

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

*На правах рукописи*

**САИТОВ Антон Викторович**

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

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:**

**доктор технических наук**

**Владимир Юрьевич Бажин**

Санкт-Петербург - 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОДИНЫ В АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ .....	9
1.1 Подовые блоки и их свойства.....	10
1.2 Подовая набивная масса и ее свойства.....	20
1.3 Строение углеграфитовых материалов.....	24
1.4 Слоистые соединения графита с щелочными металлами.....	27
1.5 Разрушение подины вследствие внедрения натрия.....	32
1.6 Механизм внедрения натрия.....	34
1.7 Способы защиты углеграфитовой подовой футеровки от внедрения натрия .....	38
1.8 Применение лития в электролизе алюминия .....	46
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1 .....	50
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	53
2.1 Образцы катодных материалов. Свойства и их характеристики .....	53
2.2 Методика эксперимента по синтезу модифицированной структуры углеграфитовых материалов литиевыми добавками.....	54
2.3 Применение модифицирующей добавки в углеграфитовые материалы .....	55
2.4 Моделирование процесса электролиза расплавленных солей лития .....	57
2.5 Моделирование процесса электролиза криолит-глиноземного расплава.....	58
2.6 Анализ углеграфитового материала на содержание натрия.....	61
2.7 Определение глубины внедрения натрия в поверхность углеграфитового образца катодного блока.....	61
2.8 Методика определения удельного электрического сопротивления обожженных образцов холодно-набивной подовой массы .....	62
2.9 Рентгенофазовый анализ.....	63
2.10 Оптическая микроскопия .....	63

2.11 Сканирующая электронная микроскопия .....	63
2.12 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	64
ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ПОДОВЫХ КАТОДНЫХ БЛОКОВ В АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ .....	65
3.1 Влияние литиевых добавок в электролитическом производстве алюминия .....	65
3.2 Изучение механизма интеркаляции лития в поверхностных слоях углеграфитовых подовых блоков при обработке их парами лития .....	77
3.3 Исследование стойкости углеграфитовых подовых блоков к пропитке натрием .....	80
3.4 Изучение механизма внедрения натрия в модифицированные литием поверхностные слои углеграфитовых катодных подовых блоков .....	89
3.5 Разработанные технические решения по способу защиты поверхности подины катода .....	92
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3 .....	97
ГЛАВА 4 ПРИМЕНЕНИЕ ПОДОВЫХ МАСС, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИТИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ, ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ МЕЖБЛОЧНЫХ И ПЕРИФЕРИЙНЫХ ШВОВ УГЛЕГРАФИТОВОЙ ПОДИНЫ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА .....	100
4.1 Исследование стойкости холодно-набивных подовых масс к пропитке натрием ....	101
4.2 Исследование электрической проводимости холодно-набивных подовых масс при использовании добавок лития .....	111
4.3 Разработанные технические решения по способу защиты подины путем применения модифицирующих добавок на основе лития .....	115
4.4 Техничко-экономическое обоснование эффективности внедрения инновационных решений диссертационной работы .....	121
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4 .....	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	132
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	135

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** Одним из основных показателей работы электролизного производства алюминия является срок службы катодного устройства электролизера, который является основным узлом его конструкции. В период работы электролизера происходит проникновение криолит-глиноземного расплава (КГР) в открытые поры и трещины подовых блоков и швов, образованные на первых стадиях работы во время обжига и пуска электролизеров, начинается взаимодействие компонентов электролита, которое сопровождается разрушениями углеграфитовой футеровки катодного устройства, вследствие внедрения натрия в кристаллическую решетку углеграфитового материала (УГМ), что в итоге, приводит к преждевременной остановке электролизера.

Различным аспектам изучению процесса взаимодействия щелочных металлов с угольной футеровкой выполнены исследования ряда 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. Оуе, 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 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 достаточной степени изучены вопросы влияния литиевых электролитов на технологические параметры электролиза, но 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, 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 исследования:**

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 работы:**

- 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 интеркалляции 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.

**Объем и структура 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.

## ГЛАВА 1 ОСОБЕННОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОДИНЫ В АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

Срок службы алюминиевых электролизеров и их технико-экономические показатели в значительной степени определяются конструкцией и свойствами футеровочных материалов катодного устройства [1-3].

Футеровка катодного кожуха алюминиевого электролизера состоит из углеродной, огнеупорной и теплоизоляционной частей, каждая из которых выполняет определенную функцию. Особая роль принадлежит углеродной футеровке, на поверхности которой находятся жидкий алюминий и криолит-глиноземный расплав (КГР), обладающий способностью растворять большинство металлов и их соединений. Поэтому в первую очередь от качества подовой футеровки, в значительной степени, зависит срок службы ванны.

В начале промышленного производства алюминия подину электролизера набивали пластичной подовой массой, но из-за низкого качества сформированной подины от этого способа пришлось отказаться (рисунок 1.1а). В настоящее время применяется следующий способ монтажа подины - катодные обожженные блоки укладывают на сыпучие барьерные материалы, которые лежат на огнеупорной части подины. [1, 3] Расстояния между блоками набиваются из подовой массы (рисунок 1.1б). Это наиболее часто встречаемая промышленная конструкция катода, в которой набивные швы считаются слабым местом. Боковая угольная футеровка, как правило, монтируется из предварительно обожженных угольных и графитовых блоков или огнеупорных материалов. Разновидностью такой подины являются склеенные полумонолитные катоды из обожженных и механически обработанных блоков, которые представляют наиболее совершенный (но и самый дорогой) тип катода, позволяющий продлить срок службы (рисунок 1.1в). Углеродсодержащие части почти полностью выполнены из предварительно обожженных материалов за исключением очень узких периферийных швов. Предварительно обожженные блоки подвергаются механизированной обработке, обеспечивая качественную поверхность перед склеиванием. Это наиболее перспективная на сегодня конструкция промышленного катодного устройства. Однако, такой тип подины не нашел своего применения из-за высокой стоимости блоков и большой трудоемкости.

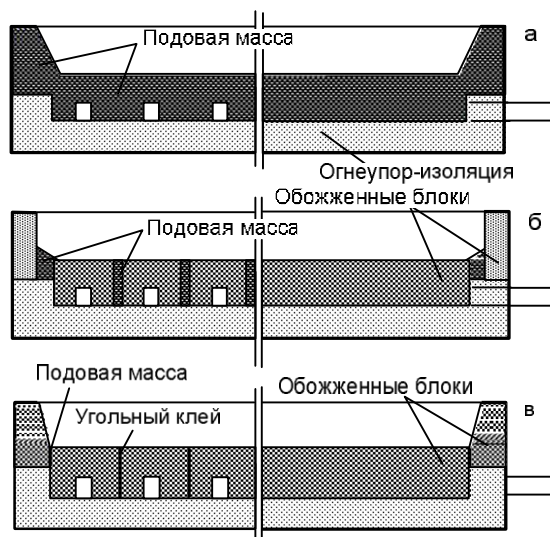


Рисунок 1.1 – Разновидности угольной футеровки катодного устройства электролизера

Также необходимо отметить о направлении в области разработки технических решений применения группы инертных и несмачиваемых подин, которые выполнены из керамики и жаропрочных металлических соединений, таких как  $TiB_2$ , или обычных токопроводников. Они не находят широкого применения в промышленности ввиду высокой себестоимости и сложности их внедрения в действующее производство.

### 1.1 Подовые блоки и их свойства

Катодные блоки изготавливают из углеродных материалов, в основе которых лежит электрокальцинированный (прокаленный в электрических печах сопротивления) антрацит и связующий материал – каменноугольный пек. Углеродная масса смешивается, прессуется на прошивных прессах или формуется на вибромашинах. Полученные «зеленые» блоки обжигают при температуре 1150-1200 °С, после чего они приобретают свойства термической устойчивости, сопротивления агрессивному воздействию расплавленного электролита и алюминия, а также необходимую электрическую проводимость [1,3].

Принципиальным отличием УГМ является различная природа их структурных составляющих - термоантрацита, искусственного графита и кокса связующего, представляющих собой уголь наиболее высокой степени метаморфизма с двумерноупорядоченной структурой, трехмерноупорядоченный материал на основе нефтяных коксов и каменноугольный кокс связующего соответственно, что усложняет

управление процессами формирования структуры и свойств композиционных УГМ, не имеющих аналогов в углеродной продукции.

Несмотря на то, что чешуйчатый графитизированный уголь имеет низкое электрическое сопротивление, высокую теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения (КТР) и наилучший показатель стойкости к термоудару, такой кокс не используется в производстве катодных блоков алюминиевых электролизеров. Применение изотропных нефтяных коксов, включая дробленые коксы, более предпочтительно. Угольный материал формируется из округленных частиц индивидуально или в сплавленном состоянии. Причинами такого выбора является более высокая твердость изотропных нефтяных коксов, которая дает законченному графитизированному продукту лучшее механическое сопротивление трению и соответственно более длительный срок службы в алюминиевом электролизере. Типичные заданные свойства катодных блоков представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Заданные свойства катодных блоков [4]

Свойства	Единицы	Типы блока			
		обычный (аморфный)	полуграфитовый	полуграфитизированный	графитизированный
Реальная плотность	г·см <sup>-3</sup>	1,85-1,95	2,05-2,15	2,05-2,18	2,2
Кажущаяся плотность	г·см <sup>-3</sup>	1,50-1,55	1,60-1,70	1,55-1,65	1,6-1,8
Общая пористость	%	18-25	20-25	15-30	25
Открытая пористость	%	15-18	15-20	-	-
Электросопротивление	мкОм·м	30-50	15-30	12-18	8-14
Теплопроводность	Вт/К·м	8-15	30-45	32	80-120
Прочность на сжатие	МПа	25-30	25-30	-	15
Прочность на изгиб	МПа	6-10	10-15	6-10	10-15
Тест Рапопорта по Na	%	0,6-1,5	0,3-0,5	0,3-0,5	0,05-0,15
Содержание золы	мас. %	3-10	0,5-1,0	1,5	0,5

Таблица 1.2 - Свойства углеродных наполнителей катодных блоков (усредненные значения)

Показатели	Материал		
	ГКА	ЭКА	ГНТ
УЭС порошка, мкОм·м	980	640	84
Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,74	1,83	2,21
Зольность, %	2,9	2,7	0,2
Адсорбционная способность, %	40	50	65

Газокальцинированный антрацит (ГКА) – антрацит, прокаленный во вращающейся прокалочной печи при температуре ~1350 °С;

Электрокальцинированный антрацит (ЭКА) – антрацит, прокаленный в электрокальцинаторе ИЭТ-10 при температурах ~1600-1800 °С;

Графит нефтяной технический (искусственный) (ГНТ), полученный по электродной технологии, включающей графитизацию при температурах ~2550 °С.

Используемые в промышленных электролизерах катодные блоки изготавливаются из различных углеродистых материалов, которые обладают рядом следующих качеств (таблица 1.3).

Таблица 1.3 - Некоторые качественные характеристики катодных блоков [3]

Свойство	Из аморфного углерода	Полуграфитированные	Графитированные
Цена, отн. ед.	1,0	1,5-1,8	2-3
Стойкость к истиранию	Отличная	Хорошая	Плохая
Стойкость к термоудару	Приемлемая	Очень хорошая	Отличная
Теплопроводность	Умеренная	Высокая	Очень высокая
УЭС при температуре электролиза	Среднее	Очень низкое	Очень низкое
Прочность на сжатие	Высокая	Адекватная	Низкая
Вспучиваемость под действием натрия	Адекватная	Низкая	Очень низкая

В настоящее время в алюминиевой промышленности проводится целенаправленная работа по повышению силы тока серий электролизеров, что позволяет повысить их производительность за счет интенсификации процесса и повышения выхода по току. Тенденция повышения силы тока и возрастающая при этом нагрузка еще больше обостряют проблему правильного выбора футеровочных материалов [1, 3]. Перед электродной отраслью поставлены вопросы о качестве подовых и боковых блоков и их соответствии продукции ведущих зарубежных компаний. Производство футеровочных блоков на всех электродных заводах было перенаправлено на переход производства углеграфитовых блоков с повышенным содержанием в них графита в сочетании с термоантрацитом газовой или электрической кальцинации [5].

Разработка технологии и оптимизация технологических параметров производства и потребления блоков с повышенным содержанием графита продолжает оставаться объектом активных исследований производителей и потребителей как ближнего, так и дальнего зарубежья [6-11].

Лучшими характеристиками обладают графитированные блоки, но их стоимость примерно в 2-3 раза дороже аморфных блоков, что является главной причиной их

ограниченного применения в промышленных ваннах. Полуграфитовые блоки имеют почти такие же свойства, что и графитированные, но примерно в два раза дешевле. [1, 3]

Блоки с основой из антрацита, пока еще доминируют в производстве, но полуграфитовые и полуграфитированные блоки увеличивают свою долю на мировом рынке. В последнее время увеличилось распространение графитированных блоков, поскольку они наиболее соответствуют требованиям качества для подовых блоков современных высокоамперных электролизеров. Графитные блоки находят свое место в электролизерах с высокой амперной нагрузкой, в основном за счет того, что снижается перепад напряжения подине, но их высокая стоимость пока еще не приемлема для алюминиевых заводов. [1, 3]

Выбор степени графитизации используемого блока определяется экономической целесообразностью, технологией и параметрами рабочего процесса. В таблице 1.4 предложены критерии выбора материалов подины для современных электролизеров высокой мощности.

Таблица 1.4 - Критерии выбора катодных подовых блоков (по Вэлчу и Мэю [4])

Группы свойств	Свойства (и положительные тенденции)
Физические свойства	Электропроводность (высокая) Различная расширяемость (низкая) Прочность на растяжение (высокая) Сопротивление истиранию (высокое) Теплопроводность (высокая)
Коррозионное сопротивление	Инертен к криолиту Инертен к Al и Na Нерастворим в криолите и Al
Непроницаемость /низкая пористость	Несмачиваемый электролитом или металлом
Экономические аспекты	Стоимость Легкость изготовления Легкость сборки

В последние годы в состав шихты стали вводить добавки искусственного графита, что повышает электропроводность катодных блоков и способствует их устойчивости против пропитки электролитом, «разбухания» материала. На отечественных предприятиях производят блоки с добавкой 25-30 % графита, испытываются блоки с 50 и 70 % графита.

Некоторые зарубежные предприятия стремятся полностью заменить антрацит на графит и в качестве наполнителя используют 100 % графита (графитовые блоки). Другие предприятия производят блоки из нефтяных «игольчатых» коксов, затем

обжигают их и графитизируют, доводя содержание графита почти до 100 % (графитированные блоки).

Подобные усовершенствования дают возможность снизить УЭС с 30-50 мкОм·м у блоков рядового состава, до 18-20 мкОм·м у графитовых блоков и до 12-13 мкОм·м у графитированных. Относительное расширение («разбухание») в электролите при этом снижается соответственно с 1,0 до 0,3 и 0,03 %. Последний фактор предохраняет подину от деформации и способствует повышению срока службы электролизера.

Причиной, ограничивающей широкое использования графитовых катодных блоков, является их низкая устойчивость к истиранию. Так, например, средний за износ год работы подины на основе графитированных блоков электролизёра мощностью 350 кА составил 53 мм (Pechiney). Поэтому большая часть специалистов склоняется к тому, что рациональнее использовать блоки с 70-80 % графита (остальное антрацит), что повышает их устойчивость к истиранию [12].

Также, графитовые блоки в течение многих лет применялись взамен блоков из антрацита. Эти блоки имели свойства схожие с графитированными блоками, и не имели высокой цены. Графитовый блок можно заменить соответствующим по качеству аморфным блоком для сохранения теплового баланса электролизера, только с минимальными изменениями в конструкции футеровки.

Подовые блоки нового поколения с повышенным содержанием графита, до 50 %, получили положительную оценку специалистов и в рамках реализации программы по увеличению срока службы электролизеров принято решение об их внедрении при капитальном ремонте всех типов ванн на одном из ведущих алюминиевых заводов [13].

Анализ результатов эксплуатации импортных опытных партий блоков с 50 и 70 % графита (из ближнего зарубежья), выполненный специалистами всероссийского алюминиево-магниевого института (ВАМИ) показал, что продолжительность работы электролизеров с подовыми блоками с 50 % графита должна возрасти в среднем на 5 месяцев, с 70 % - на 8 месяцев по сравнению с электролизерами с блоками с 30 % графита. Кроме того, по расчетам, результаты которых подтверждают натурные измерения, при замене блоков с 30 % графита на блоки с 50 и 70 % графита падение напряжения в подине уменьшается соответственно на 23 и 29 мВ. За счет уменьшения греющего напряжения электролизера можно либо увеличить силу тока и наработку алюминия, либо получить экономию электроэнергии [14].

Эти же проблемы и находят свои решения на российских электродных заводах. Компания «Энергопром-Менеджмент», в состав которой входят отечественные производители подовых блоков, рассматривает решение проблемы повышения конкурентоспособности российских катодных блоков при современных тенденциях развития процесса электролиза на алюминиевых заводах как освоение производства перспективных марок блоков с соответствующим решением технических и технологических проблем.

Российские катодные блоки изготавливаются:

- подовые блоки - в соответствии с Техническими условиями ТУ 1913-109-021-2003 «Блоки подовые для алюминиевых электролизеров»;

- боковые и угловые блоки – в соответствии с Техническими условиями ТУ 1912-109-014-2003 «Блоки боковые и угловые для алюминиевых электролизеров».

В указанных ТУ определены марки выпускаемых в России катодных блоков. В таблице 1.5 представлены основные марки российских катодных блоков. Выбор марки подового блока в соответствии с токовой нагрузкой алюминиевого электролизера определяется согласно таблицы 1.6. В таблице 1.7 представлен сравнительный анализ качественных характеристик катодных блоков отечественных и зарубежных производителей

Таблица 1.5 - Основные марки российских катодных блоков [15, 16]

Марка подовых блоков согласно ТУ	Марка боковых и угловых блоков согласно ТУ	Название марки на заводах Группы Энергопром	Сырье	Назначение
ПБ 40/ ПБ 40М	ББ 1.0, 0.8, 0.6	N-1	Газокальцинированный антрацит – 60-70% Графит – 30-40%	Используются в электролизерах старых конструкций
ПБ 30/ ПБ 30М	ББ 0.6, 0.4. БУ 0.6, 0.4.	N-2	Электрокальцинированный антрацит – 60-70% Графит – 30-40%	Используются для повышения мощности электролизера (в целях увеличения производства алюминия в тоннах в сутки), снижения капитальных затрат

Марка подовых блоков согласно ТУ	Марка боковых и угловых блоков согласно ТУ	Название марки на заводах Группы Энергопром	Сырье	Назначение
ПБ 20/ ПБ 20М	ББ 0.2 БУ 0.2	N-3	Графит – 100%	Используются для повышения мощности электролизера, снижения капитальных затрат
ПБ 11/ ПБ 11М		N-4	Графитированные блоки на основе нефтяного кокса – 100%	Используются в сверхмощных электролизерах на силу тока 300-400 кА (в перспективе на 500 кА)

*Примечание: в таблице используются следующие сокращения: П – подовые, У – угловые, Б – боковые, Б – блок, 40 (30,20) – удельное электросопротивление, 1.0, 0.8, 0.6. – относительное удлинение, М – механически обработанный.*

Таблица 1.6 – Выбор марки подового блока в соответствии с токовой нагрузкой алюминиевого электролизера [16]

Марка	Токовая нагрузка
Аморфный (N-1)	70–200 кА
Аморфный (N-2)	70–350 кА
Графитовый (N-3)	180–400 кА
Графитированный (N-4)	180–550 кА

Таблица 1.7 - Сравнительный анализ качественных характеристик катодных блоков отечественных и зарубежных производителей [16]

Наименование показателя	Ед. изм.	Требования	ПБ35М (55% ГНТ + 45% ГКА)	ПБ40М (40% ГНТ + 60% ГКА)	ПБ40МЭ (42% ГНТ + 58% ЭКА)	SGL (30% ГНТ + 70% ГКА)	SGL (50% ГНТ + 50% ГКА)
Действительная плотность	г/см <sup>3</sup>	1,90-1,95	1,93-1,96	1,89	1,94-1,98	1,96	2,00
Кажущаяся плотность	г/см <sup>3</sup>	1,55-1,58	1,54-1,56	1,54	1,55-1,57	1,61	1,63
Пористость, н/б	%	20	20-21	19	20	15*	15
σ сжатие	МПа	30-45	37	44	35	34	37
σ изгиб	МПа	9-14	10,5	11,5	10	10	11
Теплопр.	Вт/м·К	10-14	10-12	8	10-13	10	15
Модуль упр.	Гпа	5-8	6-9	11	5-8	13	12
УЭС	мкОм·м	28-35	35	40	35	33	25

Продолжение таблицы 1.7

Наименование показателя	Ед. изм.	Требования	ПБ35М (55% ГНТ + 45% ГКА)	ПБ40М (40% ГНТ + 60% ГКА)	ПБ40МЭ (42% ГНТ + 58% ЭКА)	SGL (30% ГНТ + 70% ГКА)	SGL (50% ГНТ + 50% ГКА)
Кс	%	0,6	0,4-0,5	0,6	0,4-0,5	-	-
Зольность, н/б	%	3,0	2,0	2,5	2,0	4,0	3,0
$\tau_{\text{проход. уз}}$	мкс	260-320	230-290	-	260-320	-	-
Неоднородн.	%	10	6	-	8	-	-

Российские алюминиевые заводы, принадлежащие ОАО «РУСАЛ», в основном оснащены электролизёрами старых конструкций, поэтому данные предприятия используют катодные блоки самых дешёвых марок N-1 и N-2. При этом, по мнению ЗАО «Энергопром-Менеджмент», алюминиевые заводы ОАО «РУСАЛ» не ставят своей задачей модернизацию имеющихся и/или строительство новых более мощных электролизеров, в которых используются более высокотехнологичные катодные блоки марок N-3 и N-4. [15]

При опросе потребителя продукции ОАО «РУСАЛ» было выявлено, что основным условием, определяющим выбор ОАО «РУСАЛ» закупать катодные блоки определённой марки является содержание в продукции графита в размере от 30 % до 40 % (катодные блоки марок N-1 и N-2). При этом для потребителя – ОАО «РУСАЛ» не имеет значения вид кальцинации антрацита электрокальцинация (катодные блоки марки N-2) или газокальцинация (катодные блоки марки N-1), применяемого при производстве данного товара. Учитывая изложенное, катодные блоки марок N-1 и N-2 являются полностью взаимозаменяемыми для единственного потребителя данного товара в Российской Федерации – ОАО «РУСАЛ». [15]

Эксплуатационная стойкость подовых блоков определяется уровнем их физико-механических и химических свойств. Согласно работам [1-4, 11], ряд характеристик катодных углеродных материалов зависит от качества смеси графита и антрацита, соотношение которых может изменяться в широком диапазоне. В таблице 1.8 представлены характерные свойства катодных подовых секций.

Согласно оценке ВАМИ, качество отечественных подовых блоков уступает лучшим зарубежным образцам по показателям удельного электрического сопротивления (УЭС), являющегося наиболее важным показателем для подовых блоков, которое составляет часть катодного напряжения и, следовательно, расхода электроэнергии,

влияя на экономику процесса в целом. Для углеродных поликристаллических материалов электропроводность является наиболее структурно-чувствительным показателем. В целом ряде случаев показатель электропроводности используют для оценки структурных превращений в углероде под воздействием внешних факторов – температуры и т.п. [19, 20].

Таблица 1.8 - Влияние содержания графита на некоторые свойства промышленных катодных блоков [17, 18]

Тип блока	Аморфный			Полу-графитовый	Полуграфитированный
	100 %	70-80 %	50 %		
Наполнитель: антрацит	100 %	70-80 %	50 %	-	-
графит	-	30-20 %	50 %	100 %	-
нефтекокс		-	-	-	100 %
Реальная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,84-1,88	1,85-1,93	1,90-1,95	2,00-2,16	2,18-2,20
Объемная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,52-1,58	1,53-1,60	1,57-1,61	1,60-1,66	1,57-1,68
Общая пористость, %	15-19	15-19	17-21	20-24	24-28
Открытая пористость, %	13-16	15-16	16-17	18-20	20-24
Прочность на сжатие, МПа	18-33	18-32	19-33	19-34	18-27
Прочность на изгиб, МПа	6-8	6-10	7-10	8-10	6-12
Удельное электросопротивление, мкОм·м	36-55	29-44	25-34	15-24	10-15
Коэффициент линейного термического расширения, мкм/ К·м	2,2-2,6	2,2-2,6	2,2-2,6	1,9-2,6	1,8-3,6
Теплопроводность, Вт/К·м	6,14	8-15	12-27	20-45	100-140
Содержание золы, %	4-6	3-6	2-4	0,5-1,3	0,1-0,6
Натриевое расширение, %	0,5-1,3	0,3-1,0	0,2-0,7	0,1-0,4	0,1-0,8
Сопротивление термоудару	1	1,5	2,5	3,5	25
Индекс истирания (100% для аморфного углерода)	1	2	4	50	200

УЭС определяется концентрацией и подвижностью носителей заряда (электронов и дырок). Их величины зависят от плотности электронных состояний в кристалле графита. Структура большинства искусственных графитов далека от идеальной, поэтому модель Спончевского-Вейса к ним неприменима, согласно которой в результате межслоевого взаимодействия наблюдается перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, что определяет равную концентрацию электронов и дырок, и делает идеальный кристалл графита типичным полуметаллом. Если пренебречь межслоевым взаимодействием, то возможно использование модели Херинга-Уоллеса, согласно которой валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста. [21]

Углеродные материалы обладают анизотропией электропроводности как в направлении гексагональной оси кристаллитов, так и в направлении оси прессования (рисунок 1.2). Это объясняется высокой проводимостью кристаллитов по оси «а» из-за их хаотического расположения в прессованном материале [22]. Низкая проводимость по оси «с» проявляется в натуральном графите и пирографите, где наблюдается их высокая ориентация.

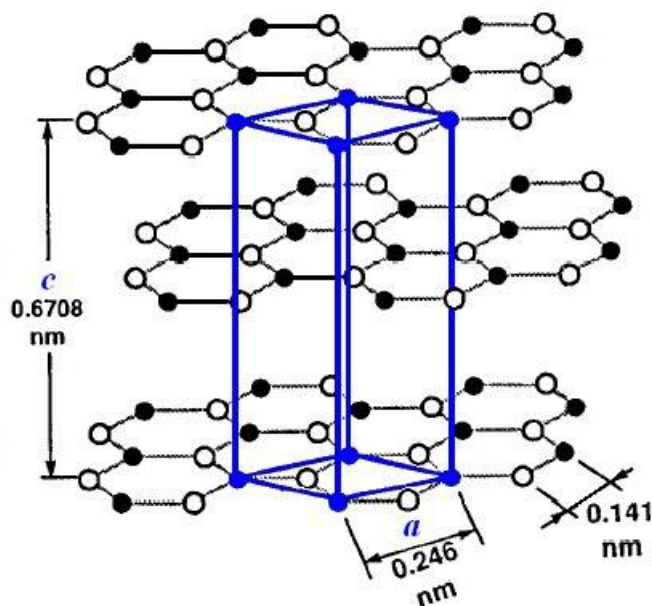


Рисунок 1.2 – Кристаллическая решетка графита с обозначением осей «а» и «с»

Большая величина УЭС кристаллов графита по оси «с» обусловлена слабым взаимодействием графитовых слоев, а перенос носителей заряда от слоя к слою носит прыжковый характер. Электропроводность очень чувствительна к изменениям структуры. Например, в процессе обжига электропроводность искусственного графита возрастает на несколько порядков, а в процессе графитизации электропроводность увеличивается, достигая максимального значения (таблица 1.8). [21]

Таким образом, электропроводность графита зависит от диаметра кристаллитов, их совершенства и ориентировки в изделии. В условиях классической электродной технологии электропроводность подовых блоков определяется УЭС задаваемого в рецептуру сырья.

## 1.2 Подовая набивная масса и ее свойства

Для набойки межблочных и периферийных швов используют подовые массы. Подовая масса - это УГМ, который изготавливается смешением прокаленного антрацита (наполнитель) и каменноугольного пека (связующий материал). [12] Как упоминалось выше, монолитные подины практически не применяются, потому что с их использованием связаны экологические проблемы, а предварительно обожженные подины в состоянии обеспечить более продолжительный срок службы ванн.

Главным назначением для подовой массы, как в швах между блоками, так и в периферийном шве, является заполнение пустот между блоками и предотвращение попадания металла и электролита во внутреннюю часть катода. Качественное соединение между массой и блоком после обжига обеспечивает хорошую герметизацию и уменьшает вероятность внедрения расплава. Пазы и канавки на боковых сторонах подовых блоков увеличивают площадь контакта между подовой массой и блоком, и могут удерживать части между собой, таким образом, ограничивая движение отдельных блоков. Пластичность обожженного углерода, состоящего из зерен различного размера, обычно бывает низкой, и блоки, могут противостоять только небольшим изгибам. Если начинается внезапное вспучивание и коробление катода, ванну в скором времени необходимо остановить на капитальный ремонт независимо от того, как хорошо блоки сцеплены друг с другом. Если коробление не присуще для швов, то оно характерно для блоков. Однако, если силы воздействия накладываются более медленно, катоды во время работы электролизера могут иметь высокую пластичность. В таких условиях изгиб (или вспучивание) составляет 100 мм без образования трещин. Такие деформации, являются результатом механизма высокотемпературной ползучести в нагруженных угольных блоках в течение длительных периодов, измеряемых годами. Более быстрые деформации неизбежно являются результатом образования трещин.

Другим назначением для подовых масс, в частности периферийного шва, является формирование слоя, который поглощал бы термические расширения подовых блоков вплоть до температуры, при которой масса начинает спекаться во время обжига ванны. Необходимость формирования периферийных швов возникла вследствие геометрических проблем подгонки блоков с блямсами и установки их в кожух в том случае, если кожух имеет фиксированный фланцевый лист.

Для локальных ремонтов футеровки, но только в обожженных ее частях еще используют горяченабивные массы. Операция горячей набивки всегда связана с большим выделением смолистых веществ и полиароматических углеродов (ПАУ) в атмосферу, следовательно, необходимы эффективная вентиляция, индивидуальные средства защиты, одежда и респираторы. Эта работа «пыльная и грязная». Операция набивки должна проводиться быстро, чтобы избежать расслоения в набивной подине, т.е. последний набитый слой не должен быть охлажден и затвердеть до тех пор, пока не положен новый слой горячей подовой массы. Образование слоев в шве является причиной потенциальных разрушений подины. Также при использовании горяченабивных масс необходимо прогреть подину перед набивкой, особенно если она проводится в холодных климатических условиях. [3]

В настоящее время для набивки периферийного и межблочных швов применяют холодно-набивные подовые массы (ХНПМ), используемые при комнатной температуре. Удобство монтажа и экологические преимущества стали теми факторами, которые обусловили переход к ХНПМ. Этот переход длится в течение последних 30 лет. ХНПМ представляет собой смесь из антрацитового наполнителя и угольного пека с наиболее подходящей температурой размягчения при низкой степени летучести, определяющими в конечном итоге срок службы. Приготовление ХНПМ часто основано на подаче пека с растворителем или с другой добавкой, снижающей точку затвердевания и увеличивающую диапазон температуры размягчения. Добавление частиц твердого пека используется при набивке, для стабилизации температуры и улучшения свойств и параметров подовой массы.

Экологический аспект и вопросы гигиены рабочего места привели к использованию, предлагаемых на рынке, так называемых «безвредных для окружающей среды» набивных подовых масс. Это подразумевает, сокращение количества ПАУ в смесях набивных масс. [17, 23, 24] Обычно снижение ПАУ до минимальных значений достигается за счет повышения точки размягчения при использовании способа дистилляции смеси пека во время его возгонки для увеличения вязкости в целом, а также при добавке неполиароматических компонентов нефти и размягчителей.

Чтобы получить подовые массы с низким содержанием ПАУ для снижения температуры затвердевания вводят различное количество термопласта или высокотемпературных фиксирующих смол. Некоторые изготовители заменили

синтетические смеси на фенолформальдегиды обычного типа. Патока также может быть включена в состав смеси. [18, 25] В результате свойства подовых масс будут меняться. Таким образом, подовые массы основываются на смесях мягких коксов, где патока и некоторые типы смол часто приводят к получению твердых и стекловидных изотропных коксов.

Типичное поведение набивной подовой массы в электролизере схематично представлено на рисунке 1.3. [3]

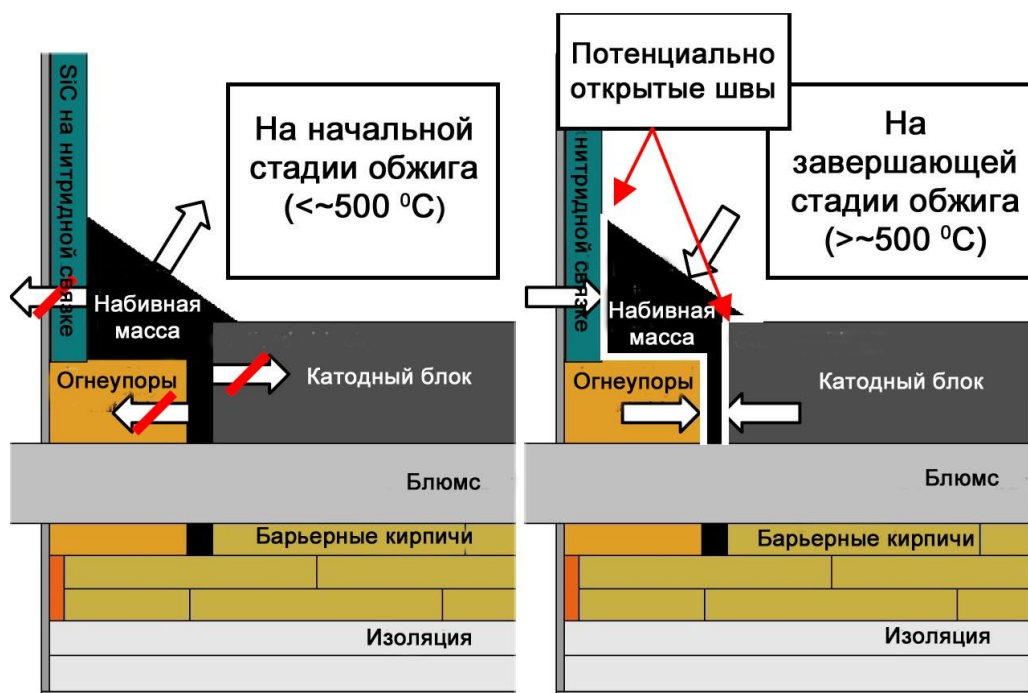


Рисунок 1.3 – Типичное поведение набивной подовой массы (стрелками показано расширение и усадка)

В начальный момент масса расширяется вследствие выделения летучих, но поскольку она зажата, то расширение направлено вверх. Ближе к окончанию обжига при достижении рабочей температуры, масса будет давать усадку. Это может привести к открытию швов, куда могут внедриться электролит или алюминий. В связи с этим важно использовать массы с очень низкой усадкой после первоначального расширения.

Важными свойствами подовых масс, которые могут влиять на срок службы ванны, являются уплотняемость, усадка при спекании, качество углеродного наполнителя и связующего. [3, 26] Из физико-механических свойств наиболее важным является УЭС, снижение которого позволяет уменьшить затраты электроэнергии и уменьшить падение напряжение в швах подины алюминиевого электролизера. УЭС обожженной подовой массы составляет часть расхода электроэнергии, влияя на

экономику процесса в целом. Электропроводность не так важна для подовых масс, используемых в периферийном шве, но в случаях заполнения межблочных швов предпочтительней использовать подовые массы со свойствами близкими к свойствам катодных блоков. [12]

Некоторые свойства подовых масс, как «зеленых», так и прокаленных, представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 - Определенные свойства катодных подовых масс [3]

Свойства	Горяченабивная масса	Холодно-набивная масса или теплая масса	
Наполнитель	ЭКА, ГКА	ЭКА, ГКА	Г
Свойства зеленых масс			
Температурный диапазон, °С	140-180	10-30 или 30-50	10-30 или 30-50
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1500-1650	1500-1600	1550-1750
Свойства спеченного материала			
Реальная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1800-1900	1800-1900	2000-2200
Объемная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1400-1600	1400-1550	1300-1650
Пористость, %	15-25	15-30	20-40
Прочность на сжатие, МПа	25-40	15-40	5-25
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	60-80	60-90	30-60
Содержание золы, %	4-10	4-10	0,5-2

Под уплотняемостью (компактированием) подовой массы понимается повышение ее плотности для удобства выполняемых монтажных работ, она является сложной функцией температуры, количества связующего и вязкости, материала наполнителя и его гранулометрического состава.

Существуют различные критерии, касающиеся необходимого уровня уплотнения подовой массы, а именно, делать ее более плотной или только доводить до заданного уровня. Основанием для последнего критерия является то, что рыхлый периферийный шов может действовать как компенсирующая зона даже после обжига. Более разумным решением, будет включение в конструкцию футеровки подины компенсирующего или деформирующего слоя, выполненного из более подходящих для этого материалов, именно в том месте, где электролит и металл могут найти самый легкий путь для проникновения внутрь подины. [27] Поэтому высокая степень уплотнения массы после набивки должна быть целью, но при этом, следует избегать переуплотнения,

вызываемого продолжительным временем выполнения этой операции. Плотное и равномерное уплотнение требует применения равномерного гранулометрического состава массы, соответствующего технологического инструмента и высокой квалификации бригады футеровщиков [3].

### 1.3 Строение углеграфитовых материалов

Исследования рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа показывают [28], что содержание графита в межблочных и периферийных швах, а именно в подовой массе, колеблется от 7 до 70 %, а в различных частях подовой футеровки составляет 30-75 %. Тем самым основой структуры угольных материалов являются составляющие решетки графита. Из графита, встречающегося в естественных условиях, можно выделить частички, представляющие собой почти совершенные кристаллы. При обычных условиях гексагональная кристаллическая решетка графита устойчива: атомы углерода располагаются в параллельных базисных плоскостях в виде правильных шестиугольников с расстоянием С-С, равным  $1,415 \cdot 10^{-8}$  см. Расстояние между параллельными плоскостями в элементарной ячейке в направлении оси «с» равно  $3,354 \cdot 10^{-8}$  см. Атомы углерода в каждом слое располагаются точно под центром правильных гексагонов в соседнем верхнем слое, то есть ближайшие плоскости сдвинуты друг относительно друга на  $1,415 \cdot 10^{-8}$  см. [20, 29-32] Кристаллическая решетка идеального графита представлена на рисунке 1.4.

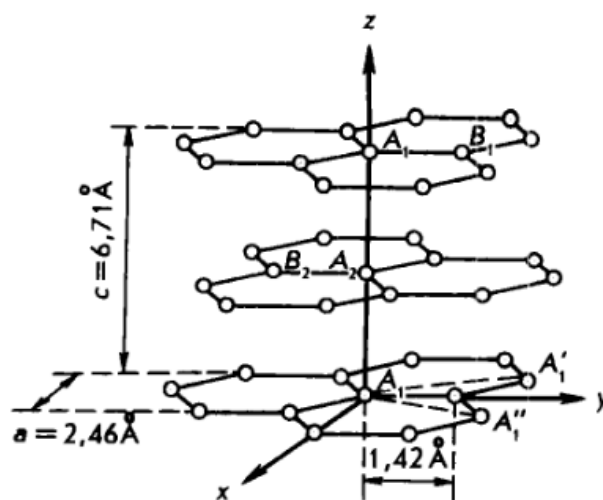


Рисунок 1.4 - Кристаллическая решетка идеального графита

Три электрона каждого атома углерода кристалла графита образуют прочные ковалентные связи между атомами слоя и определяются как  $sp^2$ -гибридизация. Энергия отрыва отдельного атома из плоской сетки составляет 710 кДж на атом углерода. Электроны, образующие эти связи, называются  $\sigma$ -электронами. Четвертый —  $\pi$ -электрон — становится общим для слоя атомов, ответственен за электропроводность и обеспечивает молекулярную Ван-дер-Ваальсову связь между атомами, находящимися в параллельных слоях. Схема взаимодействия  $\pi$ -электронов в графитовом кристалле показана на рисунке 1.5. Энергия  $\pi$ -связей примерно на порядок ниже энергии  $\sigma$ -связей (2,6-3,2 и 0,4-0,27 эВ соответственно) и уменьшается по мере увеличения расстояния между атомами. Дополнительный вклад в энергию межслоевых связей вносят силы, вызывающие поляризацию электронных состояний, а также возникающие при переносе зарядов.

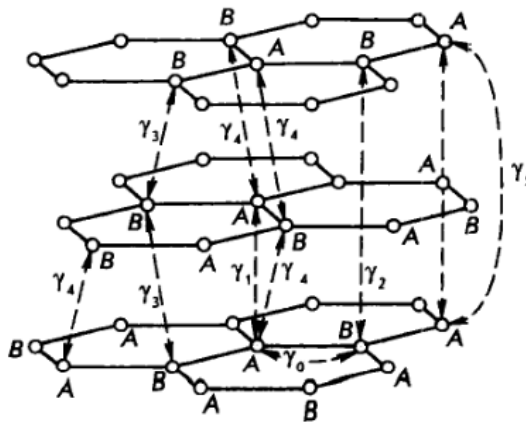


Рисунок 1.5 - Энергетическое взаимодействие между  $\pi$ -электронами в кристалле графита

Большой вклад в формировании свойств играют такие особенности структуры, как размеры частиц и их пространственная ориентация, определяющие контактную поверхность, анизотропию изменений структуры и свойств при тепловой обработке, пространственную ориентацию частичек, а также структуру пор [20, 29-32].

Кристалл графита можно рассматривать как своеобразный слоистый металл, роль катионов в котором играют базисные плоскости, а свободными электронами являются коллективизированные четвертые  $\pi$ -электроны. Наличие подвижных  $\pi$ -электронов объясняет многие свойства графита, в частности его высокую электропроводимость.

Применение рентгенографического, электронографического и оптического методов показало [32, 33], что между коксом и графитом нет полной аналогии. Различие наблюдается не только в величине кристаллов, но также в плотности укладки атомов углерода и в ориентации базисных плоскостей друг относительно друга в самих кристаллитах. Таким образом, кокс обладает решеткой несколько искаженной по сравнению с решеткой графита. Кроме того, в решетке углерода кокса присутствуют посторонние атомы (водород, кислород и т.д.). Но основой, на которой строятся все виды углерода, является слоистая кристаллическая гексагональная решетка графита.

Хорошо известно [3], что графит может реагировать с щелочными металлами, переходя в формы интеркалятных соединений «щелочной металл-графит». Отсутствие прочной химической связи между параллельными углеродными слоями в графите делает возможным внедрение моноатомных или мономолекулярных слоев различных веществ с образованием так называемых слоистых или ламеллярных соединений графита - включения, образующиеся при внедрении (интеркаляции) атомов, ионов или молекул между углеродными слоями кристаллической решетки графита. Характерная структурная особенность кристаллических соединений состоит в том, что они образуются при внедрении второго компонента, либо в каждый из следующих друг за другом слоев углеродных колец, либо в каждый слой, чередующийся в строго определенном порядке через несколько слоев [3, 20, 22, 29, 31, 32, 34].

Процесс, при котором атомы или слои различных веществ, называемых интеркалятами, внедряются между графитовыми слоями, образуя слоистые соединения графита, называется интеркалированием. Процесс интеркалирования протекает при значительно более низких температурах, чем каталитический процесс графитизации в присутствии тугоплавких веществ. Для интеркалирования используют электролитические и газовые способы насыщения графита интеркалятами. При получении слоистых соединений графита применяют также камеры высокого давления с последующей закалкой синтезированных материалов. В качестве интеркалятов выступают щелочные и щелочноземельные металлы, галогены, интергалоиды, галогениды металлов и неметаллов, кислоты и оксиды.

Интеркалированные соединения можно подразделить на два класса: донорные, в которых интеркалированные атомы или молекулы отдают электроны графитовым слоям, и акцепторные, в которых электроны отбираются от графитовых слоев.

Донорные интеркалированные соединения получают при внедрении щелочных и щелочноземельных металлов, акцепторные - при внедрении галогенов, галогенидов металлов, кислот и оксидов. [35]

В донорных соединениях образуется связь между интеркалированными атомами или молекулами и атомами углерода. Эта связь приводит к снижению анизотропии электропроводности по сравнению с чистым графитом. В акцепторных соединениях связь между атомами очень слаба. В этих соединениях одновременно увеличивается электропроводность по оси «*a*» и снижается по оси «*c*» из-за ослабления связи между слоями, в результате чего анизотропия электропроводности значительно возрастает.

При образовании слоистых соединений сохраняется слоистый каркас углеродных ядер, что позволяет считать такие материалы кристаллическими соединениями графита. Данное соображение подтверждается еще тем, что при восстановлении указанных соединений, как правило, опять получается графит с почти неизменившимся каркасом. Слоистые соединения с графитом могут образовывать щелочные металлы, галогены, сильные кислоты и галогениды металлов.

#### **1.4 Слоистые соединения графита с щелочными металлами**

Слоистые соединения графита имеют упорядоченную структуру, в которой слои внедренного вещества периодически чередуются с графитовыми слоями. В зависимости от числа графитовых слоев между слоями интеркалята различают слоистые соединения 1-й, 2-й, ..., *n*-й порядка (ступени). [20] Рентгенографический метод, применяемый обычно для изучения слоистых соединений графита со щелочными металлами, позволяет определить порядок соединения, т.е. определить число углеродных сеток графита, приходящихся на один слой металла, рассчитать период идентичности вдоль оси «*c*», определить толщину заполненного слоя, определить строение слоя щелочного металла в графите, а также выяснить, происходит ли сдвиг углеродных слоев графита друг относительно друга при внедрении щелочного металла. Таким образом, последовательности слоев выглядят или как «*aaaa*», или как «*ababab*», или имеют еще меньшую частоту повторения. При этом «*a*» - увеличенное расстояние между углеродными сетками для слоя, содержащего второй компонент, «*ab*» - нормальное расстояние между соседними сетками пустого слоя графита. Вследствие взаимодействия между соседними слоями рассматриваемое расстояние в случае пустого слоя, расположенного между двумя заполненными, изменяется по сравнению с расстоянием

между углеродными сетками чистого графита. По аналогии с другими слоистыми структурами кристаллов в не полностью сформированных кристаллических соединениях графита можно предположить наряду с регулярными последовательностями слоев существование нерегулярных последовательностей, таких, как «abbbaabaabab». Однако до сих пор такие нерегулярности не были обнаружены, хотя имеющиеся данные не позволяют сделать окончательных выводов [31]. Тем не менее авторы [36] тщательно сопоставили полученные рентгенографическими исследованиями результаты для ряда производных графита с щелочным металлом:  $\text{MeC}_8$ ,  $\text{MeC}_{24}$ ,  $\text{MeC}_{36}$  и  $\text{MeC}_{60}$ . Установлены наиболее важные характерные черты расположения добавок:

1. Углеродные гексагональные сетки, непосредственно прилегающие с двух сторон к слою атомов щелочного металла, располагаются идентично. Рисунок 1.6 иллюстрирует эту особенность для слоистых соединений в противоположность расположению чередования сеток гексагонального графита.

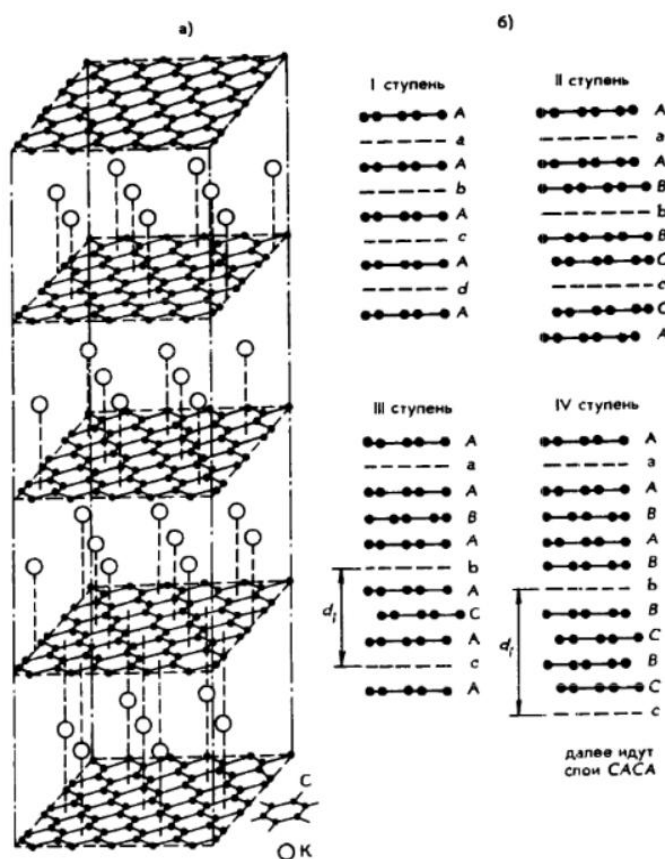


Рисунок 1.6 – Распределение атомов углерода и калия по сечению слоев [20]

2. Наиболее вероятным распределением атомов щелочного металла является распределение их по центрам углеродных гексагонов. В соединении  $\text{MeC}_8$  наблюдается

более тесная по сравнению с другими кристаллическими соединениями упаковка, как это видно из рисунка 1.7.

Например, для ламеллярного соединения графитид калия первая стадия – при внедрении монослоя атомов калия в каждый интервал между сетками углерода – соответствует формуле  $\text{KC}_8$ . Вторая концентрационная стадия – внедрение слоя калия через каждые два слоя углерода – отвечает формуле  $\text{KC}_{24}$ . Третья стадия – внедрение через три слоя углерода –  $\text{KC}_{36}$ . Четвертая –  $\text{KC}_{48}$ , пятая –  $\text{KC}_{60}$ . Типичное распределение атомов (ионов) внедренного вещества в плане в межслоевых соединениях (МСС)  $\text{MeC}_8$  представлено на рисунке 1.7. [20]

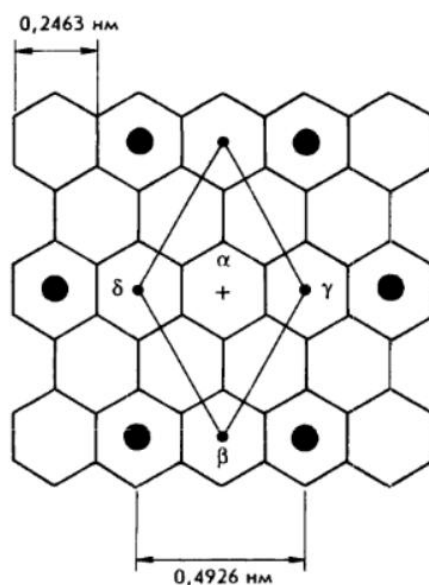


Рисунок 1.7 – Распределение атомов щелочного металла и углерода в МСС  $\text{MeC}_8$  [20]

Тяжелые щелочные металлы (K, Rb, Cs) образуют соединения со стехиометрической формулой  $\text{MeC}_8$ , где металлом являются вышеупомянутые щелочные металлы. Литий также может образовывать готовую форму соединения первого порядка  $\text{LiC}_6$ . Интеркаляционные соединения «щелочной металл-графит» с относительно низким отношением  $\text{Me}:\text{C}$  являются соединениями второго порядка и выше.

Натрий не образует готовые соединения низшего порядка  $\text{NaC}_x$ , но переходит в легкорастворимые формы интеркалятов с высокими порядковыми числами. При взаимодействии Na и C стабилизируется содержание натрия, но этот факт связан с очень ограниченным диапазоном температур. В работах [3, 37] сообщается, что существуют соединения  $\text{NaC}_{64}$  и  $\text{NaC}_{12}$ , но вероятней всего, что в условиях существующих

температур электролиза алюминия преобладают интеркаляты с низким порядком  $\text{NaC}_{12}$ . Интеркалятные соединения с восьмым порядком, корреспондируются по стехиометрии с соединением  $\text{NaC}_{64}$  только в первом приближении.

Детальное исследование графита с K и Rb [36] показало, что соединения состава  $\text{MeC}_{16}$  представляют собой смесь соединений 1 и 2 ступеней,  $\text{MeC}_8$  - 1 ступень,  $\text{MeC}_{24}$  - 2,  $\text{MeC}_{36}$  - 3,  $\text{MeC}_{48}$  - 4,  $\text{MeC}_{60}$  - 5. Авторы [36] определили периоды идентичности этих соединений и установили, что толщина заполненного слоя графита для всех ступеней соединений одного и того же металла одинакова и зависит только от внедрившегося металла, кроме того авторы подтвердили неизменность межплоскостных расстояний в незаполненном слое графита по сравнению с графитом.

Экспериментально установлено, что процесс внедрения веществ между слоями углеродной матрицы идет от периферии к центру и сопровождается перемещением вещества по кристаллическим плоскостям. Процессы внедрения имеют предпочтительные для матрицы кристаллографические направления. Исключительно важную роль при внедрении играют дефекты структуры. [3, 20]

Энергия связи между углеродными плоскостями и внедренными атомами, ионами и молекулами определяется уровнем Ферми углеродной матрицы, потенциалом ионизации внедряемого вещества, изменением его энергии до и после внедрения, степенью трехмерного упорядочения углеродной матрицы и МСС.

Исследования Рапопорта [29] показали, что более структурно упорядоченное вещество (более близкое к графиту) является менее стойким к внедрению щелочных металлов. Различные углеродные материалы с различной структурной упорядоченностью подвергались воздействию парами натрия и получили, что чем выше метаморфизирован углеродный материал, тем интенсивнее воздействует на него натрий.

В работе [20] объясняется данный механизм тем, что чем меньше упорядочена структура углерода, тем затруднительнее внедрение из-за поперечных связей между углеродными слоями, которые усиливают суммарную связь между ними. С уменьшением толщины углеродных частичек внедрение усиливается, так как углеродные слои становятся более гибкими и менее подвержены разрушению. Способность к образованию МСС у углеродных волокон объясняется гибкостью их углеродных слоев.

Из щелочных металлов возможность образования слоистых соединений с графитом возрастает с увеличением радиуса атомов. Оттмерс и Розе [38] применили сплав К - Na для обработки графита и получили соединения состава  $\text{KC}_8$ ,  $\text{KC}_{24}$ ,  $\text{KC}_{36}$ ,  $\text{KC}_{48}$ ,  $\text{KC}_{60}$ ; при этом внедрения натрия в графит не наблюдалось.

Получение слоистых соединений графита с Li и Na непосредственной реакцией графита с парами металлов долгое время не удавалось, но в последнее время многие авторы показали, что при нагревании смеси графита с расплавленным натрием в атмосфере гелия образуется одно и то же соединение графита с натрием  $\text{NaC}_{64-68}$ , состав которого не зависит от температуры и продолжительности реакции [32]. С помощью рентгеноструктурного анализа и при исследовании магнитных свойств было обнаружено образование соединения графита с натрием примерного состава  $\text{NaC}_{64}$ , получавшегося при нагревании металла с порошкообразным графитом в течение 1 часа при температурах 400 °С [34].

Особенности строения МСС определяют и специфические свойства соединений. Слоистые соединения графита обладают высокой электропроводностью, приближающейся к металлической и даже превышают ее. Некоторые из слоистых соединений графита проявляют сверхпроводящие свойства. Электропроводность слоистых интеркалированных соединений зависит от вида углеродного материала, внедренного вещества, условий синтеза и других факторов. Согласно исследованиям Рапопорта [29], с увеличением количества носителей заряда возрастает электрическая проводимость. Путем измерения электропроводности в специальных условиях выявлено, что при внедрении калия в поликристаллический графит электропроводность возрастает в 50 раз, а по направлению оси «с» – значительно больше. При образовании ламеллярных соединений меняется эффект Холла, термо-э.д.с. и магнитные свойства. Путем сопоставления общего количества внедрившегося реагента с количеством носителей заряда, что определяется с помощью измерения эффекта Холла, установлена важная особенность слоистых соединений: только часть атомов внедрившегося вещества ионизируется, остальные остаются нейтральными. Поскольку каждое слоистое соединение содержит наряду с ионизированной частью реагента и атомы его, то следует принять, что соединение этого типа осуществляется в основном ионной связью в сочетании с Ван-дер-Ваальсовой. В этой работе также предположено, что различные слоистые соединения могут иметь различные типы связей.

### 1.5 Разрушение подины вследствие внедрения натрия

Применение новых материалов в конструкции футеровки современных алюминиевых электролизеров и использование графитированных подовых блоков приводит к существенному удорожанию единичного технологического агрегата. В настоящее время практически 100 % отключений электролизеров в капитальный ремонт происходит аварийно из-за разрушения подового устройства. Далеко не всегда удается выдержать даже паспортный срок службы подины, что приводит к повышению удельной стоимости производимого металла и снижению рентабельности всего технологического процесса.

В наши дни - срок службы электролизера менее чем 2000 суток считается неприемлемым, и сейчас стоит цель увеличения его до 3000 суток. Несмотря на это, есть алюминиевые заводы с электролизерами, которые имеют срок службы гораздо ниже 2000 суток, а также существуют современные предприятия, уже достигшие этот показателя 3000 суток и выше.

Исследования в последние десятилетия показывают, что внедрение натрия из электролита и его свободных ионов прямо или косвенно является важнейшей причиной выхода электролизера из строя, которое вызвано постоянным воздействием электролита на подовые материалы ввиду несмачиваемости подины алюминием и давлением движущегося слоя металла на поверхность катодных блоков [3]. Атомы натрия проникают в пространство между гексагональными решетками атомов углерода с образованием ламеллярных соединений и раздвигают угольный материал, этот процесс вызывает разбухание и деформацию подины. Установлено, что при разбухании катодных блоков развиваются огромные усилия, влияющие не только на их состояние, но и на деформацию металлических кожухов электролизеров [29, 39].

В исследованиях Рапопорта [29, 40, 41] был впервые установлен характер взаимодействия натрия с различными угольными материалами, применяемыми в электродном производстве. Показано, что по убыванию стойкости при воздействии щелочных металлов угольные материалы располагаются в следующей последовательности: графит, антрацит, литейный, пековый и нефтяной коксы. Разработанный метод определения деформации угольных катодных блоков при электролизе алюминия позволил установить, что при воздействии натрия деформация графита в 6-7 раз слабее, чем у антрацита, и в 20-30 раз, чем у различных коксов.

С увеличением атомного радиуса щелочного металла, внедряющегося в кристаллическую решетку графита, деформация структуры будет возрастать. Если на угольные материалы действует атом лития (атомный радиус меньше, чем у натрия), то деформация оказывается значительно меньшей, чем при внедрении натрия. По степени деформации угольные материалы и в этом случае располагаются в такой же ряд, как и при действии на них натрия (возрастание от графита к коксам).

В то же время предположение, что более структурно упорядоченные материалы (более близкие к графиту) являются более стойкими, не отвечает действительности. Согласно кривым распределения интенсивности интерференционных максимумов для разных материалов, антрацит – самый далекий от графита по структурной упорядоченности материал, а по стойкости ближе всех других к графиту. Для начала графитизации антрацита требуется более высокий температурный нагрев, чем для нефтяного кокса. Рассмотрение влияния на степень деформации большей или меньшей упорядоченности образцов одного вида материала показывает, что чем более структурно упорядочен материал, тем сильнее он деформируется. [29]

В работах [3, 20, 29] сообщается, что разбухание угольного катода, вызванное поглощением натрия, уменьшается при увеличении графитизации в следующем порядке: нефтяной кокс, металлургический кокс, газопрокаленный антрацит, электропрокаленный антрацит, графитизированный уголь и электрографитизированный уголь. Михалев и Ойя [42] подтвердили данные Рапопорта и показали увеличение поглощения промышленными катодными материалами натрия при понижении температуры при постоянном давлении. В работе М.А. Диез и Х. Марш [43] делают вывод о том, что поглощение натрия снижается с повышением графитизации углеродистого материала. Аналогично при исследовании металлургического кокса показано, что величина поглощения калия и натрия и разрушение уменьшалось по мере того, как углеродный материал становился графитируемым. В итоге авторы полагают, что работа угольного катода оптимизируется при максимальной графитизации и максимальной гомогенности, использование изотропных углеродных материалов представляется нежелательным.

Исследования показывают, что образование ламеллярных соединений является обратимым процессом. Поэтому непрерывное изменение параметров технологического процесса вызывает то увеличение, то уменьшение объема кристаллов, образование

микротрещин, рост пор, что приводит к интенсивной пропитке подины и к снижению упругих свойств материала.

Авторы [44] считают вторым важным процессом разрушения подин пропитку их электролитом. Но в работах [29, 40, 41] предлагается, что присутствие солей натрия и алюминия в теле угольного материала снижает разрушающее действие натрия, поскольку при этом некоторая часть атомов натрия ионизированы. Согласно авторам [44] под действием изменений технологических параметров процесса электролиза, пропитываемый электролит может проходить через некоторый период кристаллизации-расплавления. Этот процесс вызывает натяжения на боковой поверхности пор. Если эти натяжения превышают предел механической стойкости угольного материала, то в подовых блоках появятся новые трещины. Можно предположить, что электролит, первоначально проникающий в поры катодных блоков, размножает трещины в теле материала, в конце концов ускоряет процесс деформации угольной подины и катодного устройства в целом.

В работе [3, 29, 30, 32, 39, 40, 45] авторы считают, что деформация угольной части футеровки обусловлена внедрением в кристаллическую решетку катионов щелочных металлов – натрия и калия. Натрий и калий проникают вглубь подовых блоков и, трансформируя кристаллическую решетку углерода, создают условия для расширения подовых блоков. Неравномерные поля напряжений внутри подовых блоков приводят к деформации всей подины или отдельных ее частей.

Таким образом, исследования показывают, что внедрение натрия является важнейшей причиной выхода электролизера из строя. Так как атомы натрия проникают в пространство между гексагональными решетками атомов углерода с образованием ламеллярных соединений и этот процесс вызывает разбухание катодных блоков, развиваются огромные усилия, влияющие не только на их состояние, но и на деформацию металлических кожухов электролизеров, что в конечном итоге сокращает срок службы электролизеров.

### **1.6 Механизм внедрения натрия**

Считается, что первоначальная реакция, которая ведет к проникновению расплавленных солей в поверхностные слои углеграфитовой подовой и огнеупорной футеровки, является: [33]



или



Рапопорт [29] изучал факторы, влияющие на образование межслойных продуктов Na-C в условиях электролиза в алюминиевом электролизере, и сделал вывод, что важным фактором, влияющим на стойкость углеродной подины в условиях работы электролизера, является состав электролита, в частности концентрация NaF в электролите. С повышением содержания фтористого натрия создаются благоприятные условия для того, чтобы число свободных прослоек углерода между слоями внедрившегося натрия уменьшилось. Естественно, это должно привести к более усиленному разбуханию. Разработанный им метод улавливания свинцом натрия, проникающего через графитовые стенки, позволил определить влияние криолитового отношения (КО) на количество выделившегося натрия (таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Влияние КО на количество выделившегося натрия [29]

КО	1,7	2,5	3,0	3,5	4,0
Относительное количество Na	0,052	0,645	1,00	2,94	4,38

В исследованиях [3, 29] доказано, что внедрение натрия увеличивается с повышением плотности тока и КО, при уменьшении степени графитизации угольного материала. Также обнаружено, что уровень насыщения металлическим натрием увеличивается с повышением криолитового отношения электролита при снижении степени графитизации угольного материала. В антрацитовых материалах наблюдаются зерна золотистого и синего цвета при высокой концентрации натрия.

Температура является вторым фактором, оказывающим влияние на деформацию углеродных материалов. Испытания, предложенные Рапопортом [29] показали, что при снижении температуры с 950 °С до 850 °С деформация особенно ускоряется, и при повышении плотности тока в 3 раза (0,3 и 0,9 а/см<sup>2</sup>) увеличивает коэффициент деформации образцов на 35-40 %. Здесь надо подчеркнуть, что опыты были проведены в неодинаковых условиях. Опыты с различными температурами были проведены в парах натрия, т.е. не считали влияние активности натрия. А при электролизе с увеличением плотности тока повышается активности натрия.

В работе [29] также исследовалась скорость проникновения натрия из КГР в угольные катоды с помощью радиоактивного изотопа Na<sub>24</sub>. Для изучения распределения

натрия по глубине углеродного образца был использован метод снятия слоев. Без электролиза вследствие пропитки через 3 ч натрий проникает до 15 мм, а при электролизе за 3 ч натрий проникает приблизительно до 30 мм. Скорость проникновения без электролиза равна 3 мм/ч, и при электролизе - 9 мм/ч. Следует отметить, что в этих опытах учитывали суммарный натрий (т.е. натрий, содержащийся в солях пропитки, и натрий, внедрившийся в межслойное пространство). В опытах не учитывается влияние пористости материала, которая может оказывать большое влияние на проникновение натрия и электролита.

Дюинг [46] исследовал скорость проникновения натрия из расплава в неграфитовый углерод также методом снятия слоев, не применяя радиоактивный изотоп. Цилиндрический углеродный образец был погружен в КГР, служил катодом в течение некоторого времени, его извлекали и поперечно отрезали его. Вокруг кромки образца можно было наблюдать темное кольцо. Когда время увеличивается, это кольцо проникает во внутрь электрода. С помощью листа фильтровальной бумаги, пропитываемого фенолфталеином и положенного на разрезанные поверхности, можно определить точно в диаметре глубину проникновения натрия. Автор предположил, что проникновение натрия в углерод является диффузионным процессом, поскольку радиус кольца растет пропорционально времени.

В исследованиях [46] установлено, что натрий в неграфитовом углероде при температуре ниже 1000 °С существует как беспорядочный твердый раствор, в котором он может двигаться, а не как определенное соединение или ряд соединений. Подвижность натрия характеризуется коэффициентом диффузии в пределах  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Этот порядок величины характерен для жидкости и также для таких твердых соединений при высокой температуре, как Ag<sub>2</sub>S, в котором большие анионы формируют жесткую упорядоченную решетку, а меньшие катионы Ag<sup>+</sup> беспорядочны и свободно мигрируют (расплавлены). Для серебра в Ag<sub>2</sub>S найдено  $D = 2,8 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-3450/RT}$ , что дает  $D = 7 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с при 980 °С.

Авторы [46, 47] считали, что в соединениях углерода с натрием при высокой температуре имеются условия для улучшения переноса электронов, и, вероятно, что все атомы натрия ионизируются.

В литературе предложены два механизма миграции натрия в углеродный катод: транспорт в парообразном состоянии и механизм диффузии через кристаллическую

решетку углерода, который описан в работах Дьюинга [46] и Крона и др. [48]. Делл [49], применяя радиоактивный натрий показал, что диффузия первоначально происходит через более пористые части материала, и должна считаться парообразным транспортом, поскольку металл находится при температуре много выше точки кипения натрия. Авторы [44, 46, 48] считали, что механизм диффузии через решетку более вероятен. В работах [44, 48] опубликованы электронные микрофотоснимки из сечений углеродного катода, находящихся на различных расстояниях от поверхности расплава. Доказано, что только натрий проникает на большое расстояние и рассеивается во всех частях материала. Алюминий и фтор обнаружили только на сечениях близких к поверхности расплава и в пористой структуре.

Существуют небольшие сомнения, что адсорбция между слоями графита и в его объеме ассоциируется с дефектами кристаллической структуры графита, которые и служат главным источником для механизма накопления натрия в катодной угольной футеровке алюминиевого электролизера. Больше известны, интеркалятные соединения щелочных металлов, которые находятся в нестабильном состоянии в условиях рабочих температур электролиза алюминия [3, 43]. В некоторой степени, аргументом в пользу адсорбции интеркалятов может послужить расширение и некоторая дезинтеграция угольных частей футеровки при воздействии паров натрия. На рисунке 1.8 представлена упрощенная модель существующих типов углеродов с различными структурами. Миграция большинства интеркалятов проходит между слоями графита в его кристаллитах и распространяется сразу прямо по всем слоям, т.е. перпендикулярно слоям графита только штабелями. При частичном проникновении в слой возникают участки деформации границ кристаллита. Небольшие искажения границы кристаллита будут генерировать более значительные изменения структуры графита (рисунок 1.8а), а более сильная деформация вызовет ее неупорядоченность (рисунок 1.8б), если каждую из этих моделей представить отдельной агрегатной частицей, то показанная на рисунке 1.8в схема дезинтеграции является наиболее вероятной, при условии, если искажение становится нарастающим и достаточным для разрушений границ кристаллита для соответствующей прочности углеродного материала.



Рисунок 1.8 - Упрощенные модели ориентации кристаллитов с различной степенью графитизации в продольном разрезе: а – графитизированный; б – частично графитизированный; в – неграфитизированный [3, 43]. При большем масштабе разрешения, каждый кристаллит может также, представлен в виде зерна в углероде, которое имеет свою определенную анизотропию текстуры и пространственную ориентацию

Большинство натрия адсорбируется аморфным углеродом, чем графитом, таким образом, усиливая уровень разрушения в неупорядоченной структуре зерен. Концентрация натрия в неупорядоченном углероде может достичь определенного уровня, и только небольшое его количество способно сохранить первоначальный порядок структуры графита.

Авторы [50] изучали скорость проникновения натрия в зависимости от состава электролита, плотности тока и состава катодного материала при 1000 °С методом снятия слоев. Однако все эксперименты были проведены за небольшое время электролиза (не больше 4 часа), также было высчитано время, за которое содержание натрия достигало 3 мас. % на сечении 30 см от поверхности расплава. Результаты показали, что скорость проникновения натрия увеличивается при росте КО или плотности тока для одного и того же углеродного материала.

### **1.7 Способы защиты углеграфитовой подовой футеровки от внедрения натрия**

Промышленный способ получения алюминия электролизом КГР имеет существенные недостатки, а именно низкий срок службы электролизеров. Во время работы электролизера при проникновении КГР в открытые поры и трещины подовых блоков и швов, образованные во время обжига и пуска электролизеров, начинается взаимодействие компонентов, которое сопровождается разрушениями углеграфитовой и огнеупорной футеровки катодного устройства вследствие внедрения натрия в кристаллическую решетку углеграфитового материала, которое приводит к разрастанию

внутренних напряжений, набуханию, разрыхлению и образованию разрывов с микротрещинами, которые вызывают проникновение расплавленных фтористых солей под угольную футеровку, что обуславливает быстрое протекание физико-химических превращений в ней, и приводит к преждевременному выходу электролизера из строя, а в некоторых случаях к аварийной остановке. [3, 11, 29, 51]

В настоящее время в рамках развития ресурсо-энергосберегающих технологий остаются актуальными задачи, направленные на повышение эксплуатационных характеристик углеграфитовой катодной футеровки для защиты от диффузии натрия с применением различных покрытий. Существуют решения [52, 53], направленные на повышение эксплуатационных характеристик углеграфитовой футеровки и защиты от диффузии натрия при применении различных покрытий, смачивающихся расплавом алюминия, на основе высокотемпературных добавок диборида титана и оксида алюминия. Разрабатываются неугольные инертные катодные материалы [54, 55], применение которых позволит существенно снизить затраты и повысить срок службы футеровки.

В качестве покрытий применяются тугоплавкие соединения или инертные материалы [56, 57], из которых наиболее подходящими являются покрытия на основе  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ , BN, TiC, SiC, суспензия из смеси  $TiB_2$  и глинозема,  $TiB_2 - C$ ,  $TiB_2 - WSi_2$  и именно они в настоящее время привлекают наибольшее внимание у производителей алюминия. В настоящее время смачиваемые алюминием углеграфитовые подины с покрытиями из диборида титана испытываются на электролизерах ОА в американской фирме «Alcoa».

По данным [58] за 6-30 ч эксперимента при 1273 К установлено отсутствие взаимодействия в системе  $TiB_2-Al$ . Слабо взаимодействует карбид титана и диборид циркония. Достаточно сильно взаимодействуют  $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ , WC,  $CrB_2$ , TiN и ZrN. Стойкость материалов снижается в ряду: бориды, карбиды и нитриды. Авторы [58] также отмечают низкую растворимость  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $NbB_2$  и  $TaB_2$  в алюминии по сравнению с карбидами: TiC и ZrC. Менее стойкими являются нитриды. По оценкам [59] с алюминием  $TiB_2$ , и  $ZrB_2$  «не взаимодействуют»,  $CrB_2$  и TiC – «слабо взаимодействуют».

Известное огнеупорное покрытие из диборида титана ( $TiB_2$ ) наносится на катодные блоки методом напыления или кистью. Толщина покрытия 800 мкм.

Нанесенное покрытие высушивается в течение 24 часов. Испытания показали, что покрытие из диборида титана является высокоэффективным барьером на пути проникновения натрия, КГР и алюминия. В процессе работы электролизеров на силу тока 158 кА наблюдалось снижение падения напряжения в подине на 30-50 мВ, выход по току увеличился на 2 %, экономия электроэнергии составила 300 кВт·ч на тонну алюминия. Улучшение технико-экономических показателей работы электролизеров обусловлено равномерным токораспределением и более чистой поверхностью катодов [60].

Технология смачиваемого алюминием катода, позволяет вести процесс электролиза алюминия с низким уровнем металла в ванне и межполюсным расстоянием (МПР) 15-20 мм, что обеспечивает снижение электромагнитных сил и стабильную катодную поверхность, при этом увеличивается срок службы электролизеров [61, 62]. Согласно практическим данным снижение МПР на 1 см - уменьшает расход энергии на 1,8 кВт·ч [63]. Стабилизация поверхности и высоты слоя расплавленного алюминия в электролизной ванне обеспечивается уменьшением турбулентного движения расплава за счет снижения влияния вертикальной компоненты магнитного поля на горизонтальные токи (повышение МГД-стабильности), присущего классической технологии [1, 64, 65]. Кроме того, конструкция смачиваемого катода позволяет минимизировать падение напряжения, которое может достигать 50-60 мВ, так как по классической технологии между угольной подиной и жидким алюминием находится тонкий слой электролита. Это означает что энергопотребление при производстве алюминия снижается на ~ 400 кВт·ч/т Al.

Другие преимущества покрытий из  $TiB_2$ : снижение внедрения натрия в углеграфитовую футеровку; улучшение токораспределения по подине; повышение срока службы электролизера за счет увеличения абразивной и коррозионной стойкости подины.

К недостаткам таких композитных материалов относят растворимость, хрупкость, высокая чувствительность к тепловым ударам и сложность их интегрирования в конструкцию катода. Например, скорость растворения  $TiB_2$  оценивается в пределах 0,25-1,25 мм в год в зависимости от условий процессов изготовления композита и нанесения его на катод, а также от параметров электролиза [62, 66].

Передовыми компаниями, проводящими исследования в области применения смачиваемых катодов, являются фирмы «Chalco», «RioTintoAlcan», «Molteck», «Comalco». Основное достоинство покрытий смачиваемого катода – увеличение срока службы и снижение удельного расхода электроэнергии до 12000 кВт·ч/т Al. Будущее развитие конструкций таких катодов связано, в первую очередь, с созданием нового поколения энергосберегающих электролизеров [67].

В работе [68] проведены исследования по изучению осаждения натрия и его влияния на катодную футеровку с применением композиции на основе  $TiB_2$ . Авторами был применен метод рентгеновского микроанализа, с помощью которого количественно определены химические изменения, происходящие в материалах на основе  $TiB_2$  и обусловленные эксплуатацией катода. Результаты показывают, что уровень и глубина проникновения натрия в катодный материал ( $TiB_2$ , AlN, BN) увеличиваются с ростом плотности тока и при снижении содержания глинозема в ванне в соответствии с предсказаниями, основанными на электрохимических данных. При изучении кривых поляризации был сделан вывод, что использование материалов на основе  $TiB_2$  не приводит к значительному изменению катодных явлений по сравнению с общепринятым графитом. Были получены характеристические рентгеновские линии для натрия и титана в зоне зерен  $TiB_2$ . Показано, что во внутренней части зерен  $TiB_2$  натрия не было. Также отмечалось, что значительное влияние типа материала на проницаемости натрия оказывает его смачиваемость жидким алюминием.

В соответствии с работой Секхара и де Нора [69], огнеупорное защитное покрытие для подины в электролизере может быть выполнено посредством микропиретической реакции нанесенной суспензии. При воспламенении высушенной суспензии наступает самоподдерживающаяся реакция по фронту возгорания, и образуется плотно прилегающее защитное покрытие. Предпочтительно наносить суспензию в несколько приёмов для получения более толстого защитного покрытия. Имеется и другой путь – скрепление твёрдых огнеупорных материалов с углеродистой основой [70]. Связующий материал – инертная коллоидная суспензия, включающая частицы тугоплавких твёрдых металлов в коллоидном носителе, которым может быть глинозём, окись церия или окись иттрия.

Moltech Invent SA совместно с Norwegian University of Science and Technology [71] успешно испытали покрытия на основе суспензии  $TiB_2$  (TINOR). Толщина этого

покрытия составляет несколько миллиметров. Композиция, кроме  $TiB_2$ , содержит также коллоидную гидроксид алюминия. Покрытие TINOR наносят на внутреннюю поверхность ванны или отдельные угольные блоки путем покраски или распыления в один или несколько слоев с последующей сушкой. Ванну пускают с предварительно уложенным слоем алюминиевых листов на покрытие TINOR. Листы нагревают и расплавляют при нагреве с последующим добавлением криолита. Ванна пускается, и она работает в соответствии с обычной технологической процедурой. При обжиге образуется покрытие толщиной до 2,5-3,0 мм, электропроводность 10-40 мкОм·м. Износ покрытия 0,15-0,30 мм/год. Планируемый срок службы электролизеров - 6 лет. Такое покрытие было успешно испытано более чем на 20 заводах мира, в том числе на Богословском алюминиевом заводе (Россия). Покрытие на базе органических растворителей с карбидной связкой было испытано на ряде китайских заводов. Покрытие TINOR продлевает срок службы ванны, и может быть осуществлено на конструкциях электролизеров со смачиваемой алюминием поверхностью подины и с дренируемой конфигурацией катода [72, 73].

Однако, низкий срок службы керамических композиционных покрытий, их высокая стоимость, загрязнение металла из-за растворения в электролите после отслоения замедляют широкое промышленное внедрение данного технического решения.

Другим инновационным решением в разработке катодов алюминиевого электролизера является использование рельефной подины - технология «Novel structure of cathode» (NSC) компании «Chalco» (рисунок 1.9) [74-77].



Рисунок 1.9 – Рельефная подина технологии «Novel structure of cathode» (NSC) компании «Chalco»

Практические результаты, полученные на опытных электролизерах компании «Chalco» показали, что профильная поверхность катода действует как ограничитель

волнового движения слоя металла, и позволяет в несколько раз снизить влияние магнитогидродинамических сил, флуктуацию расплава и значительно уменьшить МПР, а, следовательно, и расход электроэнергии. Таким образом, создаются условия для повышения производительности электролизера.

Отмечается [75, 76], что рабочее напряжение электролизера может быть снижено более чем на 0,3 В, наряду с существенным увеличением выхода по току до 1,5 %. Использование катодного устройства с рельефной подиной позволяет снизить расход электроэнергии более чем на 1 кВт·ч/тAl, однако исследователи компании «Chalco» уверены в долгосрочной перспективе развития этой технологии, что обеспечит снижение расхода электроэнергии еще на 0,8-1,2 кВт·ч/тAl путем выхода к целевым показателям МПР, равным 2,0-2,5 см. Ранее в процессе производства алюминия электролизом не предоставлялось возможным снижения энергопотребления до таких значений без нарушений в функционировании агрегата.

Значительно больший эффект от применения  $TiB_2$  может быть достигнут при использовании специальных конструкций электролизеров со смачиваемым катодом без слоя жидкого металла. Например, фирма Комалко (Австралия) опробовала промышленный электролизер с наклонным твердым дренируемым катодом из угольных блоков с диборидным покрытием, которые работали в составе промышленной серии. Результатом было снижение расхода электроэнергии на 10-15 %, однако ванны эксплуатировались менее 2-х лет, что недостаточно.

В работе [78] предложен электролизер, где поверхность катода представляет собой смачиваемый алюминием материал. Конструкция размещена таким образом, что пузырьки газа удаляются более свободно и сопротивление электролизёра становится минимальным. Кроме того, Джурич и др. [79] разработали конструкцию электролизёра без настыли, в котором бортовая футеровка также покрыта смачиваемым катодным материалом, таким как  $TiB_2$ , и бортовые стенки с покрытием также являются активными катодными поверхностями, на которых плёнка алюминия образует защитную плёнку от воздействия электролита. Как следует из патента Уотсона и др. [80], верхняя поверхность катода может включать скопление частиц, проникающих хотя бы частично в металл и образующих шлам, состоящий из жидкого металла и частиц. Шлам обладает большой вязкостью и остаётся относительно неподвижным при работе электролизёра. Искусственный шлам Al/ $TiB_2$  можно получить различными способами. Например, путём

нанесения порошка  $TiB_2$ , или при нагреве композиционного слоя  $Al/TiB_2$  во время пуска электролизёра, или путём добавления порошка  $TiB_2$  после пуска электролизёра, или путём добавления  $TiO_2$  и  $B_2O_3$  в электролит для получения  $TiB_2$ , или путём добавления в электролит  $B_2O_3$ , вступающего в реакцию с  $TiO_2$ , который содержится в глинозёме.

Дуруз [81-83] разработал материалы, состоящие из кислородсодержащих огнеупорных составляющих и тугоплавких твёрдых металлов. Композиционный материал выполнен в виде плоских заготовок из плавленного или спечённого огнеупорного материала с различными включениями, например, конгломератов, способных смачиваться алюминием. В предлагаемом составе в качестве кислородсодержащего соединения используется глинозём, а в качестве тугоплавкого твёрдого металла –  $TiB_2$ .

Единственными недостатками использования такой технологии, как отмечают специалисты, является необходимость применения дорогих высокоинтеллектуальных систем для контроля технологических параметров и теплового баланса, а также систем автоматизированной подачи глинозема (АПГ) и автоматизированной подачи фтористых солей (АПФС) с целью предотвращения образования осадков глинозема на подине электролизера.

В Ленинградском горном институте (ЛГИ) выполнены исследования по созданию новых материалов [84, 85]. Исследовались два типа новых огнеупорных материалов с малой (для футеровки боковых стенок электролизера) и высокой (для подвода тока в катодно-поляризованный слой алюминия) электропроводностью.

Изделия, обладающие значительно меньшей электропроводностью по сравнению с угольными блоками, – в сущности, изоляторы. К этой группе относятся, например, изделия из карбида кремния на связке из его же нитрида  $Si_3N_4$  или изделия из нитрида алюминия. Среди материалов второго типа изучались бориды некоторых переходных металлов.

Исследования ЛГИ были начаты со систематического испытания в электролите алюминиевого электролизера и в расплавленном алюминии многочисленных образцов. Основным критерием при отборе для дальнейших лабораторных и промышленных испытаний служила относительная стойкость образцов (степень растворения за определенное время) в криолитоглиноземном расплаве и в расплавленном алюминии. Учитывалась также стойкость при окислении на воздухе при температурах 800-1000 °С.

Были испытаны образцы из десяти различных карбидов, одиннадцати боридов и шести нитридов, а также изделия, изготовленные из некоторых силицидов, и группы образцов, представляющих собой сочетание различных материалов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{S}_3\text{N}$ ). Наиболее стойкие материалы: карбид кремния на связке из нитрида кремния, нитрид бора, бориды титана и циркония, нитрид алюминия.

В последние годы сотрудниками Санкт-Петербургского государственного политехнического университета (СПбГПУ) и ВАМИ проводились работы по созданию смачиваемого катодного покрытия на основе  $\text{TiB}_2$  [86, 87]. Разработан способ и предложена технология изготовления катодных материалов на основе композиции «тугоплавкое соединение –  $\text{Ti}$  –  $\text{C}$  – пек». Шихта представляет собой тщательно перемешанную смесь компонентов в следующем соотношении (мас. %):  $\text{TiB}_2$  ( $\text{TiN}$ ) – 35-36;  $\text{Ti}$  – 42-43;  $\text{C}$  – 5-6 и пластифицированного пека – 15-18. Показана принципиальная возможность нанесения защитного слоя покрытия на газовыделяющую подложку подового блока. Доказана эффективность покрытия  $\text{TiB}_2$ – $\text{TiC}$ , разработанного в лаборатории СПбГПУ, для защиты поверхности межблочных швов от проникновения натрия. На основании модельных испытаний рекомендованы режимы обжига при пуске электролизеров.

В Санкт-Петербургском государственном горном институте разработаны высокопроизводительные способы получения тугоплавких соединений титана (карбиды, нитриды и карбонитриды) и бора путем металлотермического совместного восстановления хлоридов титана и бора с перхлоруглеродом. Процесс опробован в опытно-промышленном масштабе. При этом продукты синтеза представлены порошками в наноструктурной форме, а соединения элементов в тугоплавких соединениях варьируются в широких и заданных интервалах [88-91].

Производители углеграфитовых материалов стремятся к получению подовой массы с высокими техническими и физико-химическими свойствами, близкими к свойствам самих углеграфитовых блоков. Существуют запатентованные технические решения, направленные на повышение качества подовых масс и улучшения их физико-механических свойств. В последнее время [92], предлагается вводить дополнительные добавки в состав подовых масс. Применение в подовых массах огнеупорных добавок на основе диоксида кремния, оксида алюминия, оксида церия, иттрия, оксид тория, или диоксида циркония в качестве ингибитора от окисления углерода приводит к

повышению стойкости, снижению пористости в 3-4 раза и повышению стойкости к проникновению жидкого металла в 5-16 раз [93]. Разрабатываются новые составы подовых масс с применением специальных добавок в углеродную шихту наполнителя на основе боросодержащих соединений (оксид бора ( $B_2O_3$ ), борная кислота ( $H_3BO_3$ ), карбид бора ( $B_4C$ ), бура - природные натриевые соли кислот бора) и тугоплавких компонентов на основе титана, препятствующие проникновению расплава металла в набивную массу, т.к. жидкий алюминий легче взаимодействует с указанными боросодержащими компонентами и стеклоподобными фазами, чем с углеродом [94-97].

Несмотря на активные научные разработки, получение высококачественного продукта для повышения срока службы электролизеров выше проектных значений все еще остается актуальной задачей. Проблема использования новых футеровочных материалов на отечественных заводах заключается, во-первых, в высокой стоимости этих материалов и, во-вторых, в значительных различиях конструкции электролизеров и технологии на российских и зарубежных заводах. Электролизеры на российских заводах имеют более широкие аноды и глубокие шахты; они работают на более щелочных электролитах, используется сырье с иными характеристиками, чем за рубежом. Специфику конструкции российских электролизеров и особенности технологии приходится учитывать при попытках использовать новые футеровочные материалы зарубежных фирм.

### **1.8 Применение лития в электролизе алюминия**

Литий является одной из наиболее эффективных добавок в производстве первичного алюминия электролитическим способом [98-100]. Потенциальный интерес к электролитам с добавками KF вместе с LiF связан с низкотемпературным электролизом алюминия, при котором обеспечивается высокий выход по току. Следует отметить, что мировые лидеры в производстве алюминия, например, такие как США, при выплавке 18 % от мирового производства алюминия, используют 30 % производящегося  $Li_2CO_3$ , а Канада, при производстве 11 % от мировой выплавки алюминия, расходует 29 %  $Li_2CO_3$  [101]. Фторид лития положительно влияет на ряд свойств электролита: при его вводе уменьшается температура начала кристаллизации и температура электролиза (940-945 °C), увеличивается электропроводность расплава, снижается расход анодов и фторидов, а также количество вредных выбросов в атмосферу [98-100]. Также существует мнение

[3, 29, 84], что использование литиевых электролитов увеличивает срок службы электролизеров за счет изменения структуры углеграфитового материала при внедрении лития в структурные слои графита.

В достаточно степени изучено положительное влияние литиевых добавок в КГР. По известным данным [1, 98, 100], при содержании 2,5 % LiF в электролите его температура снижается как минимум на 15 °С, а температура ликвидуса – на 20 °С. При этом выход по току возрастает на 1-3 %, расход анода снижается на 1-5 %, уменьшаются испарения F на 22-38 %, возрастает срок службы электролизеров. Однако при этом возрастает содержание лития в алюминии-сырце на 15-20 ppm ( $10^{-6}$ ). Таким образом, применение литиевых электролитов позволяет не только повысить производительность электролизера, но и снизить расход электроэнергии, и поэтому, как правило, используют промежуточный вариант – повышают производительность ванны при одновременном снижении расхода электроэнергии.

Алюминий-литиевые сплавы являются перспективным классом широко известных алюминиевых систем и характеризуются сочетанием механических свойств: малой плотностью, повышенным модулем упругости и высокой прочностью. Добавки лития в пределах твердого раствора приводят к непрерывному увеличению УЭС. Модуль упругости алюминия возрастает с увеличением содержания лития, что дает возможность для создания аэрокосмической техники с меньшей массой, что даёт возможность экономии горючего, увеличения грузоподъемности и улучшения других характеристик летательных аппаратов. Также, литий при концентрациях до 0,8 % придает алюминиевым сплавам повышенную стойкость к коррозии [102, 103].

В 90-ых годах литиевые добавки в электролит активно применялись на некоторых российских заводах. Так в частности, на Уральском алюминиевом заводе (УАЗ) и Новокузнецком алюминиевом заводе (НКАЗ) в этот период резко улучшились технико-экономические показатели, и увеличился срок службы электролизеров. Вопросы положительного эффекта литиевых добавок неоднократно обсуждались на научно-технических конференциях, отмечались во многих научных статьях и диссертационных работах [43, 52, 53, 104]. Несмотря на это, применения лития на территории России практически прекратилось. Основными причинами прекращения использования добавок лития на алюминиевых заводах ОК РУСАЛ являются:

- повышение спроса на литий, в связи с его активным применением для литий-ионных аккумуляторов и батареек;
- постоянный рост цены на литий и его соединений;
- снижение растворимости глинозема в литиевом электролите;
- разрушение огнеупорной футеровки печей и оснастки при производстве алюминиево-литиевых сплавов.

Также к другим причинам остановки применения лития в производстве алюминия можно отнести тенденции, которые не связаны с технологией производства алюминия, а больше зависят от ситуационного положения в ядерной энергетике, так как производство лития и его соединений связано именно с этой отраслью промышленности. Несмотря на это, алюминиевые заводы США, Канады и Китая продолжают активно использовать карбонат лития в качестве добавки в электролит и в самообжигающиеся аноды. Это в некоторой степени объясняет ситуацию, почему в России технологии, связанные с литием, так активно контролируются зарубежными специалистами.

Литий имеет самый маленький ионный радиус из всех щелочных металлов, который способен поместиться между структурными слоями графита и в их пространстве, изгибая, скручивая и деформируя их, также, как и в дефектных полостях внутри слоев, без разбухания и деградации [3, 55, 84]. В отличие от натрия литий способен занимать позиции между слоями углерода и графита, не нарушая общей структуры катодного блока. Следовательно, литий способен адсорбироваться как в графитовых, так и в аморфных угольных материалах (относительное межплоскостное расстояние от 3,34 Å до 3,44 Å) без суммы деформации напряжений, способной разрушить углеродный материал. Соединение  $\text{LiC}_6$  является основным состоянием для литий-графитовых соединений, но некоторые другие аморфные формы углерода способны упаковывать Li внутрь кристаллической решетки, в соединение близкое к  $\text{Li}_2\text{C}_2$  или согласно [31] в  $\text{Li}_6\text{C}_{32}$ .

Проводятся исследования [3, 29], доказывающие значительное увеличение физических свойств и эксплуатационных характеристик катодных блоков за счет интеркаляции лития.

Еще в 1955 году в трудах ВАМИ «Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров» Рапопорт [105] подробно исследовал процесс

интеркалляции щелочных металлов, и сделал выводы относительно того, что атомы лития могут беспрепятственно внедряться в межслоевые структурные пространства кристаллической решетки углеграфитовых материалов с образованием ламеллярных соединений  $Li_xC_y$ . Но данный вывод имел лишь теоретический характер, и не получил дальнейшего развития. На практике впервые были получены результаты на УАЗ на 1 серии электролиза в 1992-1994 гг., когда во время массового ввода литиевых добавок в электролит отмечался рост службы электролизеров (до 5000 суток). Особое внимание вызвало упрочнение катодных блоков, которое было зафиксировано во время выбивки подины после отключения электролизеров.

В наиболее известной фундаментальной работе 1967 года Рапопорта «Углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия» [29] описан характер поведения лития при его взаимодействии с углеграфитовыми материалами. Исследования автора показали, что при электролизе в литиевом криолите при полном отсутствии в расплаве натрия может протекать реакция образования межслойного продукта внедрения и взаимодействия углерода с литием с существенным снижением деформации углеграфитовых материалов в 9-10 раз в сравнении с деформацией углеграфитовых материалов, выдержанных в обычном натриевом криолите. При добавке в обычный электролит алюминиевого электролизера 5 % добавки солей лития относительная деформация угольного катода снижается на 25-30 %. Поэтому добавка солей лития в электролит алюминиевого электролизера благоприятна, поскольку значительно улучшает свойства электролита, а также сильно снижает деформацию углеграфитовой подины.

В 1986 году в издании «Metall» Д.С. Ньюман, Х. Джастнес и Харальд Ойя опубликовали статью [104], в которой обсуждается то, что они выявили места и микропоры, подвергшиеся интеркалляции в угольных блоках, в составе которых преобладал литий, не натрий. И сделали выводы относительно того, что скорость проникновения натрия в непропитанный литием катод была на несколько порядков выше, чем для пропитанного литием катодного материала. Установлено, что атомы лития при интеркалляции занимают практически все участки, останавливая проникновение и процесс реагирования натрия с углеродом, таким образом, предотвращаются локальные расширения в футеровке и сокращается уровень пропитки фтористыми солями.

В статье 1999 года Тике Нааса и Х. Ойя [106] обсуждается проблема расширения линейных размеров катода при внедрении натрия. Авторы исследовали добавку соли лития LiF и установили, что добавление LiF приводит к снижению расширения катода, что в свою очередь приведет к увеличению срока службы электролизера. Расчеты, основанные на опубликованных данных, показали, что замена NaF на LiF приводит к существенному снижению активности натрия, что и повышает стойкость подины электролизера.

В работе М. Сорлье и Х. Ойя, ведущих профессоров Норвежского технологического университета в Трондхейме в Норвегии, «Катодные устройства алюминиевых электролизеров» [3] описывается положительное влияние добавок солей лития LiF как на свойства электролита, так и на стойкость углеграфитовой подины алюминиевого электролизера. Согласно их исследованиям, по сравнению с другими добавками щелочных металлов, литий с его наименьшим радиусом атома способен занимать позиции между слоями углерода и графита, не нарушая общей структуры катодного блока, тогда как натрий причиняет гораздо больше разрушений, как и калий, который по объему разрушений в целом превышает воздействие натрия на футеровку. Большой ионный радиус калия позволяет ему легко образовывать соединения интеркалятов (с образованием  $KC_3$  в первом состоянии), в результате это приводит к большому направленному расширению кристаллитов и зерен в обожженных углеродных и графитовых блоках, иногда с их полным разрушением.

В настоящее время добавки лития применяются только исключительно для модифицирования электролита с целью увеличения выхода по току. Применение литиевых электролитов экономически эффективно на старых электролизерах, если ставится задача повышения их производительности. На современных электролизёрах высокие показатели достигаются и без применения литийсодержащих электролитов [1].

## **ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1**

1. Несмотря на возрастающую тенденцию использования за рубежом подовых блоков нового поколения с повышенным содержанием графита (50-70 %) в алюминиевых электролизерах, имеющие преимущества перед подовыми блоками с 30-40 % графита (повышенная электропроводность, устойчивость против пропитки электролитом и «разбухания»), возможность снижения падения напряжения в подине с

23 до 29 мВ), единственный производитель алюминия в России компания ОАО «РУСАЛ» продолжает закупать и использовать катодные блоки с 30-40 % графита (марки N-1 и N-2), что представляет научно-практический интерес для разработки технических решений, позволяющих увеличить срок службы электролизера.

2. Основной причиной разрушения углеграфитовой подовой футеровки катодного устройства алюминиевого электролизера является внедрение натрия в углеграфитовую футеровку.

3. Для защиты от различного рода воздействия электролита и натрия на углеграфитовую футеровку применяют различные покрытия, в составе которых преобладают дибориды титана, бориды, оксиды алюминия, которые не нашли широко промышленного применения ввиду их дороговизны и быстрого выхода из строя.

4. Проводятся исследования, доказывающие значительное увеличение физических свойств и эксплуатационных характеристик катодных блоков за счет интеркаляции лития. Несмотря на исследования положительного влияния лития на стойкость углеграфитовой футеровки, данные решения не нашли своего развития в качестве разработки технических решений для увеличения срока службы алюминиевого электролизера.

Целью работы является 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.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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.

## ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Образцы катодных материалов. Свойства и их характеристики

Объектом исследования являются углеграфитовые футеровочные материалы алюминиевого электролизера, в частности образцы катодных блоков и подовая масса ХНПМ.

Для проведения лабораторных исследований процесса внедрения натрия в углеграфитовый образец, а также влияния обработки парами лития поверхности на этот процесс являлся образец стандартного углеграфитового катодного блока марки ПБ-30 (N-2). Российские алюминиевые заводы, принадлежащие группе ОАО «РУСАЛ», в основном оснащены электролизёрами старых конструкций, в связи с этим данные предприятия используют катодные блоки самых дешёвых марок N-1 и N-2. Состав и свойства используемых образцов катодных блоков представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Качественные характеристики исследуемых катодных блоков

Параметр	Ед. изм.	ПБ 30 (тип – N-2)
Сырье		Электрокальцинированный антрацит – 60-70% Графит – 30-40%
Реальная плотность	г·см <sup>-3</sup>	1,85-1,95
Кажущаяся плотность	г·см <sup>-3</sup>	1,50-1,55
Общая пористость	%	18-25
Открытая пористость	%	15-18
Удельное электросопротивление	мкОм·м	30-50
Теплопроводность	Вт/К·м	8-15
Прочность на сжатие	МПа	25-30
Прочность на изгиб	МПа	6-10
Тест Рапопорта по Na	%	0,6-1,5
Содержание золы	мас. %	3-10

Для проведения исследований процесса внедрения натрия в обожженные образцы ХНПМ, а также влияния модифицирующей добавки на основе карбоната лития и кремния в ХНПМ применялась стандартная холодно-набивная масса следующего состава, мас. %:

электрокальцинированный антрацит 83;

углеродное связующее 17.

Состав углеродного связующего, мас. %:

каменноугольный пек 55;

поглотительное масло 45.

Качественные характеристики ХНПМ представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Качественные характеристики ХНПМ

Показатели	Значение
Кажущаяся плотность необожженной массы, г/см <sup>3</sup>	1,50-1,65
Кажущаяся плотность обожженной массы, г/см <sup>3</sup>	1,38-1,50
Прочность при сжатии, МПа, не менее	10,0
Открытая пористость обожженной массы, %, не более	21
Объёмное расширение, %	0-2,5
Степень уплотнения, %	55-75
Относительная усадка, %, не более	0,30
Удельное электросопротивление, мкОм·м, не более	90
Содержание золы, %, не более	3,5

## 2.2 Методика эксперимента по синтезу модифицированной структуры углеграфитовых материалов литиевыми добавками

Для обработки парами лития поверхности углеграфитового образца, вырезанного из углеграфитового блока, использовали шахтную печь в экспериментальной установке, представленной на рисунке 2.1. Цилиндрические образцы с диаметром 40 мм, изготовленные из промышленных углеграфитовых катодных блоков марки ПБ-30, размещали в подвешенном состоянии в герметичном стальном стакане. Температуру контролировали с помощью запрессованной в крышку стакана термопары хромель-алюмель (ТХА). В термопаре ТХА положительным электродом является проволока из никелевого сплава хромель НХ 9,5 (Cr-Ni (90,5 % Ni)) - ГОСТ 492-2006, отрицательным – проволока из никелевого сплава алюмель Ni-Al (94,5 % Ni) - ГОСТ 492-2006. Отклонения от номинальной статической характеристики преобразования составляют  $\pm 2,5$  °С. Заданное давление паров лития устанавливали регулированием заслонки. В качестве исходного литийсодержащего сырья использовали карбонат лития ОСЧ, соответствующий ТУ 95.1951-89. При нагревании в шахтной печи  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до температуры до 750 °С происходит образование оксида лития, который частично возгоняется выше 1000 °С по реакции (2.1). Для получения паров лития образовавшийся оксид лития восстанавливали мелкодисперсным кристаллическим кремнием.

На дно стального стакана равномерно засыпался слой карбоната лития, поверх которого засыпался слой мелкодисперсного кристаллического кремния. При последующим нагревании в печи выше 1000 °С происходит образование диоксида

кремния (2.2), а пары лития постепенно поднимаются к поверхности образца пропитывая ее. Нагрев производили со скоростью 100 °С/час. Во время эксперимента стакан находился под избыточным давлением аргона. По окончании опыта из печи извлекали реакционный стакан, вынимали цилиндрический образец.

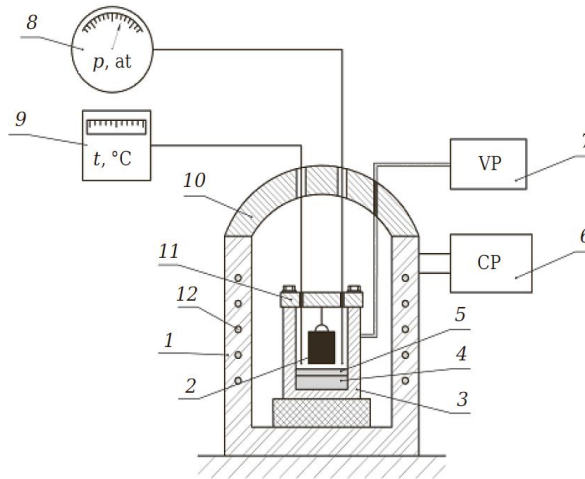
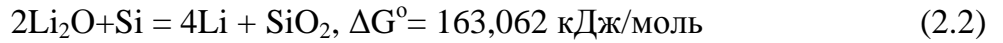
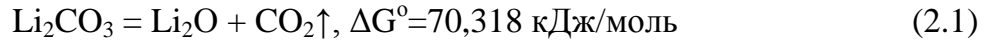


Рисунок 2.1 - Схема лабораторной установки:

- 1 — шахтная электропечь сопротивления СШОЛ-35/11; 2 — углеродный образец;  
 3 — стальной стакан; 4 — карбонат лития; 5 — кремний; 6 — контрольная панель;  
 7 — вакуумный насос; 8 — вакуумметр; 9 — термопара ТХА; 10 — герметичная  
 крышка; 11 — герметичная крышка стального стакана;  
 12 — нихромовая обмотка

### 2.3 Применение модифицирующей добавки в углеродные материалы

Для исследования влияния модифицирующей добавки на основе карбоната лития и кремния в ХНПМ применялась стандартная холодно-набивная масса. Для получения исходной смеси с заданным составом и равномерным распределением по всему объему с сохранением высокого координационного числа, был проведен ситовой анализ с максимальным размером ячеек 1,2 мм. В итоге, для всех экспериментов в качестве основы был продукт УГМ с максимальным размером частиц 1,2 мм.

В качестве модифицирующей добавки использовался карбонат лития ОСЧ и мелкоизмельченный кремний с максимальным размером частиц 50 мкм. При наличии в исходной массе ХНПМ модифицирующей добавки карбоната лития и кристаллического

кремния, на стадии карбонизации при температуре 750 °С и заданном времени выдержки 2-3 часа, карбонат лития переходит в оксидную форму Li<sub>2</sub>O по реакции (2.1). При установлении температуры карбонизации 1000 °С образовавшийся по реакции (2.1) оксид лития взаимодействует с кристаллическим кремнием по реакции (2.2), в результате которого образуется металлический литий и оксид кремния.

Расчет количества Si, которое необходимо добавить, для образования элементарного лития по реакции (2.2). Расчет выполняли на 1 кг Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Количество образовавшегося оксида лития по реакции (2.1):

$$m_{Li_2O} = \frac{m_{Li} \cdot M_{Li_2O}}{M_{Li_2CO_3}} = \frac{1 \text{ кг} \cdot 29,8 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{73,8 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,4 \text{ кг} \Rightarrow m_{Si} = \frac{m_{Li_2O} \cdot M_{Si}}{2 \cdot M_{Li_2O}} = \frac{0,4 \text{ кг} \cdot 28,1 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{29,8 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,189 \text{ кг} .$$

Для полноты реагирования, добавляли количество кремния в 1,5-2 раза больше чем карбонат лития, поэтому на 1 кг Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> необходимо добавить 0,283 кг Si, то есть в 3,5-4 раза меньше, чем Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Поэтому, в качестве модифицирующей добавки используют смесь карбоната лития и кристаллического кремния в соотношении 4:1.

Для изучения влияния литиевой добавки на стойкость обожженной ХНПМ к внедрению натрия и КГР были подготовлены 13 навесок с различным составом. Состав навесок представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Состав навесок для изготовления образцов ХНПМ

Состав	Компоненты, мас. %			
	ХНПМ	Модифицирующая добавка		
		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Si	Итого
1	100	0	0	0
2	99,5	0,375	0,125	0,5
3	99	0,75	0,25	1
4	98,5	1,125	0,375	1,5
5	98	1,5	0,5	2
6	97,5	1,875	0,625	2,5
7	97	2,25	0,75	3
8	96,5	2,625	0,875	3,5
9	96	3	1	4
10	95,5	3,375	1,125	4,5
11	95	3,75	1,25	5
12	94,5	4,125	1,375	5,5
13	94	4,5	1,5	6

Из готовых навесок смесей с различным содержанием модифицирующей добавки (таблица 2.3) были изготовлены образцы, которые представляют собой цилиндры

высотой 14-15 мм с диаметром 20 мм и массой 6,0-6,8 г. Навески прессовались на лабораторном гидравлическом прессе под давлением 20 атм. Данное значение давления позволяет получить образцы с массой 6-6,8 г и плотностью 1,317 - 1,493 г/см<sup>3</sup>, которая совпадает с требуемой плотностью для ХНПМ в межблочных швах в соответствии с технологической инструкцией во время набивки электролизера [3, 12]. Полученные образцы представлены на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 - Прессованные образцы ХНПМ

Для имитации процесса обжига подины изготовленные образцы постепенно нагревались в шахтной печи. Для исключения поверхностного окисления образцов их размещали в тиглях с герметичной крышкой. Обжиг проводился по следующей схеме: до температуры 760 °С нагрев осуществлялся со скоростью 100 °С/ч, затем нагрев до температуры 1000 °С со скоростью 200 °С/ч с последующей выдержкой в течении 15 минут.

Предложенная схема нагрева и обжига образцов позволяет создать условия для протекания реакций (2.1) и (2.2), а также максимально приблизить эксперимент к промышленным условиям обжига подины алюминиевых электролизеров перед пуском.

#### **2.4 Моделирование процесса электролиза расплавленных солей лития**

Для проведения опытов использовали установку электролитической ячейки, представленной на рисунке 2.3. В качестве катода изучался материал - углеграфитовый образец 4, выполненный в виде предварительно выточенного цилиндра, а в качестве анода – угольный тигель 7 с вмонтированным в него токоотводами 2. Исходным сырьем для электролита являлся порошок Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> или LiF. Карбонат лития или фторид лития засыпали в тигель, который размещали в шахтной печи электросопротивления 3.

Исследуемый образец катода УГМ соединяли с мешалкой 8 для имитации процесса движения расплава в электролизере с заданными скоростями (90 об/мин), соответствующими промышленным условиям. После полного расплавления расплава карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и фторида лития  $\text{LiF}$  до  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , исследуемый образец погружали в расплав. Температуру контролировали при помощи контактной термопары ТХА 9, закрепленной на штативе. Далее систему замыкали с токоподводами 1 и 2 с источником постоянного тока 10. Электролиз вели при температуре  $950\text{--}960\text{ }^\circ\text{C}$ , силе тока 12 А и напряжении 5 В течение 1 часа.

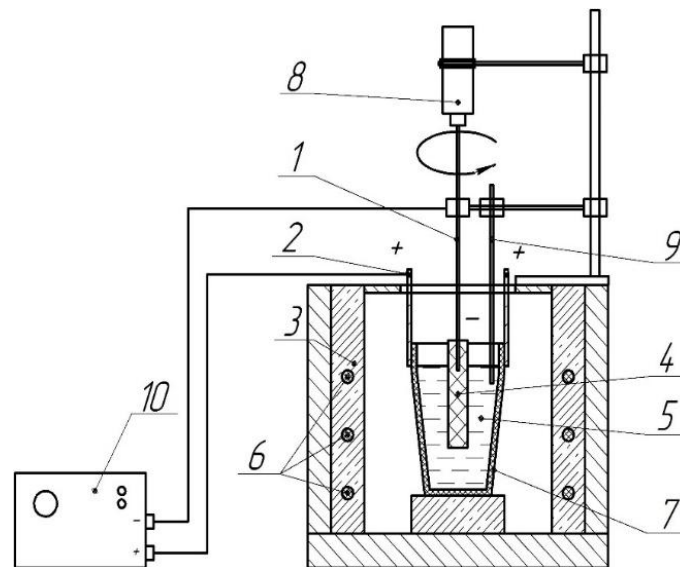


Рисунок 2.3 - Лабораторная электролитическая ячейка: 1 – токопровод в виде стального стержня; 2 – токоподвод; 3 – шахтная печь; 4 - углеродный образец; 5 – электролит; 6 – нагревательные элементы; 7 – графитовый тигель; 8 – электрическая мешалка; 9 – термопара ХА; 10 – источник постоянного тока

## 2.5 Моделирование процесса электролиза криолит-глиноземного расплава

Для исследования процесса внедрения натрия в углеродный образец, а также влияния обработки парами лития поверхности на этот процесс использовали экспериментальную установку в виде электролитической ячейки с обратной полярностью, представленную на рисунке 2.4. В качестве катода использовали, как и стандартные углеродные образцы без обработки парами лития, так и исследуемые образцы, полученные ранее на экспериментальной установке (рисунок 2.1). Анодом служил угольный тигель. Криолитовую смесь заданного состава и алюминий засыпали в угольный тигель. Для имитации процесса движения расплава в электролизере исследуемый образец соединяли с мешалкой с возможностью регулирования скорости

вращения. Температуру контролировали при помощи контактной термопары ТХА, закрепленной на штативе. С целью исследования влияния температуры и времени контакта КГР с углеграфитовым образцом электролиз вели при 960, 980 и 1000 °С в течении 6, 9 и 12 часов для каждой температуры. По окончании опыта вынимали цилиндрический образец, очищали поверхность от электролита и алюминия, затем отправляли на определение глубины внедрения натрия.

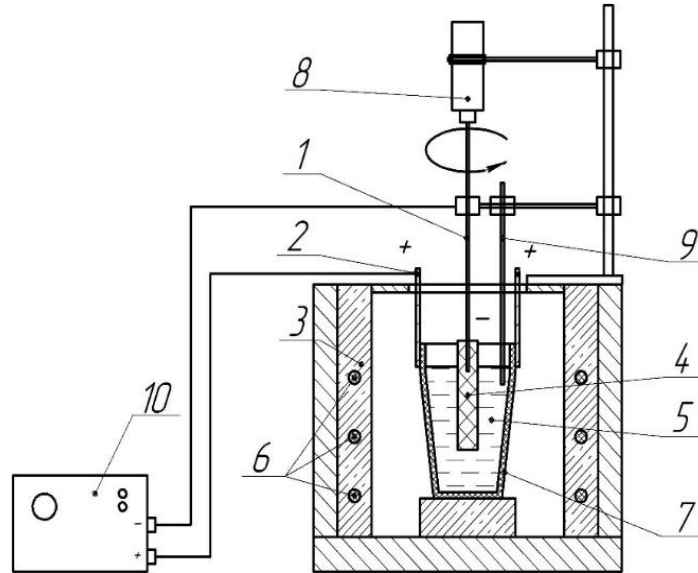


Рисунок 2.4 - Лабораторная электролитическая ячейка: 1 – токоотвод в виде стального стержня; 2 – токоподвод; 3 – шахтная печь; 4 - углеграфитовый образец; 5 – электролит; 6 – нагревательные элементы; 7 – графитовый тигель; 8 – электрическая мешалка; 9 – термопара ТХА; 10 – источник постоянного тока

Для исследования процесса внедрения натрия в обожженные образцы ХНПМ, а также влияния модифицирующей добавки в ХНПМ на этот процесс использовали экспериментальную установку в виде электролитической ячейки с измененной полярностью электродов, которая показана на рисунке 2.5.

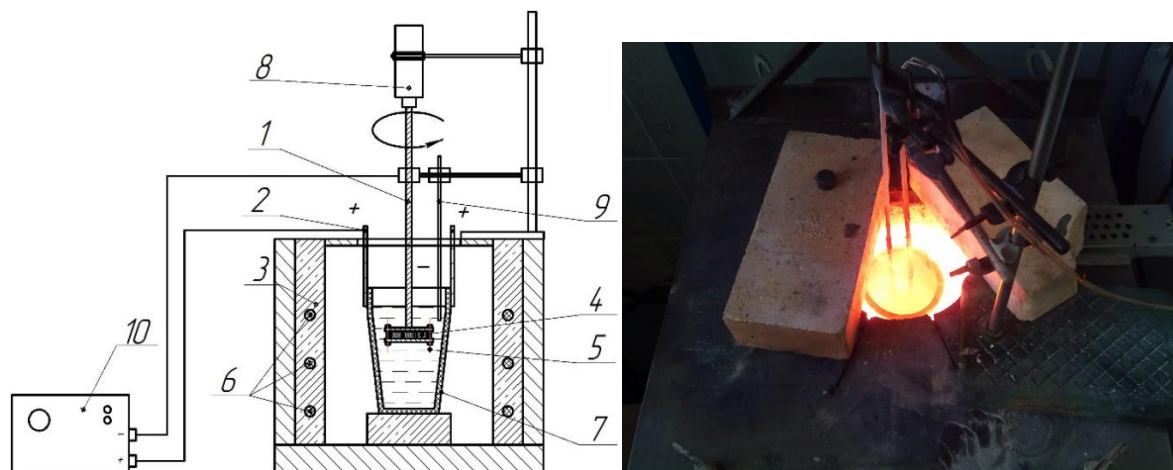


Рисунок 2.5 - Лабораторная электролитическая ячейка:

1 – токоотвод в виде стального стержня; 2 – токоподвод; 3 – шахтная печь;  
 4 – обожженные образцы ХНПМ; 5 – электролит; 6 – нагревательные элементы;  
 7 – графитовый тигель; 8 – электрическая мешалка; 9 – термопара ТХА; 10 – источник  
 постоянного тока

В качестве катода была использована конструкция для фиксации обожженных образцов ХНПМ (рисунок 2.6).

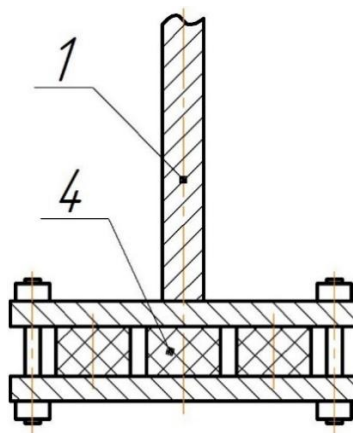


Рисунок 2.6 – Конструкция для фиксации обожженных образцов ХНПМ:

1 – токоотвод в виде стального стержня; 4 – обожженные образцы ХНПМ

Анодом в данном эксперименте служил стандартный угольный тигель 7. Электролит заданного состава и жидкий алюминий заливали в угольный тигель. Для имитации процесса движения расплава в электролизере конструкцию 1 соединяли с мешалкой 8 с возможностью регулирования скорости вращения. Температуру контролировали при помощи контактной термопары 9, закрепленной на штативе. Для исследования влияния температуры и времени КГР с образцом процесс электролиза

проводили в различных температурных значениях при 960, 980 и 1000 °С в течении 6, 9 и 12 часов для каждого значения. После окончания опыта образцы извлекали и очищали поверхность от электролита и алюминия, и затем отправляли на изучение стойкости к пропитке натрием.

## 2.6 Анализ углеграфитового материала на содержание натрия

УГМ после испытаний в КГР измельчается в ступке и берется навеска, взвешенная на современных аналитических весах Shimadzu AW-220 с диапазоном взвешивания от 0,1 мг до 220 г. Класс точности весов по ГОСТ 24104-01 – I. Навеску помещали в кварцевую колбу, добавляли 50 - 70 мл дистиллированной воды и кипятили в течение двух часов. При этом натрий, находящийся в графите, переходит в раствор в виде NaOH. Анализ полученного раствора гидроксида натрия проводили титрованием 0,01 н. соляной кислотой: полученный раствор NaOH разбавляли в мерной колбе на 50 мл и отбирали аликвотную часть в 5 мл. Индикатором служил метил-оранжевый раствор.

Процентное содержание натрия в углеграфитовом материале определяется по уравнению (2.3):

$$Na = \frac{T_{HCl/NaOH} \cdot 23 \cdot V_{HCl} \cdot 100\%}{40 \cdot m}, \quad (2.3)$$

где  $T_{HCl/NaOH}$  - титр соляной кислоты по гидроксиду натрия, г/мл;  $V_{HCl}$  - объем кислоты, пошедший на титрование, мл; 23/40 - доля натрия в гидроксиде натрия;  $m$  - масса навески углеграфитового материала, г.

Титр соляной кислоты по гидроксиду натрия рассчитывается по формуле (2.4):

$$T_{HCl/NaOH} = \frac{C_{NHCl} \cdot M_{NaOH}}{1000}; \quad (2.4)$$

$$T_{HCl/NaOH} = \frac{0,01 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot \left( 22,98977 \frac{\text{г}}{\text{моль}} + 15,9994 \frac{\text{г}}{\text{моль}} + 1,0079 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \right)}{1000} = 3,9997 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г}}{\text{мл}}.$$

## 2.7 Определение глубины внедрения натрия в поверхность углеграфитового образца катодного блока

После испытаний углеграфитовых образцов катодных блоков к пропитке натрием их вынимали из расплава, очищали поверхность от электролита и алюминия, затем

отправляли на определение глубины внедрения натрия путем рассверливания образца диаметров 40 мм сверлами с шагом 6 мм (метод снятия слоев) по схеме, представленной на рисунке 2.7.

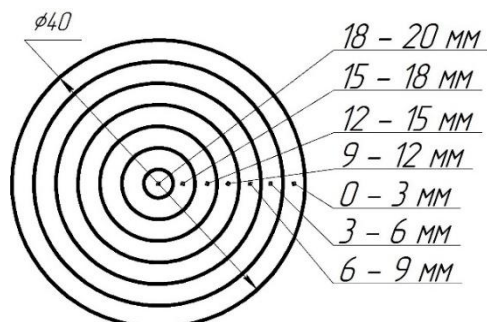


Рисунок 2.7 – Схема для снятия слоев с размеченной глубиной внедрения (вид сверху)

Процентное содержание внедренного натрия определяли титрованием щелочного раствора, полученного от кипячения углеродистой навески в воде, раствором серной кислоты с метил-оранжевым индикатором.

### 2.8 Методика определения удельного электрического сопротивления обожженных образцов холодно-набивной подовой массы

Для определения УЭС обожженных образцов из ХНПМ используется установка, схема которой представлена на рисунке 2.8.

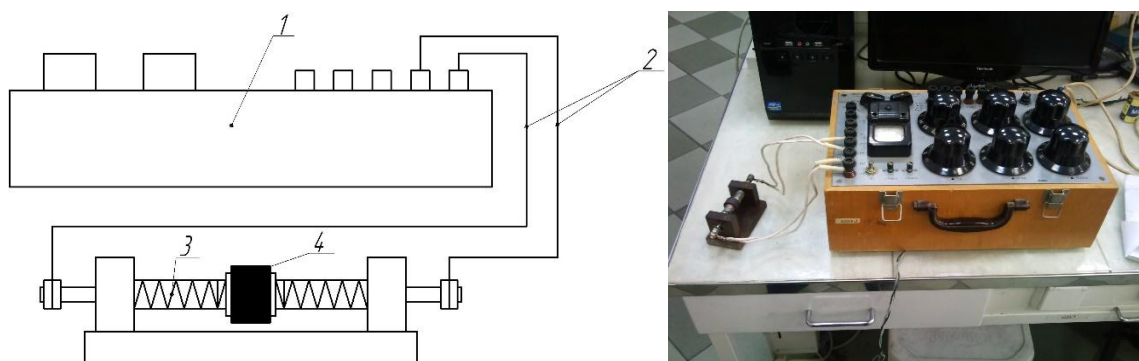


Рисунок 2.8 - Схема установки для определения электрического сопротивления:

1 – мост постоянного тока; 2 – провода с клеммами; 3 – пружина; 4 – обожженный образец

Для повышения точности измерения и адекватности результатов была собрана конструкция, которая позволяет закрепить образец с торцов токоподводящими пластинами за счет пружин 3. Пластины запаяны на стержнях из латуни, к концам

которых за счет проводов 2 подключается мост постоянного тока 1. Каркас установки выполнен из текстолита, с целью устранить утечку подводящего тока. Конструкция представлена на рисунке 2.9.

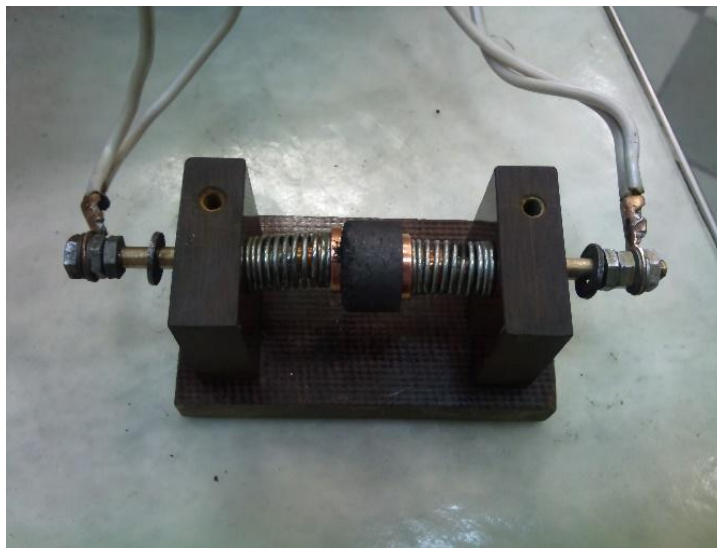


Рисунок 2.9 - Конструкция для фиксации образцов и измерения электросопротивления

### **2.9 Рентгенофазовый анализ**

Рентгеноструктурные исследования образцов УГМ и исходных реагентов проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре XRD-7000 фирмы «Shimadzu» с  $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$  излучением. Относительная ошибка при определении полуширин рефлексов составляла не более 10 %.

Определение фазового состава изучаемого вещества производили сравнением экспериментального набора значений  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$  и  $I/I_0$ , найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями  $d_{hkl}$  и  $I/I_0$ , которые представлены в картотеке рентгенограмм рентгеновской картотеки ASTM-JCPDS.

### **2.10 Оптическая микроскопия**

Для определения фронта реакции УГМ с расплавом и литием, а также сравнения обработанных образцов с исходными изготовленные аншлифы образцов УГМ исследовали при помощи оптического микроскопа Olympus GX71.

### **2.11 Сканирующая электронная микроскопия**

Для характеристики различий в структуре обработанных и выдержанных в расплаве УГМ использовался сканирующий электронный микроскоп Quanta 250 FEG.

Для определения элементного состава образцов УГМ использовался EDX-анализ при высоком напряжении 20 кВ.

### **2.12 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Наличие включений лития в порах и в структуре углеграфитового образца, а также глубину его проникновения в структуру УГМ определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. В течение определенного времени происходило травление поверхности графита ионами аргона. Далее в данной точке снимали фотоэлектронный спектр и определяли концентрацию элементов.

## ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ПОДОВЫХ КАТОДНЫХ БЛОКОВ В АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

### 3.1 Влияние литиевых добавок в электролитическом производстве алюминия

Для достоверной оценки влияния лития на поверхностные слои углеродсодержащей футеровки катода проведена серия экспериментов по изучению поведения углеграфитов, прошедших обработку в расплаве  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{LiF}$  без присутствия криолита и фторидов щелочных металлов. [107-110]

Проведенное исследование электролиза УГМ в расплаве карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  показало, что при нагревании в шахтной печи  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до температуры  $750\text{ }^\circ\text{C}$  происходит образование оксида лития по реакции  $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Во время электролиза расплава  $\text{Li}_2\text{O}$ , а именно при включении источника постоянного тока, наблюдаются вспышки с выделением газа розового цвета (рисунок 3.1). Вероятнее всего это связано с образованием металлического лития, поскольку известно [111, 112], что пары лития окрашивают пламя в карминово-красный цвет (розовый), и из-за его низкой температуры плавления  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , в расплаве с температурой  $800\text{ }^\circ\text{C}$  он частично возгоняется, сгорая ярким розовым пламенем (рисунок 3.1). [107-110]

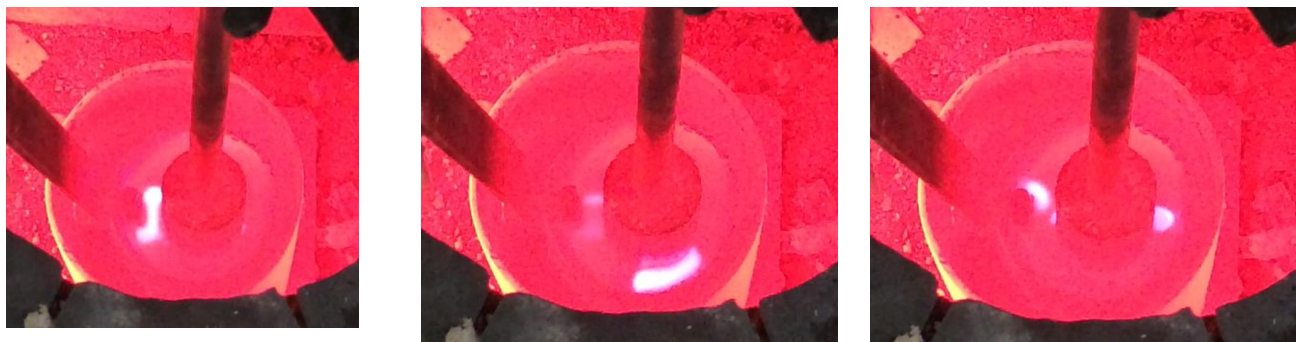


Рисунок 3.1 - Горение лития в процессе электролиза (анодный эффект)

После проведения опытов и извлечения катода из расплава производили внешний осмотр поверхности образцов.

На прореагировавшем участке УГМ (рисунок 3.2) видны разрушения. На поверхности катода четко видна граница взаимодействия расплава с образцом. Видно, что при взаимодействии УГМ с литием, происходит вспучивание материала, и образуются разрывы по всей активной площади. Данный эффект от внедрения лития можно объяснить частичным вхождением оксида лития в микропоры УГМ

(разрушенная область), а внедренные ионы лития как раз и создают эффект локальных раковин на поверхности (рисунок 3.2а). Также выявлено, что поверхность на той части исследуемого образца, которая находилась над расплавом во время электролиза при температуре 800 °С не была подвержена окислению в отличие от стандартного образца (рисунок 3.2б). [107-110]

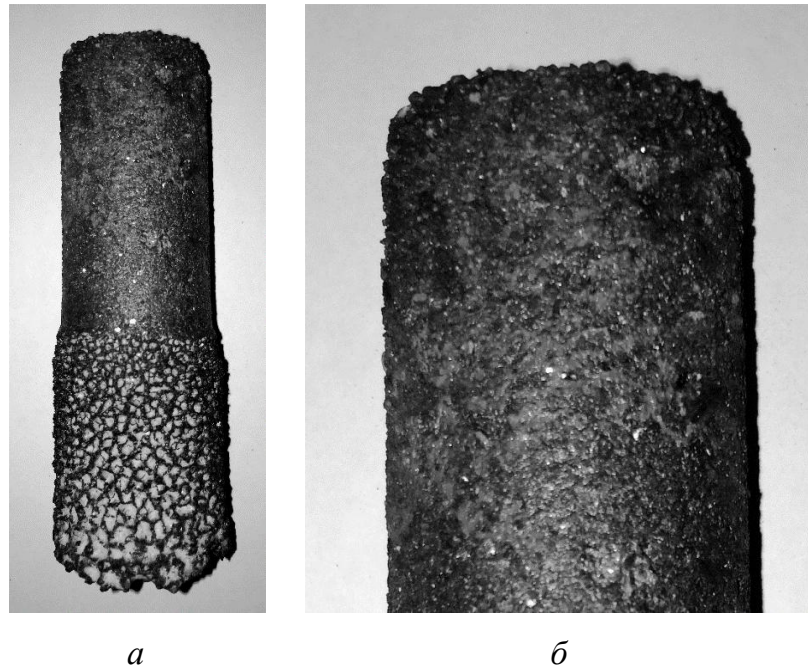


Рисунок 3.2 - Результат взаимодействия лития с УГМ

Сохранившуюся поверхность образца над расплавом (рисунок 3.2б) можно объяснить тем, что при возгонке лития из расплава, он взаимодействует с кислородом, предотвращая разрушение поверхности исследуемого углеграфитового образца.

Модель образования ионов лития, восстановления лития и его взаимодействия с углеграфитовым образцом во время электролиза расплава  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  показана на рисунке 3.3.

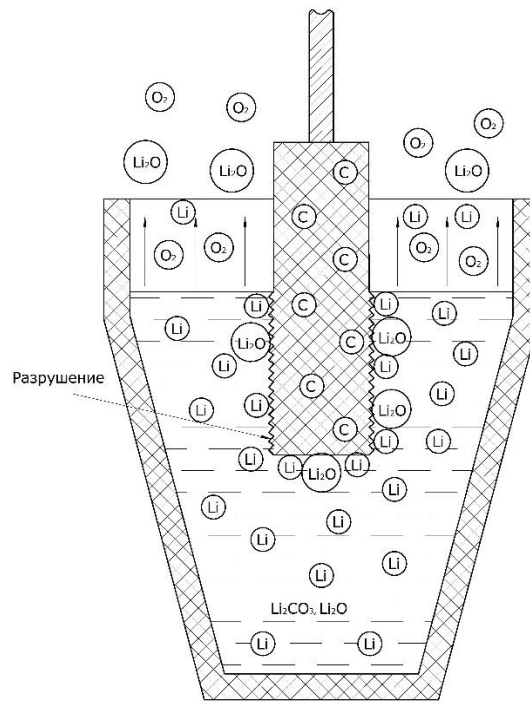


Рисунок 3.3 - Модель взаимодействия расплава  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с УГМ во время электролиза [108]

Таким образом, исходя из проведенных экспериментов, процессы взаимодействия углеграфитовой футеровки с расплавом  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  под воздействием тока можно представить следующими стадиями:

1. При нагревании в шахтной печи  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до температуры  $750\text{ }^\circ\text{C}$  происходит образование оксида лития по реакции  $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .
2. При температуре  $960\text{ }^\circ\text{C}$  и протекании электрического тока через электролит  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$  происходит образование металлического лития.
3. При протекании электрического тока происходит взаимодействие УГМ с литием.
4. Из-за низкой температуры плавления лития -  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , в расплаве с температурой  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , он частично возгоняется (образуются пары лития).
5. Пары лития взаимодействуют с кислородом, и происходит образование оксида лития по реакции  $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$ .
6. Частично пары лития и образовавшийся оксид лития сгорают с образованием розового пламени.

7. В результате активного образования паров лития и их взаимодействия с кислородом воздуха, УГМ не подвергается сгоранию при высокой температуре, что свидетельствует фотография образца после проведения эксперимента (рисунок 3.2б).

Во время электролиза КГР с литиевыми добавками на основе карбоната лития можно выделить три области взаимодействия лития, визуально представленные на рисунке 3.4:

1. Электролит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) – Металл (Al-Li) – Подина, межблочные швы (C);
2. Электролит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Me}$ ) – Подовая масса, швы (C) – Бортовая футеровка (SiC);
3. Li (пары) – Бортовая футеровка (SiC).

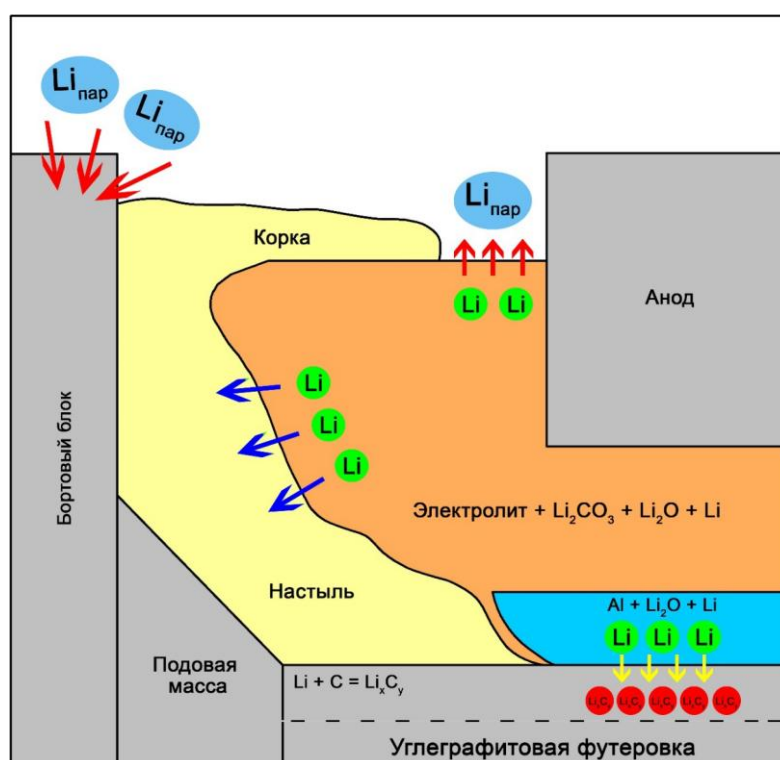


Рисунок 3.4 - Литий в системе электролит –металл –футеровка

Исследования взаимодействия лития с различными углеродными материалами в широком диапазоне температур (200-1150 °C) и при различной длительности показали, что в зависимости от условий могут протекать два типа реакций: а) образование карбида алюминия и б) образование межслойного продукта внедрения. В результате длительной обработки в парах лития при 700 °C образцы различных углеродных материалов превращаются в светло-серое вещество, начиная с наружных слоев на большую или на меньшую глубину. Острый

запах ацетилена, бурное реагирование с водой, в результате чего выделяется  $C_2H_2$  и получалась литиевая щелочь, позволили определить карбид лития –  $Li_2C_2$ . Наиболее активно синтезировался  $Li_2C_2$  при реагировании с графитом. Установлено, что если принять количество углерода, превратившихся в карбид, у графита за единицу, то в условиях в нефтяном коксе эта величина равна 0,35, а у антрацита – 0,10.

Для определения фронта реакции УГМ с литием и характера разрушения структуры УГМ после выдержки в электролите были изготовлены аншлифы (рисунок 3.5, 3.6) с различных участков образца. [108]

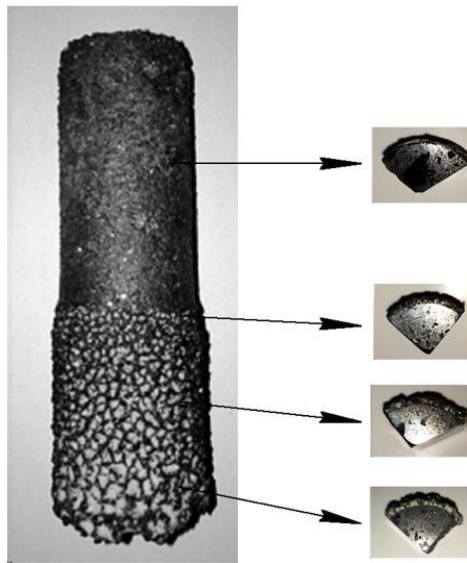
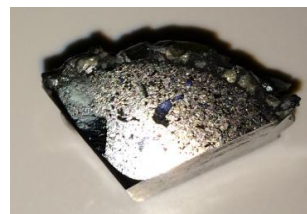


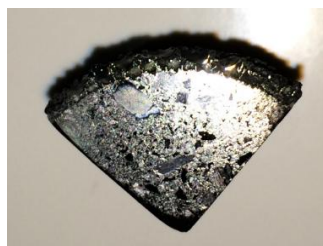
Рисунок 3.5 - Аншлифы с различных участков исследуемого образца [108]



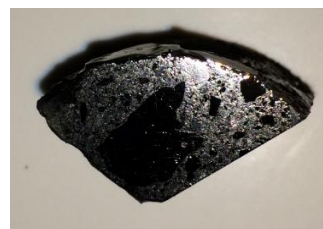
а



б



в



г

Рисунок 3.6. Изготовленные аншлифы для микроскопического исследования [108]

Результаты оптического микроскопического исследования представлены на рисунке 3.7.

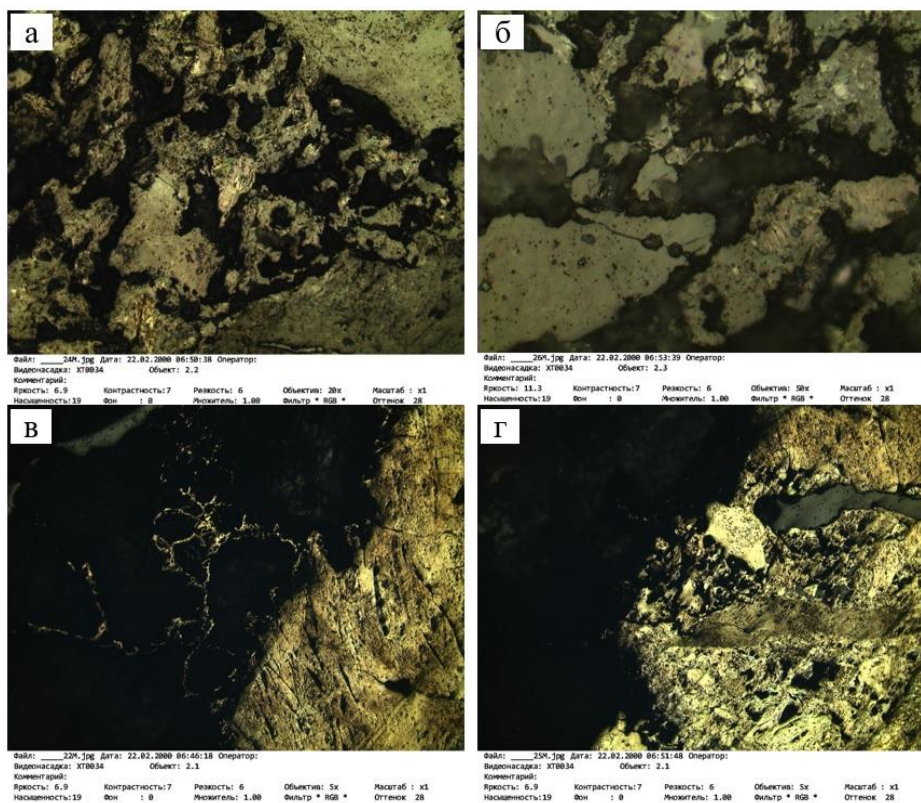


Рисунок 3.7 – Микрофотографии аншлифов:

а, б – взаимодействие УГМ с расплавом; в, г – взаимодействие УГМ с парами лития  
[108]

Анализируя полученные структуры можно заключить, что образовавшиеся пары лития диффундируют через угольную футеровку, затем тормозятся в процессе адсорбции в слоях графита, и далее конденсируются в холодных частях, металлизировав поверхность УГМ (рисунок 3.7в, г). При миграции в диапазоне более высоких температур, а именно при взаимодействии УГМ с расплавом атомы лития вступают в реакции с углеродом с образованием интеркалятов (рисунок 3.7а, б). Состояние поверхностной структуры говорит о характере разрушения. При взаимодействии расплава с поверхностью УГМ происходит внедрение компонентов расплава с раздвиганием граничных зон кристаллитов УГМ, сопровождающееся растворением легкоплавкой межзеренной фазы композита УГМ, что и объясняет образование усадочных раковин на поверхности УГМ после электролиза в расплаве. При взаимодействии УГМ с парами лития, наличие дефектов в виде трещин не обнаружено, об этом свидетельствует ровная поверхность УГМ (рисунок 3.7в, г).

Эффективность процесса интеркаляции лития в УГМ зависит от состояния поверхности блока, и его структуры, которые определяют кинетику процесса внедрения, и количество вошедшего в поверхностные слои лития.

Следует отметить, что при высокой скорости реакции внедрения резко изменяются характеристики материала; при этом важное значение имеют состав и структура частиц наполнителя, выполняющих роль матрицы для растворения лития. При дальнейшем проникновении лития на стадии интеркаляции формируется устойчивая фаза  $\text{LiC}_6$  [113].

На рисунках 3.8 и 3.9 представлены дифрактограммы исходных веществ ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и УГМ) и с прореагировавшими компонентами, в результате реакции УГМ и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  во время электролиза (рисунок 3.10).

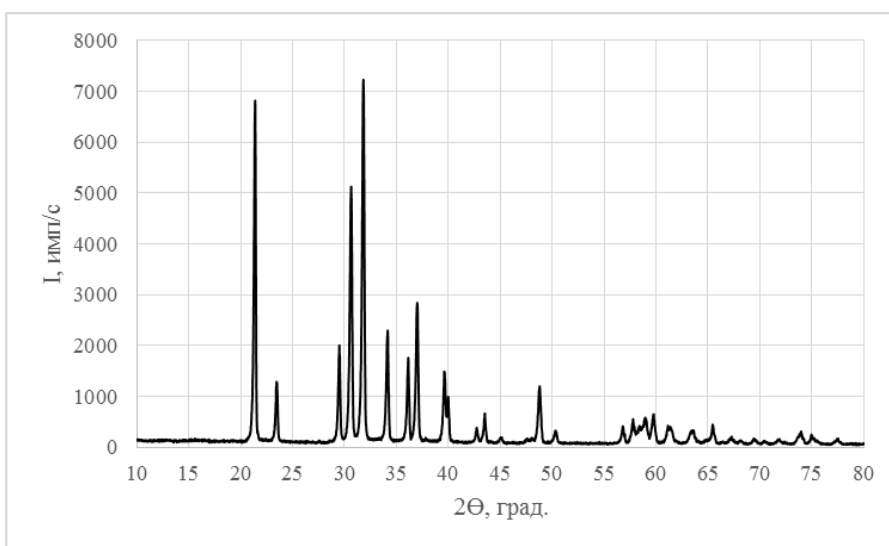


Рисунок 3.8 - Дифрактограмма исходного  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

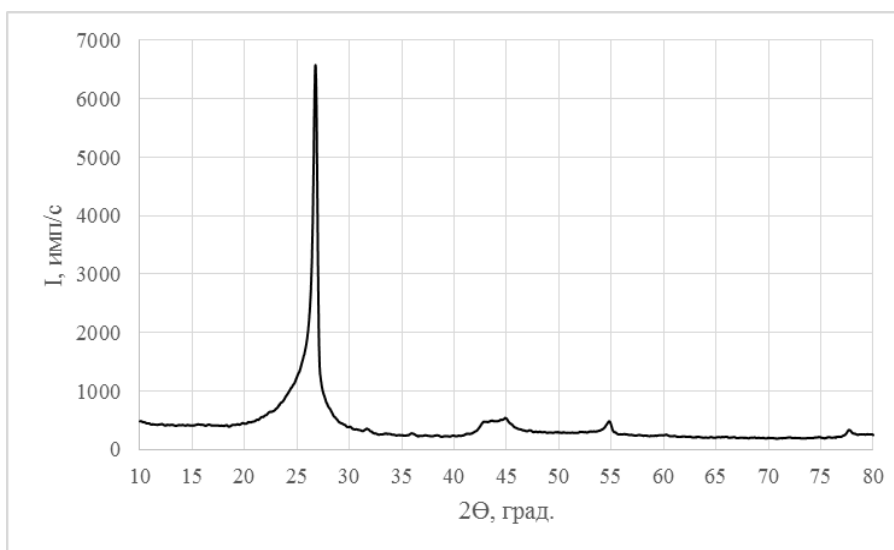


Рисунок 3.9 - Дифрактограмма непрореагировавшего УГМ

Каждая фаза исследуемого вещества обладает своей кристаллической решеткой и характеризуется только ей присущим набором межплоскостных расстояний  $d$ , которые определяются по формуле, в этом случае на рентгенограмме присутствуют пики одного вещества. Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина. В этом случае на рентгенограмме присутствуют пики всех фаз образца. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации.

Определение фазового состава изучаемого вещества производят путем сравнения экспериментального набора значений  $2\theta$ ,  $d_{hkl}$  и  $I/I_0$ , найденных из рентгеновских спектров, с табличными значениями  $d_{hkl}$  и  $I/I_0$ , которые представлены в картотеке рентгенограмм JCPDS, составленной и постоянно пополняемой международным центром дифракционных данных. Международным союзом кристаллографов было принято, что две линии совпадают, если отвечающие им значения  $d_{hkl}$  не отличаются друг от друга более, чем на  $0,03 \text{ \AA}$ . При проведении качественного рентгенофазового анализа (РФА) интенсивность используется как второй параметр.

Идентификацию фаз на дифрактограммах осуществляли по данным американской рентгеновской картотеки ASTM-JCPDS. [107, 108]

Данные из картотеки рентгенограмм JCPDS для интеркаляционных соединений лития с углеродом представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Данные из картотеки рентгенограмм JCPDS для интеркаляционных соединений лития с углеродом

Соединение $Li_xC_y$	Межплоскостные расстояния $d$ , нм		
$LiC_6$	3,70	1,85	1,23
$LiC_{12}$	3,52	1,76	2,35
$LiC_{24}$	3,47	1,73	2,59
$LiC$	2,75	2,67	4,37
$LiC_{40}$	3,89	3,63	7,02
$LiC_{16}$	3,63	12,6	7,53

Дифрактограммы исходных продуктов, согласно, картотеке JCPDS соответствует  $Li_2CO_3$  и УГМ (графит).

Как видно из полученных результатов (рисунок 3.10) в прореагировавшем веществе содержатся фазы исходных веществ  $Li_2CO_3$  и УГМ (графит). Можно предположить, что присутствие  $Li_2CO_3$  обусловлено его неполным протеканием реакции

разложения на оксид лития с последующим высвобождением свободного лития в виде металла и ионов.

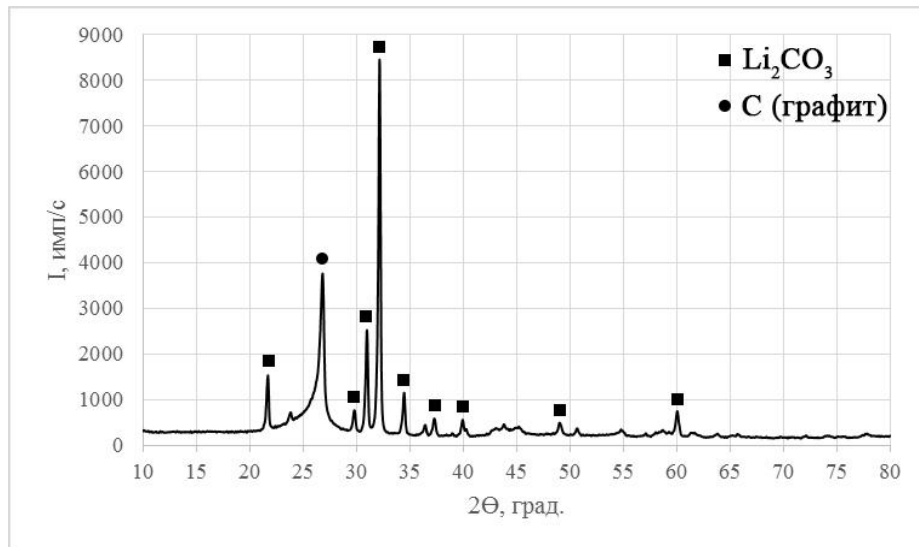


Рисунок 3.10 – РФА прореагировавшего вещества [108]

Для идентификации продуктов реакции в виде интеркаляционных соединений с графитом (вещества из таблицы 3.2) воспользуемся таблицей 3.1 рассчитанных межплоскостных расстояний в прореагировавшем веществе для каждого полученного пика на дифрактограмме (рисунок 3.10).

Не одно из рассчитанных межплоскостных расстояний в таблице не соответствует данным из картотеки рентгенограмм JCPDS для интеркаляционных соединений лития с углеродом (таблица 3.2). Дифрактограмма прореагировавшего вещества (рисунок 3.10) представлена пиками исходных веществ –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и УГМ. Это обусловлено тем, что при заданных условиях протекание реакции образования интеркалятов лития с УГМ не происходит. Для осуществления данной реакции в полном объеме, для проникновения лития и образования интеркалятов необходимы более высокие температуры, а также большее время выдержки испытуемого образца в расплаве  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . На практике эти условия соблюдаются при длительном вводе литиевых добавок в электролит и поддержании их содержания на уровне 2-3 % от общей массы. Глубина пропитки и металлизации слоев угольной футеровки алюминиевой футеровки зависит от значения силы тока, времени работы катодного устройства в условиях присутствия лития и его концентрации в расплаве. [3]

Таблица 3.2 - Межплоскостные расстояния для прореагировавшего вещества

№ п/п	$2\theta$ , град.	d, нм
1	31,7561	2,78329
2	26,4100	3,32387
3	30,5648	2,88742
4	26,1494	3,35584
5	21,2579	4,09964
6	31,4617	2,80829
7	34,0484	2,60341
8	25,8086	3,39861
9	59,6894	1,54055

В отличие образца УГМ, выдержанного в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в присутствии тока, эффект разрушения УГМ на образце, выдержанном в расплаве  $\text{LiF}$  наблюдается противоположная картина. Разрушению подвержена поверхность на той части исследуемого образца, который находился над расплавом во время электролиза, при температуре  $960\text{ }^\circ\text{C}$ . УГМ при высоких температурах подвержен разрушению из-за его окисления кислородом воздуха. Наибольшему окислению подвержена мелкая фракция УГМ в отличие от крупной (рисунок 3.11), которая в последствии осыпается.

Рисунок 3.11 – Внешний вид образца УГМ после выдержки в электролите  $\text{LiF}$ 

Модель взаимодействия  $\text{LiF}$  с углеродным образцом во время электролиза расплава показана на рисунке 3.12.

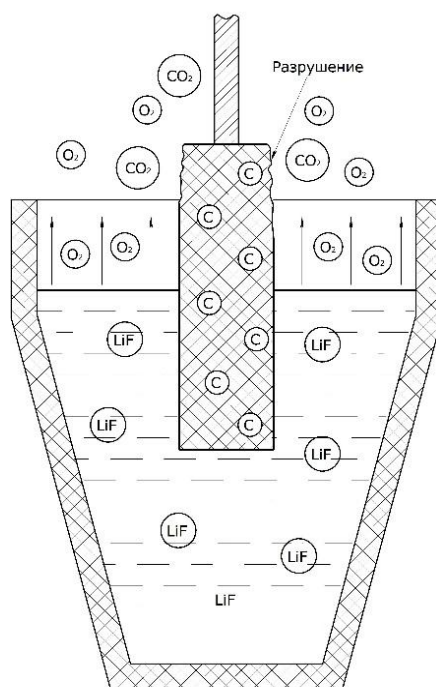


Рисунок 3.12 - Модель взаимодействия расплава LiF с УГМ во время электролиза

Для определения фазы  $Li_xC_y$  в исследуемом образце применяли метод порошковой рентгеновской дифрактометрии. Для этого отбирали пробы из той части УГМ образца, которая подвергалась взаимодействию с расплавом и с той части, которая находилась над расплавом.

Полученные дифрактограммы представлены на рисунках 3.13-3.16. Дифрактограмма исходного продукта LiF, согласно, картотеке JCPDS соответствует LiF (рисунок 3.13).

При температуре электролиза 960 °C часть LiF улетучивается и взаимодействует с УГМ. Результаты отражены на дифрактограмме (рисунок 3.14). Рефлекс (пик) 1 соответствует графитовой составляющей согласно картотеке JCPDS. Рефлексы 2, 3, 4 и 5 полностью соответствуют исходному литийсодержащему продукту LiF. Результаты на дифрактограмме (рисунок 3.14) опровергают протекание реакции взаимодействия LiF и УГМ с получением нового продукта реакции – интеркаллятов лития с углеродом. Происходит обычное осаждение LiF на УГМ из-за снижения температуры среды.

Полученная дифрактограмма (рисунок 3.15) для той части УГМ образца, где происходило непосредственное взаимодействие с расплавом отражает отсутствие протекания реакции образования интеркаллятов лития  $Li_xC_y$ . При наложении дифрактограмм на рисунке 3.16, видно, что рефлексы совпадают, что свидетельствует

об отсутствии нового продукта реакции и анализируемая проба представляет собой смесь из исходных реагентов – LiF и УГМ (графит). Это обусловлено тем, что при заданных условиях протекание реакции образования интеркаллятов лития с УГМ не происходит. Для осуществления данной реакции, вероятно, необходимы более высокие значения температуры, а также большее время выдержки испытуемого образца в расплаве LiF.

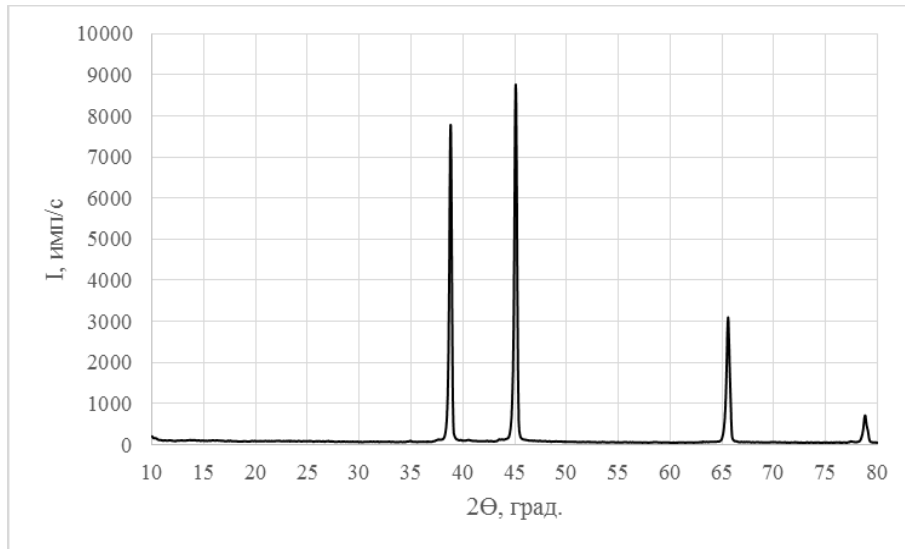


Рисунок 3.13 – Дифрактограмма LiF

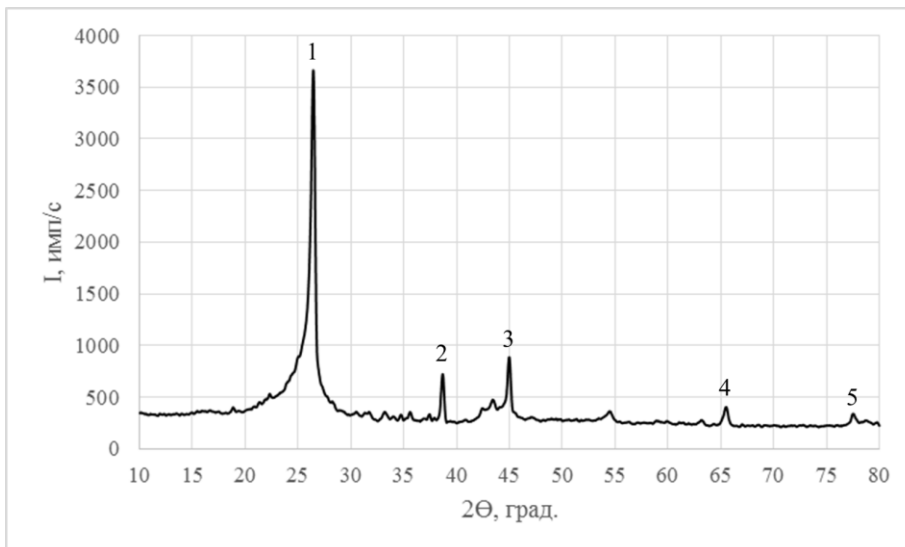


Рисунок 3.14 - Дифрактограмма УГМ. Область на поверхности образца УГМ, после обработки его над расплавом

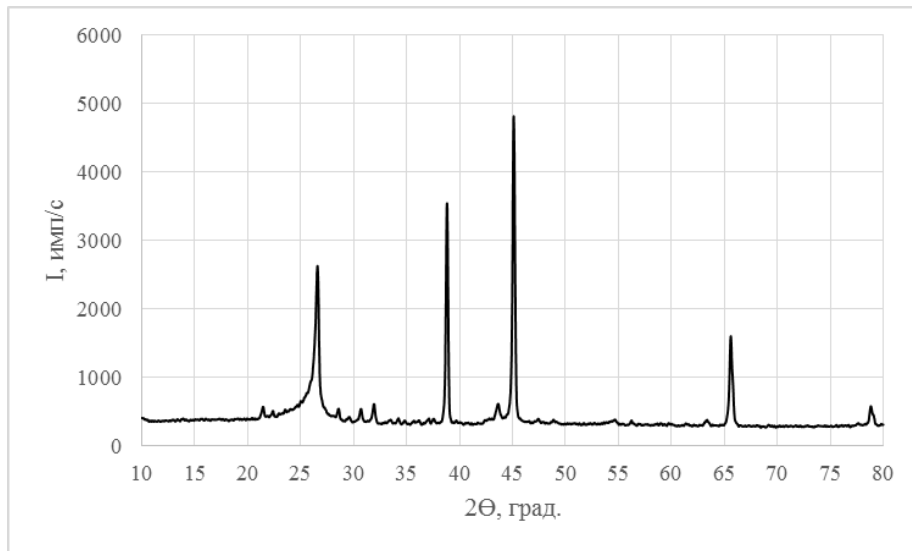


Рисунок 3.15 - Дифрактограмма УГМ. Часть образца УГМ после обработки в расплаве

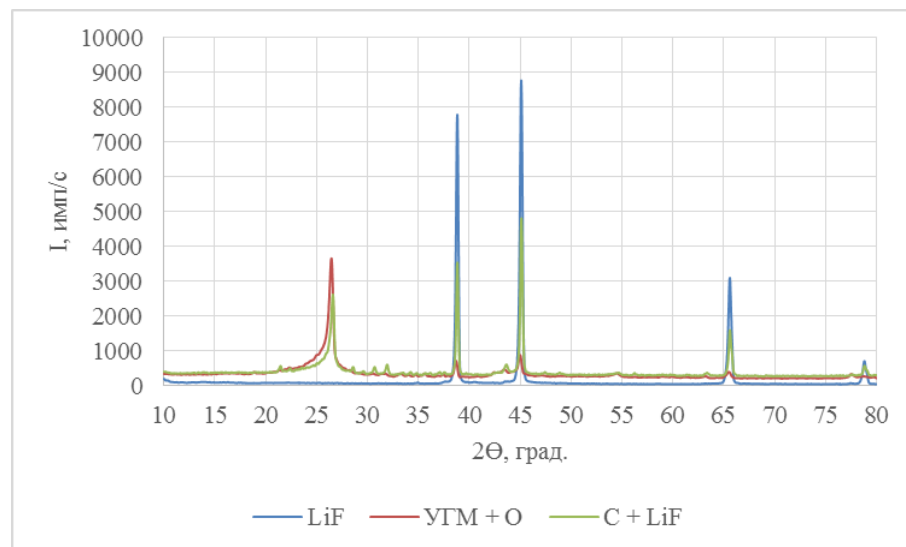


Рисунок 3.16 - Совмещенные дифрактограммы, представленных на рисунках 3.13-3.15

### 3.2 Изучение механизма интеркаляции лития в поверхностных слоях углеграфитовых подовых блоков при обработке их парами лития

Известно, что при воздействии натрия происходят расширение и деформация многих углеродных материалов, так как радиус атомов натрия больше, чем расстояние между структурными слоями графита. С другой стороны, графит может активно реагировать с щелочными металлами, переходя в формы интеркалятных соединений щелочной «металл – графит» [3, 20, 22, 29, 31, 34, 35, 40, 41]. Натрий образует соединения типа  $\text{NaC}_x$  и переходит в легко растворимые формы интеркалятов с высокими порядковыми числами. Подобные взаимодействия с угольной футеровкой присущи и другим щелочным металлам, в частности литию. Несмотря на достаточную

изученность и большой опыт практической работы алюминиевых электролизеров на литиевых электролитах [3, 98, 99], вопросы взаимодействия лития с УГМ освещены в литературе недостаточно. В работе [3, 29] изучены вопросы, связанные с образованием соединений лития с углеродом, но не раскрыты механизм внедрения лития и характер его взаимодействия в слоях угольного блока.

Проведенное исследование с обработкой парами лития поверхности катодных блоков показало, что литий первоначально проникает в более пористые части материала, поэтому более вероятным представляется диффузионный механизм его внедрения в слой углеграфитового образца. [113, 114]

Глубину проникновения лития можно оценить рентгенофазовым анализом образцов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Результаты рентгенофазового анализа образцов после выдержки в течение 12 часов показали, что литий имеет достаточно глубокое внедрение (5–7 мм), при этом его атомы не транспортируются по границам зерен. По всей вероятности, это элементарный литий, поскольку эмиссия в рентгеновских лучах не увеличилась по сравнению с исходным материалом. Определенная в рентгеновских лучах эмиссия лития наблюдается во всех частях материала, но ее значительное увеличение обнаружено именно в пористой структуре. Перемещение лития внутри УГМ можно рассматривать как диффузионное, происходящее от источника (объема) с постоянной концентрацией. Наличие включений лития в порах и в структуре углеграфитового образца, а также глубину его проникновения в структуру определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. В течение определенного времени происходило травление поверхности графита ионами аргона. Результаты исследований внедрения лития в углеграфитовые материалы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, также как и рентгенофазовый анализ показали глубокое внедрение лития при 12-ти часовой выдержки углеграфитового материала.

Установлено, что при 1000–1400 °С происходит последовательное образование интеркалятов  $\text{LiC}_6$ ,  $\text{LiC}_{12}$  и  $\text{LiC}_{18}$  на межфазной границе с проникновением лития в микропоры. По-видимому, адсорбция лития между слоями и в его объеме связана с дефектами кристаллической структуры графита, которые и служат главным источником накопления лития. [113, 114]

Следует отметить, что миграция большинства интеркалятов лития проходит между слоями графита в его кристаллитах и распространяется сразу прямо по всем слоям, т. е. перпендикулярно слоям графита, что приводит к их сращиванию. При частичном проникновении в слой возникают участки деформации границ кристаллита. Небольшие искажения границы кристаллита будут генерировать более значительные изменения структуры графита, в первую очередь связанные с его упрочнением. Исследования показали, что проникновение лития проходит по всей кристаллической решетке и его миграция ограничена более пористой матрицей связующего компонента.

В результате полученных экспериментальных данных предложена модель интеркаляции лития в поверхностные слои углеграфитовых подовых блоков. Внедрение лития в поверхностные слои УГМ происходит в несколько этапов: 1-й этап — адсорбция лития на поверхности, в порах и трещинах; 2-й этап — первичное внедрение лития в поверхностный слой с проскакиванием отдельных атомов за счет избыточного давления; 3-й этап — распределение атомов в объеме поверхностного слоя; 4-й этап — процесс интеркаляции лития с графитом и образование мостиковых связей «литий – углерод» между слоями. [113, 114]

Пары лития диффундируют через угольную футеровку, тормозятся в процессе адсорбции в слоях графита, затем конденсируются в холодных частях, металлизировав поверхность УГМ, атомы лития вступают в реакции с углеродом с образованием интеркалятов (рисунок 3.17). Эффективность процесса интеркаляции лития в УГМ зависит от состояния поверхности блока, его структуры, которые определяют кинетику процесса внедрения и количество внедряемого лития. При высокой скорости реакции внедрения резко изменяются характеристики материала, при этом важное значение имеют состав и структура частиц наполнителя, выполняющих роль матрицы для растворения лития. При дальнейшем проникновении лития на стадии интеркаляции формируется устойчивая фаза  $\text{LiC}_6$ . [3]

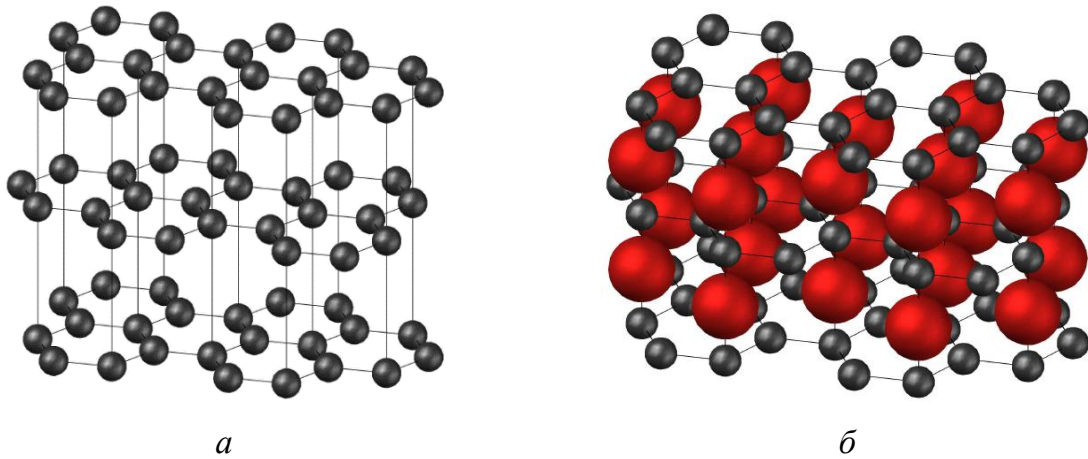


Рисунок 3.17 – Модель интеркаляции лития в УГМ:

а – идеальная кристаллическая решетка графита; б – кристаллическая решетка графита с внедрившемся литием [114]

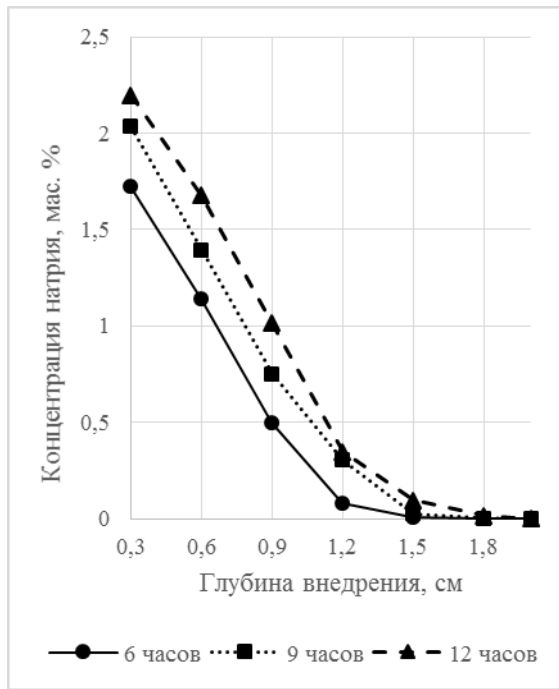
### 3.3 Исследование стойкости углеграфитовых подовых блоков к пропитке натрием

Несмотря на изученность вопросов, связанных с внедрением натрия и лития в углеграфитовую футеровку [3, 31, 109, 110, 113-116], в настоящее время не существует целенаправленных технических и технологических решений для использования лития и его добавок, как модифицирующей добавки для изменения структурных характеристик поверхностных слоев УГМ, и соответственно для повышения срока службы футеровки алюминиевого электролизера выше проектных значений.

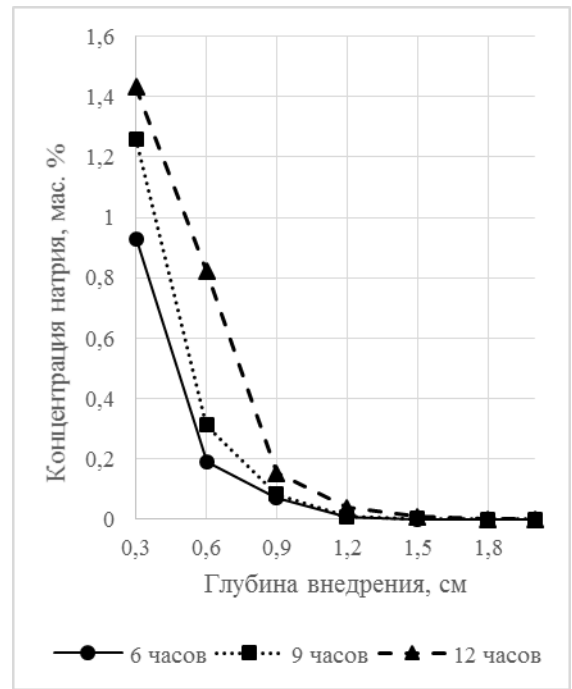
Для реализации цели, в работе [113] предлагается использовать предварительную обработку поверхности УГМ парами лития, поэтому научно-практический интерес работы заключается в изучении процесса внедрения натрия в предварительно обработанную поверхность УГМ парами лития.

Результаты анализов, представленные в таблицах 3.3-3.4 и на рисунках 3.18-3.20 показывают, что с ростом времени выдержки образцов в электролите и с увеличением температуры расплава глубина внедрения натрия и его концентрации повышается. Также наблюдается уменьшение концентрации натрия обработанных образцов в исследуемых температурных и временных интервалах. Это указывает на положительный эффект интеркаляции атомов лития, который сопровождается структурными изменениями поверхности образцов в течение заданного интервала времени. [117, 118]



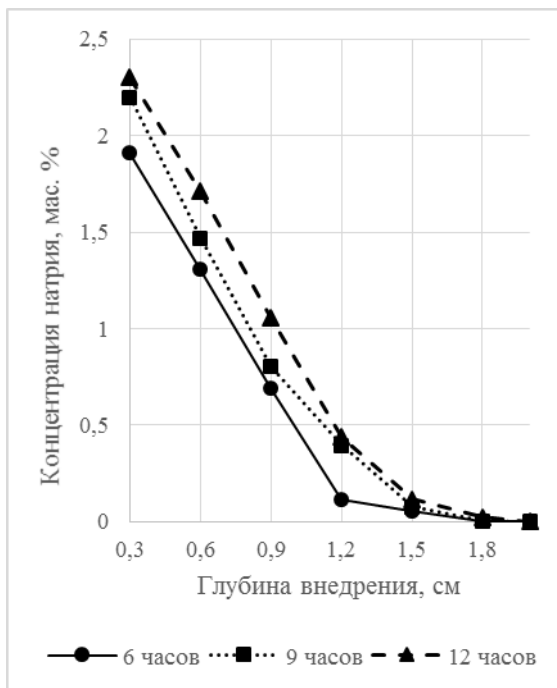


а

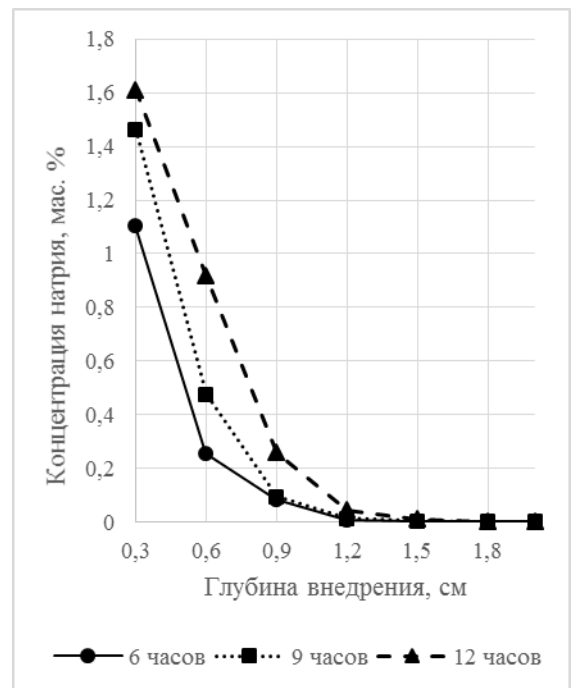


б

Рисунок 3.18 – Распределение натрия в углеграфитовом образце при  $T = 960\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  
а – стандартный образец; б – обработанный литием образец



а



б

Рисунок 3.19 – Распределение натрия в углеграфитовом образце при  $T = 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  
а – стандартный образец; б – обработанный литием образец

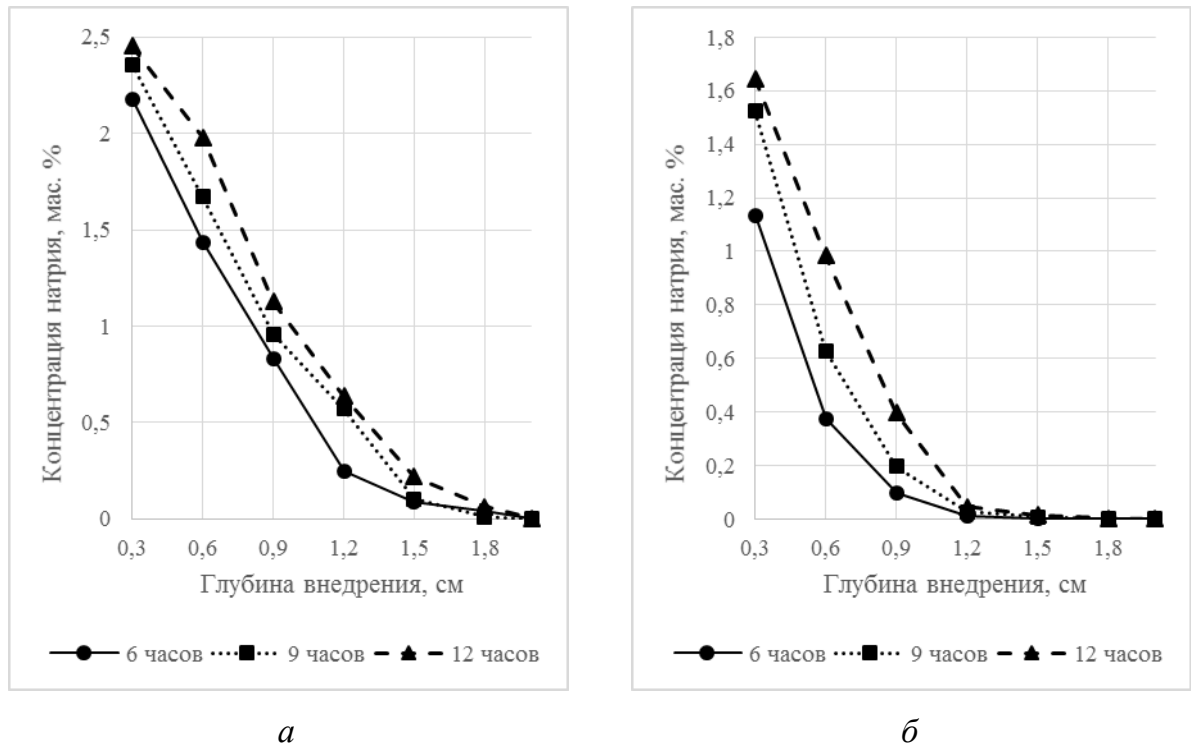


Рисунок 3.20 – Распределение натрия в углеграфитовом образце при  $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  
 а – стандартный образец; б – обработанный литием образец

В работах [3, 29, 105] было предположено, что проникновение натрия в углеграфитовый материал носит диффузионный характер, подчиняющийся второму закону Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

В соответствии с данным предположением, качестве критерия для определения активности и скорости внедрения натрия в структуру углеграфитового образца был выбран коэффициент диффузии натрия, который показывает кинетическую зависимость внедрения, т.е. какое количество натрия проходит через участок площади в единицу времени. [118] Для определения коэффициента диффузии  $D$  эффективно использовать уравнение второго закона Фика. При этом, процесс проникновения натрия можно считать нестационарной диффузией в полуограниченное тело из постоянного источника питания при следующих граничных условиях:  $C=C_0=const$  ( $x=0, t>0$ ) и  $C=0$  ( $x>0, t=0$ ). [119] Тогда, решение уравнение при заданных граничных условиях имеет следующий вид:

$$C(x, t) = C_0 \cdot \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right), \quad (3.2)$$

где,  $C_0$  - значение поверхностной концентрации натрия, мас. %;  $x$  - глубина внедрения натрия, см;  $t$  - время выдержки образца в расплаве, с;  $D$  - коэффициент диффузии натрия,  $\text{см}^2/\text{с}$ .

Решение функции ошибок Гаусса в данном уравнении примет вид:

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy. \quad (3.3)$$

Зная значения исходных данных, представленных в таблицах 3.3, 3.4, и при согласовании решения функции ошибок Гаусса, были определены коэффициенты диффузии натрия во всех исследуемых точках при различной температуре и времени выдержки в КГР. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии представлены в таблице 3.5 и на рисунках 3.21-3.22.

Таблица 3.5 – Коэффициенты диффузии натрия при различных значениях температур и времени выдержки [118]

Температура расплава, °C	Коэффициент диффузии натрия в стандартный углеграфитовый образец $D_{\text{ст}}$ , $\text{см}^2/\text{с} \cdot 10^{-5}$			Коэффициент диффузии натрия в обработанный литием углеграфитовый образец $D_{\text{обр}}$ , $\text{см}^2/\text{с} \cdot 10^{-5}$		
	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
Среднее значение коэффициента диффузии натрия $D_{\text{ср}}$ , $\text{см}^2/\text{с} \cdot 10^{-5}$	1,4653	1,75	2,0398	0,7088	0,8932	1,1787

Полученные в результате расчетов коэффициенты диффузии натрия для различных условий эксперимента показывают, что при повышении температуры и времени их значения увеличиваются. Данные результаты совпадают с результатами [46], в которых было доказано, что скорость проникновения натрия в углеграфитовый материал медленно снижается с понижением температуры. При этом необходимо отметить, что процесс образования ламеллярных соединений натрия с углеродом  $\text{Na}_x\text{C}_y$  имеет динамический характер, который влияет гораздо значительнее, чем термодинамический.

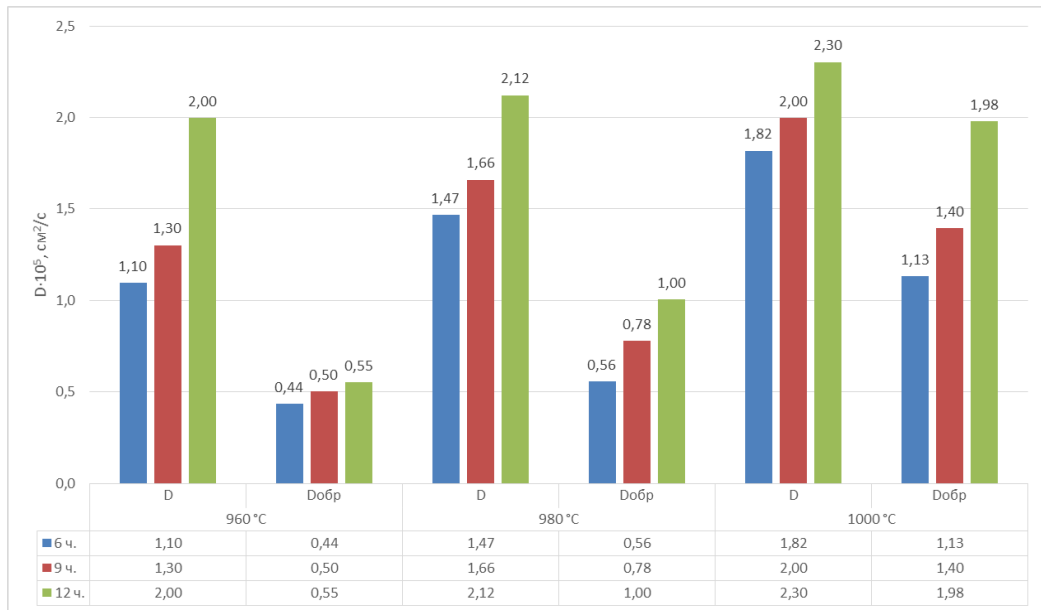


Рисунок 3.21 - Результаты расчета коэффициента диффузии натрия в зависимости от времени и температуры расплава (D – для стандартных образцов; D<sub>обр</sub> – для образцов, обработанных парами лития)

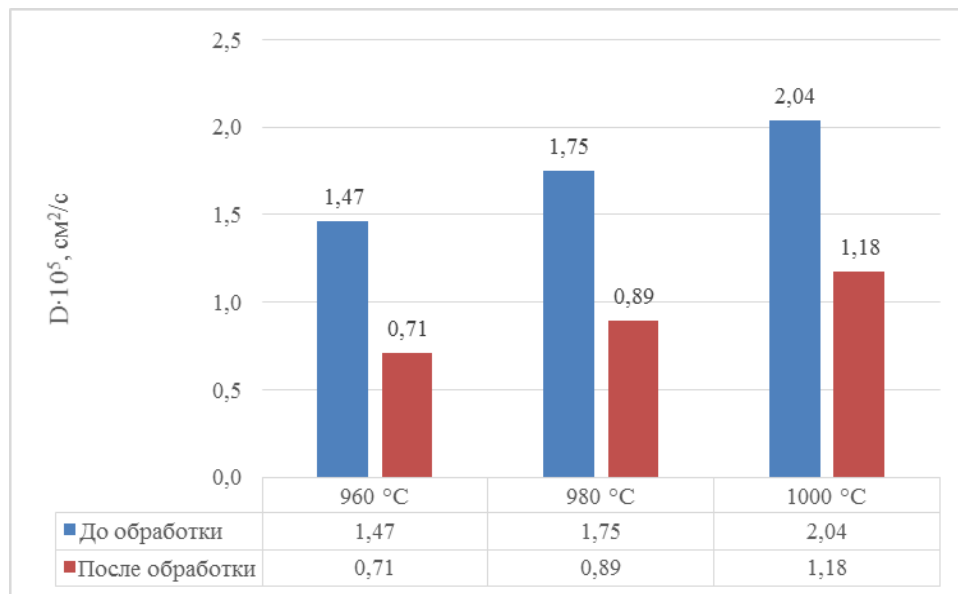


Рисунок 3.22 - Результаты расчета среднего значения коэффициента диффузии натрия в зависимости от температуры расплава

Термодинамические расчеты доказывают, что поток частиц в химическом поле определяется не градиентом их концентрации, а изменением их химического потенциала. В исследуемой системе, атомы углерода образуют плотноупакованную и высокоупорядоченную кристаллическую решетку, поэтому это структурное состояние и не способствуют активной диффузии натрия. Несмотря на это, атомы натрия

внедряются в междоузлия кристаллической решетки, образуя сильную разупорядоченную систему, что является фактором образования высокой диффузионной подвижности.

Таким образом, доказано, что в результате локальных сдвигов создаются условия для высоких диффузионных потоков, которые проникают через жесткий каркас подрешетки базисного вещества УГМ – графита. [118]

Графические зависимости коэффициентов диффузии от времени выдержки в расплаве представлены на рисунках 3.23а и 3.23б. Видно, что для стандартного образца в начальный момент времени 6 и 9 часов температура расплава является определяющим параметром для проникновения и диффузии натрия в слои. В условиях эксперимента получено, что при температуре 960 °С для 6 часов коэффициент диффузии равен  $1,0972 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , в то время как для температуры 1000 °С, коэффициент равен  $1,8182 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , то есть почти вдвое больше. Данный фактор еще раз подтверждает, что скорость пропитки натрием в углеграфитовый материал повышается с увеличением температуры и зависит от степени графитизации УГМ. [118]

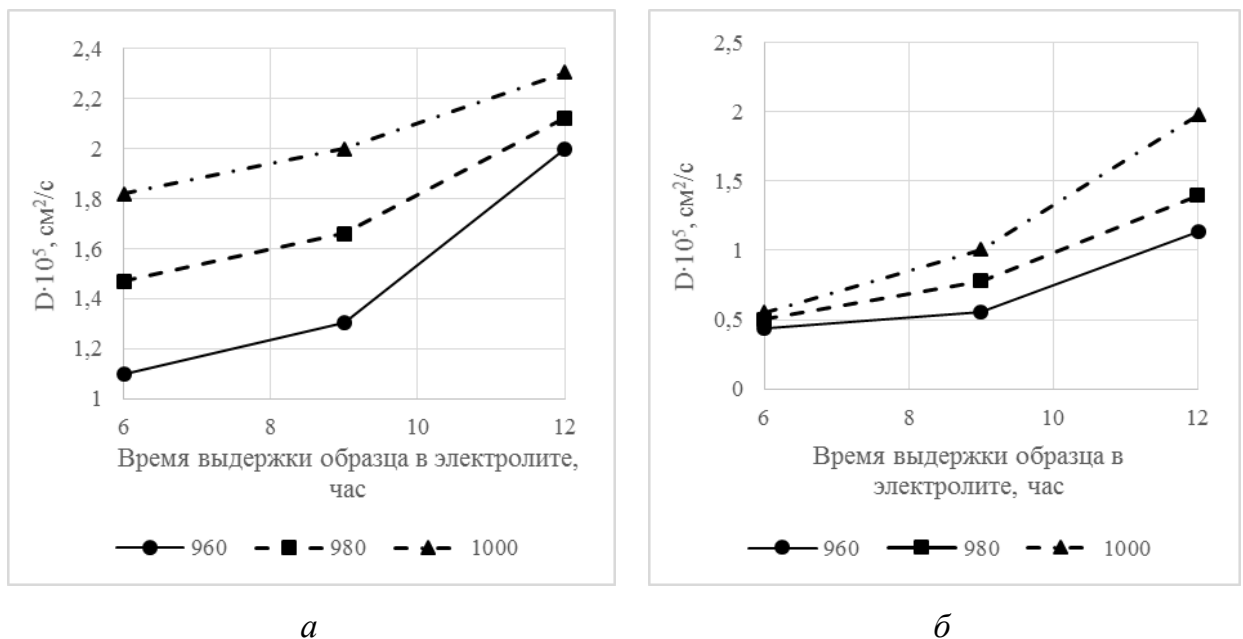


Рисунок 3.23 – Коэффициенты диффузии:

а – для стандартного образца; б – для обработанного литием образца [118]

Согласно результатам работы [120] известно, что коэффициент диффузии в твердых телах существенно зависит от дефектов кристаллической решетки, возникшим при нагреве, под действием напряжений, деформаций или других механических

воздействиях. Увеличение числа дефектов, главным образом приводит к росту числа вакансий, что облегчает перемещение атомов в твердом теле, и повышает значение коэффициента диффузии. При дальнейшем увеличении времени выдержки стандартного образца наблюдается стабилизация значений коэффициента диффузии. Так, после 12 часов выдержки коэффициент диффузии варьируется в диапазоне от  $1,8182 \cdot 10^{-5}$  до  $2,3031 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с.

Обратная связь наблюдается для обработанных литием образцов. В начальный момент времени при выдержке в течение 6 часов, изменение температуры расплава почти не оказывает влияния для изменения коэффициента диффузии, который варьируется от  $0,4356 \cdot 10^{-5}$  до  $0,5534 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. При последующей выдержке 9 и 12 часов видно, что температура расплава оказывает более существенное влияние на активность и скорость внедрения натрия. Увеличение коэффициента диффузии натрия при различных температурных и временных режимах указывает на необратимость внедрения натрия. Это объясняется тем, что образованный интеркаллированный поверхностный слой толщиной 5-7 мм за счет предварительной обработки парами лития имеет наиболее эффективную активную защиту в начальный момент времени выдержки образца в электролите. С увеличением времени контакта КГР с поверхностью обработанного образца происходит проскакивание отдельными атомами натрия, которое сопровождается формированием ламеллярных соединений под воздействием электрического тока и увеличении температуры. Данный факт обусловлен наличием внутри исходного образца микротрещин и пор, которые не подверглись воздействию обработке парами лития поверхности. На рисунке 3.24 представлены фотографии поверхности шлифов, изготовленных из испытуемых образцов. На фотографиях четко прослеживается граница взаимодействия углеродистого материала и электролита. На прореагировавшем участке углеродистого образца (рисунок 3.24) видны трещины и разрушения с включениями электролита (области разрушения в выделенных областях), содержащий натрий, поэтому можно предположить, что для увеличения активности и степени внедрения атомов лития, необходимо повысить парциальное давление паров лития в реакционном стакане путем увеличения температуры в печи.

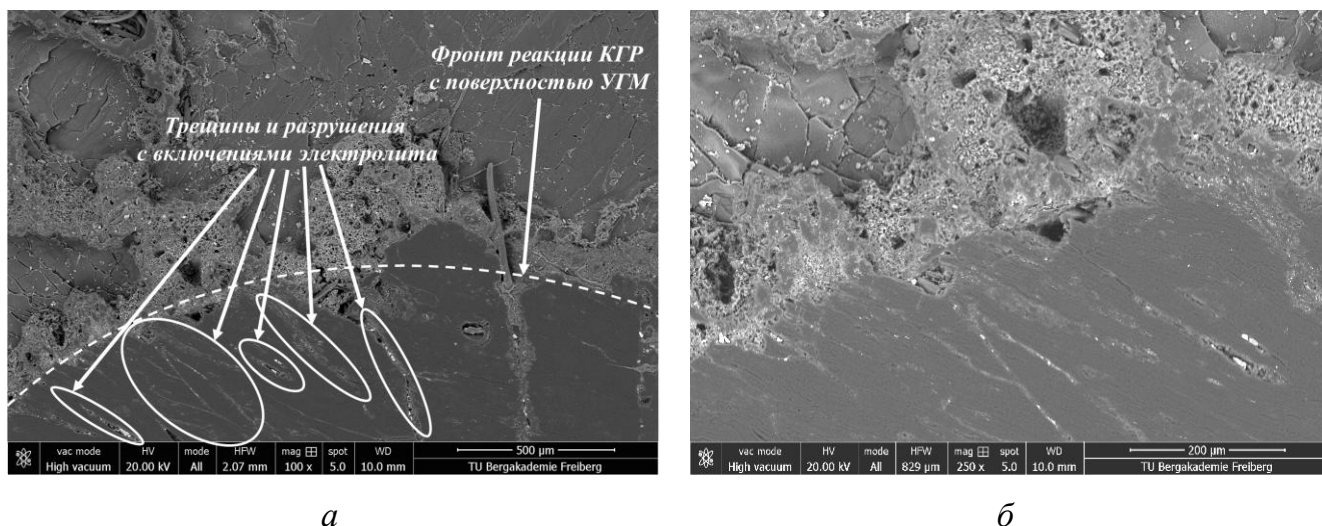


Рисунок 3.24 – Фотографии поверхности шлифа для обработанного образца:

а – 100х; б – 250х [118]

В литературе [29] существуют предпосылки, что ламеллярные соединения щелочных металлов с графитом распадаются при высоких температурах. Авторы в работе [31] выдерживали углеродные материалы в атмосфере парообразного натрия при разных температурах, и доказали, что с повышением температуры уменьшается содержание натрия. С другой стороны, полученные результаты в данной работе показывают, что с повышением температуры содержание натрия в углеграфитовом материале увеличивается, а их значения коэффициентов диффузии изменяются почти в два раза. Это объясняется тем, что небольшие по размеру атомы внедрения, значительно отличаются от параметров решетки и размеров атомов элемента-растворителя, которые удерживаются в своих положениях и связях менее устойчиво, чем узловые атомы кристаллической решетки УГМ. Таким образом, под воздействием электрического тока и при выдержке в изучаемых температурных пределах в системе протекают параллельно две обратимые реакции:



При повышении температуры равновесие реакции (3.4) сдвигается вправо, а реакции (3.5) – влево, то есть повышение температуры увеличивает два противоречивых процесса. При высокой температуре, равновесная активность металлического натрия по реакции (3.4) выше, чем его равновесная активность по реакции (3.5). Следовательно, реакция (3.5) будет сдвигаться вправо с образованием  $\text{NaC}_x$ . Поэтому при повышении

температуры выдержки углеграфитовых образцов в КГР увеличивает содержание натрия в графите.

Таким образом, можно заключить, что коэффициент диффузии натрия снижается почти в 2-3 раза при взаимодействии КГР с обработанным углеграфитовым образцом по сравнению со стандартным, что является доказательством положительного эффекта предварительной обработки поверхности углеграфитовых образцов парами лития. [118]

### **3.4 Изучение механизма внедрения натрия в модифицированные литием поверхностные слои углеграфитовых катодных подовых блоков**

Процессы проникновения натрия в кристаллическую решетку графита согласно работам [3, 29, 105] описываются законами диффузии по механизму внедрения, который заключается в массопереносе вещества межузельными атомами, размещающимися в пустотах кристаллической решетки исходного материала – графита. Размещение диффундирующих атомов лития по принципу внедрения и заполнению вакансий, происходит в том случае, когда на их соотношение влияют такие факторы, как объемное сжатие диффундирующего атома, химическое взаимодействие с другими атомами, присутствующими в кристаллической решетке, наличие локальных дефектов в исходной кристаллической решетке. Все эти показатели определяют уровень энергетического воздействия, а именно энергии активации, которую необходимо затратить к диффундирующему атому в данном объеме кристаллической решетки, чтобы он интеркалировал, связывая узлы. В связи с вышеизложенным, для того, чтобы перейти к определению области протекания процесса, необходимо рассмотреть механизм протекания взаимодействия натрия с поверхностью углеграфитового образца при заданных температурных и временных интервалах в расплаве. При помощи формулы (3.6) были определены значения энергии активации для гетерогенных процессов в системе УГМ – КГР:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.6)$$

где  $E_a$  - энергия активации процесса, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  – температура расплава, К.

Определение значений энергий активации осуществлялось методом построения графической зависимости в координатах  $\ln D - 1/T$ , для которой тангенс угла наклона

равен  $-E_a/R$ . Графики зависимости  $\ln D - 1/T$  показаны на рисунках 3.25а и 3.25б, после обработки которых, определено значение энергии активации процесса диффузии натрия в стандартный углеграфитовый образец –  $E_a = 108$  кДж/моль, а также, для процесса диффузии натрия в обработанный литием углеграфитовый образец –  $E_a = 166$  кДж/моль. [117, 118]

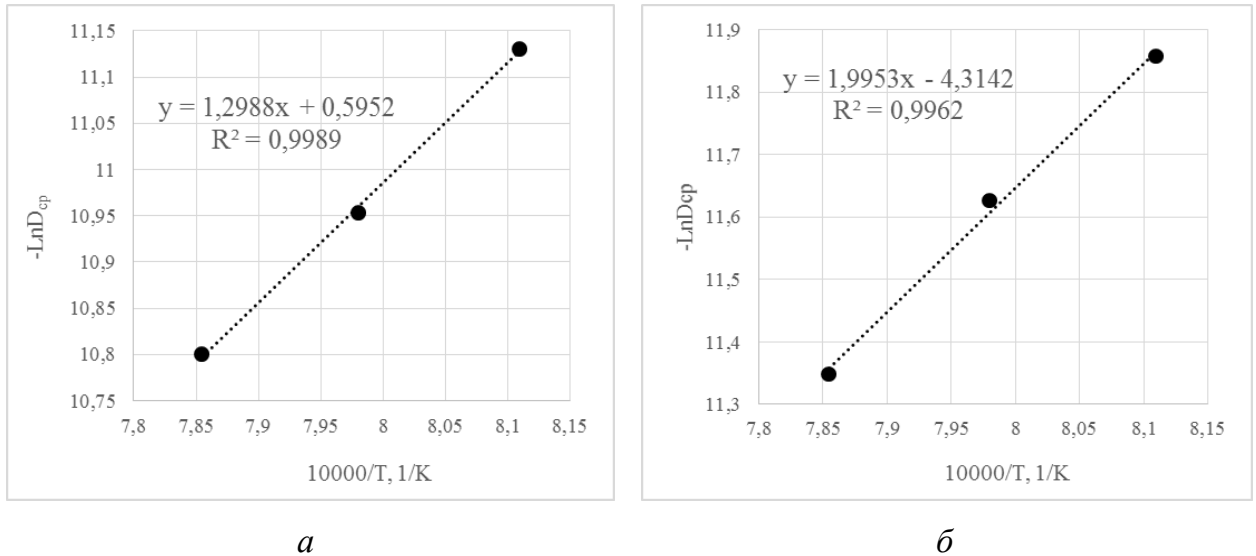


Рисунок 3.25 - Графическая зависимости в координатах  $\ln D - 1/T$  для определения  $E_a$ : а - для стандартного образца; б - для обработанного литием образца

Полученные значения энергий активации, согласно литературным источникам [121], превышают величину энергии активации для идеального диффузионного процесса, значения энергии активации для которой составляет 10 – 40 кДж/моль. Это объясняется тем, что при диффузии натрия в графитовые части УГМ помимо массопереноса имеет место и химическая диффузия, поскольку атомам натрия нужен запас энергии для того, чтобы не только преодолеть барьер потенциальной энергии для внедрения в поверхность образца, но и превысить энергию взаимодействия с другими компонентами КГР.

Так как исследуемая система является многокомпонентной, и помимо диффузии натрия, происходят процессы внедрения других элементов, сопровождающиеся пропиткой поверхности электролитом, такие как образование карбидов алюминия при наличии примесей от токоподводящих и токоотводящих элементов, механическое разрушение поверхности углеграфитового образца вследствие движения и высокой температуры расплава.

Определено [117, 118], что энергия активации процесса диффузии натрия в обработанный угляграфитовый образец в 1,5 раза больше. Это говорит о том, что помимо вышеописанных процессов атому натрия необходимо преодолеть энергетический барьер образовавшихся связей интеркаляционных соединений типа  $\text{LiC}_x$  во время обработки парами лития. При этом необходимо отметить, что только свободные атомы участвуют в диффузии, поэтому атомы натрия, обладающие достаточной свободной энергией, смогут разорвать связь лития и его временных соединений с углеродом в одном месте, или помогают осуществить переход на вакантную позицию в направлении снижения химического потенциала (перпендикулярно поверхности образца), а далее вновь соединяются с углеродом в новом месте. В соответствии с данными [121], энергия связи при сильных взаимодействиях составляет более 150 кДж/моль и является химической. При ближнем порядке между двумя столкнувшимися элементами происходят более сильные взаимодействия, с последующим орбитальным взаимоперемешиванием зарядов и созданием нового орбитального состояния в системе атомов и молекул, а именно образования комплекса ламеллярных соединений. Также можно предположить, что высокий коэффициент диффузии для обработанного литием образца тем, что защищенная поверхность плохо смачивается электролитом, в результате чего снижается диффузионный поток натрия.

В подтверждение полученных результатов, согласно работе [122], данные коэффициентов диффузии и энергии активации описывают только различные области и участки протекания диффузионных процессов. Поэтому, для объяснения процесса диффузии натрия в стандартном угляграфитовом образце принимают обычно диффузию, которая реализуется по границам зерен и характеризуется высокими значениями коэффициента диффузии и низкой энергией активации процесса. Тогда, при диффузии натрия в обработанный парами лития угляграфитовый образец можно определить, как объемный диффузионный процесс, при котором она протекает внутри объема зерен, и характеризуется более высоким значением энергии активации и низким значением коэффициента диффузии.

### 3.5 Разработанные технические решения по способу защиты поверхности подины катода

#### *Способ защиты углеродной футеровки (Патент РФ на изобретение № 2522928)*

Предложены технические решения по способу защиты углеродной футеровки, обеспечивающие снижение рабочего напряжения, а также повышение производительности, срока службы, улучшение сортности алюминия при снижении расхода электроэнергии за счет обработки поверхности углеграфитовой футеровки парами лития. [123]

Суть предлагаемого способа защиты угольной футеровки заключается в том, что при обработке парами лития углеродного блока на его поверхности образуется защитный блокирующий слой.

Способ осуществляют следующим образом. Обожженный катодный блок 1 (рисунок 3.26) переворачивают и плотно устанавливают наружной стороной на чугунный поддон с ребрами жесткости 3, герметизируя зазор по периферии магнезитовой подсыпкой 9. Блок вместе с поддоном помещают на подину газовой печи 2. Перед нагревом блока открывают шибер 6, и, при помощи системы патрубков 7, из аэродозатора 5 подают карбонат лития 4 на дно чугунного поддона через загрузочные отверстия 8, над слоем карбоната лития устанавливается стальная сетка 10, на которую засыпают кристаллический кремний. Отходящие газы после расплавления карбоната лития утилизируются через устройство для дожигания 11.

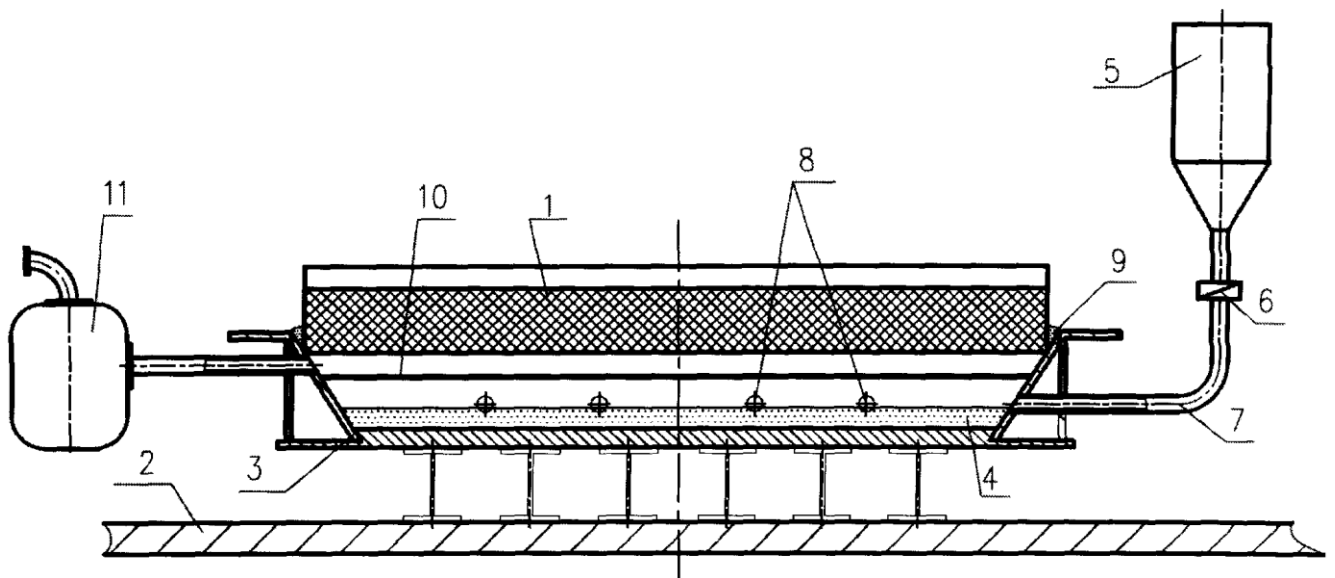


Рисунок 3.26 – Установка для обработки поверхности углеграфитовых катодных блоков парами лития [123]

Катодный блок устанавливают наружной поверхностью на специальный чугунный поддон, заполненный предварительно прокаленным карбонатом лития, помещают в газопламенную печь, не допуская утечек паров лития, и нагревают до температуры 1300-1400 °С с последующей выдержкой при максимальном значении температуры в течение 2-3 часов, обеспечивая непрерывную дозированную подачу карбоната лития под слой кремния в течение 2-3 часов, гарантируя проникновение паров лития в глубину угольного блока между слоями углерода и во внутренние поры. На стадиях нагрева и прокалики при помощи аэродозатора производят постепенную загрузку карбоната лития в расплав под слой кремния.

При предварительной прокалке в шахтной печи  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при температуре 750-850 °С происходит образование оксида лития, который в дальнейшем частично возгоняется в газопламенной печи при нагреве выше 1000 °С, по следующей реакции:  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$  для получения паров лития, для пропитки углеграфитового материала применяли восстановление оксида лития кристаллическим кремнием (в виде мелких отходов). На слой карбоната лития равномерно засыпали слой кремниевой пыли. При взаимодействии Si с возгонами  $\text{Li}_2\text{O}$  образуется устойчивый оксид кремния  $2\text{Li}_2\text{O} + \text{Si} = 4\text{Li} + \text{SiO}_2$

При проведении атомно-эмиссионного исследования образцов, отобранных от блоков в течение прокалики, доказано, что на первом этапе прокалики необожженного угольного блока парообразным литием происходит внедрение Li и металлизация пор, при этом в структуре образуются соединения внедрения типа  $\text{Li}_x\text{C}_y$ , которые накапливаются в поверхностных слоях, с течением времени при повышении температуры в глубине блока между слоями графита на стадии интеркаляции кристаллизуется устойчивая фаза  $\text{LiC}_6$ . Определено, что энергия активации образования этих фаз составляет соответственно 12,4 кДж/моль, что указывает на диффузионные затруднения процессов. Начальная концентрация литиевых дефектов в диапазоне температур 1300-1400 °С составляет 0,025-0,034 моль/см<sup>3</sup>, коэффициент диффузии  $(4,66 \pm 0,5) \text{ м}^2/\text{с}$ . При выдержке до заданной температуры возрастает скорость образования кристаллических интеркаляционных фаз и компоненты твердого раствора, вносят изменение в параметр кристаллической решетки. Это означает, что происходит кристаллизация и достраивание кристаллической углеродной решетки со срастанием

слоев графита, которое, в целом, не вызывает увеличения силы разрушения в угольной футеровке. При изучении образцов установлено, что катодные блоки на основе углеграфитовых материалов, полученные по предлагаемому способу, отличаются высокими техническими характеристиками по сравнению со стандартными блоками. Так для образцов катодного блока ПБ-30, обработанных по способу, увеличились кажущаяся плотность с 1,54 до 1,96-1,98 г/см<sup>3</sup>, а истинная плотность с 1,94 до 2,11-2,15 г/см<sup>3</sup>. Кроме того, для образцов катодного блока ПБ-35, обработанных по способу, улучшились прочностные характеристики. Также, для образцов катодного блока ПБ-35, обработанных по способу, удельное электросопротивление снизилось на 3-5 единиц от стандартного образца - до 32-30 мкОм·м. Эти изменения определяются особенностями структуры обработанных по способу защиты катодных блоков, наличием в них свободных валентных зон, играющих роль электронных ловушек, обеспечивающих высокую скорость диффузии лития вглубь блока и стабильность интеркалятов Li<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. Все это позволяет создать блокирующий антидиффузионный слой и защитить катодные блоки, при этом предотвращается инфильтрация электролитического алюминия и внедрение натрия. Таким образом, использование предлагаемого способа позволяет повысить стойкость угольной футеровки, а, следовательно, и срок службы электролизера, увеличить производительность электролизера, улучшить сортность получаемого алюминия, снизить расход потребления электроэнергии за счет снижения рабочего напряжения (при падении напряжения в подине за счет предотвращения металлизации подины натрием и электролитическим алюминием). [123]

*Способ защиты углеграфитовой подины алюминиевого электролизера (Патент РФ на изобретение № 2626128)*

Предложены технические решения по способу защиты углеграфитовой подины алюминиевого электролизера, обеспечивающие повышение стойкости и прочности углеграфитовой футеровки, увеличение срока службы и производительности электролизера, улучшение сортности получаемого алюминия, снижение расхода электроэнергии за счет уменьшения удельного электрического сопротивления углеграфитовой футеровки. [124]

Техническим результатом изобретения является повышение стойкости углеграфитовой футеровки для повышения срока службы и производительности

электролизера, улучшения сортности алюминия, снижения расхода электроэнергии за счет уменьшения удельного электрического сопротивления углеродистой футеровки.

Технический результат достигается тем, что слой формируют из шихты, содержащей кокс, карбонат лития и кристаллический кремний, после формирования слоя проводят обжиг подины при температуре от 950 до 970 °С

Способ реализуется следующим образом. На подине электролизера с обожженными анодами для формирования защитного покрытия последовательно засыпается слой сопротивления толщиной 45 мм, состоящий из кокса, порошка карбоната лития и дробленого кристаллического кремния в отношении 65:21:14 мас. %. Данное соотношение компонентов обеспечивает протекание реакций восстановления лития при образовании устойчивых соединений  $LiC_6$ . Предварительно шихту разравнивают уровневой линейкой и прокатывают ручным катком, затем на слой сопротивления опускают анодный массив. В пространство борт-анод последовательно загружают пусковое сырье в составе мас. %: кальций фтористый - 6; криолит - 25; электролит оборотный - 45; криолит флотационный - 6 и глинозем - остальное. После замыкания системы включают ток с использованием шунтов-реостатов, и начинают обжиг на сопротивлении при постепенном росте температуры от 950 до 970 °С в температурном режиме 20 °С/ч. При выходе электролизера на полную нагрузку тока, соответствующего току серии электролиза, продолжительность обжига составляет по времени от 48 часов и больше, и зависит от размера и параметров шахты электролизера, электрического сопротивления на участке электрический слой сопротивления - катодные блоки, а также количества теплоизоляционных материалов, применяемых на обжиге.

Использование компонентов шихты электрического слоя объясняется следующим образом. Под действием электрического тока и роста температуры при использовании данного состава шихты, на поверхности углеродистой футеровки образуется защитный антидиффузионный слой. Углеродистые материалы имеют свойство образовывать фазы внедрения при постепенном нагреве благодаря их слоистой структуре и протеканию реакции взаимодействия (интеркаляции) в межслоевых пространствах углерода и графита с высокой скоростью. Применение карбоната лития совместно с кристаллическим кремнием обеспечивает снижение негативных эффектов, связанных с адсорбцией и проникновением натрия в углеродистую футеровку на

стадии пуска электролизера, поскольку атомы лития из-за своего маленького радиуса, в отличие от других щелочных металлов, способны внедряться в слои и поры угольного материала без искажения кристаллической структуры углерода. Эффективность процесса интеркаляции лития в углеграфитовом материале зависит от его структуры и состава, которые определяют кинетические и количественные характеристики процесса внедрения лития.

Под действием роста температур карбонат лития при 750-800 °С переходит в форму оксида лития по реакции 1, который в дальнейшем при температуре 950 °С и выше взаимодействует с кристаллическим кремнием, образуя оксид кремния и свободный литий по реакции 2. После проникновения в поверхностные слои углеграфитовой подины под действием постоянного тока и температуры 950 °С и выше атомы лития взаимодействуют с узлами решетки графита с образованием устойчивых соединений  $\text{LiC}_6$ , при котором изменяются структура и свойства катодных блоков. Также происходит упрочнение поверхности катодных блоков подины с увеличением удельного веса материала за счет металлизации внутренних слоев.



Испытания предлагаемого способа по созданию защитного антидиффузионного слоя проводили на лабораторной установке с параметрами пускового режима, приближенными к промышленным условиям. Лабораторная установка выполнена в виде электролитической ячейки. В качестве анода использовался стандартный образец обожженного анода, в качестве катода - образец стандартного катодного блока ПБ-35. Для формирования защитного покрытия на катод насыпали и выравнивали слой сопротивления толщиной 30 мм из шихты кокса, карбоната лития и кристаллического кремния в пропорциях 65:21:14 мас. %. После замыкания системы включают ток и проводят обжиг при температуре от 950 до 970 °С. Показания температуры регистрируют по поверхности углеграфитового блока при помощи контактной термопары ТХА. При достижении температуры от 950 до 970 °С обжиг прекращают, а образцы обожженного катода отправляют на аналитическое исследование для определения свойств катодных блоков. При проведении атомно-эмиссионного исследования образцов, отобранных от блоков после обжига, доказано, что на первом этапе обжига углеграфитового блока происходит внедрение лития и поверхностная

металлизация пор, при этом в структуре образуются соединения внедрения различного стехиометрического состава типа  $\text{Li}_x\text{C}_y$ , которые накапливаются в поверхностных слоях, с течением времени при повышении температуры по высоте катодного блока подины, и между слоями графита на стадии интеркаляции формируется устойчивая фаза  $\text{LiC}_6$ . Лабораторная схема установки представлена на рисунке 3.27.

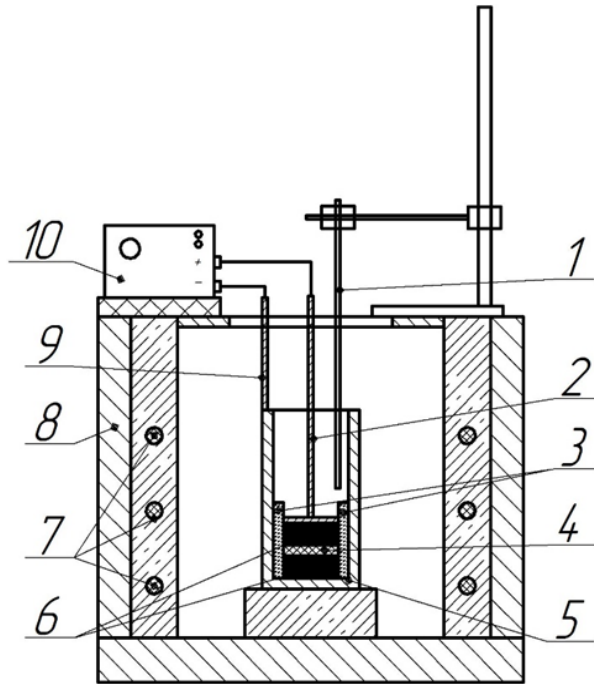


Рисунок 3.27 - Схема лабораторной установки:

- 1 — термопара хромель-алюмель; 2 — токоподвод; 3 — асбестовая подкладка;  
 4 — токопроводящий слой; 5 — стальной стакан; 6 — углеродистый материал;  
 7 — нагревательные элементы; 8 — шахтная печь; 9 — токоотвод;  
 10 — выпрямитель тока

При изучении образцов установлено, что катодные блоки на основе углеродистых материалов после обжига под слоем шихты, состоящей из кокса, карбоната лития и кристаллического кремния, отличаются более высокими физико-техническими характеристиками по сравнению с первичными стандартными образцами. [124]

### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 3

1. Изучено поведение углеродистых материалов, прошедших воздействие в расплаве  $\text{LiF}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  без присутствия криолита и фторидов щелочных металлов для достоверной оценки влияния лития на поверхностные слои углеродистого катода. Исследование химического состава и структуры углеродистого материала после

взаимодействия с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  показало существование сопутствующих электролизу высокотемпературных взаимодействий компонентов системы в расплаве, которые сопровождаются как разрушением рабочей поверхности углеграфитового материала, так и упрочнением поверхности, которое не подвергается разрушению на воздухе.

2. Результаты исследований взаимодействия углеграфитового материала с расплавом  $\text{LiF}$  показали, что образец над расплавом подвержен разрушению из-за окисления его кислородом воздуха. Непосредственное же взаимодействие расплава  $\text{LiF}$  с образцом УГМ не выявлено. Эффективность применения  $\text{LiF}$  в малых количествах в КГР для увеличения стойкости углеграфитовой футеровки, не выявлена в отличие от  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Несмотря на то, что после электролиза в расплаве  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  без присутствия криолита и фторидов щелочных металлов визуальный осмотр показал разрушение рабочей области, в малом же количестве (3-4 %) в КГР данная добавка на начальных этапах работы электролизера после его пуска позволит уменьшить пропитку поверхности подины натрием наряду с увеличением электропроводности и снижением рабочей температуры КГР.

3. Представленные результаты исследований по изучению процесса внедрения натрия в обработанные парами лития углеграфитовые материалы во время электролиза КГР доказывают положительный эффект предварительной обработки поверхности углеграфитовых образцов. Обнаружено и доказано уменьшение концентрации натрия на одинаковом расстоянии от поверхности образца для обработанных образцов в исследуемых температурных и временных интервалах. Доказано, что скорость пропитки натрием в углеграфитовый материал повышается с увеличением температуры и времени выдержки образца в КГР.

4. Полученные результаты экспериментов, позволили рассчитать коэффициенты диффузии происходящих процессов, на основе которых можно предположить, что стадия диффузии определяет скорость процесса формирования в структуре УГМ ламеллярных соединений в углеграфитовых материалах. Сравнение значений коэффициентов диффузий показало, что образованный интеркаллированный слой толщиной 5-7 мм за счет предварительной обработки парами лития имеет наиболее эффективную активную защиту в начальный момент времени выдержки образца в электролите в течение 8-9 часов, что полностью удовлетворяет промышленным запросам, так как, согласно промышленной практике наибольшая степень разрушений

углеграфитовой футеровки приходится на момент пуска электролизеров. Следовательно, максимальная защита поверхности катодной футеровки в первые часы работы электролизера, является наиболее значимой и определяющей весь жизненный цикл работы электролизера.

5. Рассчитаны значение энергии активации процесса диффузии натрия в стандартный углеграфитовый образец –  $E_a = 108$  кДж/моль, а также процесса диффузии натрия в обработанный литием углеграфитовый образец –  $E_a = 166$  кДж/моль. Выявлено, что диффузия натрия в углеграфитовые материалы, помимо массопереноса, имеет характер химической диффузии. Энергия активации процесса диффузии натрия в обработанный углеграфитовый образец в 1,5 раза больше чем энергия активации диффузии натрия в стандартный образец, 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. Разработаны технические решения по способу защиты углеродной футеровки, обеспечивающие повышение стойкости и прочность углеграфитовой футеровки, снижение рабочего напряжения, а также повышение производительности, срока службы, улучшении сортности алюминия при снижении расхода электроэнергии за счет обработки поверхности углеграфитовой футеровки литием (Патент РФ на изобретение «Способ защиты углеродной футеровки» № 2522928, патент РФ на изобретение «Способ защиты углеграфитовой подины алюминиевого электролизера» № 2626128).

**Научное положение 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.

#### **ГЛАВА 4 ПРИМЕНЕНИЕ ПОДОВЫХ МАСС, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИТИЕВЫМИ ДОБАВКАМИ, ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ МЕЖБЛОЧНЫХ И ПЕРИФЕРИЙНЫХ ШВОВ УГЛЕГРАФИТОВОЙ ПОДИНЫ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА**

Повышение качества подовых масс совершенствуется за счет комплексного подхода: варьирование состава составляющих и добавление различных добавок. Несмотря на активные научные разработки, получение высококачественного продукта для повышения срока службы электролизеров выше проектных значений все еще остается актуальной задачей. В связи с этим представляет научно-технический интерес в получении подовой массы с улучшенными техническими и физико-химическими свойствами.

Если не учитывать негативное влияние взаимодействия натрия с углеграфитовыми материалами, графит может активно реагировать с щелочными металлами, переходя в формы интеркалятных соединений типа «щелочной металл-графит». Подобные взаимодействия с угольной футеровкой присущи и другим щелочным металлам, в частности литию [3]. Научно-практический интерес представляет проведение исследований, связанных с поведением лития, поскольку небольшие размеры атомов лития дают возможность для их легкого проникновения в слои углерода, и в отличие от других щелочных металлов, они способны внедряться в слои и поры блока без искажения кристаллической структуры углерода с изменением свойств УГМ.

Исследования и практические результаты с УГМ [117, 118], пропитанными литием, показывают, что скорость проникновения натрия в стандартный катодный материал на несколько порядков выше, чем для предварительно пропитанного литием катодного материала. Некоторые исследователи предполагают [3], что атомы лития при интеркаляции занимают практически все вакансии и участки в порах, останавливая проникновение натрия из КГР и процесс реагирования натрия с углеродом. Определено и доказано, что предотвращаются локальные расширения в футеровке, и сокращается уровень пропитки фтористыми солями. [104]

В работе [109] по исследованию влияния литиевых добавок в КГР, выявлено их положительное влияние на свойства углеграфитовой подовой футеровки (подовых блоков). Установлено активное влияние лития на изменение физических и

эксплуатационных свойств футеровки в результате процесса интеркаляции. Улучшение свойств углеграфитовой футеровки электролизера подтверждено серией экспериментальных работ, проведенных ранее с литиевыми электролитами.

Несмотря на положительное влияние лития на стойкость углеграфитовой футеровки [107-109, 113, 117, 118], на сегодняшний день отсутствуют технические решения, направленные на увеличение срока службы футеровочных углеграфитовых материалов к проникновению натрия.

В данной работе предлагается использовать литиевые добавки в ХНПМ с целью получения модифицированной структуры межблочных и периферийных швов для увеличения стойкости к внедрению натрия, и определения рационального содержания добавки в ХНПМ для повышения электропроводности.

#### **4.1 Исследование стойкости холодно-набивных подовых масс к пропитке натрием**

Результаты исследований процесса проникновения натрия в образцы ХНПМ, а также влияния модифицирующей добавки в ХНПМ на этот процесс, представленных в таблице 4.1 и на рисунках 4.1-4.6, показывают положительное влияние используемой модифицирующей добавки. [125] Видно, что с увеличением содержания добавки в стандартной ХНПМ концентрация натрия снижается и соответствует линейной зависимости, что подтверждается коэффициентом детерминации в диапазоне от 0,95 до 0,99. Максимальное изменение концентрации внедрившегося натрия в сравнении со стандартным образцом наблюдается для образца состава 13 (6 % добавки), выдержанного в течении 6 часов в КГР при температуре 960 °С и составляет 0,799 мас. %. Минимальное изменение составляет 0,326 мас. % для образца состава 13 (6 % добавки), выдержанного в течении 12 часов в КГР при температуре 1000 °С. Данные совпадают с результатами работы [46], где было доказано, что скорость проникновения натрия в УГМ медленно снижается с уменьшением температуры.

Согласно исследованиям Рапопорта [29], был впервые установлен характер взаимодействия натрия с различными угольными материалами, применяемыми в производстве угольных материалов. Было установлено, что по убыванию стойкости при взаимодействии щелочных металлов угольные материалы располагаются в следующей последовательности: графит, антрацит, литейный, пековый и нефтяной кокс. Проведенные исследования с внедрением натрия в образцы, вырезанных из стандартных

углеграфитовых подовых блоков, показали, что максимальная концентрация натрия, наблюдаемая в поверхностном слое при 12 часовой выдержке в КГР и температуре 1000 °С, составляет 2,453 мас. % (подробнее о распределении натрия в образцах, изготовленных из стандартных подовых блоков в главе 3), что в 2 раза меньше по сравнению со значением концентрации внедрившегося натрия в стандартный образец ХНПМ при тех же условиях, 4,847 мас. %.

Таблица 4.1 – Результаты анализов экспериментальных образцов

Состав	T = 960°C			T = 980°C			T = 1000°C		
	Время выдержки, час			Время выдержки, час			Время выдержки, час		
	6	9	12	6	9	12	6	9	12
1	3,352	3,739	4,207	3,754	4,152	4,532	4,121	4,583	4,847
2	3,323	3,742	4,185	3,723	4,121	4,527	4,103	4,576	4,836
3	3,198	3,579	4,142	3,698	4,032	4,512	4,076	4,543	4,812
4	3,159	3,523	4,112	3,711	3,842	4,463	3,984	4,521	4,784
5	3,138	3,543	4,052	3,642	3,811	4,401	3,957	4,486	4,742
6	3,115	3,512	3,995	3,612	3,742	4,353	3,892	4,443	4,712
7	2,843	3,462	4,023	3,552	3,703	4,312	3,876	4,412	4,672
8	2,802	3,402	3,912	3,483	3,667	4,273	3,845	4,376	4,633
9	2,763	3,398	3,854	3,502	3,627	4,218	3,812	4,323	4,612
10	2,702	3,352	3,792	3,437	3,572	4,163	3,752	4,287	4,587
11	2,634	3,286	3,785	3,395	3,526	4,086	3,712	4,232	4,562
12	2,572	3,202	3,723	3,352	3,473	3,923	3,682	4,212	4,543
13	2,553	3,192	3,694	3,335	3,458	3,892	3,652	4,183	4,521

В результате обработки экспериментальных данных, построены графические зависимости с высоким значением достоверности, которые приведены на рисунках 4.1-4.6. Кривые, представленные на рисунках 4.1-4.6 имеют линейный ниспадающий характер, который характеризует положительный эффект применения добавки на основе карбоната лития и кремния, поскольку при увеличении процентного содержания добавки в ХНПМ наблюдается уменьшение концентрации натрия в обожженных образцах ХНПМ после выдержки их в электролите. Кривые, представленные на рисунках 4.2, 4.4 и 4.6, показывают, что с увеличением температуры КГР увеличивается и концентрация внедрившегося натрия. Это объясняется тем, что с увеличением температуры КГР увеличивается активность натрия, а на поверхности образца образуются поры, разрывы и трещины, которые создают благоприятные условия для пропитки и внедрения натрия.

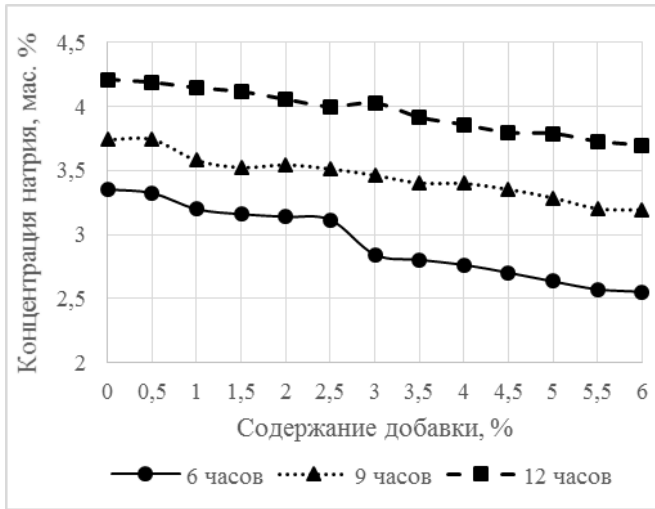


Рисунок 4.1 – Концентрация внедрившегося натрия при различном времени выдержки образцов с температурой КГР 960°C

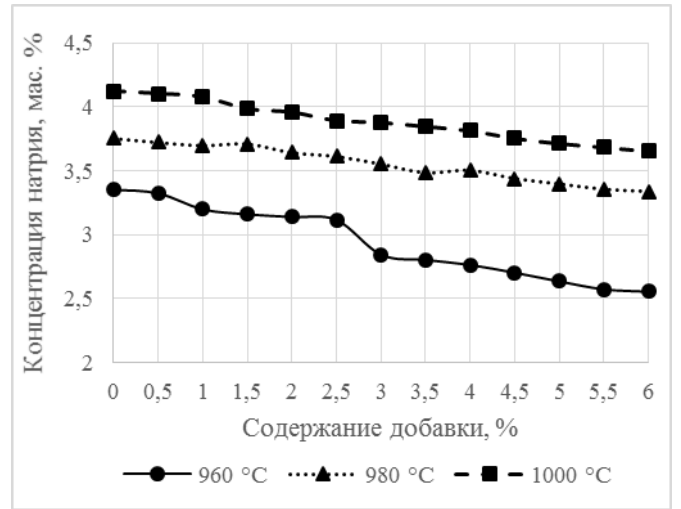


Рисунок 4.2 – Концентрация внедрившегося натрия при различной температуре КГР для 6 часов выдержки

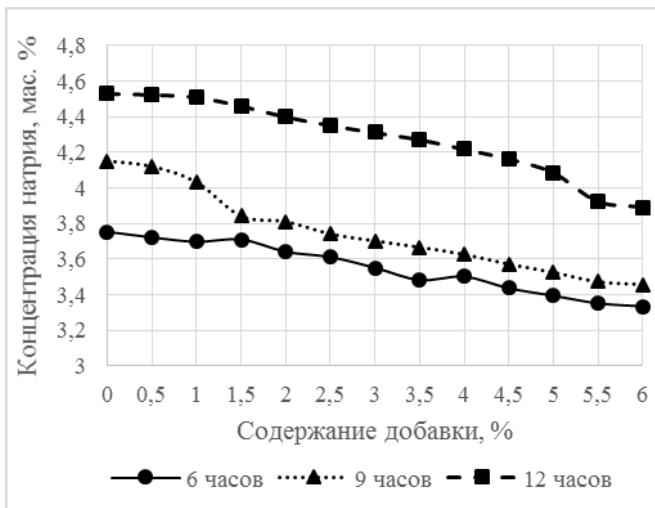


Рисунок 4.3 – Концентрация внедрившегося натрия при различном времени выдержки образцов с температурой КГР 980°C

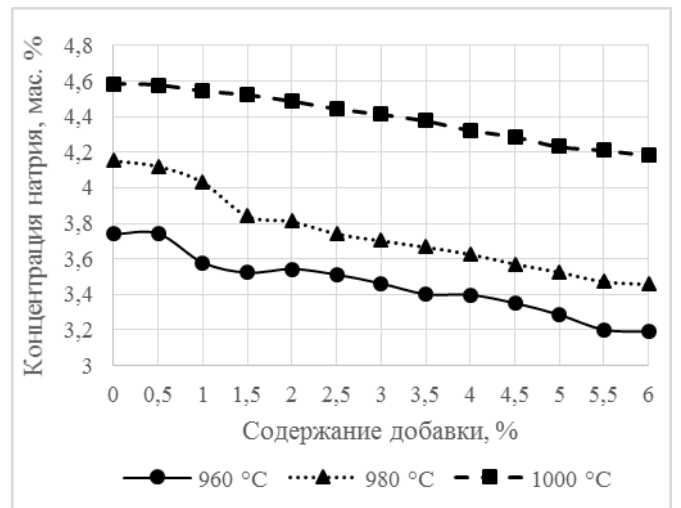


Рисунок 4.4 – Концентрация внедрившегося натрия при различной температуре КГР для 9 часов выдержки

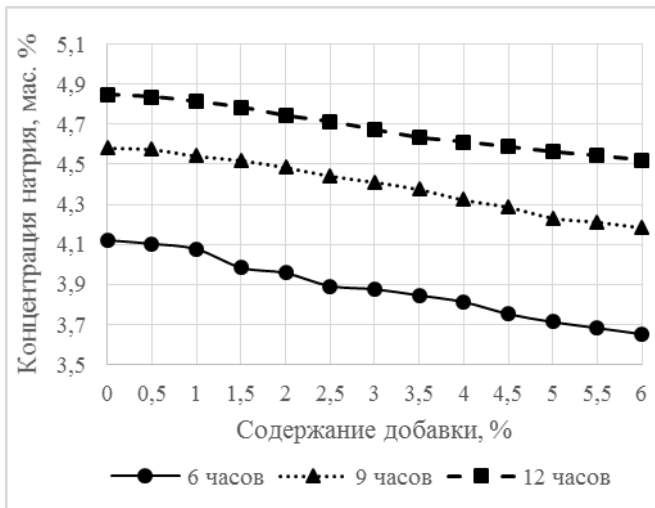


Рисунок 4.5 – Концентрация внедрившегося натрия при различном времени выдержки образцов с температурой КГР 1000°C

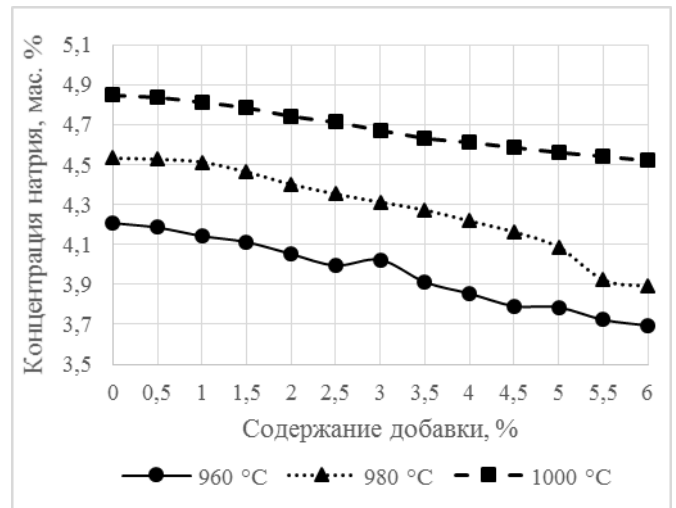


Рисунок 4.6 – Концентрация внедрившегося натрия при различной температуре КГР для 12 часов выдержки

Снижение концентрации натрия в образцах ХНПМ при применении модифицирующей добавки можно объяснить следующими факторами. Во-первых, рентгенофазовый анализ показал, что в прореагировавшей части содержатся исходные вещества  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Si}$  (рисунок 4.7-4.10). Данный факт обусловлен неполным протеканием реакции разложения и перехода  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в оксид лития  $\text{Li}_2\text{O}$  с последующим высвобождением свободного лития в виде металла и ионов. Расплавленная смесь карбоната и оксида лития заполняет все пустоты и поры в теле обожженного образца ХНПМ, закрывая тем самым доступ к пропитке КГР и внедрению натрия.

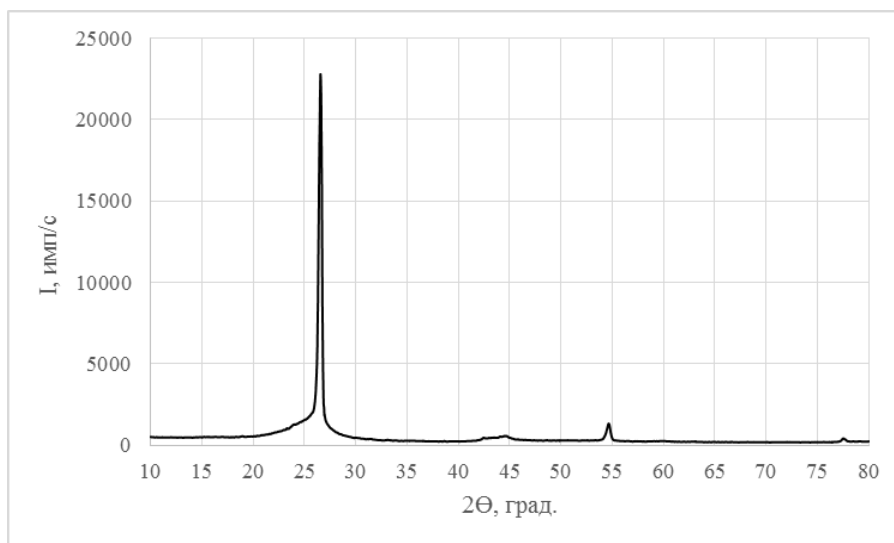


Рисунок 4.7 - Рентгенофазовый анализ обожженной ХНПМ без добавки

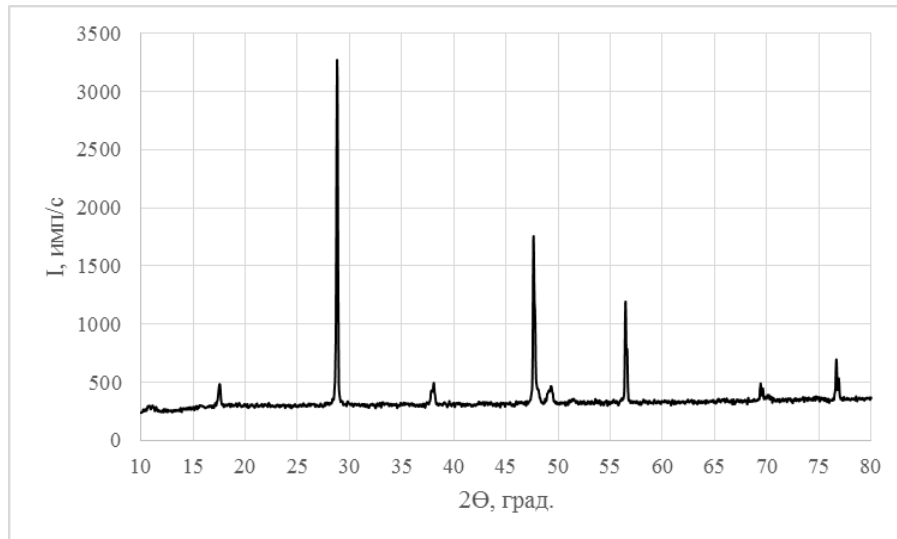


Рисунок 4.8 - Рентгенофазовый анализ применяемого кремния

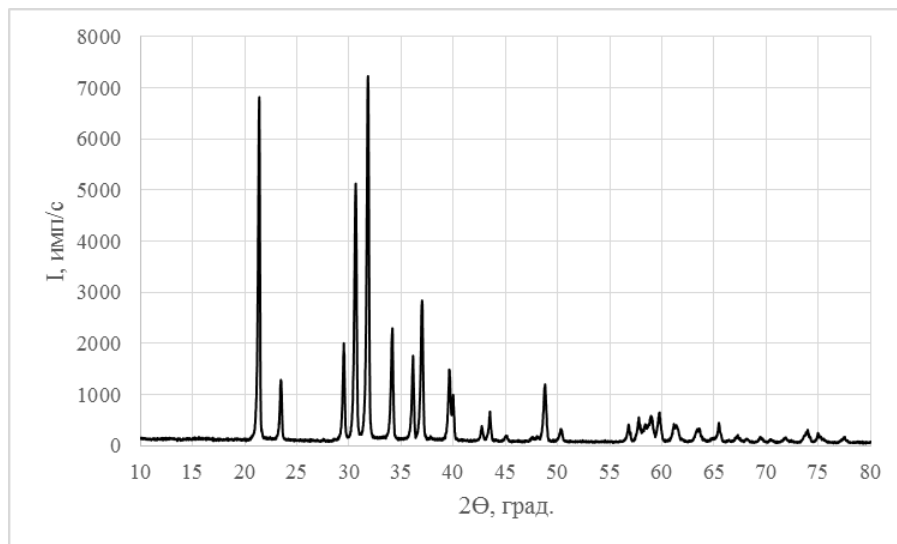


Рисунок 4.9 - Рентгенофазовый анализ карбоната лития

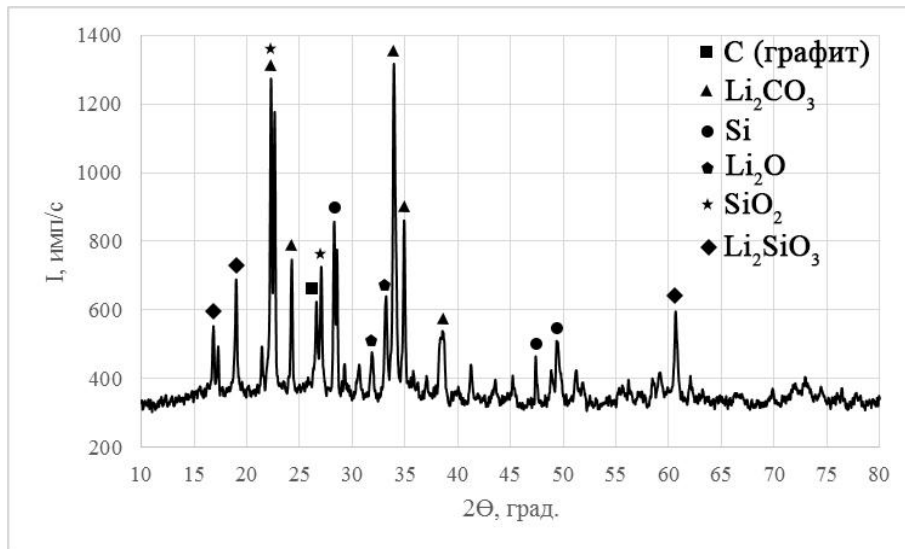


Рисунок 4.10 – Рентгенофазовый анализ обожженных образцов ХНПМ с добавкой

Несмотря на это, согласно данным [46], литий ниже температуры 1000 °С может существовать как беспорядочный твердый раствор, в котором он может двигаться, а не как определенное соединение или ряд соединений (рисунок 4.11). Подвижность лития проявляется коэффициентом диффузии порядка  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Данный порядок коэффициента диффузии характерен для жидкости и для таких твердых соединений при высокой температуре, например, как  $\text{Ag}_2\text{S}$ , в котором анионы  $\text{S}^{2-}$  формируют упорядоченную решетку, а меньшие по размеру катионы  $\text{Ag}^+$  беспорядочны и свободно мигрируют по вакансиям дальнего порядка, как в расплаве. Таким образом, можно предположить, что эффект ионизации лития при прохождении тока под воздействием давления избыточных паров и температуре более 1000 °С создает условия для внедрения в слоистые структуры графита ионов лития.

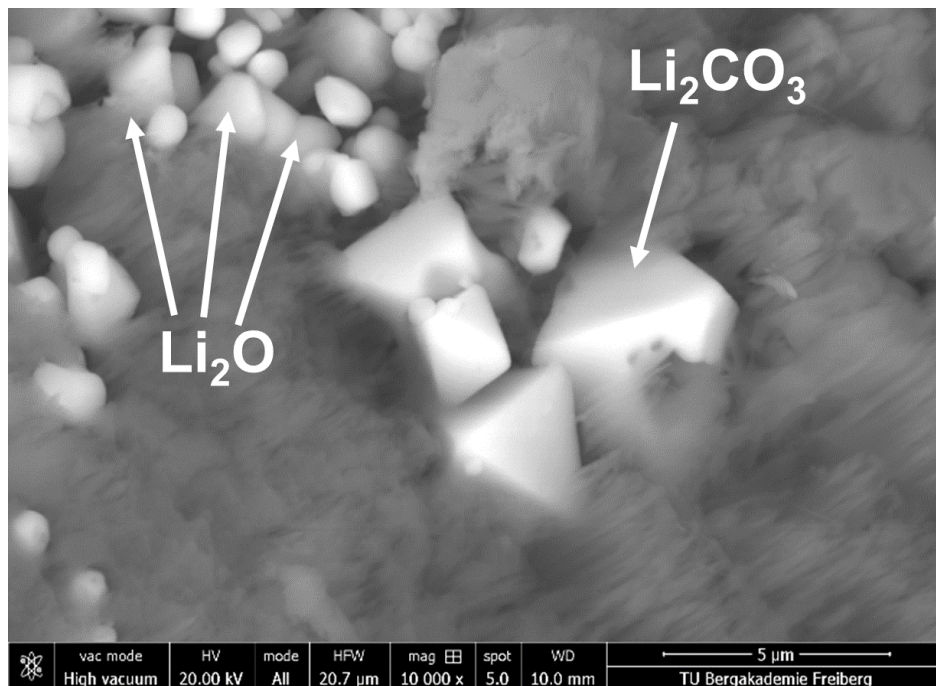


Рисунок 4.11 – Кристаллы  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  в образце с добавкой после выдержки в электролите

Во-вторых, продуктом реакции взаимодействия оксида лития и оксида кремния (реакция 4.1) является оксид кремния, обладающий стойкостью к абразивному износу поверхности образцов, а также силикат лития (рисунок 4.10), применение которого в строительстве повышает прочность бетона к сжатию, более чем на 25 %, а устойчивость к истиранию от 2,5 до 10 раз [126].



Следует отметить, что образцы после обжига составов 3-13 (подробнее об изготовленных составах в главе 3), отличаются осыпаемостью и хрупкостью (рисунок 4.12а), что не характерно для образцов с добавками (рисунок 4.12б). Поэтому, можно предположить, что наличие частиц кремния, его оксидов и силиката лития выполняют роль армирующих (упрочняющих) добавок для ХНПМ. Также, наряду с использованием добавок повышается координационное число связей между частицами наполнителя УГМ с одновременным уплотнением структуры графита за счет интеркалированного в кристаллическую решетку лития с образованием устойчивых соединений  $\text{Li}_x\text{C}_y$ . В результате, наблюдается уменьшение негативных эффектов, связанных с адсорбцией и проникновением натрия в углеграфитовый образец ХНПМ, а также снижается подверженность к абразивному износу поверхности катодного блока,

что подтверждается при исследовании образцов после выдержки их в КГР (рисунок 3.2). [108, 109]



Рисунок 4.12 - Образцы, изготовленные из ХНПМ:

а – без добавки; б – с добавкой

Также можно предположить, что атомы лития, образовавшиеся по реакции (2.2) во время обжига образцов интеркалировали в межслоевые графитовые структурные слои с образованием устойчивых соединений  $Li_xC_y$ , при котором изменяется структура и свойства углеграфитовых материалов. Это подтверждается известным фактором, что с увеличением атомного радиуса щелочного металла, внедряющегося в кристаллическую решетку графита, деформация структуры будет возрастать, но если на углеграфитовые материалы воздействует атом лития, имеющий самый маленький атомный радиус из всех щелочных металлов, то деформация оказывается значительно меньшей или совсем отсутствует, чем при внедрении натрия. По степени внедрения лития, углеграфитовые материалы располагаются в такой же ряд, как и при действии на них натрия. Основной движущей силой внедрения является передача s-электрона щелочного металла в  $\pi$ -связь углеродного материала. Затем ионизированные атомы металла проникают в углеродную структуру. Таким образом, процесс тесно связан с реакциями внедрения доноров [29].

Согласно результатам работы [120] известно, что внедрение щелочных металлов в твердых телах существенно зависит от дефектов кристаллической решетки. Увеличение числа дефектов, главным образом приводит к росту числа вакансий, что облегчает перемещение атомов в твердом теле, и повышает значение коэффициента их диффузии. Поэтому, можно утверждать, что при предварительном целенаправленном воздействии на структуру графитированных фаз в образцах ХНПМ при помощи добавки, все

вакантные области переходят в состояние интеркаллированных литием, что в последующем усложняет диффузию натрия в образцы ХНПМ.

Выполненные исследования на сканирующем электронном микроскопе Quanta 250 FEG образцов выдержанных в КГР, показали наличие содержания компонентов расплава, а также кремния (область 1 на рисунке 4.13). В качестве сравнения представлена фотография частицы ХНПМ без добавки и без выдержки в КГР.

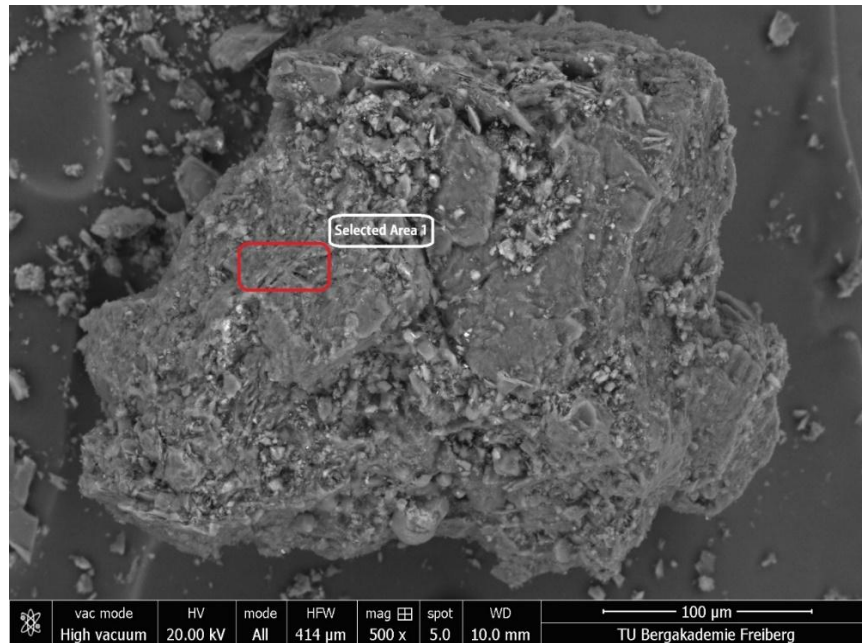


Рисунок 4.13 – Структура поверхности частицы ХНПМ с добавкой

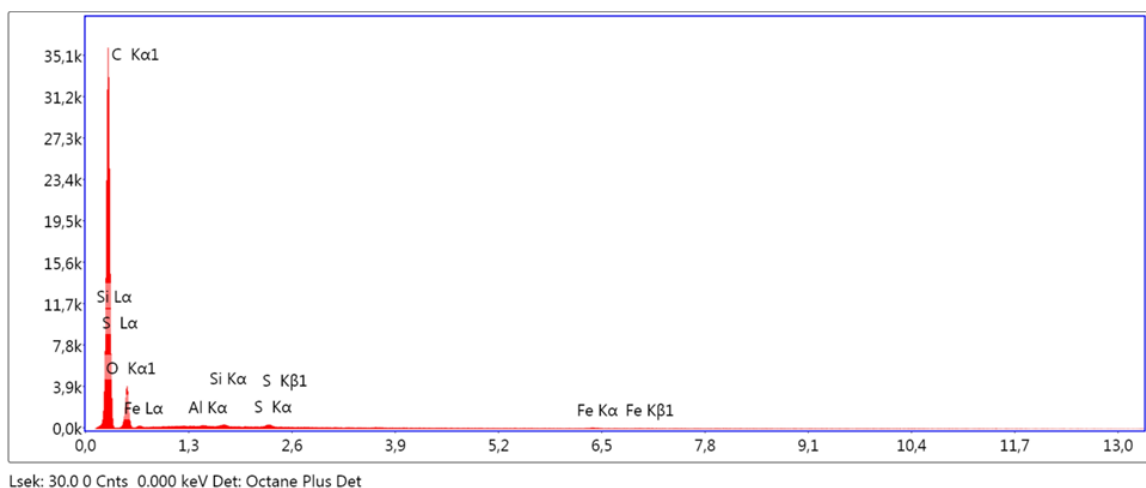


Рисунок 4.14 – Распределение элементов на поверхности частицы ХНПМ с добавкой

Таблица 4.2 – Элементный состав исследуемой области на поверхности частицы ХНПМ с добавкой

Элемент	Мас. %	Атомн. %
C	78,02	82,73
O	21,45	17,07
Al	0,05	0,02
Si	0,12	0,06
S	0,22	0,09
Fe	0,15	0,03

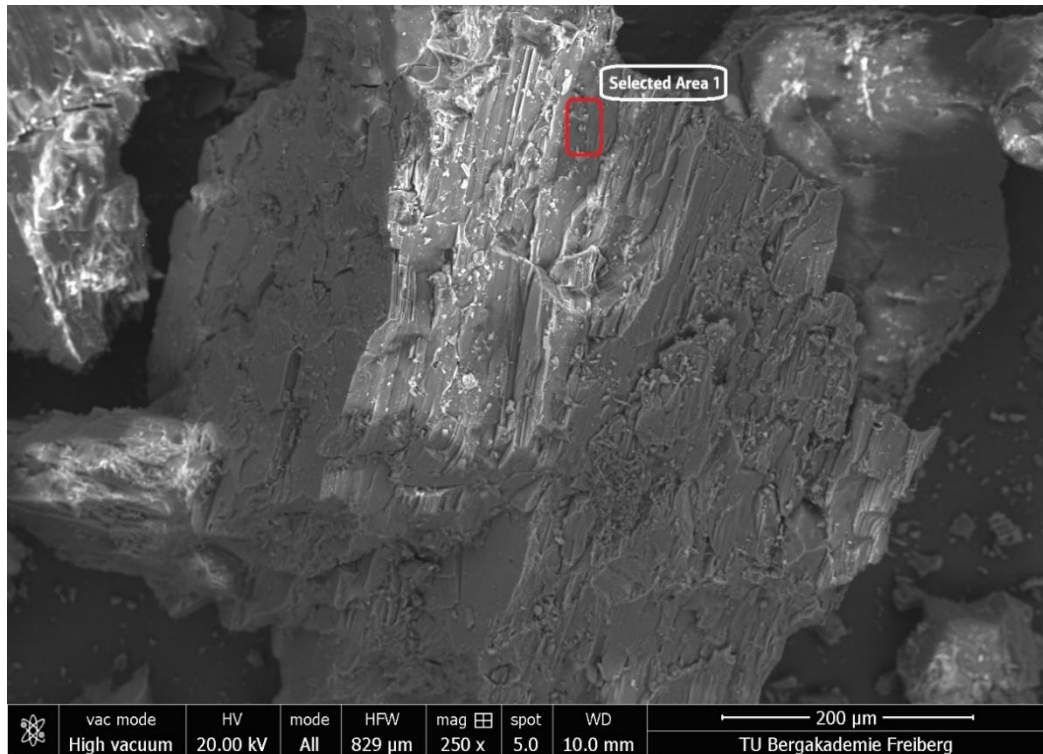


Рисунок 4.15 – Структура поверхности частицы ХНПМ без добавки

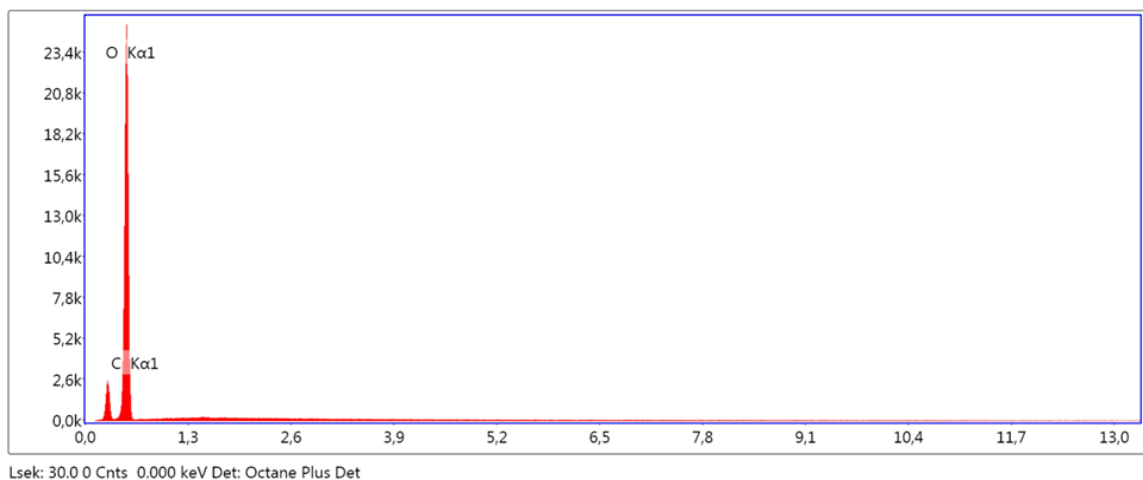


Рисунок 4.16 – Распределение элементов на исследуемой области поверхности частицы ХНПМ без добавки

Таблица 4.3 – Элементный состав исследуемой области на поверхности частицы ХНПМ с добавкой

Элемент	Мас. %	Атомн. %
С	18,52	23,24
О	81,48	76,76

#### **4.2 Исследование электрической проводимости холодно-набивных подовых масс при использовании добавок лития**

Проведенные исследования [127] межблочных подовых материалов аварийных электролизеров показывают, что при использовании массы одной марки с подовыми блоками различных марок в комбинации «типичная антрацитовая подовая масса – графитированные образцы» вызывает проникновение электролита и металла в огнеупорные и теплоизоляционные слои футеровки катода. Поэтому, одним из путей повышения срока службы электролизеров является формирование однородности физико-механических свойств углеграфитовой подины, предусматривающее использование подовой массы с высокими техническими и физико-химическими свойствами максимально соответствующие катодным блокам.

Наряду с увеличением стойкости к пропитке натрием обожженных образцов ХНПМ, использование модифицирующих добавок вызывает изменение их физико-химических свойств. Наиболее важным свойством подовых масс является УЭС, снижение которого позволит уменьшить затраты электроэнергии и уменьшить падение напряжения в швах подины алюминиевого электролизера, и, следовательно, снизить перепад напряжения по подине, так как УЭС спеченной подовой массы составляет часть расхода электроэнергии, влияя на экономику процесса электролиза в целом.

Известно [128], что особенностью термически обработанных углеродистых материалов является частичное заполнение валентной зоны, в связи с чем, носителями заряда являются электроны и дырки. Таким образом, углеграфитовые материалы подины можно отнести к вырожденным примесным полупроводникам. Поскольку, УЭС определяется концентрацией и подвижностью носителей заряда (электронов и дырок), то их величины зависят от плотности электронных состояний в кристалле графита. В случае для идеальной кристаллической решетки графита плотность электронных состояний описывается трехмерной моделью Спончевского-Вейса [21]. Согласно этой модели, в результате межслоевого взаимодействия наблюдается перекрытие валентной

зоны и зоны проводимости, что определяет равную концентрацию электронов и дырок, и делает идеальный кристалл графита типичным полуметаллом. Структура большинства искусственных графитов далека от идеальной, поэтому модель Спончевского-Вейса к ним не может быть применима. Если пренебречь межслоевым взаимодействием, то возможно использование модели Херинга-Уоллеса, согласно которой валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста.

Используемые на производстве подовые массы существенно отличаются между собой по показателям УЭС в обожженном состоянии на 20-40 мкОм·м (таблица 4.4), что вызывает локальные перенапряжения и перегревы в подине, неравномерное распределение тока, представляющее собой большую опасность, так как вследствие этого пропитка натрием углеграфитовой подины неоднородна, и происходит разбалансировка деформаций, после чего разрушаются швы между подовыми блоками алюминиевого электролизера.

Таблица 4.4 – Показатели удельного электрического сопротивления для углеграфитовых катодных блоков и подовых масс

Параметр	Катодные блоки							ХНПМ	
	ПБ 40	ТИП Н- 1	ТИП Н- 2/40	ТИП Н- 2/40	ТИП Н- 2/50	ТИП Н- 3	ТИП Н- 4	НУ	ТП
УЭС, мкОм·м	40	40	35	30	28	22	13	90	55

Результаты измерения УЭС обожженных образцов с различным содержанием добавки при температурах 950 °С, 1000 °С и 1050 °С представлены в таблице 4.5 и на рисунке 4.17. Обжиг при 950 °С и 1050 °С проводился с целью сравнения, и выявления температурных интервалов, при которых эффект от применения модифицирующей добавки является положительным.

Таблица 4.5 – Показатели УЭС обожженных образцов ХНПМ

Содержание добавки, мас. %	УЭС, мкОм·м		
	1000 °С	950 °С	1050 °С
0	78	78	78
0,5	69	77	69
1	57	76	55
1,5	53	76	53
2	51	75	47
2,5	48	76	45
3	47	76	42
3,5	46	75	43
4	45	74	43

Содержание добавки, мас. %	УЭС, мкОм·м		
	1000 °С	950 °С	1050 °С
4,5	45	76	44
5	46	74	44
5,5	47	75	45
6	48	76	46

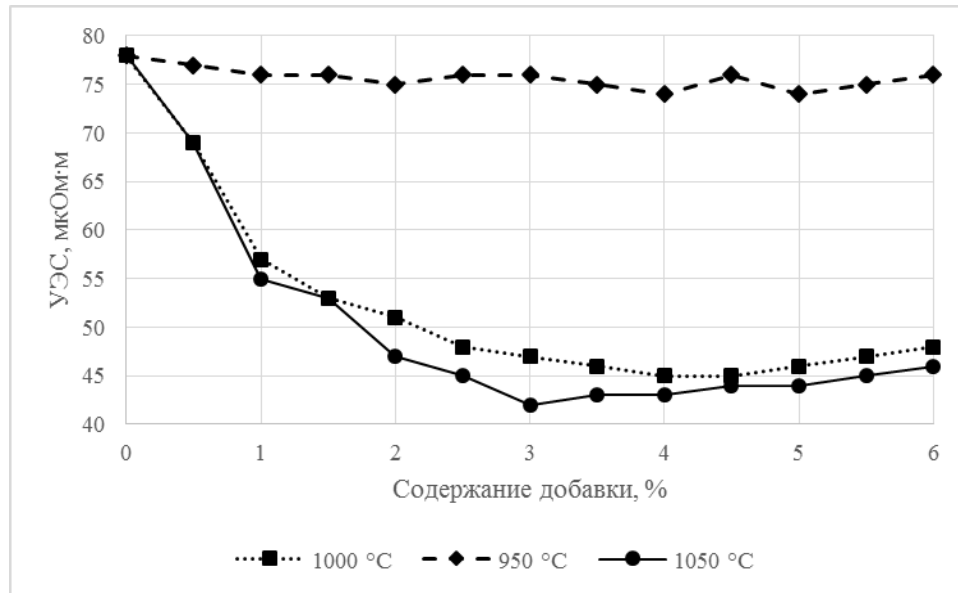


Рисунок 4.17 - Результаты измерений УЭС обожженных образцов с различным содержанием добавки

Видно, что зависимость УЭС от процентного содержания добавки для температур 1000 и 1050 °С имеет ниспадающий характер до величины 4 % добавки, где наблюдается минимальное значение УЭС, составляющее 43-45 мкОм·м. Можно предположить, что литий, образованный по реакции восстановления оксида лития мелкодисперсным кремнием, поглощается углеродным образцом и 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. Внедрение интеркалята в межслоевое пространство графита приводит к смещению уровня Ферми в зону проводимости. В результате структура из полуметаллической имеет тенденцию перехода к металлической. Увеличение количества интеркалята, в рассматриваемом случае увеличение содержания лития, ведет к дальнейшему перемещению уровня Ферми в зону проводимости. Таким

образом, концентрация носителей заряда в зоне проводимости увеличивается, следовательно, значение УЭС понижается. [128]

Известно [29, 35], что интеркаляция лития относится к донорным интеркалированным соединениям, в которых интеркалированные атомы или молекулы отдают электроны графитовым слоям. В донорных соединениях образуется связь между интеркалированными атомами или молекулами и атомами углерода. Эта связь приводит к снижению анизотропии электропроводности по сравнению с чистым графитом.

В исследованиях Рапопорта [29] отмечается, что по сравнению с исходным графитом у слоистых соединений значительно меняются электронные свойства, когда с увеличением количества носителей возрастает электрическая проводимость. При образовании слоистых соединений меняется эффект Холла, термическая э.д.с. и магнитные свойства. Сопоставлением общего количества внедрившегося реагента с количеством носителей заряда, что определяется с помощью измерения эффекта Холла, установлена важная особенность слоистых соединений: только часть атомов внедрившегося вещества ионизируется, остальные остаются нейтральными. Так как каждое слоистое соединение содержит ионизированную часть реагента и его атомы, то следует принять, что соединение этого типа осуществляется в основном ионной связью в сочетании с Ван-дер-Ваальсовой. В этой работе было также высказано предположение, что различные слоистые соединения могут иметь различные типы связей. Для соединений со щелочными металлами предложена «квазиметаллическая связь».

Увеличение показателя УЭС для образцов, обожженных при 1000-1050 °С, начиная с 4,5 % содержания добавки объясняется тем, что продуктом реакции восстановления оксида лития кремнием является оксид кремния, который по своим электрическим свойствам является диэлектриком, и чем больше его процентное содержание, тем меньше электропроводимость УГМ. Соответственно выбор оптимального соотношения оксида кремния и литиевых добавок определяет законченность процессов взаимодействия и свойства самих УГМ после тепловой обработки. Наличие остатков непрореагировавшего оксида кремния в обожженном образце ХНПМ доказывается результатами исследований, представленных на рисунках 4.10 и 4.11.

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. Большая величина удельного электросопротивления кристаллов графита обусловлена слабым взаимодействием графитовых слоев.

Незначительное уменьшение показателя УЭС для 0,5-6 % по сравнению с образцом без добавки можно объяснить меньшим процентом пористости образцов с добавкой, так как расплавленная смесь  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Si}$  внутри матрицы обожженного образца ХНПМ заполняет все пустоты, образующиеся при коксовании и карбонизации во время обжига.

Таким образом, основываясь на полученных данных и описанных явлениях ясно, что рациональное содержание модифицирующей добавки в ХНПМ для повышения стойкости к внедрению натрия и пропитке КГР с одновременным улучшением электропроводимости составляет 0,5-4,0 мас. %.

#### **4.3 Разработанные технические решения по способу защиты подины путем применения модифицирующих добавок на основе лития**

*Холодонабивная подовая масса (Патент РФ на изобретение № 2548875)*

Предложены технические решения по способу защиты углеродной футеровки, которые обеспечивают повышение эксплуатационных свойств и стойкости катодного устройства за счет модифицирования стандартной холодно-набивной подовой массы добавкой на основе карбоната лития и кремния. [129]

Техническим результатом является получение холодонабивной подовой пасты, обладающей высокой уплотняемостью при набойке швов, меньшей пористостью обожженной массы, большими прочностными свойствами, а также снижение расхода электроэнергии за счет уменьшения удельного электросопротивления массы. Технический результат достигается тем, что холодонабивная подовая масса содержит жидкое углеродное связующее следующего состава, мас. %:

каменноугольный пек 62,1-69,3  
поглотительное масло 30,2-33,9  
модифицирующая добавка 0,5-4,0

в качестве модифицирующей добавки используют карбонат лития, в качестве пластификатора используется жидкое стекло  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$  с кремнеземистым модулем 1,5-2,5.

Способ осуществляют следующим образом. Для приготовления жидкого углеродного связующего используется стальная емкость объемом 5 литров и мешалка. В стальную емкость добавляют необходимое количество каменноугольного пека и нагревают до температуры 120 °С. Затем в полученную смесь добавляют модифицирующую добавку и перемешивают в течение 3-х минут. После этого заливают поглотительное масло с температурой 50 °С. Смесь постоянно перемешивается до тех пор, пока ее температура не будет 50 °С. Для приготовления холоднонабивной подовой массы в растворосмеситель загружается 3/4 количества электрокальцинированного антрацита, затем добавляют пластификатор (жидкое стекло) и перемешивают в течении 4-х минут с последующей заливкой жидкого углеродного связующего. Далее добавляют оставшуюся часть электрокальцинированного антрацита и проводят окончательное перемешивание не менее 15 минут.

Суть предлагаемого технического решения в том, что добавление модифицирующей добавки - карбоната лития, обеспечивает снижение негативных эффектов, связанных с адсорбцией натрия в катодных материалах, поскольку атомы лития из-за маленького радиуса, в отличие от других щелочных металлов, способны внедряться в слои и поры угольного материала без искажения кристаллической структуры углерода. Углеродные материалы имеют свойство образовывать фазы внедрения при постепенном нагреве благодаря их слоистой структуре и протеканию реакции взаимодействия (интеркаляции) в межслоевых пространствах углерода и графита с высокой скоростью. Эффективность процесса интеркаляции лития в углеродном материале зависит от его структуры и состава, которые определяют кинетические и количественные характеристики процесса внедрения лития. В связи с высокой чувствительностью реакции интеркаляции к характеристикам катодного материала важное значение имеет состав холоднонабивной подовой массы, выполняющей роль матрицы для растворения лития. Применение модифицирующей добавки, карбоната лития, необходимого для воздействия между компонентами холоднонабивной подовой массы, не влияет на технологию получения подовой массы.

Выбор вышеупомянутого соотношения компонентов холоднонабивной подовой массы объясняется следующим образом. При интеркаляции лития происходит его взаимодействие с узлами решетки графита с образованием устойчивых соединений  $\text{LiC}_6$ , при котором изменяются структура и свойства основного наполнителя

холодноабивной подовой массы. Также повышается прочность массы с увеличением удельного веса материала приблизительно на 5-10 % за счет металлизации внутренних слоев, в этом случае доля связующего возрастает при сохранении общих свойств массы.

Повышение уплотняемости и прочностных свойств, уменьшение пористости и удельного электрического сопротивления, не присущие прототипу, достигаются путем применения в предлагаемой ХНПМ модифицирующей добавки - карбоната лития, в жидком углеродном связующем заявленного состава. Присутствие модифицирующей добавки - карбоната лития, в количестве 0,5-4,0 мас. % обеспечивает эффект понижения удельного электрического сопротивления, понижение пористости, а также повышения прочности подовой массы.

При изучении образцов установлено, что ХНПМ при введении в нее необходимого количества модифицирующей добавки - карбоната лития в количестве 0,5-4 мас. %, отличается более высокими физико-техническими характеристиками по сравнению со стандартной холодноабивной подовой массой. Так, например, по сравнению со стандартным образцом кажущаяся плотность обожженной массы увеличилась с  $1,38 \text{ г/см}^3$  до  $1,45-1,53 \text{ г/см}^3$ , открытая пористость снизилась с 18 % до 15-16 %, степень уплотнения снизилась с 63 % до 60-62 %, УЭС снизилось с 78 мкОм·м до 45-58 мкОм·м, а прочность при сжатии увеличилась с 8 МПа до 10-12 МПа. Выход за заявленные пределы содержания модифицирующей добавки не удовлетворяет требуемому техническому результату.

Таким образом, использование предлагаемой ХНПМ повышает эксплуатационные свойства и стойкость катодного устройства, а, следовательно, увеличивает срок службы электролизера и его производительность, также позволяет улучшить сортность получаемого алюминия при снижении удельного расхода электроэнергии за счет снижения электрического сопротивления в межблочном пространстве катодной футеровки. [129]

#### *Способ изготовления катодного блока для алюминиевого электролизера*

Техническим результатом изобретения является получение катодного блока для алюминиевого электролизера, обладающего меньшей пористостью, высокой плотностью, большими прочностными свойствами, стойкостью к проникновению

натрия, а также снижение расхода электроэнергии за счет уменьшения удельного электросопротивления катодного блока.

Технический результат достигается тем, что на стадии подготовки исходных материалов производится прокалка антрацита и нефтяного кокса в электрокальцинаторе при температуре от 1200 до 1300 °С в течение от 2 до 3 часов, далее полученный продукт перемешивается с искусственным графитом, каменноугольным пеком и модифицирующей добавкой в количестве от 2,5 до 6,0 мас. %, состоящей из смеси карбоната лития и кристаллического кремния при массовом соотношении 4:1

Способ реализуется следующим образом. На первой стадии подготавливаются исходные материалы. Для подготовки шихты из исходных материалов применяют смесительное оборудование. В качестве исходных материалов используются антрацит, нефтяной кокс, искусственный графит, каменноугольный пек и модифицирующая добавка в количестве от 2,5 до 6,0 мас. %, состоящей из смеси карбоната лития и кристаллического кремния при массовом соотношении 4:1. Предварительно осуществляется прокалка антрацита и нефтяного кокса в электрокальцинаторах при температуре от 1200 до 1300 °С в течение от 2 до 3 часов с целью удаления влаги и летучих веществ, максимального уплотнения вещества, относительной стабилизации усадки материала, увеличения механической прочности, электропроводности. В смесительное оборудование добавляют прокаленный антрацит и нефтяной кокс, искусственный графит, каменноугольный пек, предварительно нагретый до температуры от 110 до 120 °С. Затем в полученную смесь добавляют модифицирующую добавку и перемешивают в течение от 2 до 3 часов до получения однородной массы. На следующей стадии формования катодного блока полученная смесь автоматическими тележками для дозировки и подогревателями шихты загружается в оборудование для вибропрессования заготовок. Вибропрессование осуществляется при поддержании температуры от 100 до 110 °С в течении часа. На стадии карбонизации спрессованные заготовки подвергаются обжигу в 32-х камерных кольцевых печах закрытого типа с газовым обогревом при температуре в газовой среде не ниже 1100 °С в течении от 2 до 3 часов. Затем на стадии графитизации обожженные заготовки катодных блоков. Графитация заготовок осуществляется печах прямого нагрева Кастнера. Процесс графитации производится при нагреве до температуры от 2800 до 3000 °С

продолжительностью от 2 до 3 часа, и постепенным охлаждением до установления температуры в печи до 500 °С.

Использование модифицирующей добавки, состоящей из смеси карбоната лития и кристаллического кремния в массовом соотношении 4:1 при изготовлении катодных блоков объясняется следующим образом. Углеграфитовые материалы имеют свойство образовывать и формировать фазы внедрения при нагреве благодаря их слоистой структуре и протеканию реакции взаимодействия (интеркаляции) в межслоевых пространствах структурных слоев. При применении модифицирующей добавки под действием высоких температур и процесса карбонизации-графитизации происходит внедрение атомов лития в кристаллическую решетку графита изменяя структуру и физико-механические свойства углеграфитового катодного блока, поскольку атомы лития из-за своего маленького радиуса, в отличие от других щелочных металлов, способны внедряться в слои и поры углеграфитовых материалов без разрушения кристаллической структуры.

При наличии в исходной шихте модифицирующей добавки карбоната лития и кристаллического кремния, на стадии карбонизации при температуре 900 °С и заданном времени выдержки 2-3 часа карбонат лития переходит в оксидную форму  $\text{Li}_2\text{O}$  по реакции (4.2):



При дальнейшем росте температур вплоть до установления температуры карбонизации 1100 °С образовавшийся по реакции (4.2) оксид лития взаимодействует с кристаллическим кремнием по реакции (4.3), в результате которого образуется металлический литий и оксид кремния.



Для полноты протекания реакции (4.3) установлено, что на 1 кг  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  необходимо 0,3 кг Si, то есть Si в 4 раза меньше, чем  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Поэтому в качестве модифицирующей добавки используют смесь карбоната лития и кристаллического кремния в соотношении 4:1.

На следующей стадии графитизации до установления температуры от 2800 до 3000 °С одновременно с процессом упорядочивания и перестроения атомов углерода в структуру графита атомы лития взаимодействуют с узлами решетки графита с образованием устойчивых соединений  $\text{LiC}_6$ ,  $\text{LiC}_{12}$  и  $\text{LiC}_{18}$ , при котором изменяется

структура и свойства катодных блоков. Оксид кремния, образовавшийся по реакции 2 служит как упрочняющий компонент, повышающий стойкость к абразивному износу поверхности катодных блоков. В результате обеспечивается снижение негативных эффектов, связанных с адсорбцией и проникновением натрия в углеграфитовую футеровку, снижается подверженность к абразивному износу поверхности катодного блока, увеличивается удельный вес материала за счет металлизации и уплотнения структурных графитовых слоев, происходит снижение удельного электросопротивления, так как атомы лития, за счет мостиковых связей между слоями, обеспечивают перенос носителей заряда.

Испытания способа по изготовлению катодного блока для алюминиевого электролизера проводились в лабораторных условиях с параметрами, приближенными к промышленным условиям с использованием специального оборудования. Прокалка антрацита и нефтяного кокса при температуре 1200 до 1300 °С в течение 30 минут осуществлялась в шахтной печи. Для обеспечения процесса равномерной прокалки с периодичностью раз в 5 минут проводилось перемешивание смеси. Полученная прокаленная смесь антрацита и нефтяного кокса перемешивается с каменноугольным пеком при температуре 80 °С с модифицирующей добавкой, и далее уплотняется в стальной форме с размерами 80x40x30, закрепленной в вибрационной установке в течении 30 минут. Полученная уплотненная заготовка вынимается и помещается в шахтную печь Таммана. Нагрев, карбонизацию и графитизацию проводили в несколько стадий, выдерживая стандартный режим изготовления катодных блоков. После карбонизации брикетов при 1100 °С в течении 20 минут, температуру в печи в течение от 50 до 60 минут постепенно поднимали до 2800–3000 °С со скоростью 30 град/мин. При достижении температурного диапазона от 2800 до 3000 °С образцы выдерживаются в течение 90 мин для завершения процесса восстановления оксида лития. На заключительном этапе процесс графитизации останавливается, печь отключается, графитизированные образцы охлаждаются естественным остыванием в печи Таммана.

При изучении полученных проб установлено, что образцы катодного блока при использовании модифицирующей добавки, состоящей из смеси карбоната лития и кристаллического кремния в массовом соотношении 4:1 в количестве от 2,5 до 6,0 мас. %, отличаются более высокими физико-техническими характеристиками по сравнению с образцом катодного блока без использования модифицирующей добавки.

Так, например, общая пористость снижается с 29 до 20-24 %, кажущаяся плотность повысилась от 1,55 до 1,66-1,69 г/см<sup>3</sup>, истинная плотность повышается от 1,93 до 2,04-2,08 г/см<sup>3</sup>, прочность при изгибе увеличивается от 8 до 9-11 МПа, а удельное электрическое сопротивление снижается от 25 до 17-23 мкОм·м.

Выход за заявленные пределы содержания модифицирующей добавки не удовлетворяет требуемому техническому результату.

Таким образом, при использовании предлагаемого способа изготовления катодного блока для алюминиевого электролизера снижается степень абразивного износа поверхности катодного блока, увеличивается стойкость к адсорбции электролита и проникновения натрия, происходит снижение расхода электроэнергии за счет уменьшения удельного электросопротивления катодного блока, а также увеличивается срок службы и производительность электролизера, а также повышается сортность первичного алюминия.

#### **4.4 Технико-экономическое обоснование эффективности внедрения инновационных решений диссертационной работы**

В 90-ых годах литиевые добавки в электролит активно применялись на некоторых российских заводах. Так в частности, на Уральском алюминиевом заводе (УАЗ) и Новокузнецком алюминиевом заводе в этот период резко улучшились технико-экономические показатели, и увеличился срок службы электролизеров в среднем на 240-260 суток.

Сокращение расходных показателей определялось по данным работы электролизера-прототипа ОА-300 М1 путем расчета электрического баланса с учетом разработанных технических решений. Разработанные в рамках диссертационной работы новые технические решения позволяют повысить технико-экономические показатели процесса электролитического восстановления алюминия на высокоамперных алюминиевых электролизерах за счет снижения УЭС в периферийном и межблочных швах подины, а также за счет увеличения срока службы работы алюминиевых электролизеров на 200-250 суток.

Рассчитан объем межблочных и периферийных швов в ОА-300 М1, которые при монтаже электролизера забиваются холодно-набивной подовой массой, и он равен 2,7 м<sup>3</sup>, что составляет 11,1 % от всего объема, занимаемого углеграфитовыми материалами подовой футеровки (объем занимаемый катодными блоками = 21,7 м<sup>3</sup>). Во время расчета

электрического баланса, а именно падения напряжения на катоде, принимают среднее значение УЭС периферийного, межблочных швов и катодного блока. Примем, что значением УЭС подины  $6,5 \cdot 10^{-3}$  Ом·см с применением стандартной ХНПМ (существующая технология), а  $3,0 \cdot 10^{-3}$  Ом·см с применением ХНПМ, модифицированной добавками лития (проектная технология).

Как известно [1, 2], основными составляющими электрического баланса электролизера являются:

- напряжение поляризации  $E$  (ЭДС поляризации),
- падение напряжения в аноде  $\Delta U_a$ ,
- падение напряжения в электролите  $\Delta U_{эл}$ ,
- падение напряжения на катоде  $\Delta U_k$ ,
- падение напряжения в ошиновке  $\Delta U_{ош}$  и общесерийной ошиновке  $\Delta U_c$ ,
- повышение напряжения за счет анодных эффектов  $\Delta U_{а.э.}$ .

Различают три вида напряжения: греющее  $U_{гр}$ , рабочее  $U_p$  и среднее  $U_{ср}$ :

$$U_{гр} = E + \Delta U_{эл} + \Delta U_a + \Delta U_k + U_{А.Э.} \quad (4.4)$$

$$U_p = E + \Delta U_{эл} + \Delta U_a + \Delta U_k + \Delta U_{ош} \quad (4.5)$$

$$U_{ср} = E + \Delta U_{эл} + \Delta U_a + \Delta U_k + \Delta U_{ош} + U_{А.Э.} + \Delta U_c \quad (4.6)$$

Величину греющего напряжения  $U_{гр}$  используют при расчете теплового баланса, и измерить ее непосредственно невозможно. Рабочее напряжение  $U_p$  измеряется вольтметром и оно характеризует технологический режим электролизера при отсутствии на нем выливки металла, обработки и анодного эффекта. Среднее напряжение  $U_{ср}$  определяет средний расход электроэнергии на производство алюминия, и его величина рассчитывается по показаниям счетчиков вольт-часов.

Напряжение поляризации  $E$  представляет собой сумму напряжения разложения глинозема с образованием  $CO_2$  ( $E_p^0$ ) и перенапряжения на аноде и катоде ( $\Delta E_p$ ):

$$E = E_p^0 + \Delta E_p \quad (4.7)$$

Напряжение разложения глинозема с образованием  $CO_2$  по реакции  $2Al_2O_{3(расств.)} + 3C_{(тв)} = 4Al_{(жс)} + 3CO_{2(газ)}$  определяется из соотношения

$$E_p^0 = \frac{\Delta G^0}{nF}, \quad (4.8)$$

где  $\Delta G^0$  – энергия Гиббса при разложении соединения на элементы, Дж/моль;

$n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $n=6$ ;

$F$  – постоянная Фарадея, равная 96486 Кл/моль.

Изменение энергии Гиббса для реакции  $2Al_2O_{3(расств.)} + 3C_{(тв)} = 4Al_{(ж)} + 3CO_{2(газ)}$  при  $T=1223$  К.:  $\Delta G^0=693,39$  кДж/моль.

Для этой реакции напряжение разложения:

$$E_p^0 = \frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{693390}{6 \cdot 96486} = 1,19 \text{ В.} \quad (4.9)$$

Для расчета ЭДС поляризации при температуре электролиза для электролизеров с обожженными анодами используется эмпирическое уравнение:

$$E = 1,33 + 0,37 j_{ам} = 1,33 + 0,37 \cdot 0,76 = 1,611 \text{ В,} \quad (4.10)$$

где  $j_{ам}$  - анодная плотность тока анодного массива равная 0,76 А/см<sup>2</sup>.

Величина перенапряжения анодной и катодной реакции

$$\Delta E_p = E - E_p^0 = 1,611 - 1,19 = 0,421 \text{ В.} \quad (4.11)$$

Падение напряжения в обожженном аноде  $\Delta U_a$  складывается из падения напряжения в угольной части  $\Delta U_{уг}$ , на контактах ниппель – анод  $\Delta U_{на}$ , кронштейн – ниппель  $\Delta U_{ка}$ , штанга – кронштейн  $\Delta U_{шк}$ , на штанге  $\Delta U_{шт}$ , кронштейне  $\Delta U_{кр}$  и ниппеле  $\Delta U_n$ :

$$\Delta U_a = \Delta U_{уг} + \Delta U_{на} + \Delta U_{ка} + \Delta U_{шк} + \Delta U_{шт} + \Delta U_{кр} + \Delta U_n \quad (4.12)$$

Падение напряжения в угольной части анода рассчитывается по уравнению:

$$\Delta U_{уг} = \Phi \rho_a l_{cp} I / S_{ам} \quad (4.13)$$

где  $\rho_a$  – среднее удельное электросопротивление анода в интервале температур 750–950 °С, Ом·см:  $\rho_a = 0,006 \cdot (1 - 0,00025 \cdot t) = 4,73 \cdot 10^{-3}$  Ом·см;

$l_{cp}$  – среднее расстояние от подошвы анода до дна ниппельного гнезда, см;  $l_{cp} = 51$  см;

$\Phi$  – форм-фактор электрического поля анода, который определяется размерами анода, размерами и числом ниппельных гнезд и находится по выражению:

$$\Phi = 1 + 0,14K \quad (4.14)$$

$$K = \frac{ab^{1,5}}{(n_\sigma F_m (l_{cp} + \Delta l))}, \quad (4.15)$$

где  $ab$  – площадь подошвы анода блока, см<sup>2</sup>;  $ab = 145 \cdot 70 = 10150$  см<sup>2</sup>;

$F_{nn}$  – площадь полной поверхности ниппельного гнезда, см<sup>2</sup>;

$$\Delta l = \frac{h_2 F_{нб}}{2F_{nn}}, \quad (4.16)$$

где  $h_2$  – высота ниппельного гнезда, см;  $h_2 = 10$  см;

$D$  – диаметр ниппельного гнезда, см;  $D = 15$  см;

$F_{нб}$  – площадь боковой поверхности ниппельного гнезда, см<sup>2</sup>;

$$F_{нб} = \pi D h_2 = 3,14 \cdot 15 \cdot 10 = 471 \text{ см}^2, \quad (4.17)$$

$n_n$  – число ниппелей в анодном блоке,  $n_n = 3$ ;

$n_б$  – число блоков в анодном массиве,  $n_б = 40$ .

$$F_{nn} = \frac{\pi D^2}{4} + \pi D h_2 = \frac{3,14 \cdot 15^2}{4} + 3,14 \cdot 15 \cdot 10 = 647,625 \text{ см}^2; \quad (4.18)$$

$$\Delta l = \frac{10 \cdot 471}{2 \cdot 647,63} = 3,64 \text{ см};$$

$$K = \frac{(10150)^{1,5}}{(40 \cdot 647,63 \cdot (51 + 3,64))} = 0,72;$$

$$\Phi = 1 + 0,14 \cdot 0,72 = 1,1.$$

$$\Delta U_{yz} = \frac{1,1 \cdot 4,73 \cdot 10^{-3} \cdot 51 \cdot 335000}{439848} = 0,202 \text{ В}$$

Падение напряжения в контакте ниппель-анод рассчитывается по уравнению:

$$\Delta U_{на} = \frac{I \rho}{S n_n n_б}, \quad (4.19)$$

где  $S$  – среднее сечение контакта, см<sup>2</sup>. Оно определяется как среднеарифметическое между полными поверхностями ниппеля и ниппельного гнезда.

$D_n$  – диаметр ниппеля,  $D_n = 13$  см;

$F_{ннп}$  – площадь полной поверхности ниппеля, см<sup>2</sup>;

$$F_{ннп} = \frac{\pi D_n^2}{4} + \pi D_n h_2 = \frac{3,14 \cdot 13^2}{4} + 3,14 \cdot 13 \cdot 10 = 540,87 \text{ см}^2 \quad (4.20)$$

$$S = \frac{F_{nn} + F_{ннп}}{2} = \frac{647,625 + 540,87}{2} = 594,25 \text{ см}^2 \quad (4.21)$$

$$\Delta U_{на} = \frac{335000 \cdot 4,73 \cdot 10^{-3}}{594,25 \cdot 3 \cdot 40} = 22,22 \cdot 10^{-3} \text{ В}$$

Падение напряжения в контактах кронштейн-ниппель и штанга-кронштейн принимаем из опыта эксплуатации:

$$\Delta U_{кн} + \Delta U_{шк} = 0,006 \text{ В} \quad (4.22)$$

Падение напряжения в ниппеле вычисляется по закону Ома:

$$\Delta U_n = \frac{I \rho_n l}{S_n n_n n_o} \quad (4.23)$$

где  $\rho_n$  – удельное электросопротивление ниппеля (сталь), Ом·см;

$$\rho_n = \rho_0 (1 + \alpha(t_1 - t)) = 13 \cdot 10^{-6} (1 + 5 \cdot 10^{-3} (700 - 0)) = 5,85 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см} \quad (4.24)$$

$l$  – длина ниппеля, см; принимаем  $l = 34,5$  см;

$S_n$  – площадь поперечного сечения ниппеля, см<sup>2</sup>;

$$S_n = \frac{\pi D_n^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 13^2}{4} = 132,7 \text{ см}^2 \quad (4.25)$$

$$\Delta U_n = \frac{335000 \cdot 5,85 \cdot 10^{-5} \cdot 34,5}{132,7 \cdot 3 \cdot 40} = 0,042 \text{ В}$$

Падение напряжения в кронштейне можно определить, применив уравнение для тающего пакета шин:

$$\Delta U_{кр} = \frac{I \rho l}{4 S_{\max} n_o} \quad (4.26)$$

где  $l$  – длина кронштейна, см;  $l = 210$  см;

$\rho$  – удельное электросопротивление кронштейна (сталь), Ом·см;

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha(t_1 - t)) = 13 \cdot 10^{-6} (1 + 5 \cdot 10^{-3} (500 - 0)) = 4,55 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см} \quad (4.27)$$

$S_{\max}$  – площадь максимального сечения кронштейна, примем  $S_{\max} = 19 \times 16 = 304 \text{ см}^2$ .

$$\Delta U_{кр} = \frac{335000 \cdot 4,55 \cdot 10^{-5} \cdot 210}{4 \cdot 304 \cdot 40} = 0,066 \text{ В}$$

Падение напряжения в алюминиевой штанге

$$\Delta U_{шт} = \frac{I \rho l_{cp}}{S n_a}, \quad (4.28)$$

где  $\rho$  – удельное электросопротивление алюминиевой штанги при температуре  $t = 50$  °С, Ом·см;

$$\rho = 2,8(1 + 0,0038 \cdot t) = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}. \quad (4.29)$$

$S$  – сечение штанги,  $S = 14 \cdot 14 = 196 \text{ см}^2$ ;

$n_a$  – число штанг,  $n_a = 40$

$l_{cp}$  – средняя длина штанги, примем  $l_{cp} = 255,5$  см.

$$\Delta U_{umt} = \frac{335000 \cdot 3,33 \cdot 10^{-6} \cdot 255,5}{196 \cdot 40} = 0,036 \text{ В}$$

Таким образом, падение напряжения в обожженном аноде:

$$\begin{aligned} \Delta U_a &= \Delta U_{yz} + \Delta U_{на} + \Delta U_{кн} + \Delta U_{шк} + \Delta U_{umt} + \Delta U_{кр} + \Delta U_n = \\ &= 0,202 + 0,02222 + 0,006 + 0,036 + 0,066 + 0,042 = 0,374 \text{ В}. \end{aligned}$$

Падение напряжения в электролите  $\Delta U_{эл}$  рассчитывается по уравнению, предложенному Форсбломом Г.В. и Машовцом В.П.:

$$\Delta U_{эл} = \frac{I \rho l_{мз}}{(S_{ам} + 2(L_a + B_a)(2,5 + l_{мз}))} = \frac{335000 \cdot 0,5 \cdot 5}{(439848 + 2(144,5 + 70)(2,5 + 5))} = 1,89 \text{ В} \quad (4.30)$$

где  $\rho$  – удельное электросопротивление электролита,  $\rho = 0,5$  Ом·см.

$l_{мз}$  – междуполосное расстояние,  $l_{мз} = 5$  см;

$S_{ам}$  – площадь сечения анодного массива, см<sup>2</sup>;

$2(L_a + B_a)$  – периметр анодного массива, см.

Падение напряжения в катодном устройстве  $\Delta U_{к}$  (мВ) определяется по уравнению Коробова:

$$\Delta U_{к} = (L_{np} \cdot \rho \cdot 10^3 + (3,38 \cdot 10^{-2} \cdot A^2 + 2,87a \cdot a^{1/3})B/S)j_A \quad (4.31)$$

$$L_{np} = 2,5 + 0,92H - 1,1h + \frac{132}{b} \quad (4.32)$$

где  $L_{np}$  – приведенная длина пути тока по блоку, см;

$H$  – высота катодного блока, см;  $H = 47$  см;

$h, b$  – высота и ширина катодного стержня с учетом чугуновой заливки, см;  $h = 24$ ,  
 $b = 13$  см;

$\rho$  – удельное электросопротивление блока, Ом·см;  $\rho = 6,5 \cdot 10^{-3}$  Ом·см по существующей технологии,  $\rho = 3 \cdot 10^{-3}$  Ом·см по проектной технологии.

$A$  – половина ширины шахты ванны, см;  $A = \frac{369}{2} = 184,5$  см;

$B$  – ширина блока с учетом шва, см;  $B = 71 + 3 = 74$  см;

$S$  – площадь поперечного сечения стержня с учетом чугуновой заливки,  
 $S = 24 \times 13 = 312$  см<sup>2</sup>;

$a$  – ширина настыли при условии оптимальной ее формы, см; принимаем  $a = 65$  см.

$$L_{np} = 2,5 + 0,92 \cdot 47 - 1,1 \cdot 24 + \frac{132}{13} = 29,49 \text{ см.}$$

По существующей технологии:

$$\Delta U_{\kappa} = (29,49 \cdot 6,5 + (3,38 \cdot 10^{-2} \cdot 184,5^2 + 2,87 \cdot 65 \cdot 65^{1/3}) \cdot 74 / 312) \cdot 0,76 = 0,488 \text{ В}$$

По проектной технологии:

$$\Delta U_{\kappa} = (29,49 \cdot 3 + (3,38 \cdot 10^{-2} \cdot 184,5^2 + 2,87 \cdot 65 \cdot 65^{1/3}) \cdot 74 / 312) \cdot 0,76 = 0,410 \text{ В}$$

Падение напряжения в ошиновке  $\Delta U_{ош}$  рассчитывают по отдельным элементам ошиновки и прибавляют падение напряжения в контактах. На тех элементах ошиновки, в которых сила тока не изменяется по длине, падение напряжения измеряется по закону Ома:

$$\Delta U_{ош} = \rho \cdot l \cdot I / S, \quad (4.33)$$

где  $l$  – длина участка шинпровода, см;  $l = 850$  см;

$\rho$  – удельное электросопротивление шины, Ом·см;  $\rho = 3,33 \cdot 10^{-6}$  Ом·см;

$S$  – сечение шинпровода, см<sup>2</sup>;  $S = 50 \cdot (7 \times 65) = 22750$  см<sup>2</sup>.

$$\Delta U_{ош} = \frac{335000 \cdot 3,33 \cdot 10^{-6} \cdot 850}{22750} = 0,042 \text{ В.}$$

В контактах примем следующие падения напряжения:

- катодный стержень–спуск: 0,008 В;
- катодная шина–анодный стояк: 0,006 В;
- анодная шина–штанга: 0,002 В;
- катодный спуск–катодная шина: 0,005 В;
- стояк с гибким пакетом: 0,073 В;
- спуск: 0,036 В.

Общее падение напряжения в ошиновке:

$$\Delta U_{ош} = 0,042 + 0,130 = 0,172 \text{ В.}$$

Падение напряжения в ошиновке серии по данным эксплуатации

$$\Delta U_c = 0,07 \text{ В.}$$

Повышение напряжения за счет анодных эффектов

Падение напряжения за счет анодных эффектов рассчитывается по формуле:

$$U_{A.Э.} = \frac{n_{эф} \tau (U_{aэ} - U_p)}{1440}, \quad (4.34)$$

где  $U_{aэ}$  - напряжение на электролизере в момент анодного эффекта, В;

$U_p$  - рабочее напряжение, В;

$\tau$  - длительность анодного эффекта, мин;

$n_{эф}$  - частота, шт./сут.

1440 – количество минут в сутках.

Частоту принимаем 0,3. Длительность анодного эффекта при условии гашения тремя блоками анодного массива составит 2 мин. Напряжение на электролизере в момент анодного эффекта принимаем 30 В.

по существующей технологии:

$$U_{A.Э.} = \frac{n_{эф} \tau (U_{aэ} - U_p)}{1440} = \frac{0,3 \cdot 2 \cdot (30 - 4,535)}{1440} = 0,01 В.$$

по проектной технологии:

$$U_{A.Э.} = \frac{n_{эф} \tau (U_{aэ} - U_p)}{1440} = \frac{0,3 \cdot 2 \cdot (30 - 4,457)}{1440} = 0,01 В.$$

Таким образом,

по существующей технологии:

$$U_{ГР} = E + \Delta U_{эл} + \Delta U_a + \Delta U_{\kappa} + U_{A.Э.} = 1,611 + 1,89 + 0,374 + 0,488 + 0,01 = 4,373 В$$

$$U_p = E + \Delta U_{эл} + \Delta U_a + \Delta U_{\kappa} + \Delta U_{ош} = 1,611 + 1,89 + 0,374 + 0,488 + 0,172 = 4,535 В$$

$$\begin{aligned} U_{СР} &= E + \Delta U_{эл} + \Delta U_a + \Delta U_{\kappa} + \Delta U_{ош} + U_{A.Э.} + \Delta U_c = \\ &= 1,611 + 1,89 + 0,374 + 0,488 + 0,172 + 0,01 + 0,07 = 4,615 В \end{aligned}$$

по проектной технологии:

$$U_{ГР} = E + \Delta U_{эл} + \Delta U_a + \Delta U_{\kappa} + U_{A.Э.} = 1,611 + 1,89 + 0,374 + 0,410 + 0,01 = 4,295 В$$

$$U_p = E + \Delta U_{эл} + \Delta U_a + \Delta U_{\kappa} + \Delta U_{ош} = 1,611 + 1,89 + 0,374 + 0,410 + 0,172 = 4,457 В$$

$$\begin{aligned} U_{СР} &= E + \Delta U_{эл} + \Delta U_a + \Delta U_{\kappa} + \Delta U_{ош} + U_{A.Э.} + \Delta U_c = \\ &= 1,611 + 1,89 + 0,374 + 0,410 + 0,172 + 0,01 + 0,07 = 4,537 В \end{aligned}$$

Расчетные данные представлены в таблице 4.6

Таблица 4.6 - Электрический баланс электролизера с ОА

№ п/п	Составляющие напряжения на ванне	Обозначение	Значение величины, мВ	
			С применением стандартной ХНПМ	С применением ХНПМ, модифицированной добавками
1	Напряжение поляризации	E	1611	1611
	Потери напряжения:			
2	в аноде	$\Delta U_a$	374	374
3	в электролите	$\Delta U_{эл}$	1890	1890
4	в катоде	$\Delta U_k$	488	410
5	от анодных эффектов	$U_{АЭ}$	10	10
6	в ошиновке ванны	$\Delta U_{ош}$	172	172
7	в ошиновке серии	$\Delta U_c$	70	70
8	Греющее напряжение	$U_{гр}$	4373	4295
9	Рабочее напряжение	$U_p$	4535	4457
10	Среднее напряжение	$U_{cp}$	4615	4537

Показателем энергетической эффективности технологии электролиза является удельный расход энергии в постоянном токе на единицу произведенного алюминия.

Удельный расход электроэнергии можно рассчитать по формуле:

*по существующей технологии*

$$W_1 = \frac{U_{cp}}{0,3356 \cdot \eta} = \frac{4,615}{0,3356 \cdot 0,931} = 14,771 \frac{Вт \cdot ч}{г} = 14771 \frac{кВт \cdot ч}{т} \quad (4.35)$$

*по проектной технологии*

$$W_2 = \frac{U_{cp}}{0,3356 \cdot \eta} = \frac{4,537}{0,3356 \cdot 0,931} = 14,521 \frac{Вт \cdot ч}{г} = 14521 \frac{кВт \cdot ч}{т} \quad (4.36)$$

В итоге, удельный расход электроэнергии по существующей технологии  $W_1=14771$  кВт·ч/т, а по проектной  $W_2=14521$  кВт·ч/т. Таким образом, путем применения ХНПМ с модифицирующими добавками можно снизить расход электрической энергии на 250 кВт·ч/т.

#### ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

1. Доказан положительный эффект используемой модифицирующей добавки на основе карбоната лития и кремния в ХНПМ, сопровождающийся увеличением

стойкости обожженной ХНПМ к пропитке натрием. Установлено, что увеличение стойкости образцов к пропитке натрием является причиной:

а) неполного протекания реакции восстановления лития кремнием, в результате которого образуется расплавленная смесь карбоната и оксида лития, заполняющая все пустоты и поры в теле обожженного образца ХНПМ и закрывая доступ к пропитке КГР и натрием;

б) синтеза оксида кремния, обладающего стойкостью к абразивному износу поверхности образцов, а также силиката лития, применение которого в строительстве повышает прочность к сжатию более чем на 25% и устойчивость к истиранию от 2,5 до 10 раз, выполняющие роль упрочняющих добавок для ХНПМ;

в) внедрения лития в межслоевые графитовые структурные слои с образованием устойчивых соединений  $Li_xC_y$ , при котором изменяется структура и свойства углеграфитовых материалов.

2. Установлено, что наряду с увеличением стойкости к пропитке натрием обожженных образцов ХНПМ, использование модифицирующих добавки, состоящей из смеси карбоната лития и кристаллического кремния в соотношении 4:1 вызывает изменение их физико-химических свойств. Проведенные исследования с определением показателя УЭС для полученных образцов ХНПМ после обжига показали, что рациональное содержание модифицирующей добавки в ХНПМ для придания ей стойкости к внедрению натрия с одновременным понижением значения УЭС с 73-77 мкОм·м до 43-55 мкОм·м составляет 0,5-4,0 мас. %.

3. Использование модифицированной добавки на основе карбоната лития и кремния в ХНПМ, позволяет уравновесить показатели УЭС межблочных швов и катодных блоков, поскольку используемые на производстве подовые массы существенно отличаются по показателям электрического сопротивления в обожженном состоянии на 20-40 мкОм·м, а также снизить рабочее напряжение на электролизере ОА-300 М1 с 4535 мВ до 4457 мВ, тем самым уменьшив локальные перенапряжения и перегревы в подине, устранить неравномерное распределение тока и предотвратить деформацию и разрушение периферийного и межблочных швов.

4. Предложены технические решения по способу защиты углеродной футеровки, обеспечивают повышение эксплуатационных свойств и стойкости катодного устройства за счет модифицирования стандартной холодно-набивной подовой массы добавкой на

основе карбоната лития и кремния (Патент РФ на изобретение «Холоднонабивная подовая масса» № 2548875).

5. Произведенный 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, является экономически целесообразным и позволяет снизить удельный расход электрической энергии на 250 кВт·ч/т.

**Научное положение 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предлагается решение актуальной промышленной задачи – разработка технологических решений, обеспечивающих увеличение срока службы подовой футеровки катодного устройства электролизеров для производства алюминия при использовании литиевых добавок путем создания условий, препятствующих внедрению компонентов электролита в углеродистую подовую футеровку.

Основные научные и практические результаты выполненных исследований:

1. Экспериментально доказано, что при взаимодействии УГМ с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в отличие от  $\text{LiF}$  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 литием 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 углеродистые 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  $\text{LiC}_x$  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 Al.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

АПГ	автоматизированная подача глинозема
АПФС	автоматизированная подача фтористых солей
ВАМИ	всероссийский алюминиево-магниевый институт
ГКА	газокальцинированный антрацит
ГНТ	графит нефтяной технический
КГР	криолит-глиноземный расплав
КО	криолитовое отношение
КТР	коэффициент термического расширения
МГД	магнитодинамический
МПР	межполюсное расстояние
МСС	межслоевые соединения
НкАЗ	Новокузнецкий алюминиевый завод
ОА	обоженные аноды
ОСЧ	особо чистый
ПАУ	полиароматические углероды
ПБ	подовый блок
РФА	рентгенофазовый анализ
ТУ	технические условия
ТХА	термопара хромель-алюмель
УАЗ	Уральский алюминиевый завод
УГМ	углеграфитовый материал
УЭС	удельное электрическое сопротивление
ХНПМ	холодонабивная подовая масса
ЦКП	центр коллективного пользования
ЭКА	электрокальцинированный антрацит
NSC	novel structure of cathode

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Галевский, Г. В. *Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация: уч. пособие для вузов* / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразутдинов. - М.: Наука, 2008. - 529 с.
2. Борисоглебский, Ю. В. *Металлургия алюминия. Учебное пособие* / Ю. В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразутдинов. - Новосибирск: Наука, 1999. - 438 с.
3. Sorlie, M. *Cathodes in aluminium electrolysis* / M. Sorlie, H. Oye. – Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 2013. - 643 p.
4. Welch, B. J. *Materials Problem in Hall-Heroult Cells* / B.J. Welch, A.E. May // Proc. 8th Int. Light. Metals Congress. – Leoben-Vienna, 1987. – P. 120-125.
5. Орач, Т. *Углеродная и графитовая футеровка катода в производстве первичного алюминия* / Т. Орач // 3-ий международный конгресс «Цветные металлы – 2011». — Красноярск, 2011. - С. 678-679.
6. Копейкина, Н.В. *Оптимизация конфигурации и свойств подовых блоков для алюминиевых электролизеров* / Н.В. Копейкина, Ю.Л. Нечипоренко, М.А. Фридман и др. // Цветные металлы. - 1999. - № 12. - С. 63-65.
7. Zhong-hui, Qi. *Исследование графитового катодного материала для алюминиевого электролизера* / Qi Zhong-hui, Liu Hong-bo, Xiang Zuo-Liang // Carbon Tech. (Tansu Jishu). – 2003. № 4. - С. 15-19.
8. Li, F. *Причины растрескивания зеленых углеродистых блоков для электролизеров и практические меры по предотвращению появления трещин* / F. Li, J. Wang, N. Wang // Carbon Tech. (Tansu Jishu). – 2003. № 1. - С. 23-29.
9. Esser, K. *Nachhaltige Proze Voptimierung in der Aluminiumelektrolyse* / K. Esser // Erzmetall. - 2003. – Vol. 56, № 6-7. - С. 323-326.
10. Hitmann, F. *Cathode Quality Improvement By Application of an Intensive Homogenizer for Green Mix Preparation* / F. Hitmann, J. Daimer, B. Hohl, R. Nowak, J. Tomala // Light Metals. – 2004. – P. 122-128.
11. 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.
12. Янко, Э.А. *Производство алюминия. Пособие для мастеров и рабочих цехов*

электролиза алюминиевых заводов / Э.А. Янко. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2007. – 376 с.

13. Ведерников, Г.Ф. Испытания и освоение новых материалов футеровки в конструкции мощных электролизеров с обожженными анодами / Г.Ф. Ведерников, А.Л. Юрков, Л.В. Крылов // *Алюминий Сибири* — 2002. Сборник докладов VIII Международной конференции. - Красноярск, 2002. - С. 135-137.

14. Нечаев, Г.П. Испытания подовых блоков с увеличенным содержанием графита на алюминиевых электролизерах / Г.П. Нечаев, Н.Д. Лукин, Н.Д. Калужский, А.Д. Дмитриев, А.И. Зазулин // *Цветные металлы*. - № 8. - 2004. - С. 43-48.

15. 2011 Аналитический отчет по рынку катодных блоков / ФАС (Федеральная антимонопольная служба), Управление контроля промышленности и оборонного комплекса. – Москва, 2011. – 14 с.

16. Катодные блоки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://http://energoprom.ru/ru/klientam/produkcziya-i-texnologii/produkcziya/katodnyie-bloki/>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 17.06.2015).

17. Lacroix, S. A new Ramming Paste for the Aluminum Electrolysis Cell Compatible with Technical and Environmental Constrains / S. Lacroix, D. Dumas, R. Paulus, S. Meseguer // *Light Metals*. – 2002. – P. 413-418.

18. Kvam, K.R. Resin Binders in Ramming Paste / K.R. Kvam, J.A. Johansen, R. Ugland, H.A. Oye // *Light Metals*. – 1996. – P. 589-596.

19. Шулепов, С.В. Физика углеграфитовых материалов / С.В. Шулепов. – М.: *Металлургия*, 1972. – 256 с.

20. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. - М.: *Аспект-Пресс*, 1997. - 718 с.

21. Лутков, А.И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов / А.И. Лутков. - М.: *Металлургия*, 1966. - 195 с.

22. Salzano, F.J., Aronson S. Stability of Phases in the Cesium-Graphite System / F.J. Salzano // *J.Chem.Phys.* - 1966. - Vol.45, №6. - P. 2221 - 2227.

23. Дюма, Д. Важнейшие свойства подовой массы, используемой в алюминиевой промышленности / Д. Дюма, С. Масюгу, Р. Паулус // *Алюминий Сибири* – 98: сб. науч. статей. - Красноярск, 1999. - С. 179–189.

24. Sorlie, M. Ramming Pastes for Aluminium Cell Cathodes: Quality Criteria, Testing Procedures and Installation Practice / M. Sorlie, H.A. Oye // *Xth International Symposium on*

Carbon and Graphite Materials, Raciborz, Polen, Sept. 22-24, 1993. – P. 24-27.

25. Andersen, F.B. A Laboratory Evaluation of Ramming Paste for Aluminium Electrolysis Cells / F. B. Andersen, M. A. Stam, D. Eisma // *Light Metals*. – 2005. – P. 739-744.

26. Sorlie, M. Compaction of Room Temperature Ramming Paste / M.Sorlie, H.A.Oye // *Light Metals*. – 1987. - P. 571-580.

27. Rolf, R.L. Compressible Insulation to Reduce Potlining Heaving in Hall-Heroult Cells / R.L. Rolf, R.W. Peterson // *Light Metals*. – 1987. – P. 209-213.

28. Погодаев, А.М. Процессы, протекающие в углеродной футеровке алюминиевого электролизера / А.М. Погодаев, А.Ф. Шиманский, И.С. Якимов, Г.В. Архипов, А.М. Иванова // *Цветные металлы*. – 2005. - №5-6. – С. 117 – 120.

29. Рапопорт, М.Б. Углеродные межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия / М.Б. Рапопорт. - М.: ЦНИИ Цветметинформация, 1967. - 67 с.

30. Ветюков, М.М. Электрометаллургия алюминия и магния / М.М. Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников. - М.: Металлургия, 1987. - 320 с.

31. Ubbelohde, A. R. Graphite and its crystal compounds / A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis. — Oxford University Press, 1965. — 249 p.

32. Новиков, Ю.Н. Слоистые соединения графита со щелочными металлами / Ю.Н. Новиков, М.Е. Вольпин // *Успехи химии*. - 1971. - вып.9. - С. 1568 – 1592.

33. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 1. / О.А. Есин, П.В. Гельд. – Свердловск: Металлургиздат, 1962. – 671 с.

34. Asher, R.C. Lamellar Compounds of Sodium with Graphite / R.C. Asher, S.A. Wilson // *Nature*. - 1958. - Vol.181, №4606. - P. 409-410.

35. Довгаль, А.Н. Слоистые соединения графита / А.Н. Довгаль, А.А. Костиков, А.А. Кузнецов, В.Н. Черномаз // *Восточно-Европейский журн. передовых технологий*. - 2012. - № 6/5. - С. 32 - 39.

36. Guerard, D. Intercalation of lithium into graphite and other carbons / D. Guerard, A. Herold // *Carbon*. - Volume 13. - Issue 4. – 1975. - P. 337-345.

37. Pflugmacher, I. Intercalation of sodium by carbon blacks / I. Pflugmacher, H. P. Boehm. // *Proc. 3rd Conf. on Industrial Carbon and Graphite*. – London, 1970. – p. 62.

38. Ottmers, D.M. Potassium graphites prepared by mixed-reaction technique / D.M. Ottmers, H.F. Rase // *Carbon*. – 1966. - №4. – P. 125-127.

39. Самойленко, В.Н. Изучение причин вызывающих подъем угольной подины алюминиевых электролизеров / В.Н. Самойленко// Цветные металлы. - 1964. - №4. - С.50-55.
40. Рапопорт, М.Б. Исследование физико-химических процессов, протекающих в угольной подине алюминиевых электролизеров / М.Б. Рапопорт // Сборник материалов семинара по электролизу алюминия. - 1963 – С.155-170.
41. Рапопорт, М.Б. Исследование взаимодействия угольных и графитовых материалов с хлоридами алюминия и железа / М.Б. Рапопорт, М.С. Белицкий // Изв. вузов, Цветная металлургия. – 1962. - №3. – С.71-79.
42. Mikhalev, Yu. Absorption of metallic sodium in carbon cathode materials / Yu. Mikhalev, H.A. Oye // Carbon. - Volume 34. - Issue 1. – 1996. - P. 37-41.
43. Diez, M.A. Modeling the degradation of carbon cathodes by sodium / M.A. Diez, H. Marsh // - Light Metals. - 2001. - P. 739-745.
44. Sorlie M. A Survey on deterioration of carbon linings in aluminium reduction cells / M.Sorlie, H.A. Oye // Metal. - 1982. - Vol.36, № 6. - P.642-735.
45. Feinleib, M. Sodium-Aluminium Equilibria in Cryolite-Alumina Melts / M. Feinleib, B. Porter // Electrochemical Society Journal. – 1956. – Vol.103, №4. – P.231-236.
46. Dewing, E.W. The Reaction of sodium with non-graphitic carbon: Reactions occurring in the linings of aluminium reduction cells / E.W. Dewing // Trans. Metall Soc AIME. - 1963. - Vol. 227. - P. 1328-1334.
47. Henning, G.R. Properties of Graphite Compounds / G.R. Henning // Proceedings of the First and Second Conferences on Carbon, University of Buffalo. - N.Y., 1965. - P. 103-112.
48. Krohn, C. Penetration of Sodium and Bath Constituents into Cathode Carbon Materials Used in Industrial Cells / C. Krohn, M. Sorlie, H.A. Oye // Essential Readings in Light Metals. - 1982. - P.953-959.
49. Dell, M.B. Reaction Between Carbon Lining and Hall Bath / M.B. Dell // Extractive Metallurgy of Aluminium-Vol.2. - N.Y.: Interscience Publishers, 1963. - 523 p.
50. Sorlie, M. Laboratory testing of carbon cathode materials at operational temperatures / M. Sorlie, H.A. Oye // Light Metals. – 1988. – P. 625-631.

51. Сизяков, В. М. Особенности разрушения подины высокоамперного электролизера / В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин, Р.К. Патрин, Р.Ю. Фещенко, А.В. Сайтов // Новые огнеупоры. - 2013. - № 5. - С. 5-8.
52. 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.
53. Bao, Sarina. Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aluminium filtration / Sarina Bao, Kai Tang, Anne Kvithyld, Thorvald Engh, Merete Tangstad // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. - Volume 22. - Issue 8. - August 2012. - P. 1930-1938.
54. De Nora, V. Inert anode: Challenges from fundamental research to industrial application / V. De Nora, T. Nguyen // Light Metals. - 2009. - P. 417-421.
55. Han-bing HE. Corrosion of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-10NiO-based cermet inert anodes for aluminium electrolysis. / Han-bing HE, Yuan WANG, Jia-ju LONG, Zhao-hui CHEN // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. - Volume 23. - Issue 12. - December 2013. - P. 3816-3821.
56. Haupin, W. Cathodes Wetted by Aluminum Improve Current Efficiency / W. Haupin // Light Metals. - 1999. - P. 395-398.
57. Pawlek, R.P. Wettable cathodes: an update // R. P. Pawlek // Light Metals. - 2010. - P. 377-402.
58. Billehaug, K. Inert cathodes for aluminium electrolysis in Hall-Heroult cells / K. Billehaug, H.A. Oye // Aluminium. - 1980. - Vol. 56, №10. - P. 642-648.
59. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения. Справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий. - М.: Металлургия, 1976. - 500 с.
60. Sekhar, J.A. Cathodic Coating for Improved Cell Performance / J.A. Sekhar, V. Bello, V. De Nora, J. Liu, J.J. Duniz // Light Metals. - 1995. - P. 507-514.
61. Ren, B. Application of TiB<sub>2</sub> coating cathode blocks made by vibration moulding for 300 kA aluminium reduction cells / B. Ren // Light Metals. - 2007. - P. 1047-1050.
62. Qing-yu, Li. Using TiB<sub>2</sub> system dynamic modelling for scenario simulations in aluminium electrolysis plants / Li Qing-yu, Lai Yan-qing, Liu Yong-gang, Li Jie, Yang Jian-hong // Light Metals. - 2004. - P. 327-332.
63. Kvande, H. Energy Balance / H. Kvande // Conference materials. Fundamentals of

Aluminium Production. - 2004. - P. 197-216.

64. Grjotheim, K. Aluminium Smelter Technology: a pure and applied approach / K. Grjotheim, B. J. Welch. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1988. - 327 p.

65. Минцис, М.Я. Электротметаллургия алюминия. / М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 368 с.

66. Ibrahiem, M.O. Stability of TiB<sub>2</sub>-C composite coatings / M.O. Ibrahiem, T. Foosnes, H.A. Oye // Light Metals. - 2006. - P. 691-696.

67. Welch, B.J. Inert anodes – the status of the materials science, the opportunities they present and the challenges that need resolving before commercial implementation / B.J. Welch // Light Metals. - 2009. - P. 971-978.

68. Mazza, B. Behaviors TiB<sub>2</sub> as Cathods in Electrolysis of Aluminium / B. Mazza, Cerrvall J., Fumagally J. // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134, №5. – P. 1187-1196.

69. Refractory protective coatings, particularly for electrolytic cell components: пат. CA2131287C USA: МПК C04B41/507 / Jainagesh A. Sekhar, Nora Vittorio De; заявитель и патентообладатель Moltech Invent SA. - № CA2131287A1; заявл. 01.04.1993; опубл. 14.10.1993.

70. Bonding of bodies of refractory hard materials to carbonaceous supports: пат. EP0688369B1 USA: МПК C04B35/65 / Jainagesh A. Sekhar; заявитель и патентообладатель Moltech Invent SA. - № EP19940907655; заявл. 08.03.1994; опубл. 27.12.1995.

71. Nguyen, T. Behaviour of TiB<sub>2</sub>-coating on graphitized carbon cathodes during laboratory electrolysis / Think Nguyen, Vittorio de Nora, Harald A. Oye // Electrochemical Society Proceedings, 2004. – Volume 24. – P. 181-193.

72. McGeer, J.P. Alternate methods for the production of aluminium metal / J.P. McGeer // Proceedings of a conversazione on «The production of liquid aluminium», 25th Annual Conf. of Metallurgists. – Toronto, 17-20 August 1986. - P.141-167.

73. Johansen, K. Aluminum Carbothermic Technology Alcoa-Elkem Advanced Reactor Process / K. Johansen, J.A. Aune, M. Bruno, A. Schei // Light Metals. – 2003. - P. 401 – 406.

74. Naixiang, F. New cathodes in aluminum reduction cells / Feng Naixiang, Tian Yingfu, Peng Jianping // Light Metals. - 2010. - P. 405-410.

75. Shaofeng, F. Technology study in 200 kA pots using novel cathodes with Ridges / F. Shaofeng // Journal of Materials and Metallurgy. – 2010. - Vol. 9. - P. 23-29.

76. Jianping, P. Development and application of an energy saving technology for aluminum reduction cells / Peng Jianping, Feng Naixiang, Feng Shaofeng, Liu Jun // *Light Metals*. - 2011. - P. 1023-1027.

77. Naixiang, F. Application of energy saving technology for aluminum reduction with novel structure cathodes / Feng Naixiang, Peng Jianping, Wang Yaowu, Di Yuezhong, Gong Xiaofeng // *Aluminium of Siberia*. - 2013. - P. 536-539.

78. Aluminum smelting cells: пат. US5043047A USA: МПК C25C3/08 / Ian G. Stedman, Geoffrey J. Houston, Raymond W. Shaw, Drago D. Juric; заявитель и патентообладатель Comalco Aluminium Ltd. - № US07481847; заявл. 20.02.1989; опубл. 20.02.1990.

79. Ledge-free aluminium smelting cell: пат. CA2088482C USA: МПК C25C3/08 / Drago D. Juric, Raymond W. Shaw, Geoffrey J. Houston, Ian A. Coad; заявитель и патентообладатель Comalco Aluminium Ltd. - № CA2088482; заявл. 19.08.1990; опубл. 19.08.1991.

80. Electrolysis cell for metal production: пат. WO1994013861A1 USA: МПК C25C23/08 / Kevin Drew Watson, Drago Dragutin Juric, Raymond Walter Shaw, Geoffrey James Houston; заявитель и патентообладатель Comalco Aluminium Limited. - № PCT/AU1993/000661; заявл. 16.12.1992; опубл. 17.12.1993.

81. Refractory oxycorundum/refractory hard metal composite: пат. WO1989002423A1 USA: МПК C04B35/657 / Jean-Jacques Duruz; заявитель и патентообладатель Moltech Invent S.A. - № PCT/US1987/002355; заявл. 15.09.1987; опубл. 08.09.1988.

82. Refractory oxycorundum/refractory hard metal composite: пат. WO1989002488A1 USA: МПК C04B35/657 / Jean-Jacques Duruz; заявитель и патентообладатель Eltech Systems Corporation. - № PCT/US1987/002355; заявл. 15.09.1987; опубл. 23.03.1989.

83. Refractory oxycorundum/refractory hard metal composite: пат. EP0308014A1 USA: МПК C04B35/657 / Jean-Jacques Duruz; заявитель и патентообладатель Moltech Invent SA Eltech Systems Corp. - № EP19880201957; заявл. 15.09.1987; опубл. 08.09.1988.

84. Рапопорт, М.Б. Об основных условиях межслойного внедрения посторонних веществ в углеграфитовые материалы и структурные аналоги графита / М.Б. Рапопорт, А.Н. Наумчик // *Зап. ЛГИ. Современные проблемы цветной металлургии*. - Л.: ЛГИ. Т. LV. - Вып. 3. - С. 26-34.

85. Наумчик, А.Н. Применение новых огнеупорных материалов в алюминиевых

электролизерах / А.Н. Наумчик, С.В. Александровский. - Л.: ЛГИ, 1985. - 44 с.

86. Борисоглебский, Ю.В. Применение новых тугоплавких материалов в электрометаллургии алюминия. Диссертация доктора техн. наук / Юрий Вениаминович Борисоглебский; СПбГТУ. - СПб., 1992. – 631 л.

87. Ахмедов, С.Н. Стойкость металлоподобных тугоплавких соединений в алюмосодержащих расплавах / С.Н. Ахмедов, В.А. Козлов, Ю.В. Борисоглебский. НПО ВАМИ. - Л.: ЛГТУ, 1989. - 20 с.

88. Александровский, С.В. Новые процессы получения тугоплавких соединений титана / С.В. Александровский, Ли Донг Вон, В.Г. Гопиенко. - М.: Руда и металлы, 2001. - 128 с.

89. Александровский, С.В. Получение дисперсных порошков титана, циркония и скандия и синтез их тугоплавких наносоединений металлотермическим восстановлением хлоридов / С.В. Александровский, В.М. Сизяков, В.Г.Гопиенко [и др.]. - М.: Руда и металлы, 2006. - 244 с.

90. Способ получения нитрида бора: пат. 2228292 Рос. Федерация: МПК C01B 21/064 / С.В. Александровский, В.М. Сизяков, Д.В. Ли, А.Х. Ратнер, В.Л. Уголков, Е.А. Брылевская, Н.З. Скупяка; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет). - № 2003115775/15; заявл. 27.05.2003; опубл. 10.05.2004, Бюл. № 13.

91. Alekandrovskii, S.V. The Reduction of Boron and its Composition of Solidum-thermal Reduction the Chlorides / S.V.Alekandrovskii, V.M.Sizyakov, D.V.Kuzenko a.oth. // 14<sup>th</sup> Inter. Symp. of Boron, Borides at Related Compounds (ISBB'02). Abstract. Ioffe Physico-Technical Inst. RAS. St-P.: 9.06-14.06.2002. - P. 77.

92. Способ изготовления электродной массы для алюминиевых электролизеров: пат. 2073749 Рос. Федерация: МПК C25C3/06 / В.Н. Деревягин; заявитель и патентообладатель АО о/т «Братский алюминиевый завод». - № 94015905/02; заявл. 28.04.1994; опубл. 20.02.1997.

93. Углеродсодержащая набивная паста для алюминиевых электролизеров: пат. 0831075 Europe: МПК C04B 35/528, C04B 37/00, C25C 3/12, C25C 3/08 / Cronin Brian Harold John; заявитель и патентообладатель Moltech Invent S.A. - № 19970119969; заявл. 11.06.1993; опубл. 25.03.1998, Бюл. 1998/13.

94. Холоднонабивная подовая масса: пат. 2155305 Рос. Федерация: МПК F27B

3/14; C04B 35/52; C25C 3/08 / Г.Д. Вергазова, А.Г. Баранцев, М.П. Петухов, М.И. Крак, В.В. Сорокин; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Красноярский алюминиевый завод». - № 99119001/02; заявл. 31.08.1999; опубл. 27.08.2000, Бюл. № 24.

95. Способные к смачиванию и устойчивые к эрозии/окислению углеродсодержащие композитные материалы: пат. 2232211 Рос. Федерация: МПК C25C 3/08 / Миртчи Амир А., Бергерон Джулиз; заявитель и патентообладатель Алкан Интернешнел Лимитед (СА). - № 2001113450/02; заявл. 16.11.1999; опубл. 10.07.2004, Бюл. № 19.

96. High swelling ramming paste for aluminum electrolysis cell: пат. 20040178063 USA: C25C 003/08 / Mirchi Amir A., Chen Weixia, Lavigne Lise, Bergeron Emmanuel, Bergeron Jules; заявитель и патентообладатель Christopher C. Dunham. - № 387020; заявл. 12.03.2003; опубл. 16.09.2004.

97. Холоднонабивная подовая масса: пат. 2375503 Рос. Федерация: МПК C25C 3/08 / Г.Д. Вергазова; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Русская инжиниринговая компания». - № 2007125185/02; заявл. 03.07.2007; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34.

98. Grjotheim, K. Influence of NaCl and LiF on the aluminium Electrolyte / K. Grjotheim, K. Matiasovsky, M. Malinovsky. // *Electrochimica Acta*. - Volume 15. - Issue 2. - February 1970. - P. 259-269.

99. Салькова, Е.А. Влияние литиевых и натриевых электролитов на устойчивость традиционных и модифицированных футеровочных материалов / Е.А. Салькова, И.В. Дубова // *Современные проблемы науки и образования*. – 2013. – № 1. - С. 122-129.

100. Поляков, П.В. Использование литиевых электролитов в производстве алюминия / П.В. Поляков // НТЦ «Лёгкие металлы», Сборник лекций на высших алюминиевых курсах. - Красноярск, 2001. – 10 с.

101. Grjotheim, K. Introduction to Aluminium Electrolysis / K. Grjotheim, H. Kvande. - Dusseldorf Aluminium Verlag, 1993. - 260 p.

102. Eswara Prasad, N. Aluminum-Lithium Alloys / N. Eswara Prasad, T.R. Ramachandran // *Aluminum-lithium Alloys, Processing, Properties, and Applications*. – 2014. - P. 61-97.

103. Rioja, R.J. The evolution of Al-Li base products for aerospace and space

- applications / R.J. Rioja, J. Liu // Metall Mater Trans A. - 2012. - № 43. - P. 3325–3337.
104. Newman, D.S. The Effect of Li on Graphitic Cathodes Used in Aluminium Electrolysis / D.S. Newman, H. Justnes, H.A. Øye // Metall. - 1986. – № 40. – P. 582-584.
105. Рапопорт, М.Б. Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров / М.Б. Рапопорт // Труды ВАМИ. - 1955. - Т. 38. – С. 35-39.
106. Naas, T. Interactions of alkali metal with cathode carbon / Tyke Naas, Harald Oye // Light metals. – 1999, P. 193-198.
107. Саитов, А.В. Металлизация слоистых графитовых материалов литием при электрохимическом воздействии / А.В. Саитов, В.Ю. Бажин // Новые огнеупоры. - 2017. - №3. - С. 51-52.
108. 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.
109. 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.
110. 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.
111. Ермолаева, Т.Н. Методические указания к лабораторным работам по аналитической химии «Качественный анализ» / Т.Н. Ермолаева – Липецк: ЛГТУ, 2004. – 37 с.
112. Калюкова, Е.Н. Свойства металлов и их соединений: учебное пособие / Е.Н. Калюкова. – Ульяновск: УЛГТУ, 2009. – 156 с.
113. 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.
114. Bazhin, V.Yu. The mechanism of lithium intercalation into carbon graphite potlining of aluminium reduction cell / V.Yu. Bazhin, A.G Syrkov, R.Yu. Feshchenko, A.V. Saitov // Nanoscale-Arranged Systems for Nanotechnology. - NOVA, USA, New York. - Nanotechnology Science and Technology. - Chapter 6. - P. 47-54.

115. Shamsili, R. Melt Penetration and Chemical Reactions in Carbon Cathodes during Aluminium Electrolysis / R. Shamsili, H.A. Oye // *Light metals*. – 1994, P. 731-738.

116. Brisson, P.-Y. Revisiting sodium and bath penetration in the carbon lining of aluminum electrolysis cell / P.-Y. Brisson, G. Soucy, Mario Fafard, Hans Darmstadt, G. Servant // *Light Metals*. – 2005. - Volume: Light Metals 2005 (ed H. Kvande), TMS. – P. 727-732.

117. 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.

118. 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.

119. Лобанов, М.Л. Методы определения коэффициентов диффузии. Учебное пособие / М.Л. Лобанов, М.А. Зорина. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. - 100 с.

120. Шьюмон, П. Диффузия в твердых телах / П. Шьюмон. - М.: Металлургия, 1966. - 196 с.

121. Романовский, Б. В. Основы химической кинетики: уч. для вузов / Б. В. Романовский. - М.: Экзамен, 2006. - 416 с.

122. Елагина, О.Ю. Технологические методы повышения износостойкости деталей машин: уч. пособие / О.Ю. Елагина. - Университетская книга. Логос, 2009. - 485 с.

123. Способ защиты углеродной футеровки: пат. 2522928 Рос. Федерация: МПК C25C 3/20 / В.Ю. Бажин, Р.Ю. Фещенко, В.М. Сизяков, Р.К. Патрин, А.В. Саитов; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». - № 2013119780/02; заявл. 26.04.2013; опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20.

124. Способ защиты углеграфитовой подины алюминиевого электролизера: пат. 2626128 Рос. Федерация: МПК C25C 3/20 / В.Ю. Бажин, А.В. Саитов; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». - № 2016139894; заявл. 10.10.2016; опубл. 21.07.2017, Бюл. № 21.

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

126. Способ получения силиката лития: пат. 1533623 СССР: МПК С01В 33/20 / Альфред Жан Пьер Флипо, Паулус Хенрикус Филомена Диелс, Раймон Жозеф Алексис Лекок; заявитель и патентообладатель Сантр д'Этюд де л' Энержи Нюклеэр «С.Э.Н.». - № 3957950/23-26; заявл. 20.09.1985; опубл. 30.12.1989, Бюл. № 48.

127. Рыбьянец, И.В. Новые разработки перспективных видов электродной продукции для алюминиевых электролизеров на ОАО «ЭНЕРГОПРОМ – Челябинский электродный завод» / И.В. Рыбьянец, Г.Н. Ромашина, А.В. Золотайко, Г.Д. Апалькова // Цветные металлы. – 2010. - №9. – С. 51 – 56.

128. Файфель, В.Л. Электронная структура литиевых интеркалатов графита и нитрида бора / В.Л. Файфель, Л.А. Грибов, А.О. Дмитриенко, А.Ф. Большаков // Кристаллография. – 1986. - т. 31, № 5. - С. 837-843.

129. Холоднонабивная подовая масса: пат. 2548875 Рос. Федерация: МПК С25С 3/00 / В.Ю. Бажин, А.В. Сайтов, Р.Ю. Фещенко, Р.К. Патрин, Э.Ю. Георгиева; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». - № 2013158601/02; заявл. 27.12.2013; опубл. 20.04.2015, Бюл. № 11.