типов электролизеров:

- Действующих электролизеров Soderberg и с обожженными анодами ОА любой мощности;
- Нового поколения с дренированным катодом с вертикальным расположением электродов.

Технология непрерывного легирования борированием композитного катода $15\text{TiB}_2\text{--}85\text{CG}$ объединяет результаты всех исследований представленной работы при реализации на практике.

НАИБОЛЕЕ ЗНАЧИМЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Монография:

1. **Горланов, Е.С.** Диборид титана для катодов алюминиевых электролизеров. Обзор / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин. – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2019. – 439 с.

Публикации в изданиях из перечня ВАК:

1. **Gorlanov, E.S.** Development of Technology for Producing a Wettable Coating on a Carbon Cathode by Electrodeposition / G.V. Arkhipov, Y.S. Gorlanov // Light Metals. – 2012. – PP.1367–1372.

2. **Горланов, Е.С.** Электрохимическое борирование титансодержащих углеграфитовых материалов /Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин, А. А. Власов // Электротехнология. – 2016 - №6 – С. 19-24.

3. **Горланов, Е.С.** Карбидообразование на смачиваемой алюминием катодной поверхности углеграфитовой футеровки / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин, С. Н. Федоров // Новые огнеупоры. – 2016. - № 6. – С. 23-27.

4. **Горланов, Е.С.** Низкотемпературное фазообразование в системе Ti-B-C-O / Е. С. Горланов, В.Ю. Бажин, С. Н. Федоров // Цветные металлы. – 2017. - №8. – С.76 – 81.

5. **Горланов, Е. С.** Карботермический синтез диборида титана: апгрейд / Е. С. Горланов, В.Ю. Бажин, С. Н. Федоров // Журнал СФУ. Техника и технология. – 2018. - №11. – № 2. – С.156-166.

6. **Горланов, Е.С.** К вопросу о низкотемпературном синтезе диборида титана /Е.С. Горланов, В.Л. Уголков // Вестник ИРГТУ. – 2018. – №2. – С.153-165.
7. **Горланов, Е.С.** Испытания обожженных анодов с повышенным содержанием ванадия / Е. С. Горланов, А. А. Батраченко, Б. Ш. Смайлов, А. П. Скворцов // Металлург. – 2018. - № 1. – С.67 – 73.
8. **Горланов, Е.С.** Роль ванадия в расплавах алюминиевых электролизеров / Е.С. Горланов, А.А. Батраченко, Б. Ш.-А. Смайлов, А. Ю. Морозов // Металлург. – 2018. - № 10. – С.58– 61.
9. **Горланов, Е.С.** Особенности применения твердых электродов для электролиза криолитоглиноземных расплавов / Е.С. Горланов // Вестник ИРГТУ. – 2019. – Т. 23. - №2. – С.356-366.
10. **Горланов, Е.С.** Развитие технологии инертных катодов. Обзор. Часть 1. Компактные изделия и адгезионные пасты на основе диборида титана / Е.С. Горланов // Вестник ИРГТУ. – 2019. – Т.23. - №5. – С.1007–1022.
11. **Горланов, Е.С.** Развитие технологии инертных катодов. Обзор. Часть 2. Электрохимический синтез диборида титана / Е.С. Горланов // Вестник ИРГТУ. – 2019. – Т.23. - №6. – С.1212–1227.
12. **Gorlanov, E.S.** The mechanism of titanium diboride low-temperature synthesis / E.S. Gorlanov // Non-ferrous Metals. –2019. – Vol.47. - №2. – PP.38–42.
13. **Горланов, Е.С.** Электролитическое производство алюминия. Обзор. Часть 1. Традиционные направления развития / Е. С. Горланов, В. Н. Бричкин, А. А. Поляков // Цветные металлы. – 2020. - №2. – С.36–41.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования:

14. **Gorlanov, E.S.** Chemical and Electrochemical behavior of some “New Materials” in molten salts to be used for aluminium electrolysis / S.N. Akhmedov, G. Kaptay, Yu.V. Borisoglebskiy, E.S. Gorlanov, M.I. Karimov and M.M. Vetyukov // Molten Solt Forum. – 1993/94. – Vol.1-2. – PP.231-232.
15. **Горланов, Е.С.** Интенсификация технологического процесса и срок службы электролизеров /А. Г. Баранцев, Е. С. Горланов // Цветные металлы. – 2001. - №7. – С.26-28.

Статьи и тезисы, опубликованные в других научных журналах и изданиях:

1. **Горланов, Е.С.** Коррозионная стойкость тугоплавких материалов в хлоралюминатных и криолитоглиноземных расплавах /Е.С.

- Горланов, Ю.В. Борисоглебский, М.М. Ветюков, С.Н. Ахмедов // Тезисы докл. Межд. конф. «Производство глинозёма, алюминия и легких сплавов». – Ленинград, 1990 – С.79 – 80.
2. **Gorlanov, E.S.** New materials in aluminium electrolysis technology / S.N. Akhmedov, G. Kaptay, Yu.V. Borisoglebskiy, E.S. Gorlanov et al. // Abstracts of 7th International congress of ICSOBA. – Hungary, 1992. – PP.74.
3. **Горланов, Е.С.** Стойкость неметаллических тугоплавких соединений в криолитоглинозёмных расплавах / Е.С. Горланов, Ю. В. Борисоглебский, М.М. Ветюков, С. Н. Ахмедов // Цветные металлы. – 1992. - №1. – С.24–25.
4. **Горланов, Е.С.** Высокотемпературное окисление неметаллических тугоплавких материалов /Е.С. Горланов, Ю. В. Борисоглебский, М.М. Ветюков и др. // Цветные металлы. – 1992. - №7. – С.33–35.
5. **Горланов, Е.С.** Альтернативная технология создания смачиваемого защитного покрытия на поверхности углеграфитовой подины алюминиевого электролизёра / Е.С. Горланов, С.А. Никифоров // Сб. докладов XII Международной конференции "Алюминий Сибири", Красноярск. – 2006. – С.91 – 95.
6. **Горланов, Е.С.** Разработка технологии создания Al-смачиваемого покрытия на углеродном катоде. Часть 1-4. / Е.С. Горланов, Г.В. Архипов, А.М. Иванова // Сб. научн. статей XXXI Междун. конф. «ИКСОБА» и XIX Междун. конф. «Алюминий Сибири» /Под ред. П.В. Полякова и А.В. Панова – Красноярск: Версо, 4-6 сентября 2013 г. – С.634-692.
7. **Gorlanov, E.S.** Nano - and the Microdimensional Coats Polycrystal Titanium-containing the Bases a Method of Electrochemical Boronizing / E.S. Gorlanov, V. Yu. Bazhin // Abstracts of "International seminar-Symposium "Nanophysics and Nanomaterials" (N&N-2015) »/ – Russia, Saint-Petersburg, 2015.
8. **Gorlanov, E.S.** Nano- and the Microdimensional Coats Polycrystal Titanium-Containing the Bases a Method of Electrochemical Boronizing / E.S. Gorlanov, V.Yu. Bazhin // Smart Nanocomposites. USA, Nova Science Publishers, Inc. – 2016. – Vol.7. – № 1. – PP.75-88.
9. **Горланов, Е.С.** Низкотемпературное фазообразование в системе Ti-B-C-O / Е.С. Горланов, В. Ю. Бажин, С. Н. Федоров // Новые огнеупоры. Тезисы докладов «Международная конференция огнеупорщиков и металлургов». – 2017. – №3. – С. 40.
10. **Горланов, Е.С.** Изучение процесса низкотемпературного фазообразования в системе Ti-B-C-O / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин,

С.Н. Федоров // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: мат-лы VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2017. – С. 52-54.

11. **Gorlanov, E. S.** Carbothermic Synthesis of Titanium Diboride: An Upgrade / E. S. Gorlanov // Proceedings International symposium “Nanophysics and nano-engineering 2017” – in Applied Aspects of Nanophysics and Nano-Engineering. – Published by Nova Science Publishers, Inc., New York, 2019. – PP. 189-202.

12. **Gorlanov, E.S.** Application of TiB₂ produced by low-temperature synthesis / E.S. Gorlanov, V.Yu. Bazhin, S.N. Fedorov// TU Bergakademie Freiberg Scientific Reports on Resource Issues. Metallurgy, material science. – Freiberg, Germany: Medienzentrum der TU Bergakademie, 2017. – Vol. 1. – PP. 262-269.

13. **Горланов, Е.С.** Низкотемпературный синтез диборида титана / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин, С.Н. Федоров // Сборник докладов IX Международного конгресса «Цветные металлы и минералы», - Красноярск, 11-15 сентября 2017. – С.313-320.

14. **Gorlanov, E.S.** The Phenomenon of Carbide Formation on the Aluminum Wetted Cathode Surface / E.S. Gorlanov // East European Scientific Journal. – 2018. - № 36. – PP. 32-38.

15. **Gorlanov, E.S.** Complex treatment to solve the problems of utilization and prolongation of the aluminum pot lining life cycle //S.N. Fedorov, E.M. Gutema, V.Yu. Bazhin and E.S. Gorlanov // Proceedings CRETE 2018, Sixth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management Chania – Crete – Greece; 4 – 7 September 2018. – PP. 1-8.

16. **Горланов, Е.С.** Электролиз криолито-глиноземных расплавов на твердых катодах / Е.С. Горланов // Сборник докладов XI Международного конгресса «Цветные металлы и минералы» и XXXVII Междун. конф. «ИКСОБА» - Красноярск, 16-20 сентября 2019. – С.275-288.

Патенты

1. Патент 2118996 Российская Федерация, МПК7 С 25 С3/06. Способ ввода в эксплуатацию электролизера для производства алюминия / Горланов Е.С.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество открытого типа "Братский алюминиевый завод". - № 97101676/02; заявл. 05.02.97; опубл. 20.09.98, Бюл. №1 – 7 с.

2. Патент 2221086 Российская Федерация, МПК7 С 25 С3/08. Способ получения и поддержания содержащего бориды тугоплавких металлов защитного покрытия углеродистых блоков / Горланов Е.С.,

- Баранцев А. Г.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Братский алюминиевый завод". - № 2001126984/02; заявл. 04.10.01; опубл. 20.06. 03, Бюл. – 9 с.
3. Патент 2222641. Российская Федерация, МПК С 25 С3/06. Способ производства алюминия электролизом расплавленных солей / Горланов Е.С., Баранцев А. Г.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Братский алюминиевый завод". - № 2001126985/02; заявл. 04.10.01; опубл. 27.01.04, Бюл. №3 – 9 с.
4. Патент 2239004. Российская Федерация, МПК С 25 С3/08. Катодное устройство алюминиевого электролизёра / Горланов Е.С.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Всероссийский алюминиево-магниевый институт". - № 2003121209/02; заявл. 08.07.03; опубл. 27.10.04, Бюл. №30 – 8 с.
5. Патент 2245397. Российская Федерация, МПК С 25 С3/08. Устройство катодное алюминиевого электролизёра / Горланов Е.С.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Всероссийский алюминиево-магниевый институт". - № 2003121072/02; заявл. 08.07.03; опубл. 27.01.05, Бюл. №3 – 9 с.
6. Патент 2337184 Российская Федерация, МПК7 С25С 3/08. Способ получения и поддержания защитного смачиваемого покрытия на углеродистых блоках катодного устройства электролизёра для производства алюминия / Е.С. Горланов: Общество с ограниченной ответственностью «Эксперт-Ал». – № 2006142406/02; заявл. 30.11.2006; опубл. 27.10.2008, Бюлл. №30 – 11 с.
7. Патент 2486292. Российская Федерация, МПК С 25 С3/06. Способ создания смачиваемого покрытия углеродной подины алюминиевого электролизера / Архипов Г.В., Горланов Е.С., Шайдулин Е.Р., Манн В.Х., Штефанюк Ю.М.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр". - № 2012105729/02; заявл. 17.02.12; опубл. 27.06.13, Бюл. №18 – 13 с.
8. Патент 2603407. Российская Федерация, МПК В22F 9/18, С01В 35/04, С01G 23/00. Способ получения порошка диборида титана / Е. Горланов, В. Бажин, А. Смань / ООО "Эксперт-Ал"-2015107637/02, опубл. 30.04.2015.–опубл. 27.11.2016, Бюлл. № 33.–12 с.
9. Патент 2699604. Российская Федерация, С 25 С3/06. Способ производства алюминия электролизом расплавленных солей / Е.С. Горланов, А.А. Батраченко, Б.Ш. Смайлов / ООО "Эксперт-Ал", АО «КЭЗ». - 2018126446/02, опубл. 17.07.2018. – опубл. 06.09.2019, Бюлл. № 25. – 17 с.