

На правах рукописи

САИТОВ АНТОН ВИКТОРОВИЧ



**ПРИМЕНЕНИЕ ЛИТИЕВЫХ ДОБАВОК ПРИ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ
АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ
ПОДОВОЙ ФУТЕРОВКИ АЛЮМИНИЕВОГО
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА**

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

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2018

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

Научный руководитель:
доктор технических наук

Бажин Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

Немчинова Нина Владимировна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра металлургии цветных металлов, заведующая кафедрой

Власов Александр Анатольевич

кандидат технических наук, краевое государственное бюджетное учреждение дополнительного профессионального образования «Центр развития профессионального образования», эксперт

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Защита состоится 13 декабря 2018 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.224.03 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, ауд. 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 12 октября 2018 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БРИЧКИН
Вячеслав Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Одним из основных показателей работы электролизного производства алюминия является срок службы катодного устройства электролизера, основной части его конструкции. В течение эксплуатационного периода электролизера при проникновении криолит-глиноземного расплава (КГР) и металла в открытые поры и трещины подовых блоков и швов, которые образуются на первых стадиях работы, особенно во время обжига и пуска электролизеров, начинается взаимодействие компонентов электролита. Подобные явления, как правило, сопровождаются локальными разрушениями углеграфитовой футеровки катодного устройства, из-за внедрения натрия в кристаллическую решетку углеграфитового материала (УГМ), что в итоге, приводит к преждевременной остановке электролизера в капитальный ремонт.

Различным аспектам изучению процесса взаимодействия щелочных металлов с угольной футеровкой посвящены исследования известных российских и зарубежных ученых как М.Б. Рапопорт, А.С. Фиалков, Ю.В. Борисоглебский, М.М. Ветюков, П.В. Поляков, Э.А. Янко, В.А. Крюковский, Ю.П. Зайков, Ю.Н. Новиков, М.Е. Вольпин, Н.А. Oye, M. Sorlie, A. Ubbelohde, F. Lewis, R. Asher, F. Salzano, E. Dewing, D. Newman, H. Kvande, Qiu Zhuxian, K. Grjotheim. Существенный вклад в создание высокоэффективных материалов для повышения стойкости катодной футеровки внесли известные научные и проектные институты ОАО «РУСАЛ ВАМИ», АО «НИИграфит», а также АО «ЭНЕРГОПРОМ МЕНЕДЖМЕНТ», ООО «Донкарб Графит», Chalko, SGL CARBON.

Существующие в настоящее время запатентованные технические решения, направленные на повышения срока службы катодной футеровки и защиты от внедрения натрия, основаны на изменении конструкции катодных устройств электролизеров, применении новых инертных катодных материалов и нанесении смачиваемых покрытий, что затрудняет их широкое внедрение в действующее производство ввиду их высокой себестоимости.

В 90-е годы XX века в достаточной степени изучены вопросы влияния литиевых электролитов на технологические параметры

электролиза, но до сих пор отсутствуют данные положительного влияния добавок на работу катодного устройства и стойкость углеграфитовой части футеровки: подовых секций и швов.

Актуальным является доказательство положительного эффекта литиевых добавок на УГМ футеровки, применение которых можно рассматривать в качестве наиболее предпочтительного решения повышения эксплуатационных и физических характеристик футеровочных материалов подины. Основанием для этого, может служить создание барьерного антидиффузионного слоя за счет внедрения атомов лития в поверхностные слои углеграфитовой подовой футеровки.

Цель работы. Научное обоснование и разработка технических решений, обеспечивающих увеличение срока службы подовой футеровки электролизеров для производства алюминия при использовании литиевых добавок за счет создания условий, препятствующих внедрению компонентов электролита в углеграфитовую подовую футеровку.

Основные задачи исследований:

1. Аналитическая оценка существующих технических решений, направленных на повышение срока службы углеграфитовой подовой футеровки катодного устройства электролизера.
2. Научное обоснование выбора технологических параметров при различных физико-химических процессах, обеспечивающих необходимый уровень модифицирования УГМ катода электролизера.
3. Выбор и обоснование технологии структурирования поверхности углеграфитовых катодных блоков литиевыми добавками.
4. Разработка технологии модифицирования подовых масс для повышения стойкости периферийного и межблочных швов катодного устройства.
5. Установление кинетических зависимостей внедрения натрия в поверхностные слои катодной футеровки при различных условиях модифицирования углеграфитовых материалов добавками лития.
6. Разработка рациональных технических решений, обеспечивающих увеличение срока службы алюминиевого электролизера при использовании модифицированных литием УГМ подовой футеровки.

Научная новизна. Установлено, что при воздействии лития на углеграфитовую подовую футеровку электролизера происходит образование поверхностного барьерного антидиффузионного слоя, препятствующего внедрению натрия и снижающего уровень пропитки подовых блоков КГР.

Рассчитаны коэффициенты диффузии натрия и определены значения энергии активации процессов внедрения натрия в обработанную литием углеграфитовую футеровку.

Выявлено, что поверхностный слой толщиной 5-7 мм после обработки парами лития УГМ имеет наиболее эффективную активную защиту в начальный момент времени выдержки УГМ в электролите в течение 8-9 часов, что на практике, снижает очаги разрушений в углеграфитовой футеровке в пусковой период электролизеров.

При модифицировании холодно-набивной подовой массы (ХНПМ) добавками карбоната лития и кремния в количестве 0,5-4,0 мас. %, выявлено, что удельное электрическое сопротивление (УЭС) обожженной ХНПМ снижается на 15 % по сравнению со стандартными подовыми массами за счет интеркаляции лития в структуру графита.

Практическая значимость исследований:

Предложены технические решения по способу защиты углеграфитовой футеровки, обеспечивающие повышение ее стойкости и прочности, снижение рабочего напряжения и расхода электроэнергии за счет обработки поверхности углеграфитовой футеровки литием и модифицирования ХНПМ добавками на основе карбоната лития и кремния (Патенты РФ на изобретение № 2522928, № 2626128, № 2548875).

Полученные теоретические и экспериментальные результаты работы рекомендованы к использованию в учебном процессе при подготовке учебной литературы и в справочных изданиях.

Методы исследований. В работе использовались экспериментальные и теоретические методы исследований, включая физическое моделирование технологических процессов электролиза расплавленных солей. Для изучения свойств и составов УГМ применялись современные физико-химические методы: порошковая рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия, методы

математического и статистического анализа, моделирование процессов электролиза. На отдельных этапах работы были использованы известные отраслевые методики, а обработка данных выполнялась с использованием стандартных программных пакетов. Эксперименты проводились в Горном университете на базе лабораторий кафедры «Металлургии». Аналитические исследования проводились на базе Центра коллективного пользования отдела аналитических исследований (ЦКП).

Основные защищаемые положения:

1. Внедрение атомов лития в поверхностный слой подовой футеровки электролизера на 5-7 мм сопровождается увеличением энергии активации процесса диффузии натрия с 108 кДж/моль до 166 кДж/моль, что обеспечивает условия для повышения эксплуатационных характеристик углеграфитовой подины.

2. Уменьшение перепада рабочего напряжения на 80-100 мВ, достигается за счет снижения удельного электрического сопротивления межблочных и периферийных швов подовой футеровки электролизера на 9-23 мкОм·м при применении холодно-набивной подовой массы, модифицированной добавками в количестве от 0,5 до 4,0 мас. %, и состоящими из смеси карбоната лития и кремния в соотношении 4:1.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендации обеспечена необходимым объемом экспериментальных исследований и полученных данных, и подтверждается их соответствием с ранее проведенными разработками и исследованиями, а также доказывается применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа и обработки теоретических и экспериментальных результатов с применением современных средств вычислительной техники.

Апробация. Результаты теоретических и экспериментальных исследований докладывались и обсуждались на международной конференции на базе Фрайбергской горной академии «Freiberg-St.Petersburg Colloquium of young scientists» (Германия, г. Фрайберг, 2015), на международных семинарах-симпозиумах «Нанозифика и наноматериалы (Санкт-Петербург, 2015, 2016), на Международных конференциях огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2016, 2017,

2018), на Международном конгрессе «Цветные металлы и минералы – 2017» (Красноярск, 2017).

Личный вклад автора. Заключается в постановке цели, формулировке задач и разработке методики исследований; в проведении анализа научно-технической литературы и патентного поиска; выполнении лабораторных исследований и разработке технических решений, адаптированных к условиям действующего производства первичного алюминия; научном обобщении результатов, их публикации и апробации.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных трудов, в том числе 8 статей в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, и 3 патента на изобретение.

Структура и объем работы. диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, и списка литературы, изложенных на 146 страницах. Работа содержит 62 рисунка, 24 таблицы и список литературы из 129 наименований.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи, научная новизна, практическая значимость исследований и изложены основные защищаемые положения.

В первой главе проведен анализ современного состояния разработок и применения новых футеровочных материалов для подины катодного устройства электролизера для производства алюминия. Проанализирован механизм их разрушения вследствие внедрения натрия. Рассмотрены способы защиты углеграфитовой футеровки от различного рода воздействия электролита и натрия. Доказано, что наиболее рациональным является применение литиевых добавок, препятствующих внедрению компонентов электролита в углеграфитовую подовую футеровку.

Во второй главе представлены исследуемые объекты и их физико-химические свойства. Приведены методики исследований,

разработанные установки и физические модели для проведения экспериментов.

В третьей главе исследован механизм взаимодействия углеграфитовых подовых блоков с расплавами LiF и Li_2CO_3 без присутствия криолита и фторидов щелочных металлов. Изучен механизм интеркаляции лития в УГМ при обработке их парами лития. Рассчитаны коэффициенты диффузии натрия в обработанные парами лития и стандартные УГМ, а также значения энергии активации данных процессов. Разработан и предложен способ защиты подовой футеровки алюминиевого электролизера.

В четвертой главе изучено влияние модифицирующей добавки, состоящей из смеси Li_2CO_3 и Si в холодно-набивной подовой массе (ХНПМ) на стойкость к пропитке КГР и снижению внедрения натрия. Приведены и описаны зависимости изменения удельного электрического сопротивления (УЭС) от изменения процентного содержания модифицирующей добавки в ХНПМ. Разработан и предложен способ защиты периферийного и межблочных швов алюминиевого электролизера. Представлено технико-экономическое обоснование эффективности внедрения инновационных решений диссертационной работы.

Заключение содержит основные выводы по работе.

ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Внедрение атомов лития в поверхностный слой подовой футеровки электролизера на 5-7 мм сопровождается увеличением энергии активации процесса диффузии натрия с 108 кДж/моль до 166 кДж/моль, что обеспечивает условия для повышения эксплуатационных характеристик углеграфитовой подины.

Существующие исследования по влиянию литиевых добавок на увеличение стойкости углеграфитовой подины к внедрению натрия не создали условия для разработки конкретных технических решений для их целеполагающего воздействия, и для нового направления научной деятельности, являющихся основой выполненных исследований.

В качестве объекта изучения взаимодействия литиевых добавок с УГМ и внедрения натрия в углеграфитовый образец, а

также влияния обработки парами лития поверхности на этот процесс применялись образцы стандартного углеграфитового катодного блока марки ПБ-30 (N-2).

Для достоверной оценки влияния лития на поверхностные слои УГМ катода была проведена серия экспериментов по изучению поведения УГМ, прошедших стадию электролиза в расплаве Li_2CO_3 и LiF без использования криолита и фторидов щелочных металлов.

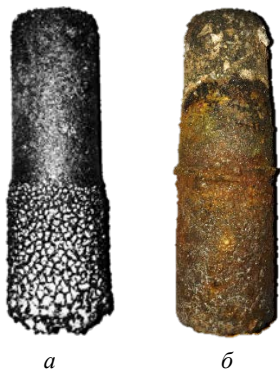
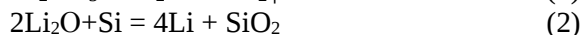


Рисунок 1 – Внешний вид образца УГМ после выдержки в электролите: а) Li_2CO_3 ; б) LiF

При визуальном обследовании образцов установлено (рисунок 1), что при взаимодействии УГМ с Li_2CO_3 в отличие от соединения LiF существуют сопутствующие электролизу высокотемпературные взаимодействия компонентов системы в расплаве, которые сопровождаются, как разрушением рабочей поверхности УГМ, так и упрочнением поверхности, которое не подвергается разрушению на воздухе.

Эффективность применения LiF в КГР для увеличения стойкости углеграфитовой футеровки, не выявлена в отличие от Li_2CO_3 .

Для обработки парами лития поверхности УГМ использовали экспериментальную установку, представленную на рисунке 2. В качестве исходного литийсодержащего сырья использовали Li_2CO_3 ОСЧ, при нагреве которого в шахтной печи до температуры $750\text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование Li_2O , который частично возгоняется выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции (1). Для образования паров лития, образовавшийся оксид лития восстанавливали мелкодисперсным кристаллическим кремнием по реакции (2).



Результаты рентгенофазового анализа образцов после выдержки в течение 12 часов показали, что литий имел достаточно глубокое внедрение 5–7 мм.

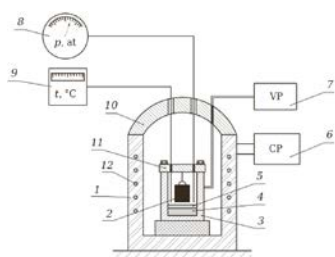


Рисунок 2 - Схема лабораторной установки для обработки поверхности УГМ парами лития: 1 - шахтная электропечь; 2 - УГМ; 3 - стальной стакан; 4 - Li_2CO_3 ; 5 - Si; 6 — панель управления; 7 - вакуумный насос; 8 — вакуумметр; 9 — термопара ТХА; 10 - герметичная крышка; 11 — герметичная крышка стального стакана; 12 — нихромовая спираль

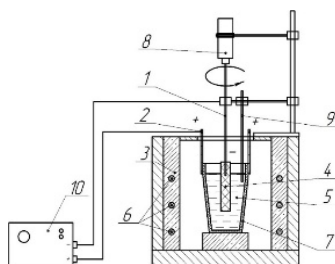


Рисунок 3 - Лабораторная электролитическая ячейка: 1 — токоотвод; 2 — токоподвод; 3 — шахтная печь; 4 — УГМ; 5 — электролит; 6 — нагревательные элементы; 7 — графитовый тигель; 8 — электрическая мешалка; 9 — термопара ТХА; 10 — источник постоянного тока

Для исследования процесса внедрения натрия в УГМ, а также для обоснования влияния обработки парами лития поверхности на этот процесс использовали экспериментальную установку, представленную на рисунке 3. В качестве катода 4 были использованы, как стандартные УГМ без обработки парами лития, так и исследуемые обработанные УГМ. Анодом в данном эксперименте служил стандартный графитовый тигель 7. Электролит заданного состава и жидкий алюминий заливали в угольный тигель. Процесс электролиза проводили в различных температурных значениях при 960, 980 и 1000 °C в течение 6, 9 и 12 часов для каждого значения. После окончания опыта образцы отправлялись на определение распределения натрия по глубине образца.

Доказан положительный эффект предварительной обработки поверхности УГМ парами лития, что подтверждается уменьшением концентрации натрия на равном расстоянии от поверхности образца для обработанных образцов в исследуемых температурных и временных интервалах. Установлено, что скорость пропитки натрием в УГМ повышается с увеличением температуры и времени выдержки образца в КГР.

Для определения активности и скорости внедрения натрия в структуру углеграфитового образца использовали коэффициент диффузии натрия, который отражает кинетическую зависимость внедрения, т.е. показывает, какое количество натрия диффундирует через участок единицы площади в единицу времени.

Коэффициент диффузии D определяли по согласно второму закону Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (3)$$

где C - концентрация натрия, мас. %; t - выдержки образца в расплаве, с; D - коэффициент диффузии натрия, см²/с; x - глубина внедрения натрия, см.

Процесс внедрения натрия условно приняли, как процесс нестационарной диффузии в полуограниченном теле заданной площади из постоянного источника питания при следующих граничных условиях: $C=C_0=\text{const}$ ($x=0, t>0$) и $C=0$ ($x>0, t=0$).

Рассчитанные коэффициенты диффузии приведены в таблице 1, из которой видно, что их значения увеличиваются при повышении температуры и времени выдержки в КТР. Таким образом, скорость проникновения натрия в стандартный образец УГМ на несколько порядков выше, чем в предварительно пропитанным литием УГМ. Доказано, что в результате увеличения температуры и времени выдержки повышаются значения коэффициентов диффузии натрия в результате создания условий для нестационарных диффузионных потоков, которые проникают вглубь и воздействуют на кристаллическую решетку графита.

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии натрия при различных значениях температур и времени выдержки

Температура расплава, °C	Коэффициент диффузии натрия в стандартный УГМ $D_{ст}$, см ² /с·10 ⁻⁵			Коэффициент диффузии натрия в обработанный литием УГМ $D_{обр}$, см ² /с·10 ⁻⁵		
	Время выдержки, час			Время выдержки, час		
	6	9	12	6	9	12
960	1,0972	1,3022	1,9963	0,4356	0,5586	1,1321
980	1,4690	1,6598	2,1213	0,5041	0,7799	1,3955
1000	1,8182	1,9980	2,3031	0,5534	1,0047	1,9780
$D_{ср}$, см ² /с·10 ⁻⁵	1,4653	1,75	2,0398	0,7088	0,8932	1,1787

Установлено, что образованный интеркалированный слой толщиной 5-7 мм за счет предварительной обработки парами лития имеет наиболее эффективную активную защиту в начальный момент времени выдержки УГМ в электролите в течение 8-9 часов. Для стандартного образца в начальный момент времени 6 и 9 часов температура расплава является определяющей для диффузии натрия. При температуре 960 °С для выдержки 6 часов $D_{ст}=1,0972 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, в то время как для температуры 1000 °С, $D_{ст}=1,8182 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, то есть почти вдвое больше. При дальнейшем увеличении времени выдержки стандартного образца наблюдается стабилизация значений $D_{ст}$, а после 12 часов выдержки $D_{ст}$ варьируется в диапазоне от $1,8182 \cdot 10^{-5}$ до $2,3031 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Противоположная ситуация наблюдается для обработанных литием образцов. В начальный момент времени при выдержке в течение 6 часов, изменение температуры расплава почти не оказывает влияния на изменение $D_{обр}$, который варьируется от $0,4356 \cdot 10^{-5}$ до $0,5534 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. При последующей выдержке 9 и 12 часов видно, что температура расплава оказывает более существенное влияние на активность и скорость внедрения натрия.

Электронно-микроскопическое исследование поверхности образца после электролитического процесса показало наличие микропор и трещин, являющиеся причиной внедрения натрия несмотря на активную защиту, после обработки литием (рисунок 4).



Рисунок 4 – Поверхности шлифа для обработанного образца

Определены значения энергии активации для гетерогенных процессов в системе УГМ – КГР по формуле (4) методом построения графической зависимости в координатах $\ln D - 1/T$, для которой тангенс угла наклона равен $-E_a/R$:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4)$$

где D_0 - предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура расплава, К.

Получено значение $E_a = 108$ кДж/моль - для процесса диффузии натрия в стандартный углеграфитовый образец, $E_a = 166$ кДж/моль - для процесса диффузии натрия в обработанный литием углеграфитовый образец.

Таким образом, установлено, что внедрение натрия в графитовые части УГМ является причиной массопереноса и химической диффузии, поскольку полученные значения энергии активации превышают величину энергии активации для идеального диффузионного процесса (10-40 кДж/моль). Это объясняется тем, что при диффузии натрия в графитовые части УГМ необходим запас энергии для того, чтобы не только преодолеть ее потенциальный барьер энергии для внедрения в поверхность образца, но и превысить значения энергии активации при взаимодействии с другими компонентами КГР.

Энергия активации процесса диффузии натрия в обработанный УГМ в 1,5 раза больше, чем процесса диффузии натрия в стандартный УГМ, что гипотетически подтверждает наличие интеркалированных соединений лития после обработки и необходимость большей потенциальной энергии атома натрия для преодоления этих связей во время диффузии.

2. Уменьшение перепада рабочего напряжения на 80-100 мВ, достигается за счет снижения удельного электрического сопротивления межблочных и периферийных швов подовой футеровки электролизера на 9-23 мкОм·м при применении холодно-набивной подовой массы, модифицированной добавками в количестве от 0,5 до 4,0 мас. %, и состоящими из смеси карбоната лития и кремния в соотношении 4:1.

Повышение свойств ХНПМ осуществляется за счет варьирования состава шихтовых составляющих и применении различных добавок. В настоящее время получение высококачественных подовых масс для повышения стойкости периферийного и межблочных швов все еще остается актуальной задачей. В связи с этим представляет научно-технический интерес в

получении ХНПМ с улучшенными физико-техническими свойствами.

При реализации задачи применяли литиевые добавки в ХНПМ с целью получения модифицированной структуры межблочных и периферийных швов, и для увеличения стойкости к внедрению натрия. Также определяли рациональное содержание добавки для повышения электропроводности массы.

В качестве объекта исследования внедрения натрия в обожженные образцы ХНПМ для определения влияния модифицирующей добавки на основе Li_2CO_3 и Si в массе применялась стандартная ХНПМ для алюминиевых электролизеров. В качестве модифицирующей добавки использовали Li_2CO_3 ОСЧ и Si. Определено, что при наличии в исходной ХНПМ модифицирующей добавки Li_2CO_3 и Si в соотношении 4:1, при температуре 750 °С, и заданном времени выдержки 2-3 часа, карбонат лития переходит в оксидную форму Li_2O по реакции (1). При температуре 1000 °С Li_2O взаимодействует с Si по реакции (2), в результате которого образуется металлический литий и оксид кремния.

Изготовленные образцы ХНПМ с различным содержанием добавки от 0 до 6 мас. % с шагом 0,5 мас. % обжигались до температуры 760 °С, нагрев осуществлялся со скоростью 100 °С в час, затем до температуры 1000 °С со скоростью 200 °С в час с последующей выдержкой в течение 15 минут.

Для исследования внедрения натрия в образцы ХНПМ, а также влияния модифицирующей добавки в ХНПМ на этот процесс использовали экспериментальную установку, представленную на рисунке 3, с одним лишь отличием, что в качестве катода использована конструкция с зафиксированными обожженными образцами ХНПМ. Процесс электролиза проводили в различных температурных значениях при 960, 980 и 1000 °С за 6, 9 и 12 часов. После окончания опыта образцы отправляли на определение концентрации натрия.

В результате эксперимента доказан положительный эффект применения модифицирующей добавки, что подтверждается результатами анализов на содержание натрия, показывающие

уменьшение концентрации натрия при увеличении содержания добавки в стандартной ХНПМ.

Установлено, что с повышением температуры КГР возрастает концентрация внедрившегося натрия. Это объясняется увеличением активности натрия при увеличении температуры КГР и образованием на поверхности образцов пор, разрывов и трещин, которые создают благоприятные условия для неконтролируемой пропитки и внедрения натрия.

Выявлено несколько причин снижения концентрации натрия в образцах ХНПМ при применении модифицирующей добавки:

а) Неполное протекание реакции восстановления лития кремнием, в результате которого образуется расплавленная смесь Li_2CO_3 и Li_2O , заполняющая все пустоты и поры в обожженном образце ХНПМ, когда прекращается доступ к пропитке КГР и внедрению натрия. На рисунке 5 представлен рентгенофазовый анализ обожженного образца ХНПМ с добавкой, согласно которому установлено, что в прореагировавшей части содержатся исходные вещества Li_2CO_3 , Li_2O и Si (рисунок 6) вследствие неполного протекания реакции перехода Li_2CO_3 в Li_2O с последующим высвобождением свободного лития в виде металла и ионов. Выявлено, что эффект ионизации лития создает условия для внедрения ионов лития в слоистые структуры графита, так как именно литий при температуре 1000 °С может переходить в беспорядочный твердый раствор, в котором и может перемещаться.

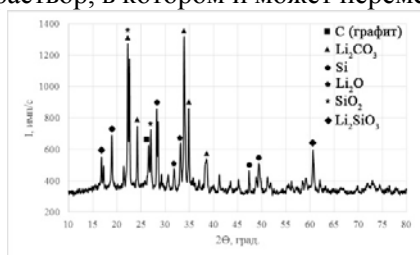


Рисунок 5 – Рентгенофазовый анализ обожженных образцов ХНПМ с добавкой

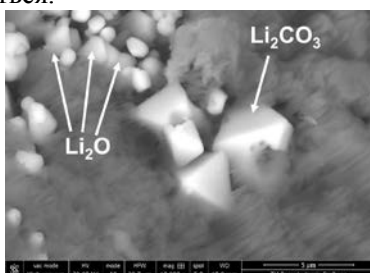


Рисунок 6 - Кристаллы Li_2CO_3 и Li_2O в ХНПМ с добавкой

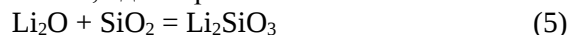
б) Атомы лития, образовавшиеся по реакции (2) во время обжига образцов интеркалировали в межслоевые графитовые структурные слои

с образованием устойчивых соединений Li_xC_y , при этом изменяется структура и свойства УГМ за счет повышения координационного числа связей между частицами наполнителя с одновременным уплотнением структуры графита. Обнаружено, что образцы без литиевой добавки после обжига, отличаются осыпаемостью и хрупкостью, что не характерно для других образцов с добавками (рисунок 7).



Рисунок 7 - Образцы, изготовленные из ХНПМ: а – без добавки; б – с добавкой

в) Продуктом реакции (2) является SiO_2 , обладающий стойкостью к абразивному износу поверхности образцов, а также Li_2SiO_3 (рисунок 5), образованный по реакции (5), применение которого повышает прочность к сжатию, более чем на 25%, а устойчивость к истиранию от 2,5 до 10 раз.



Доказано, что наряду с увеличением стойкости к пропитке натрием обожженных образцов ХНПМ, использование модифицирующих добавок вызывает изменение электрических свойств ХНПМ. На рисунке 8 представлены результаты измерения УЭС обожженных образцов с различным содержанием добавки при температурах 950 °С, 1000 °С и 1050 °С. В интервале 1000 и 1050 °С при 3-4 мас. % добавки наблюдается минимальное значение УЭС, составляющее 43-45 мкОм·м. Это объясняется тем, что литий, образованный по реакции (2), поглощается углеродным образцом, и в результате происходит их взаимодействие с образованием ламеллярных соединений углерода Li_xC_y за счет смещения термодинамического потенциала при нагреве образцов. При этом литий частично или полностью ионизирован за счет передачи одного электрона в проводящую зону соседнего слоя углерода, поэтому

концентрация носителей заряда в зоне проводимости увеличивается, значение УЭС падает.

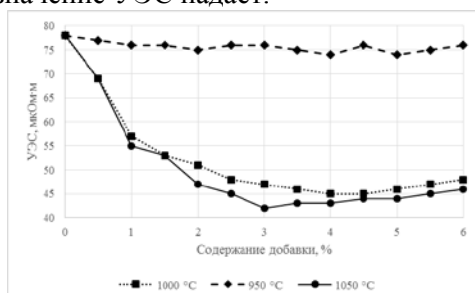


Рисунок 8 - Результаты измерений УЭС обожженных образцов с различным содержанием добавки

Образование SiO_2 , который по своим электрическим свойствам является диэлектриком, по реакции (2) является лимитирующим фактором для повышения содержания добавки, что говорит об увеличении показателя УЭС для образцов, обожженных при 1000-1050 °С, начиная с 4

мас. % содержания добавки. Наличие оксида кремния в обожженном образце ХНПМ представлено на рисунке 5.

Большая величина УЭС для ХНПМ, обожженных при 950 °С обусловлена слабым взаимодействием графитовых слоев. При этом, показания УЭС для температуры 950 °С в зависимости от различного процентного содержания практически не изменяется и остается практически на одном уровне, равном 74-78 мкОм·м.

Установлено, что рациональное содержание модифицирующей добавки в ХНПМ для повышения стойкости к проникновению натрия с одновременным улучшением электропроводимости составляет 0,5-4,0 мас. %.

Произведен расчет рабочего напряжения (U_p) и удельного расхода электроэнергии (W) на электролизере-прототипе ОА-300М1 в случае применения модифицированных добавками лития ХНПМ. В итоге, $U_p=4535$ мВ и $W=14771$ кВт·ч/т Al - для стандартной ХНПМ, $U_p=4457$ В и $W=14521$ кВт·ч/т Al для модифицированной ХНПМ. Расчет показал, что при использовании ХНПМ с модифицирующими добавками можно снизить U_p на 80-100 мВ, а расход электрической энергии на 250 кВт·ч/т Al.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты выполненных исследований:

1. Экспериментально доказано, что при взаимодействии УГМ с Li_2CO_3 в отличие от LiF существуют сопутствующие электролизу высокотемпературные взаимодействия компонентов системы в расплаве, которые сопровождаются как разрушением рабочей поверхности УГМ, так и ее упрочнением, которое не подвергается разрушению на воздухе.

2. Изучение модифицированных литием образцов показало уменьшение концентрации натрия на одинаковом расстоянии от поверхности УГМ для обработанных образцов по сравнению со стандартными УГМ в исследуемых температурных и временных интервалах. Установлено, что скорость пропитки натрием в УГМ повышается с увеличением температуры и времени выдержки в КГР.

3. Рассчитанные коэффициенты диффузии натрия в обработанные парами лития и стандартные УГМ в лабораторных условиях, позволили доказать, что образованный интеркалированный слой толщиной 5-7 мм за счет предварительной обработки парами лития имеет наиболее эффективную активную защиту в начальный момент времени выдержки УГМ в электролите в течение 8-9 часов.

4. По результатам полученных данных определены значения энергии активации процесса диффузии натрия в стандартный УГМ – $E_a = 108$ кДж/моль, а также, для процесса диффузии натрия в обработанный литием УГМ – $E_a = 166$ кДж/моль. Выявлено, что диффузия натрия в углеграфитовые материалы, помимо массопереноса, имеет характер химической диффузии. Энергия активации процесса диффузии натрия в обработанный УГМ в 1,5 раза больше чем энергия активации диффузии натрия в стандартный УГМ, что предполагает гипотезу наличия интеркалированных соединений типа LiC_x после обработки и необходимость большей потенциальной энергии атома натрия для преодоления этих связей во время диффузии.

5. При применении модифицирующей добавки, состоящей из смеси карбоната лития и кристаллического кремния с соотношением 4:1 в ХНПМ установлено, что увеличивается стойкость к пропитке

натрием и изменяются электрические свойства обожженной ХНПМ. Показано, что рациональное содержание модифицирующей добавки в ХНПМ для придания ей стойкости к проникновению натрия (КГР) с одновременным понижением значения УЭС с 73-77 мкОм·м до 43-55 мкОм·м составляет 0,5-4,0 мас. %, что позволяет уравновесить показатели УЭС периферийного, межблочных швов и катодных блоков, а также снизить рабочее напряжение на электролизере ОА 300 М1 на 80-100 мВ.

6. Предложены технические решения, обеспечивающие повышение стойкости и прочности углеграфитовой футеровки, снижения рабочего напряжения и расхода электроэнергии за счет обработки поверхности углеграфитовой футеровки литием и модифицирования ХНПМ добавкой на основе карбоната лития и кремния (Патенты РФ на изобретение № 2522928, № 2626128, № 2548875).

7. Выполненный расчет эффективности инновационного решения применения модифицирующей добавки в ХНПМ в количестве от 0,5 до 4,0 мас. %, состоящей из смеси карбоната лития и кристаллического кремния в соотношении 4:1 показал, что он является экономически целесообразным и позволяет снизить удельный расход электрической энергии на 250 кВт·ч/т А1.

Содержание работы отражено в следующих основных публикациях:

1. Бажин, В.Ю. Защита углеграфитовой футеровки алюминиевого электролизера интеркаляционным слоем лития / В.Ю. Бажин, Р.Ю. Фещенко, **А.В. Саитов**, Е.А. Кузнецова // Новые огнеупоры. - 2014. - №3. - С. 87-91.

2. Бажин, В.Ю. Влияние добавки карбоната лития на свойства холоднонабивной подовой массы в катодной футеровке / В.Ю. Бажин, **А.В. Саитов** // Новые огнеупоры. - 2016. - №3. - С. 49-50.

3. **Саитов, А.В.** Проблемы эксплуатации футеровки современных алюминиевых электролизеров из графитированных катодных блоков / А.В. Саитов, В.Ю. Бажин, Р.Ю. Фещенко // Новые огнеупоры. - 2017. - №3. - С. 88-91.

4. **Саитов, А.В.** Металлизация слоистых графитовых материалов литием при электрохимическом воздействии / А.В. Саитов, В.Ю. Бажин // Новые огнеупоры. - 2017. - №3. - С. 51-52.
5. **Саитов, А.В.** К вопросу использования литиевых добавок в электролитическом производстве алюминия / А.В. Саитов, В.Ю. Бажин, В.Г. Поваров // Электromеталлургия. - 2017. - №7. - С. 25-33.
6. **Саитов, А.В.** Улучшение физических и эксплуатационных характеристик углеграфитовой футеровки с литиевыми добавками / А.В. Саитов, В.Ю. Бажин // Новые огнеупоры. - 2018. - №1. - С. 49-54.
7. **Саитов, А.В.** Защита углеграфитовой футеровки от внедрения натрия после предварительной обработки поверхности литием / А.В. Саитов, В.Ю. Бажин // Новые огнеупоры. - 2018. - №4. - С. 51.
8. **Саитов, А.В.** Особенности применения модифицированных углеграфитовых футеровочных материалов в алюминиевом электролизере / А.В. Саитов, В.Ю. Бажин // Новые огнеупоры. - 2018. - №5. - С. 56-65.
9. Пат. 2522928 Российская Федерация МПК C25C 3/20. Способ защиты углеродной футеровки / В.Ю. Бажин, Р.Ю. Фещенко, В.М. Сизяков, Р.К. Патрин, **А.В. Саитов**. Оpubл. 20.07.2014, Бюл. № 20.
10. Пат. 2548875 Российская Федерация МПК C25C 3/00. Холоднонабивная подовая масса / В.Ю. Бажин, **А.В. Саитов**, Р.Ю. Фещенко, Р.К. Патрин, Э.Ю. Георгиева. Оpubл. 20.04.2015, Бюл. № 11.
11. Пат. 2626128 Российская Федерация МПК C25C 3/20. Способ защиты углеграфитовой подины алюминиевого электролизера / В.Ю. Бажин, **А.В. Саитов**, Р.Ю. Фещенко. Оpubл. 21.07.2017, Бюл. № 21.
12. Бажин, В.Ю. Повышение эффективности использования углеграфитовых материалов с литиевыми добавками при электролизе алюминия / В.Ю. Бажин, **А.В. Саитов** // Сборник докладов 9-го международного конгресса «Цветные металлы и минералы – 2017», г. Красноярск, 11-15 сентября 2017 года, - С. 402-411.