

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра «Экология и химическая технология»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, доцент кафедры
материаловедения и физико-химии
материалов, к.х.н

_____ Г.М.Рысс

_____ 2019г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,
проф.

_____ В.В.Авдин

_____ 2019г.

Исследования по разработке технологии изготовления
катодных блоков на пековом коксе

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–18.04.01.2019.306.12.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
кафедры, к.т.н.

_____ Н.П.Нонишнева

_____ 2019г.

Автор работы,
студент группы ЕТ-243

_____ В.Б.Нуржанов

_____ 2019г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.т.н.

_____ Н.П.Нонишнева

_____ 2019г.

Челябинск 2019

АННОТАЦИЯ

Нуржанов В.Б. Исследования по разработке технологии изготовления катодных блоков на пековом коксе. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-243; 2019. – 82 с., 31 ил., 32 табл., библиогр. список – 30 наименований.

Актуальность выполнения данной работы связана с мировой тенденцией развития алюминиевой промышленности в направлении использования конструкций мощных электролизеров, работающих при высоких токовых нагрузках до 500 кА. Для футеровки таких электролизеров используются графитированные катодные блоки на нефтяном коксе.

Эти блоки имеют много достоинств – низкое расширение при обжиге подины и низкое УЭС, позволяющее выдерживать высокие плотности тока. Графитированные блоки более устойчивы к натриевому расширению, что обеспечивает высокий срок службы эксплуатации электролизеров

Основным недостатком таких блоков является низкая абразивная стойкость, связанная с низкой мехпрочностью графита

Кроме того, нефтяные коксы в России являются дефицитным сырьем, и значительная часть потребности в нефтяном коксе закрывается поставками из стран Европы, Америки и Японии

Поэтому проведение исследований по возможности использования альтернативных коксов, вместо нефтяного, с целью повышения абразивной стойкости катодных блоков являются актуальными.

Цель работы: Провести исследования по возможности использования пекового кокса для производства графитированных катодных блоков, повышения их абразивной стойкости и понижении газопроницаемости.

Задачи:

- провести исследования газопроницаемости графитированных катодных

блоков на нефтяном коксе;

- провести исследования свойств различных наполнителей, для оценки возможности их использования в качестве сырья для повышения абразивной стойкости катодов;

- изготовить лабораторные модели графитированных катодных блоков на нефтяном и пековом коксе и определить их физико-механические свойства;

- оптимизировать гранулометрический состав шихты графитированных катодных блоков на пековом и нефтяном коксе методом многофакторного анализа.

В результате исследований установлено, что замена нефтяного кокса на пековый в производстве графитированных катодных блоков позволила повысить абразивную стойкость, снизить газопроницаемость без ухудшения других свойств. Также была проведена работа по оптимизации гранулометрического состава шихты графитированных катодных блоков, было установлено, что при увеличении содержания тонкого помола наблюдается существенный рост вибронасыпной плотности шихты, что приведет также и к росту плотности катодного блока.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 ОБЗОР ЗАРУБЕЖНЫХ И ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СОВРЕМЕННЫМ ТЕНДЕНЦИЯМ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ	11
1.1 Назначение катодных блоков и требования к свойствам катодов разных марок	11
1.2 Технологическая схема производства катодных блоков	18
1.3 Свойства твердых углеродных наполнителей применяемых для производства катодов	19
1.4 Влияние свойств наполнителей на свойства катодов	24
1.5 Пековый кокс, как потенциальное сырье для производства графитированных подовых блоков	30
1.6 Требования к свойствам связующих материалов для производства катодов	33
1.7 Влияние технологических параметров на свойства катодов	36
1.8 Влияние свойств катодов на эксплуатационную стойкость	42
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	48
2.1 Объекты исследования	48
2.2 Методы исследования	52
2.2.1 Измерение действительной плотности сырья и готовой продукции на установке «Пикнометр АккуПик 1330»	52
2.2.2 Методика определения кажущейся плотности и общей пористости образцов графита	53
2.2.3 Методика определения удельного электросопротивления (УЭС) образцов углеродных материалов на установке «УЭСМЕТР-31»	54
2.2.4 Метод определения прочности на сжатие	54
2.2.5 Метод определения температурного коэффициента линейного расширения	55

2.2.6	Метод определения температуры размягчения каменноугольного пека	55
2.2.7	Метод определения содержания летучих веществ в пеке	56
2.2.8	Метод определения выхода коксового остатка из пека	56
2.2.9	Метод определения динамической вязкости на вискозиметре Брукфильда	56
2.2.10	Метод определения коэффициента газопроницаемости на приборе «Дарсиметр»	57
2.2.11	Метод определения насыпной плотности после виброуплотнения	57
2.2.12	Методика определения микропрочности	58
3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	59
3.1	Определение фактических физико-механических свойств и исследование газопроницаемости графитированных катодных блоков на нефтяном коксе	59
3.2	Выбор сырья для производства графитированных катодных блоков с целью повышения их эксплуатационных характеристик	62
3.3	Изготовление модельных образцов на нефтяном и пековом коксе и анализ их физико-механических показателей	67
3.4	Оптимизация рецептов графитированных катодных блоков на нефтяном и пековом коксах	71
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	78
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	80

ВВЕДЕНИЕ

Технология Холла-Эру является единственным промышленным способом получения первичного алюминия на протяжении 130 лет. Повышение эффективности данной технологии в основном достигалось за счет увеличения мощности единичного агрегата, что приводило к существенному его удорожанию и, как следствие, необходимости увеличения среднего срока службы, а также к повышению требований к эксплуатационным характеристикам материалов, используемых в конструкции.

С точки зрения электрохимии, в процессе электролитического получения алюминия катодом является слой расплавленного металла, с конструкционной – часть электролизера, содержащая расплав, в которой выделяют стальной кожух, огнеупорную составляющую и углеграфитовую футеровку, находящуюся непосредственно в контакте с расплавленным металлом и электролитом. Последняя, помимо обеспечения химической стойкости к расплаву, обеспечивает также отвод тока при его равномерном распределении.

Изначально углеграфитовая составляющая футеровки представляла собой монолитное угольное тело, набиваемое на месте, первые предварительно обожженные блоки начали использовать с 1920-х годов. Для обеспечения стабильной работы электролизеров, эксплуатируемых в настоящее время на сериях с силой тока 400 кА и выше, необходимо глубокое понимание термомеханических, химических и физических воздействий на катодные блоки, научно обоснованный подход к подбору исходного материала и технологии их производства.

На текущий момент считается, что суммарный ряд факторов, относящихся к катодной футеровке, вносит значительный (порядка 50%) вклад в срок службы электролизера [1]. К ним относятся и выбор сырьевых материалов для изготовления блоков, и устойчивость к износу в ходе эксплуатации, и высокое сопротивление термоудару при пуске электролизных ванн в эксплуатацию, и ряд других параметров. Кроме того, футеровка подины должна обладать

определенными свойствами, обеспечивающими оптимальные условия ведения технологического процесса, в первую очередь, высокой электропроводностью. Очевидно, что оптимальных свойств по всем параметрам невозможно достичь одновременно, поэтому данный вопрос носит компромиссный характер.

С увеличением токовой нагрузки при эксплуатации алюминиевых электролизеров, катодные блоки стали изготавливать на электрокальцинированном антраците с добавлением различного количества искусственного графита. Далее по мере роста токовой нагрузки до 300 - 550 КА потребовались катодные блоки с низким УЭС и их стали изготавливать на нефтяном коксе с последующей графитацией катодов до температуры 2400 – 2600 °С. Графитированные катодные блоки имеют низкое удельное электросопротивление, высокую термостойкость и устойчивость к натриевому расширению. Однако в процессе эксплуатации из-за низкой механической прочности графита блоки подвергаются высокому абразивному износу.

В связи с вышеизложенным, разработка технологии изготовления графитированных подовых блоков с применением пекового кокса вместо нефтяного и повышения абразивной стойкости катодной футеровки является актуальной

Цель работы: Провести исследования по возможности использования пекового кокса для производства графитированных подовых блоков и повышения их абразивной стойкости

Задачи:

- провести исследования газопроницаемости катодных блоков наНК;
- провести исследования свойств различных наполнителей, для оценки возможности их использования в качестве сырья для повышения абразивной стойкости катодов;
- изготовить лабораторные модели графитированных катодных блоков на нефтяном и пековом коксе и определить их физико-механические свойства;
- оптимизировать гранулометрический состав шихты графитированных катодных блоков на пековом коксе методом многофакторного анализа;

1 ОБЗОР ЗАРУБЕЖНЫХ И ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СОВРЕМЕННЫМ ТЕНДЕНЦИЯМ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

1.1 Назначение катодных блоков и требования к свойствам катодов разных марок

Блоки катодные подовые, боковые и угловые предназначены для футеровки ванн и боковых стенок алюминиевых электролизеров.

За рубежом, катодные блоки, в зависимости от свойств сырья и температуры их термообработки классифицируются на следующие марки:

- Графитизированные: состоящие из графитирующихся углеродных сырьевых материалов, которые подвергается термической обработке в печах до температуры 3000°C.

- Графитные: смесь искусственного графита и антрацита с разной степенью прокали, с температурой термообработки 1200°C.

Преимущества графитовых блоков:

- 1) высокая стойкость к абразивному износу;
- 2) на 30 % дешевле графитированных.

Недостатки:

- 1) резкое увеличение потребности в графите;
- 2) увеличение технологического цикла в 2 раза.

- Антрацитовые или аморфные: состоящие из антрацита разной степени термообработки и добавки различного количества графита 30-50%. Обжиг проводится до температуры 1200°C.

- антрацит, прошедший термообработку газом в ретортных или вращающихся печах барабанного типа (ГКА);

- антрацит, прошедший термообработку электрическим способом в электрокальцинаторах (ЭКА).

Типичные критерии выбора катодных подовых блоков представлены в таблице 1 [2].

Таблица 1 – Критерии выбора катодных подовых блоков

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

Анализ показателей различных марок разных мировых производителей катодных блоков показывает, что уровень этих показателей определяется прежде всего видом используемого сырья в производстве.

На данный момент в мировой промышленности преобладают блоки на антрацитовой основе, но графитовые и графитизированные блоки увеличивают свою долю на рынке. В таблицах 2 и 3 приведены результаты сравнительного анализа аморфных блоков, изготовленных на основе антрацита в смеси с различным количеством графита, графитовых и графитизированных катодных блоков [3]. Одним из основных преимуществ графитовых и графитизированных блоков является значительно более низкое электросопротивление, что приводит к снижению падения напряжения в подине электролизера и, как следствие, к уменьшению потребляемой мощности и себестоимости первичного алюминия, в структуре которой расходы на электроэнергию составляют существенную часть. Данный аспект особенно актуален для современных высокоамперных электролизеров [24].

Таблица 2 – Влияние содержания графита на некоторые свойства промышленных катодных блоков

Тип блока	Аморфный			(Полу)графитовый	Полуграфитизированный
Наполнитель:					
антрацит	100%	70-80%	50%	-	-
графит	-	30-20%	50%	100%	-
нефтяной кокс	-	-	-	-	100%
Реальная плотность, г/см ³	1,84-1,88	1,85-1,93	1,90-1,95	2,00-2,16	2,18-2,20
Объемная плотность, г/см ³	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
КТЛР, 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

Основным преимуществом применения графитовых и графитизированных блоков является возможность для существенного увеличения силы тока (рисунок 1) и выхода по току [4].

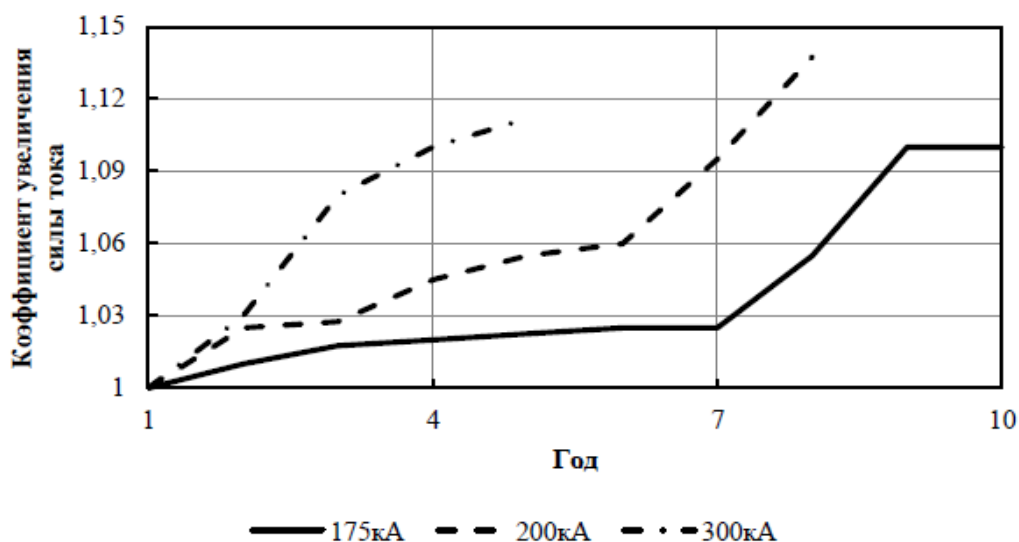


Рисунок 1 – Повышение силы тока электролизной серии при переходе от аморфных к графитизированным блокам на электролизерах различной мощности

Широкое распространение в промышленности графитовые и графитизированные катодные блоки получили после внедрения ряда технических решений в ошиновке, стабилизовавших магнитогидродинамику электролизеров, что позволило увеличить удельную токовую нагрузку. В результате сильно возрос спрос на катодные блоки данного типа, что отражено на рисунке 2 [3]. В таблице 3 представлено сравнение между различными свойствами трех основных групп угольных катодных блоков[4].

Таблица 3 – Качественное сравнение между различными свойствами трех основных групп угольных катодных блоков

Сравниваемые свойства	Аморфный углерод	Графитовые	Графитизированные
Цена (сравнительные единицы)	1	1,5-1,8	2-3
Сопротивление истиранию	превосходное	Хорошее	плохое
Сопротивление термоудару	приемлемое	очень хорошее	превосходное
Теплопроводность	умеренная	Высокая	очень высокая
Электросопротивление - комнатная температура - температура электролиза	высокое среднее	Низкое очень низкое	очень низкое очень низкое
Прочность на сжатие	высокая	адекватная	низкая
Нагревое расширение	адекватное	Низкое	очень маленькое

Одной из первых эксплуатировать графитизированные катодные блоки начала компания Pechiney, на заводах которой опытные электролизеры с катодными блоками данного типа действуют с конца 50-х годов. С экономической точки зрения основным преимуществом использования графитизированных катодных блоков является снижение удельных затрат электроэнергии на производство первичного алюминия за счет увеличения проводимости катодной футеровки и, как следствие, возможности повышения удельной токовой нагрузки, что подтверждается данными пассивного эксперимента, результаты которого приведены в таблице 4 [6].



Рисунок 2 – Динамика использования графитизированных блоков: а – доля в западной промышленности, б – доля в новых проектах

Таблица 4 – Энергетический эффект от внедрения графитизированных катодных блоков

Показатели	Завод А (300 кА)	Завод В (280 кА)	Завод С (180 кА)
Сила тока, %	+2.7	+2.2	+2.8
Выход по току, %	+2.1	+1	-0.5
Снижение катодного электросопротивления, мкОм	-0.26	-0.25	-0.25
Энергия со снижения катода	-246	-221	-142
Энергия с редуцирования ADC	-154	-	+48
Снижение удельных затрат электроэнергии, кВт/т	-400	-	-94

Однако необходимо отметить, что внедрение графитизированных катодных блоков также повлекло за собой снижение среднего срока службы электролизеров, что отражено на рисунке 3.

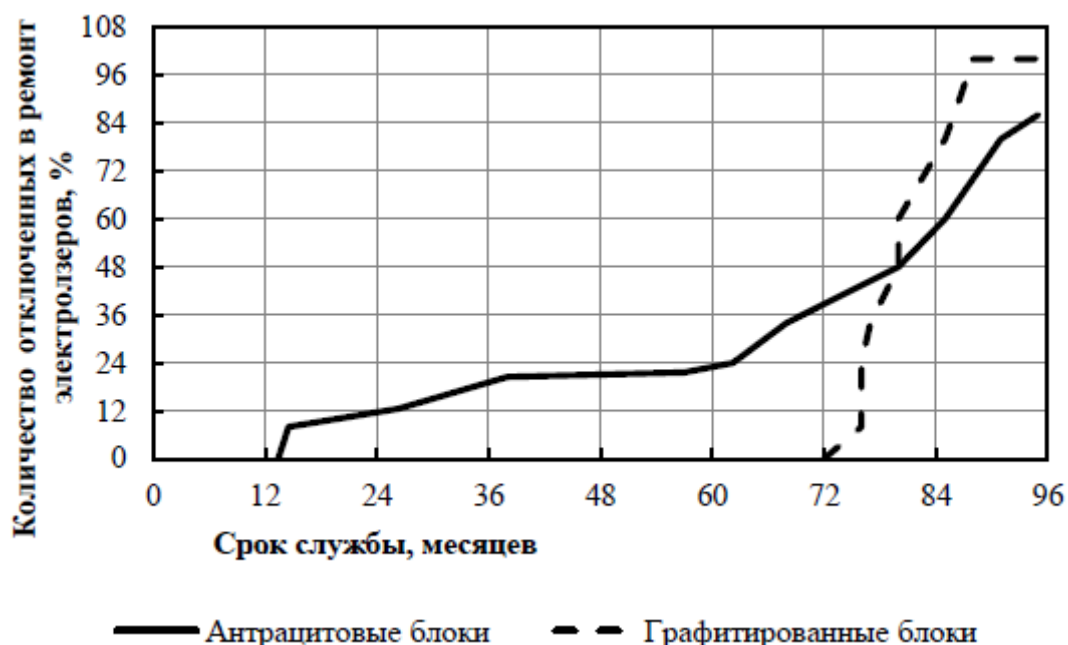


Рисунок 3 – Зависимость количества отключенных электролизеров от их срока службы для разных типов катодных блоков

Снижение срока службы электролизеров с графитированными подовыми связано с увеличением абразивного износа подины, так как механическая прочность графитированных подовых блоков значительно ниже, чем антрацитовых блоков.

Тенденция увеличения спроса на графитированные подовые блоки связана также с тем, что графит более устойчив к натриевому расширению в процессе эксплуатации, имеет более высокую термическую устойчивость, чем блоки на антраците

Физико-механические свойства катодных блоков разных марок зарубежных производителей представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Свойства катодных блоков с использованием различного сырья и технологии термообработки

Наименование показателя	Ед. изм.	Подовые и боковые блоки					
		На ГКА	На ЭКА	Графитовые	Графитир	SGL	ALKAN
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,56	1,58	1,60	1,62	1,62	1,62
Пористость общая	%	19	19	23	27	20	20-28
Предел прочности на сжатие	МПа	43,0	32,1	33,5	26	35	25
Предел прочности на изгиб	МПа	11,0	10,3	10,0	13,5	13	10
Теплопроводность при 20 °С	Вт/м·К	11	12	20	105	115	120
УЭС	мкОм·м	35	30	20	9	11	13
Относительное удлинение	%	0,6	0,4	0,2	0,15		
Содержание золы	%	1,9	1,7	0,8	0,3		1

В таблице 1.6 представлены требования к разным маркам катодных блоков отечественных производителей

Таблица 1.6 – Катодные блоки отечественных производителей

Наименование показателя	Ед. из.	Марка-1 Графит-40% ГКА-60%	Марка-2 Графит-40% ЭКА-60%	Марка-3 Графит-80% ЭКА-20%	Марка-4 Графитир НК
Относительное удлинение	%	0,7	0,45	0,3	0,15
Содержание золы	%	3,0	2,0	0,7	0,3
Истинная плотность	г/см ³	1,93	1,95	2,09	2,22
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,56	1,58	1,61	1,62
Предел прочности на изгиб	МПа	15,0	15,0	12,5	13,5
Теплопроводность	$\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{град}}$	11,0	15,0	28,0	105,0
Общая пористость	%	19,0	20	22,0	27,0
Открытая пористость	%	15,0	15,5	18,0	22,0
Предел прочности на сжатие	МПа	38	40	35	26
УЭС	мкОм·м	30,0	26,0	17,0	9,0

Различают 4 марки отечественных катодных блоков.

1.2 Технологическая схема производства катодных блоков

На рисунке 4 представлена принципиальная технологическая схема производства катодных блоков различных типов. Ключевым фактором, определяющим качество конечного продукта, в первую очередь, является выбор исходных сырьевых материалов.

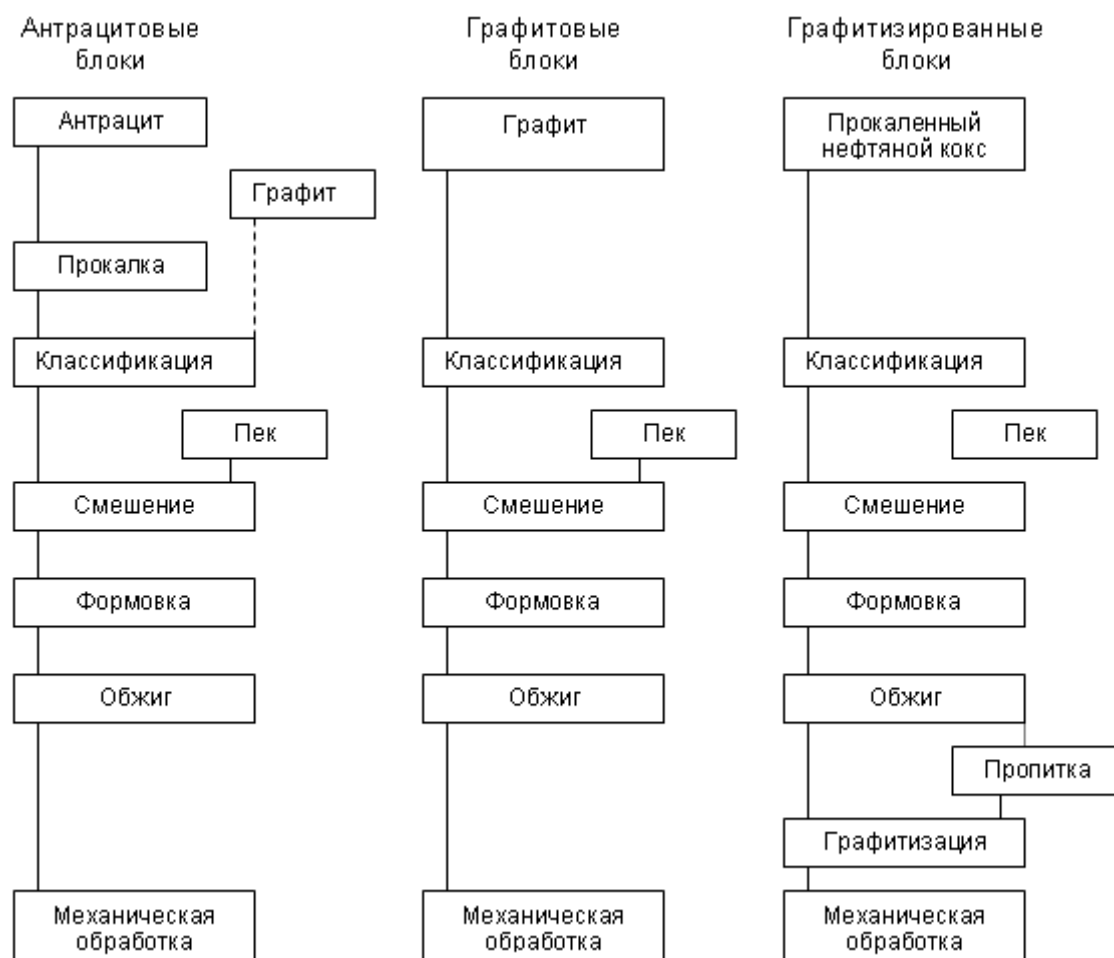


Рисунок 4 – Технологическая схема производства катодных блоков

1.3 Свойства твердых углеродных наполнителей применяемых для производства катодов

Нефтяной кокс

Нефтяной кокс является основным видом сырья для производства различных видов электродной продукции.

Нефтяной кокс представляет собой твердый пористый черного цвета продукт глубокого уплотнения нефтяных остатков. По способу получения подразделяют на коксы замедленного коксования и коксы, получаемые коксованием в периодических кубах крекинговых или пиролизных остаточных продуктов переработки нефти.

К числу одного из основных классификационных признаков нефтяных коксов относится их химический состав, в частности содержание серы.

По содержанию серы коксы делятся на следующие группы:

- малосернистые, содержание серы до 1,5%,
- сернистые, содержание серы 1,5 % - 3,5%
- высокосернистые, содержание серы более 3,5%.

Использование коксов с содержанием серы более 1 % в производстве графитированных электродов затруднено, так как сернистые коксы подвержены вспучиванию при температурах графитации, что ведет к трещинообразованию и растрескиванию заготовок.

Для производства обожженных анодов содержание серы может быть повышено до 1,5 - 3,5 %, т.к. аноды не подвергаются графитации. Однако повышенное содержание серы в анодах приводит к загрязнению атмосферы сернистыми соединениями при эксплуатации таких анодов

В соответствии с переизданным в 1998 году ГОСТ 22898 «Коксы нефтяные малосернистые» технические требования малосернистых нефтяных коксов, получаемых при коксовании остаточных прямогонных, крекинговых, пиролизных продуктов переработки нефти и экстрактов масляного производства в кубах и на установках замедленного коксования, подразделяются на марки приведенные в таблице [7].

По физико-химическим показателям малосернистые нефтяные коксы в соответствии с ГОСТ 22898 должны соответствовать нормам и требованиям, указанным в таблице 1.7

Таблица 7 – Марки малосернистого нефтяного кокса

Марка кокса	Технология изготовления	Область применения
КНПС-СМ	Коксование в кубах смолы пиролиза	Производство углеродных конструкционных материалов специального назначения
КНПС-КМ	Коксование в кубах смолы пиролиза	Производство углеродных конструкционных материалов
КНГ	Коксование в кубах прямоугольных, крекинговых и пиролизных остатков	Производство графитированной продукции
КЗГ	Замедленное коксование (кокс с размером кусков свыше 8 до 250 мм)	Производство графитированной продукции
КЗА	Замедленное коксование (кокс с размером кусков свыше 8 до 250 мм)	Алюминиевая промышленность
КНА	Коксование в кубах прямоугольных и крекинговых остатков	Алюминиевая промышленность
КЗО	Замедленное коксование (коксовая мелочь с размером кусков до 8 мм)	Производство абразивов и другой продукции

Таблица 8 – Физико-химические показатели малосернистых нефтяных коксов

Наименование показателя	Норма для марки							
	КНПС-СМ высший сорт	КНПС- КМ 1 сорт	КНГ	КЗГ	КЗА высший сорт	КЗА 1 сорт	КНА	КЗО
	Специальный		Электродный					Коксовая мелочь
1. Массовая доля общ влаги, %, не более	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
2. Массовая доля летучих веществ, %, не более	6,0	6,0	8,0	9,0	7,0	9,0	8,0	11,5
3. Зольность, %, не более	0,15	0,30	0,50	0,60	0,40	0,60	0,50	0,80
4. Массовая доля серы, %, небол.	0,20	0,40	1,00	1,00	1,20	1,50	1,00	1,50

Продолжение таблицы 8

5. Массовая доля мелочи, %, не более:								
куски размером меньше 25 мм	4,0	4,0	-	-	-	-	-	-
куски размером меньше 8 мм	-	-	10,0	10,0	8,0	10,0	10,0	-
6. Ди после прокалки при 1300 °С, г/см ³	2,04- 2,08	2,04- 2,08	2,08- 2,13	2,08- 2,13	2,10- 2,13	2,08- 2,13	2,08- 2,13	
7. Истираемость, %, не более	9,0	11,0	-	-	-	-	-	-
8. Массовая доля, %, не более:								
кремния	-	-	-	-	0,04	0,08	0,04	-
железа	-	-	-	-	0,05	0,08	0,05	-
ванадия	-	-	-	-	0,01	0,015	0,012	-
9. Оценка микроструктуры, балл, не менее	Не нормируется	Не нормируется	-	-	-	-	-	-

Искусственный графит

Наряду с антрацитом в производстве угольной продукции и подовых блоков в качестве исходного сырьевого компонента все большее распространение находит искусственный графит – аллотропическая форма углерода на основе кокса, полученного по классической технологической схеме производства графита, включающей процесс графитации.

Графит как наполнитель в шихте углеграфитовой продукции позволяет существенно повысить эксплуатационную стойкость. Как отмечалось М.Б. Рапопортом [26] впервые было установлено, что в условиях работы алюминиевых электролизеров при воздействии натрия, вследствие его внедрения, происходит

разбухание и деформация многих углеродных материалов, которые являются одной из причин преждевременного выхода из строя электролизеров. Было установлено, что по убыванию стойкости к воздействию криолит-глиноземного расплава углеродные материалы располагаются в следующей последовательности: графит, антрацит, литейный кокс, пековый кокс, нефтяной кокс[25].

Антрацит

В настоящее время большую часть катодных блоков производят с использованием газокальцинированного или электрокальцинированного антрацита.

В России, в основном использовались Листвянские антрациты Горловского угольного бассейна и Красносулинские антрациты донецкого бассейна разного петрографического состава. Сравнение свойств этих антрацитов с температурой термообработки 1250-1300 °С показало, что из фюзинитового Листвянского антрацита, имеющего более низкую действительную плотность и повышенную пористость получается газокальцинированный антрацит с более низкой действительной плотностью в сравнении с Красносулинским антрацитом (Рисунок 5) [8].

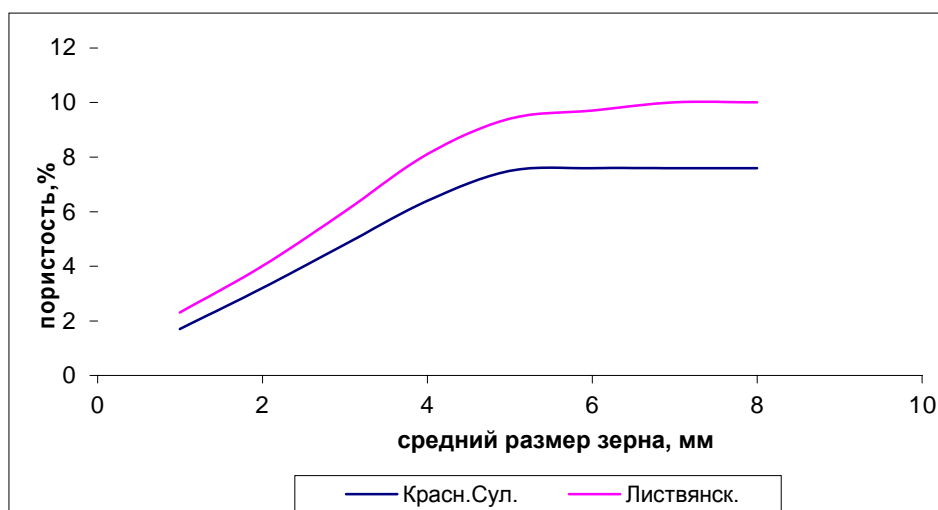


Рисунок 5 – Сравнение свойств Листвянского антрацита и Красносулинского антрацита

Красносулинские витринитовые антрациты характеризуются более высоким содержанием серы и прокаленный антрацит имеет содержание серы выше допустимого.

Важным показателем качества антрацитов является их адсорбционная способность. На рисунке 7 представлена зависимость адсорбционной способности от степени его термообработки, характеризуемой УЭС.

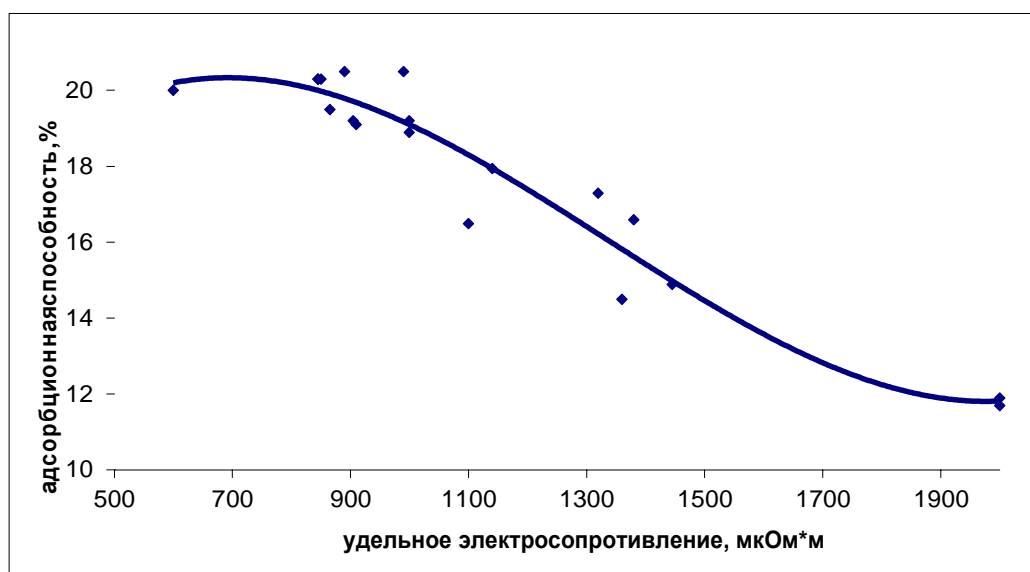


Рисунок 7 – зависимость адсорбционной способности от УЭС

Как видно из полученной зависимости с увеличением степени термообработки снижается УЭС и возрастает адсорбционная способность

В таблицах 9 и 10 представлены физико-химические свойства антрацитов указанных выше угольных бассейнов, а также термоантрацита на их основе [27].

Таблица 9 – Физико-химические свойства антрацитов

Антрацит	Петрографический состав		Выходлетучих веществ, %	S, %	Ди, г/см ³	Мехпрочность при сжатии, МПа
	Витринит	Фюзинит				
Красносулин	80,1	8,8	0,6-1,8	1-3	1,77	22,0
Листвянка	36,0	50,7	2,06-3,23	0,17-0,6	1,59	24,0

Таблица 1.10 – Свойства прокаленных антрацитов

Антрацит Листвянский	Ди, г/см ³	А, %	Выход летучих, %	УЭС, мкОм.м	Содержание серы, %	Адс. спос., %
ГКА	1,74	5,4	0,5	957	0,8	16-18
ГКА	1,78	3,1	-	957	0,11	16-19
ЭКА	1,86	6,1	0,4	655	0,2	19-21

Антрацит высокой степени метаморфизма является плохо графитирующимся материалом по сравнению с нефтяным коксом. Однако, исследованиями установлено, что графит на основе антрацита имеет высокую механическую прочность и абразивную стойкость, что связано с особенностями его структуры, но более высокое УЭС по сравнению с графитом на нефтяном коксе и может рассматриваться как альтернативное нефтяному коксу сырье для производства определенных марок катодных блоков.

1.4 Влияние свойств наполнителей на свойства катодов

Нефтяной кокс

На данный момент считается, что исходным сырьевым материалом для производства наиболее качественных графитированных блоков с высокой теплопроводностью, низким электросопротивлением и высоким сопротивлением термоудару, является нефтяной кокс. В общем случае, для блоков, изготовленных на основе плотного нефтяного кокса, требуется сравнительно небольшое количество пека при смешении, при этом конечный продукт обладает высокой плотностью и сопротивлением абразивному износу. Однако есть ряд важных с точки зрения абразивного износа микроструктурных аспектов.

По микроструктуре коксы можно разделить на игольчатые, сферолитовые и коксы смешанной структуры. Игольчатые коксы характеризуются хорошей графитируемостью, малым коэффициентом термического расширения и высокой анизотропией структуры с большими элементами текстуры, образующими при графитации параллельные «пучки». Эта микротекстура практически не

изменяется при кальцинации и графитации, однако, на атомарном уровне в температурном диапазоне 500-3000 °С с коксами происходят значительные изменения.

Свойства исходного кокса имеют тенденцию коррелировать со свойствами готового изделия. Важно отметить, что поскольку максимальный уровень структурной упорядоченности, получаемый для конкретного графита, определяется размером и длиной микротекстурированных единиц, важные свойства графита, такие как сопротивление истиранию, термическое расширение, электрическое сопротивление и теплопроводность, можно контролировать качеством исходного непрокаленного («зеленого») кокса.

Анизотропная макроструктура игольчатого кокса является причиной относительно низких показателей качества, а именно: механической прочности, упругости, КТР, а также наиболее высокой скорости абразивного износа, не смотря на высокую кажущуюся плотность конечного продукта. Поэтому, несмотря на то, что графитированный игольчатый кокс имеет низкое электрическое сопротивление, высокую теплопроводность, низкий коэффициент термического расширения (КТР) и наилучший показатель стойкости к термоудару, более предпочтительным считается применение изотропных нефтяных коксов или коксов с меньшей степенью анизотропии, чем игольчатый кокс, которые продемонстрированы на рисунке 8[9].

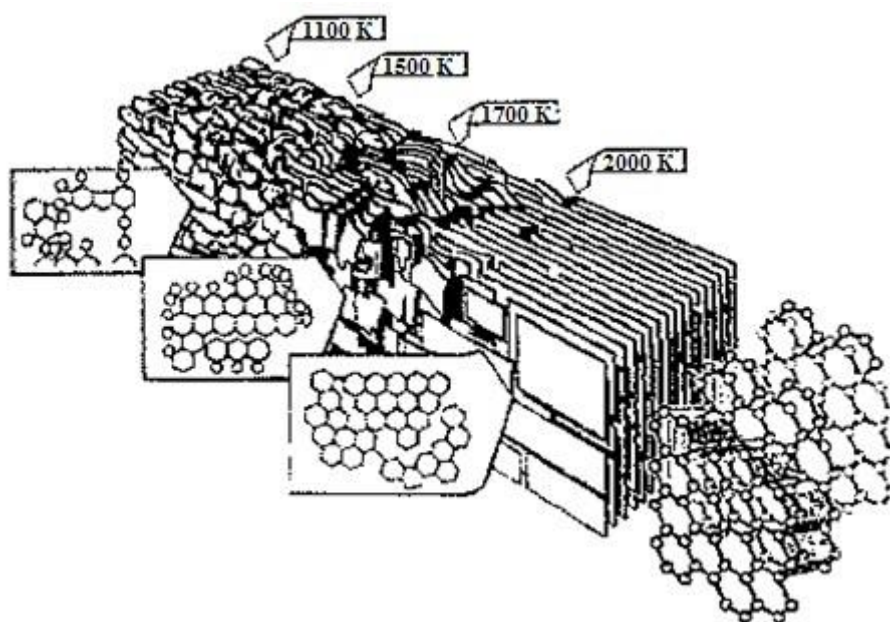


Рисунок 8 – Схематическое представление химических и структурных изменений, которые имеют место при графитации углерода с увеличением температуры обработки

Например, относительно изотропная макроструктура сферолитового кокса, произведенного из нефтяных остатков, богатых асфальтенами, позволяет добиться более высоких показателей прочности, КТР, сравнительно низкого значения абразивного износа (28% для сферолитового и 60% для игольчатого кокса [10]), что, очевидно, положительно скажется на сроке службы конечного продукта при эксплуатации в алюминиевом электролизере.

Влияние «ароматики» и асфальтенов в сырье наиболее сильно проявляется у анодных сортов кокса, прокаливаемых во вращающихся печах. Кокс с более высоким содержанием серы и ванадия также показывает незначительное положительное влияние на сопротивление абразивному износу катода. Значение абразивного износа для электродов, изготовленных из анодного кокса с низким содержанием серы, прокаленного в шахтной печи по сравнению с прокаленным в трубчатой печи, составляет 54 и 40 % соответственно при идентичных характеристиках макроструктуры (КТР и истинная плотность в ксилоле).

Электрографит на основе нефтяных коксов характеризуется высокими значениями истинной плотности, низким удельным электросопротивлением и

коэффициентом термического расширения (КТР), высокой теплопроводностью. Наиболее высокая теплопроводность и низкий КТР характерны для электрографита на основе игольчатого кокса. Однако при использовании в качестве сырья графита на основе игольчатого кокса возникают проблемы из-за повышенного брака по трещинам. Причиной повышенного трещинообразования является высокий коэффициент упругого расширения графита на основе игольчатого кокса, значение которого может достигать 23-25 %. Электрографит на основе нефтяных коксов изотропной структуры является хорошим, но дорогостоящим и дефицитным сырьем.

Антрацит

Антрацит после прокалки широко используется в смеси с графитом при изготовлении катодных материалов; он характеризуется низким термическим расширением и умеренной фрагментацией, а готовый продукт на его основе обладает высокой стойкостью к термоудару и продолжительным сроком службы.

На данный момент антрацит не применяется в качестве исходного материала для получения графитированных блоков. Наиболее вероятной причиной этого является в первую очередь необходимость термообработки при более высоких температурах в сравнении, например, с анизотропным коксом, (2800 °С и выше), при этом получающийся в результате графит является менее структурно упорядоченным, чем другие материалы, полученные в подобных условиях.

Антрацит после прокалки или графитации представляет собой типичный турбостратифицированный материал. Объяснением этого служит невыраженная анизотропия по плоскостям исходного материала, что можно обнаружить на изломе при визуальном осмотре, а также с помощью оптического микроскопа рисунок 9.



Рисунок 9 – Структура антрацита: а – антрацит с блесками и цилиндрическими поверхностями на изломе; б – антрацит с плоской невыраженной анизотропией

Имеется ряд работ, в которых в лабораторных условиях исследовали влияние использования антрацита на качество конечного продукта при производстве графитизированных катодных блоков. Наибольший интерес представляет работа [11], авторы которой использовали смесь антрацита с мелкой фракцией нефтяного кокса и определяли ряд показателей для получаемых блоков. Исходные данные эксперимента и полученные результаты сведены в таблицу 11.

Таблица 11 – Состав шихты и свойства конечного продукта

Образец	Соотношение компонентов наполнителя в блоке		Гранулометрический состав антрацита, мм			Кажущаяся плотность, г/см ³	УЭС, мкОм·м	Предел прочности на сжатие, МПа
	Антрацит, %	Нефтяной кокс (фракция -0,2 мм), %	-2...+0,5	-0,5...+0,2	-0,2			
A	100	0	45	10	45	1,449	32	3,456
B	70	30	45	10	15	~1,37	13	4,8
C	60	40	45	10	5	~1,1	26	3,46
D	55	45	45	10	0	1,043	21	5,73

По полученным результатам лабораторных исследований, авторы работы пришли к тому, что оптимальный уровень трех основных свойств показывал

образец, шихта которого представляет собой смесь антрацита и мелкой фракции нефтяного кокса в соотношении 7 к 3.

Необходимо отметить, что в рамках данной работы не определялась устойчивость к абразивному износу, которая является ключевым показателем для катодных блоков данного типа, однако, можно предположить, что она будет выше, чем у блоков на основе исключительно нефтяного кокса.

Также следует упомянуть способ получения графитизированного материала с повышенной абразивной стойкостью по патенту RU 02443623, характеризующийся тем, что осуществляют приготовление шихты, содержащей 15-25 мас.% термоантрацита с крупностью частиц 2-10 мм и коксовый наполнитель до 100 %, смешение упомянутой шихты с пековым связующим, формовку из полученной смеси заготовки, ее обжиг и последующую конечную термообработку, проводимую при условиях, обеспечивающих получение материала со структурой, включающей графитизированную матрицу и неграфитизированные частицы термоантрацита, при этом конечную термообработку проводят при температуре, не превышающей 2600 °С, шихта содержит 20-25 мас.% термоантрацита с крупностью частиц 2-6 мм. или 8-10мм.

По данным авторов данный способ позволяет получить углеродные блоки с электропроводностью, соответствующей требованиям электролизеров высокой мощности, а также повышенным сопротивлением абразивному и натриевому воздействию, однако необходимо отметить, что при термообработке при температуре, не превышающей 2600 °С, графитация антрацита не происходит, поэтому, фактически, готовый продукт представляет собой материал со структурой, включающей графитизированную матрицу и неграфитизированные частицы термоантрацита.

Получаемый в соответствии с данным способом материал обладает удельный электрическим сопротивлением, не превышающим 11 мкОм·м, что вполне соответствует требованиям, предъявляемым к катодным блокам, используемым на высокоамперных электролизерах. Однако, в описании данного патента не представлена информация по используемому способу определения абразивного

износа, кроме того, данный показатель оценивали лишь для различных вариантов соотношения термоантрацита и кокса в шихте и его гранулометрического состава в пределах диапазонов, ограниченных формулой изобретения, но не производилось сравнения с другими блоками, например, такими в которых наполнитель полностью графитизирован.

1.5 Пековый кокс, как потенциальное сырье для производства графитированных подовыхблоков

Ключевым фактором, определяющим структуру и свойства готового катодного блока на основе пекового кокса, является содержание в исходном пеке фракции, нерастворимой в хинолине – α_1 , которая является фактором, прерывающим рост кристаллов в процессе карбонизации пека. Текстура кальцинированного кокса зависит от содержания в пеке фракции, нерастворимой в хинолине (α_1). На рисунке 10 показаны оптически анизотропные текстуры графитизированного пекового кокса, полученного из пека с различным содержанием α_1 [12].

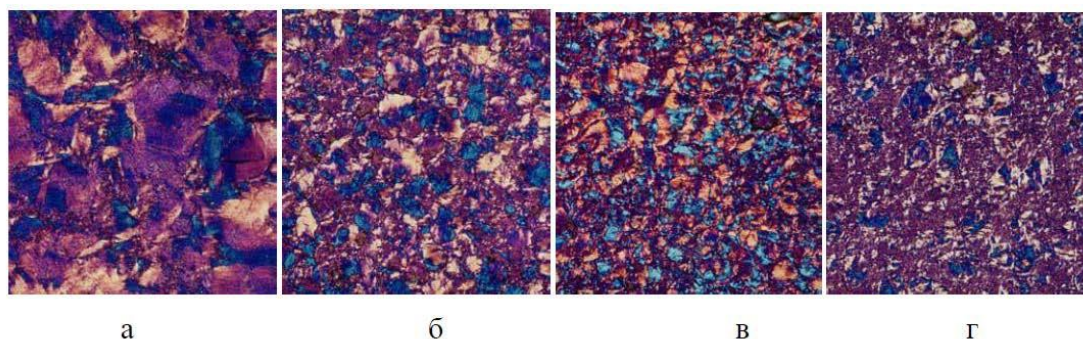


Рисунок 10 – Микроструктура графитизированного пекового кокса с различным содержанием α_1 фракции: а – 5%, б – 10%, в – 15%, г – 15%+5% каменного угля

Кокс с наименьшим α_1 содержанием имел наибольший размер частиц оптически анизотропной текстуры и представляет собой пековый игольчатый кокс. Размер кристаллитов немного уменьшался от 1 до 4 образца. Увеличение содержания α_1 ограничивало объединение мезофаз, кристаллиты становились все меньше до тех пор, пока не устанавливалась конечная текстура. В образцах 3 и 4

(с высоким содержанием α_1), количество анизотропных частиц уменьшилось, появились и распространились оптически анизотропные области по всему материалу.

Авторами показано, что добавление каменного угля (образец 4) в пек для коксования по эффекту на макроструктуру сопоставимо с применением пека с высоким содержанием α_1 , при этом такой подход имеет очевидное преимущество в более легком контроле качества, содержания и размера частиц каменного угля.

В таблице 12 представлены свойства графитированных катодных блоков, полученных из пекового кокса на основе пека с различным содержанием α_1 . Реальная плотность уменьшалась с С1 по С4, отражая легкость графитизации каждого кокса. Прерывание роста кристаллов посредством α_1 легко наблюдается в различиях значений этих свойств[12].

Уровень абразивного износа для пекового кокса с низким α_1 близок к блокам на основе сферолитового нефтяного кокса. Измеренный объем абразивного износа уменьшился на 15% от первого образца к 4, что согласуется с гипотезой о взаимосвязи данного параметра с размером кристаллитов.

Таблица 12 – Исходные данные и свойства полученных пековых коксов

	Кокс			
	1	2	3	4
Исходное сырье				
Содержание α_1 в пеке(%)	5	10	15	15
Каменный уголь (%)	-	-	-	5
После графитизации*				
Реальная плотность (г/см ³)	2.201	2.166	2.161	2.116
Зола (%)	0.12	0.09	0.02	0.04
Сопротивление (мкОм*м)	51	68	73	102
С0(002)	3.358	3.362	3.362	3.380
Лс(002)	>1000	810	720	670

В работе [13] анализировались графитированные материалы из такого сырья, как сланцевый кокс, ацетиленовая сажа и пековый кокс, полученный из среднетемпературного пека. Графит, в том числе на пековом коксе показывают наименьшее значение абразивного износа в совокупности со значением прочности на сжатие и КТР, которые либо выше, либо сходны со значением типовых промышленных блоков. Недостатком является более высокое натриевое расширение по Рапопорту, но оно не является принципиальным, поскольку значение данного параметра сопоставимо с графитовыми катодами, используемыми в промышленности в настоящее время.

Сланцевый кокс показывает наименьший фактор распыления, относительно высокую степень истинной плотности (2,205 кг/дм³) в сравнении с дробевидным коксом или пековым коксом с низким содержанием $\alpha 1$ фракции в пеке. Также ему присуща умеренная графитизируемость, и приемлемый уровень механических характеристик. При этом скорость абразивного износа графитированных образцов на основе сланцевого кокса сопоставима с образцами на основе лучших сортов пекового кокса.

Ацетиленовая сажа является уникальным материалом, имеющим низкую пористость, что приводит к понижению требуемого для смешения количества пека (10%). Значение абразивного износа подовых блоков, изготовленных на ее основе, ниже в 3-4 раза, относительно блоков на основе сферолитового нефтяного кокса. Недостатками данного материала являются низкие электро- и теплопроводность (в три-четыре раза ниже чем для сферолитового нефтяного кокса). Поэтому, в отечественной и зарубежной технологии производства катодных блоков, сажа не используется в качестве наполнителя [23].

Графит на основе пекового кокса по таким показателям, как удельное электросопротивление и теплопроводность, соответствует показателям нефтяного графита изотропной структуры. Коэффициент упругого расширения графита на основе пекового кокса значительно ниже графитов на основе нефтяных коксов и с этой точки зрения является хорошим сырьем. Однако из-за очень высокого коэффициента термического расширения графит на основе пекового кокса не

рекомендуется к использованию в крупных и средних фракциях при производстве блоков. Использование графита на основе пекового кокса в крупных и средних фракциях приводит к повышению КТР блоков, поэтому он может быть использован в производстве блоков только в тонкодисперсном виде.

1.6 Требования к свойствам связующих материалов для производства катодов

Каменноугольный пек является основным видом связующего вещества, применяемого в производстве электродной продукции.

На предприятиях электродной промышленности потребляется в основном среднетемпературный каменноугольный пек. Его качество определяется ГОСТ 10300-83 «Пек каменноугольный электродный». В таблице 13 представлены физико-химические показатели электродного каменноугольного пека [29].

Таблица 13 – Физико-химические показатели электродного каменноугольного пека.

Наименование показателя	Норма для марки				Метод анализа
	А	Б	Б ₁	В	
1. Внешний вид	Расплавленный пек или твердый в виде гранул				Визуально
2. Температура размягчения, °С	65 - 70	67 - 73	72 - 76	85 - 90	По ГОСТ 9950
3. Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	24 - 28	25 - 31	26 - 31	Не менее 31	По ГОСТ 7847 или по ГОСТ 28357
4. Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), %, не более	7	8	10	12	По ГОСТ 28572 или по п. 4.4 настоящего стандарта
5. Выход летучих веществ, %	59 - 63	58 - 62	Не более 59	53 - 57	По ГОСТ 9951
6. Зольность, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3	По ГОСТ 7846
7. Массовая доля воды в твердом пеке, %, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	

В зависимости от назначения каменноугольный электродный пек выпускают следующих марок:

А – пек для конструкционных углеродных материалов, допускается использовать для производства электродной продукции и изделий электротехнического назначения;

Б – пек для электродной продукции широкого назначения;

Б₁ и В – пек для алюминиевой промышленности.

В настоящее время наблюдается тенденция применения пека с повышенной температурой размягчения и для производства катодных блоков.

При разделении пека на фракции различают три основные фракции:

1. Вещества, растворимые в бензоле и петролейном эфире – мальтены или γ -фракция, красно-коричневая мазеподобная масса с выходом летучих более 90%.
2. Вещества, растворимые в бензоле, но не растворимые в петролейном эфире – асфальтены, или β -фракция. Имеют вид пека, черно-бурого цвета, температура размягчения 70-100 °С, выход летучих 48-63%.
3. Вещества, не растворимые в толуоле – нерастворимый остаток, или α -фракция. Представляют собой черный порошок. Выход летучих от 14 до 25%.

На практике также используется способ разделения α -фракции на дополнительные две фракции: α_1 – не растворимая в хинолине и толуоле и α_2 – растворимая в хинолине, но не растворимая в толуоле.

В современной научной и производственной практике можно встретить понятие «мезофазы» или жидких кристаллов, в которых высокомолекулярные ароматические вещества приобретают форму самостоятельной фазы. т. е. возникновению кристаллов твердого углерода предшествует жидкокристаллическая система.

Мезофаза образуется в виде сферолитов или жидких кристаллов с ориентированной структурой. Зарождение сферолитов происходит в основном при >350 °С в результате того, что многоядерные ароматические соединения с молекулярной массой 800 и выше под действием сил дисперсии и сил Ван-дер-Ваальса начинают располагаться параллельно гексагональными слоями и

стремятся приобрести минимальную поверхность. Вначале сферолиты имеют небольшие размеры, измеряемые микронами. Затем с повышением температуры начинается их интенсивный рост как за счет изотропной пековой фазы, так и в результате коагуляций. Поэтому соотношение фаз все время меняется в сторону образования сфералитов, которые характеризуются высотой слоя пакета и плотностью. Для интенсивного образования мезофазы большое значение имеет вязкость расплава пека. Дальнейшее нагревание до 460-470 °С приводит к вспучиванию, затвердеванию мезофазы и образованию структуры пекового полукокса [20].

При достижении стадии полукокса происходит формирование основы структуры кокса и его свойств. Большое влияние на структурирование мезофазы оказывают вещества, нерастворимые в хинолине. Они являются зародышами мезофазы повышают число сферолитов, но мешают их росту и способствуют образованию мозаичной структуры. Нерастворимые в хинолине вещества как бы пронизывают сплошную мезофазу в виде трехмерной сетки. Именно поэтому содержание в пеке нерастворимых в хинолине веществ строго лимитировано.

Пеки, содержащие меньше мезофазы, лучше смачивают (пропитывают) коксы. Содержание мезофазы (< 1 мкм) устанавливается max 0,3 % [2].

Другим важным показателем качества пека является отгон до 360 °С или содержание фракций, выкипающих при нагревании пека до 270, 270-300, 300-360 °С. Разгонку проводят из 100 г навески пека в медной круглодонной колбе вместимостью 250 мл, снабженной дифлегматором (одношариковой насадкой и воздушным холодильником).

Так как пек получают в изотермических условиях (при 360-380 °С), содержание в нем низкокипящих фракций (до 300 °С) должно быть очень низким (менее 1 %). Содержание фракции, выкипающей до 360 °С, в пеке стандартного качества должно быть также не выше 3-5 %. Высокое содержание низкокипящих фракций, например, фракции 360 °С более 10 %, свидетельствует о попадании в пек сырых смол, низкокипящих фракций или серьезных нарушениях процесса смолоразгонки.

Количество связующего определяют:

- методологией процесса;
- физико-химическими характеристиками связующего;
- поверхностью наполнителя (пористостью и величиной) пор;
- гранулометрическим составом наполнителя.

Недостаток пека приводит к избыточной пористости и вследствие этого низкие показатели физико-механических свойств катода (низкая кажущаяся плотность, высокое электросопротивление, плохая сопротивляемость окислению).

Избыток пека приводит к расплыванию катода, избыточной усадке, образованию трещин.

1.7 Влияние технологических параметров на свойства катодов

Влияние углеродного наполнителя на свойства катода

В работе [13] детально проанализировано влияние различных типов наполнителя на срок службы графитированного катодного блока. Результаты данного исследования представлены на рисунке 11 для: 1 – игольчатого нефтяного и пекового (вопрос) кокса, 2 – анодного нефтяного кокса с низким содержанием S и V, 3 - анодного нефтяного кокса со средним содержанием S и V, 4 – низкосернистого нефтяного кокса, 5 – сферолитового (изотропного) какого нефтяного или пекового кокса, 6 – пекового кокса с низким содержанием α_1 фракции, 7 – пекового кокса с высоким содержанием α_1 фракции, 8 – пекового кокса из среднетемпературного пека, 9 – сланцевого кокса, 10 – ацетиленовой сажи. Очевидно, что данные результаты следует трактовать со следующей позиции: для снижения абразивного износа возможна рациональная подшихтовка компонентов, обеспечивающих снижение абразивного износа [12].

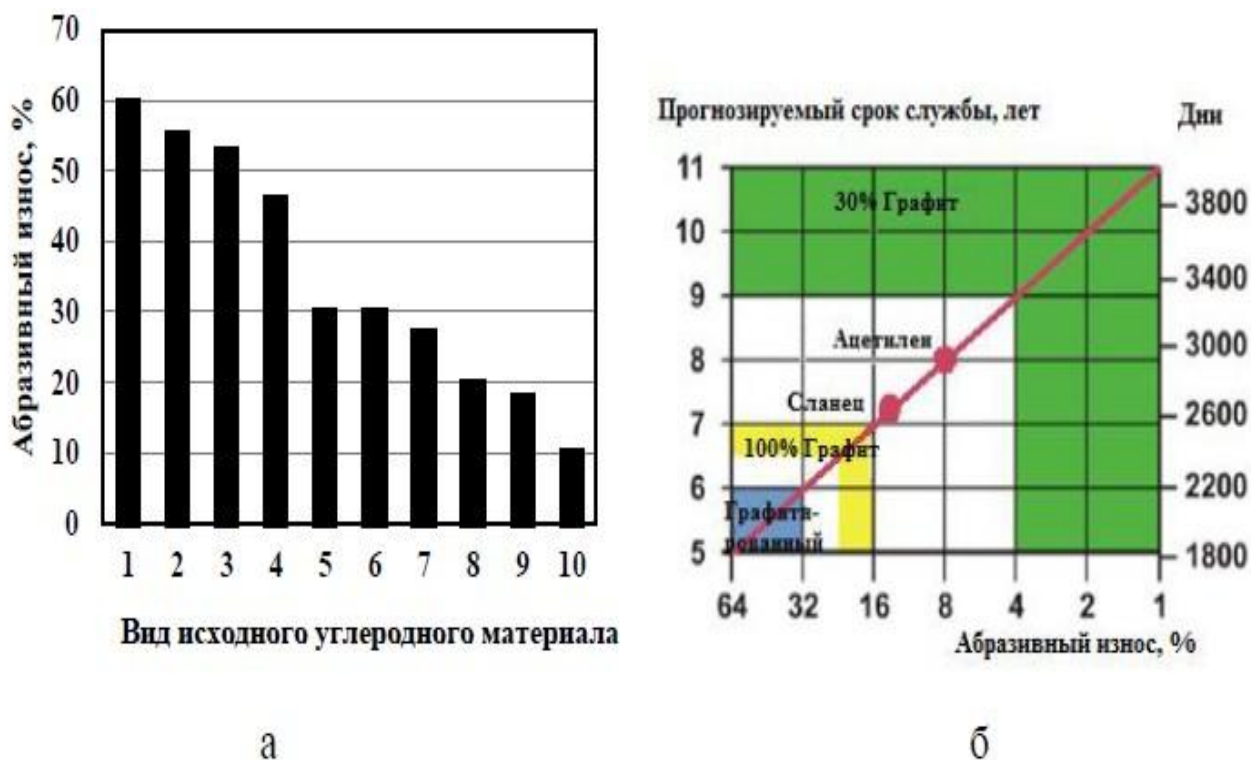


Рисунок 11 – Влияние вида наполнителя на абразивный износ графитированного катодного блока (RDC-191) (а) и спрогнозированный срок службы (б)

В работе [14] авторы сделали попытку выполнить расчет скорости растворения бортовой и подовой футеровки на основе данных, полученных на промышленных электролизерах, и согласовать их с результатами лабораторных экспериментов. В итоге, расчеты скорости растворения бортовой незащищенной футеровки составили 12 мм/неделю, что хорошо согласуется с экспериментальными замерами 1,3 мм/день (9,1 мм/неделю), полученными Тейлором и др. [15] в промышленных условиях. При этом предполагалось, что нет пленки электролита между металлом и углеродом. Если пленка электролита отделяет незащищенный углерод от металла, то в соответствии с этой моделью, скорость растворения карбида алюминия будет значительно уменьшена. Растворение углерода на поверхности подины, согласно этой же модели, будет зависеть от концентрации карбида алюминия. При концентрации карбида алюминия в алюминиевой фазе 20-60 ppm, расчетная скорость выработки катодных подовых блоков соответственно будет составлять 5-15мм/год.

Дополнительное более основательное исследование было проведено в работе [16]. Снова было подтверждено, что износ при наличии расплавленного металла во время электролитического процесса был одинаков, как для антрацитовых, так и для графитовых материалов (таблица 14).

Таблица 14 – Сравнительный износ графитовых (Г) и смешанных с графитом (30%) антрацитовых материалов (А) в криолитовом расплаве ($KO = 2,2$), при $980^\circ C$, скорости вращения $0,55$ об/сек

Эксперимент	1		2		3		4	
Образец	Г	А	Г	А	Г	А	Г	А
Катодная плотность тока, А/см ²	0,15	0,15	1,21	1,21	0	0	0	0
Содержание алюминия, мас. %	0	0	0	0	5-6	5-6	5-6	5-6
Время, час	0	0	0	0	0	0	0,6	0,6
Скорость износа, см/год	43,4	41,7	53,3	55,6	19,5	23,2	14,5	14,1

Дальнейшее исследование [17], результаты которого приведены на рисунке 12 показало, что графитизированный сырьевой материал (искусственный графит) изнашивается более медленно, чем графитовые изделия. В данной работе исследовали различные материалы ((А) – антрацит; (Г) – графит; (ГЗ) – графитизированный) в сравнении с мелкопористым графитом (правый столбец на диаграмме) при следующих условиях: $KO = 2,1$, содержание CaF_2 5%, содержание Al_2O_3 8%, температура $960-980^\circ C$, скорость вращения $0,46 \pm 0,02$ (м/с), плотность тока $0,55$ А/см². По всей вероятности, зернистость структуры и особенно пористость зерен наполнителя играют существенную роль в механизме химического износа, поскольку мелкозернистый графитовый материал изнашивается меньше всего.

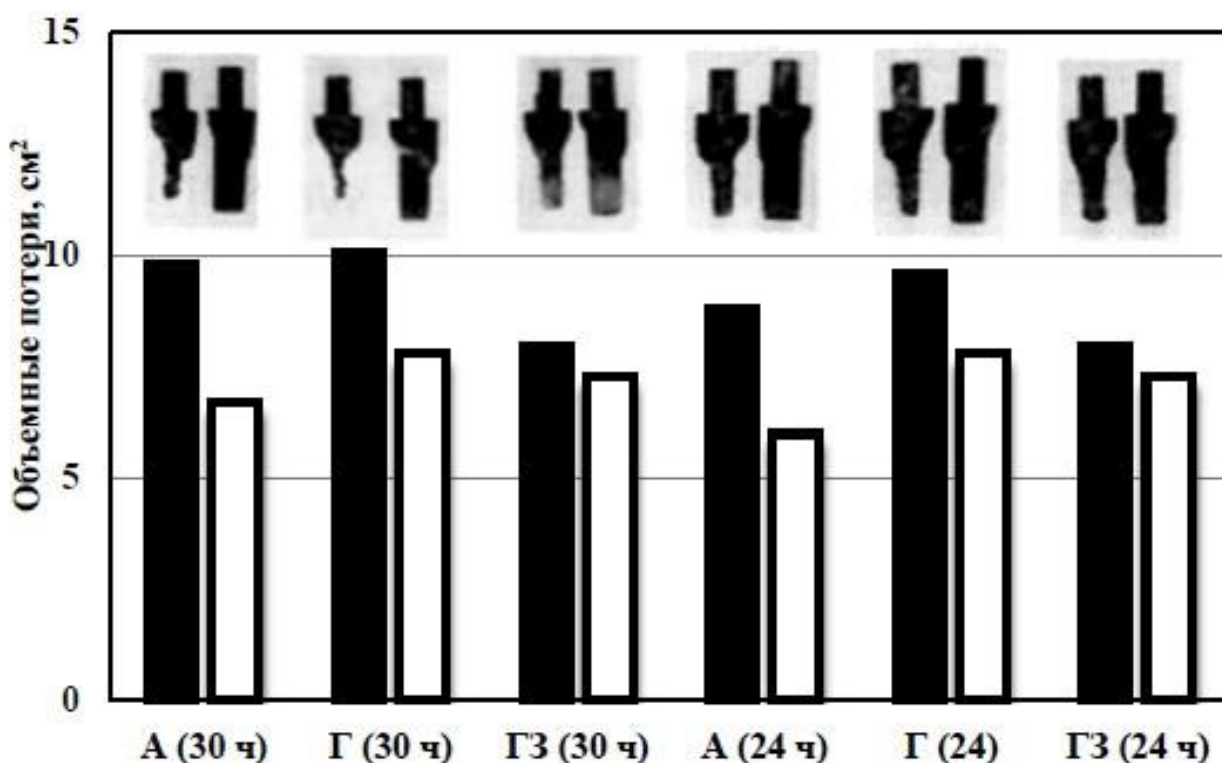


Рисунок 12 – Износ катодных материалов в течение электролиза

Основные выводы по износу в результате образования карбида алюминия следующие:

- Количество образовавшегося карбида алюминия увеличивается с повышением разупорядоченности структуры углеродного материала.
- Количество образовавшегося карбида алюминия увеличивается с повышением катодной плотности тока.
- Повышенные температурные режимы термообработки катодных блоков обеспечивают высокую стойкость к карбидообразованию.

Влияние температуры графитации

Температура обработки аморфных блоков для получения графитированных находится в диапазоне 2600÷3000 °С. В работе [22] испытывали 2 типа образцов аморфных блоков, из которых первый образец изготовлен на газокальцинированном нефтяном коксе, второй на газокальцинированном антраците (ГКА), термообработку проводили в течение 3 ч. при температурах 1600, 1800, 2000 и 2200 °С. Образцы, полученные после термообработки,

исследовали посредством электролитического метода эрозии, а также определили ряд физико-механических свойств. Результаты данных исследований представлены в таблице 15. Изменение электрического сопротивления и расширение по Рапопорту оказались в пределах требований. Основным интерес представляет значение эрозионного износа. Можно заметить, что оно увеличивалось при увеличении температуры термообработки [20].

Таблица 15 – Влияние температуры графитации на свойства образцов различных типов катодных блоков

Базирующий материал	Термо обработка, °С	Скорость Эрозии (уменьшение диаметра), мм	УЭС, мкОм*м	Дк г/см ³	Расширение по Рапопорту %	Индекс Абразивности, %.
ГКА	1200	-	51	1.55	4.2	-
	1600	2.5	55	1.48	1.6	
	1800	2.6	56	1.45	0.9	
	2000	2.9	55	1.44	0.6	
	2200	3.1	51	1.42	0.4	
ГКНК (нефт. кокс)	1200	-	58	1.64	1.8	18
	1600	2.55	48	1.62	0.4	22
	1800	2.55	48	1.62	0.3	23
	2000	2.75	44	1.59	0.3	23
	2200	2.80	37	1.58	0.2	30

Целью данных исследований было получение дополнительной информации о возможности и целесообразности проведения неравномерной графитизации в печах Ачесона с целью выравнивания профиля износа блоков и увеличения их срока службы.

Влияние гранулометрического состава

Авторы [19] определили взаимосвязь между гранулометрическим составом исходного материала и свойствами готового продукта.

Таблица 16 – Гранулометрический состав исходного материала

Фракция, мм	CL	CH	FL	FH
-8..+4	25%	45%	0	0
-4..+2	20%	25%	0	0
-2..+1	10%	5%	40%	70%
-1..+0,5	5%	5%	20%	10%
-0,5	40%	20%	40%	20%

Свойства полученных образцов определяли в двух взаимно перпендикулярных направлениях (параллельном и перпендикулярном оси прессования). Результаты анализа физико-механических показателей показывают, что графитированные образцы обладают лучшими механическими свойствами, нежели графитизированные, изготовленные на основе искусственного графита и термообработанные до 1200 °С. Частицы в графитированных образцах имеют более высокую плотность, что приводит к уменьшению пористости и увеличению плотности изделия (рисунок 13). Значительная разница в плотности между графитизированными образцами с высокой и низкой пористостью подтверждает высокую чувствительность катодов на изотропном коксе к изменению грансостава исходных шихтовых компонентов[28].

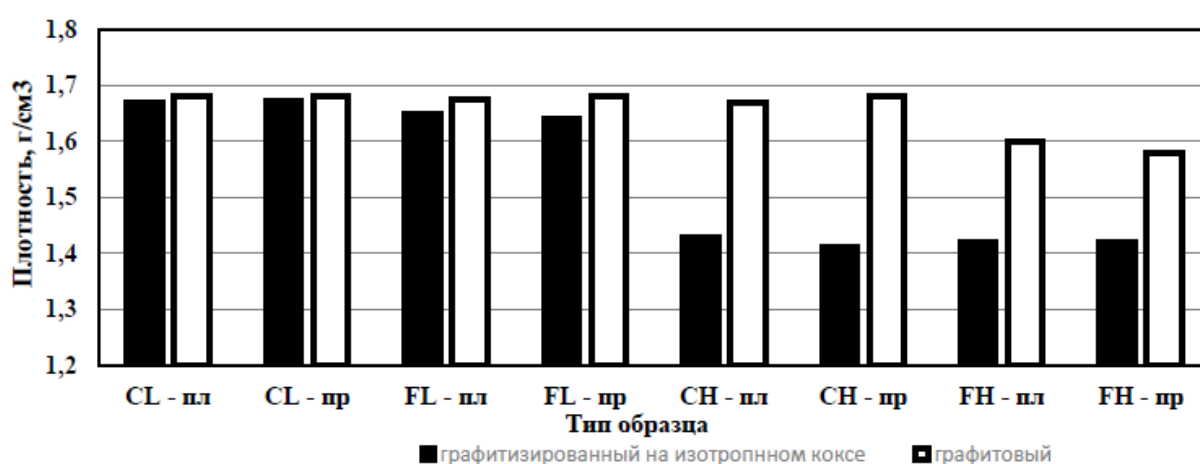


Рисунок 1.13 – Кажущаяся плотность полученных образцов

1.8 Влияние свойств катодов на эксплуатационную стойкость

Любое катодное устройство во время эксплуатации при температурных колебаниях изменяет свои размеры под воздействием сил растяжения и сжатия. Это принимается в расчет при конструировании катодного устройства электролизера. Обратимый коэффициент термического расширения ((КТР) или α_T) определяется уравнением:

$$\text{КТР} = \frac{dL}{L \cdot dT},$$

где L – длина, T - температура

Для некоторых материалов подины КТР остается постоянным при изменении температуры, с другой стороны есть материалы, у которых коэффициент расширения находится с температурой в прямой зависимости. Для обожженных угольных катодных материалов при изменении температуры в диапазоне 20-1000 °С максимальные значения должны соответствовать температуре термообработки, и в первом приближении КТР линейно зависит от увеличения температуры, т.е. при помощи кривой второго порядка в виде полинома можно описать процесс расширения. Несмотря на то, что КТР для угольных блоков является функцией температуры, который часто представляется как усредненный коэффициент линейного расширения в заданном температурном диапазоне.

Необходимо отметить, что термическое расширение не является единственным показателем, описывающим механизм расширения в катодных устройствах. Большинство катодных материалов подвергается необратимым геометрическим изменениям, связанным с комбинированным воздействием температуры и химическими превращениями окружающих веществ. Это также должно учитываться при конструировании катодного устройства.

Натриевое расширение

Металлический натрий образуется в результате электрохимической реакции или при взаимодействии жидкого алюминия и электролита, проникающего внутрь углеродистой подины. Процесс проникновения натрия происходит при тепловом

расширении углерода и может быть больше, чем общее тепловое расширение при температуре шахты 1000 °С. На рисунке 14 показаны зависимости расширения при проникновении натрия для прессованных катодных блоков и графита марки АУС 3 различных производителей. Величина расширения определялась параллельно направлению прессования, если не указано другое. В расплаве с криолитовым отношением КО=4, стандартные аморфные материалы содержат от 1 до 3 %, но расширение может по-прежнему увеличиваться и полный распад происходит даже при использовании неподходящих материалов. Большинство графитовых материалов имеют расширение от 0,5 до 0,7 % в то время как графит АУС в аналогичных условиях эксперимента только 0,25%.

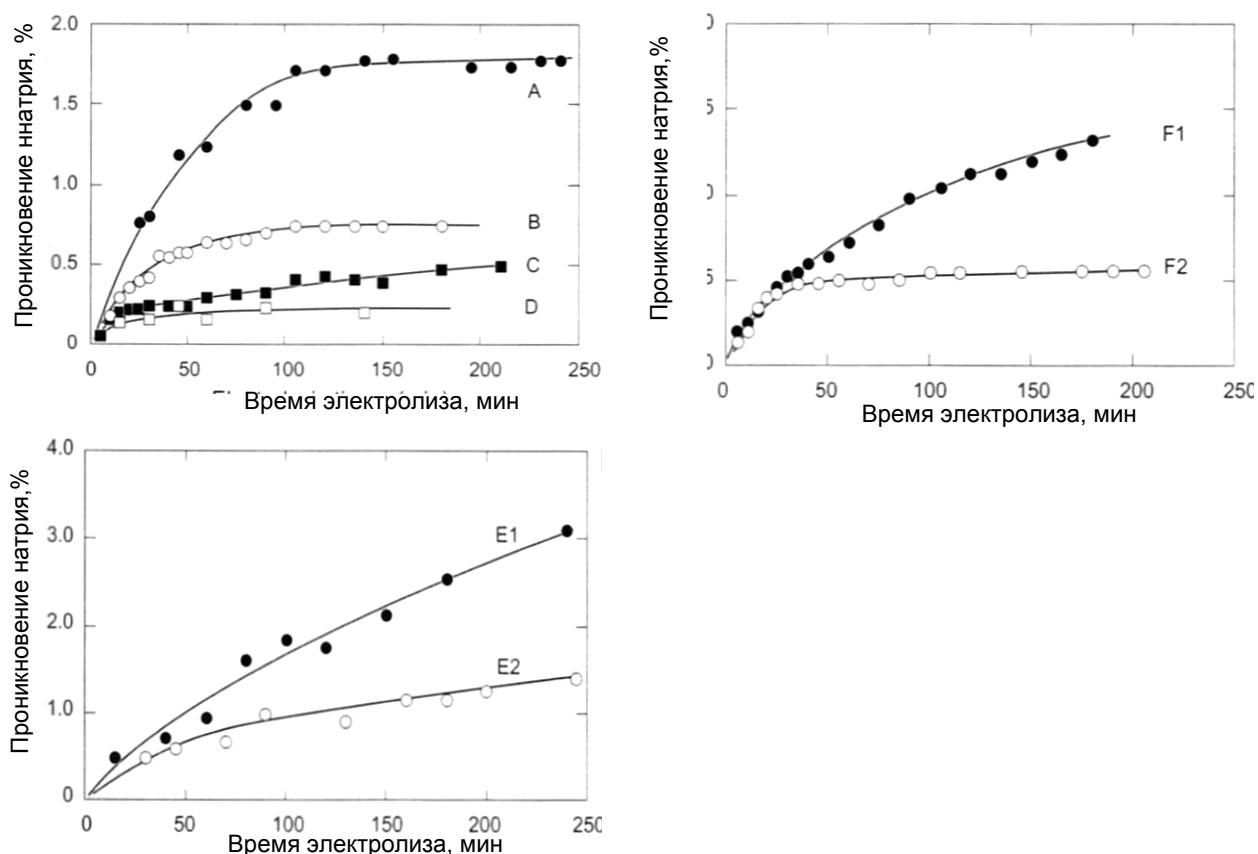


Рисунок 1.14 – Расширение в результате проникновения натрия в прессованные катодные блоки во время электролиза.

Лабораторный тест на проникновение натрия является очень качественным методом для описания характеристик различных катодных блоков. Расширение параллельное направлению прессования (или перпендикулярное направлению вибрации, когда это используется) позволяет установить удлинение отдельных блоков по длинным сторонам электролизера, в то время как перпендикулярное расширение определяется как доля от вертикального расширения. Поперечное расширение прессованного блока будет аналогично вертикальному расширению, в том случае когда прессование/вибрация блоков осуществляется в двух различных направлениях, при этом относительная величина зависит от того как заготовка размещается относительно направления прессования/вибрации. Поперечное расширение, тем не менее, может быть самой серьезной проблемой вследствие того, что натрий может более активно проникать в этом направлении (конечно в-первую очередь для прессованных блоков, возможно и для блоков прессования/вибрации), а также, потому что происходит увеличение общей длины подины по сравнению с ее шириной.

Вспучивание катодного днища обнаружено на промышленных электролизерах и обусловлено несколькими причинами, возникающими в процессе эксплуатации:

- Вспучивание в связи с градиентом температуры и концентрации натрия.
- Подъем в связи с образованием столбчатых кристаллов под или внутри угольных блоков.
- Взаимодействия с образованием твердых продуктов.
- Образованием небольших пор в результате термических циклов, в которые попадает расплав или закристаллизованная соль.

Все механизмы могут приводить к вспучиванию, подъему или растрескиванию угольного днища катода. Величина вспучивания, полученная опытным путем, не одинакова для различных заводов и будет зависеть от комплексной функции нескольких параметров: срок службы, конструкция футеровки, природа материалов, прочность кожуха, условия пускового периода и практики технологического обслуживания в период эксплуатации. Хотя скорость

вспучивания может быть уменьшена, некоторые подины поднимаются, вероятно, в течение всего срока эксплуатации электролизера, как показано на рисунке 15.

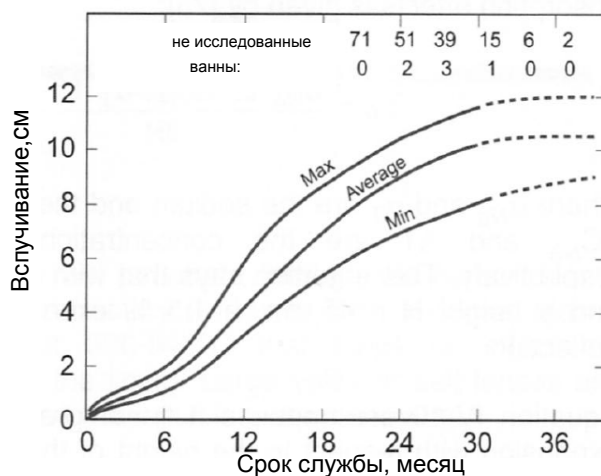


Рисунок 1.15 – Измерения подъема футеровки электролизера в период его эксплуатации

Кристаллизация расплава

В течение долгого срока эксплуатации ванны, электролит проникает через катодные блоки и реагирует в основном с тугоплавкими оксидами с образованием плотных, стекловидных, непроницаемых барьерных материалов примерно при 800-840 °С, в результате останавливается дальнейшее проникновение внутрь футеровки. Большие пустоты или солевые линзы являются обычным индикатором нарушения и результатом вспучивания подины.

Солевые линзы или пустоты редко встречаются в угольных блоках, но если образовались по каким-либо причинам трещины, они заполняются компонентами расплава и иногда карбидом алюминия. Солевые линзы также могут образовываться, если изотерма кристаллизации находится выше угольных блоков. Пустоты или солевые линзы наиболее часто встречаются на границе между угольными блоками и огнеупорными кирпичами [21]. Пустоты могут появляться из-за вспучивания или образования трещин в результате местного напряжения поверхности огнеупоров или неравномерного подъема подины.

Расслоение или наслоение часто обнаруживается в отработанной футеровке ванны, вместе с линзами, выросшими перпендикулярно столбчатыми кристаллами на границе температурной изотермы. Эти солевые линзы приводят к возникновению эффекта подъема в результате давления при кристаллизации (холодное вспучивание) [22]. Механизм образования линз изучен не в полной мере, но основным фактором, скорее всего, является реакция между жидким электролитом, поступающим через поры, углеродом и жидким алюминием, проникающим через трещины.

Интенсивное образование карбида алюминия под катодными блоками при определенных обстоятельствах может стать причиной преждевременного вспучивания. Часть подовых блоков может быть израсходована на протекание реакции и заменена смесью карбидов и твердых фторидов. Такой процесс расходования происходит на расстоянии 10 см от нижней части угольных блоков, а образующаяся линза становится толщиной около 40 см. Предпосылкой для возникновения такого механизма является значительный сдвиг изотермы кристаллизации расплава вглубь футеровки, вероятно из-за перегрева шунтов алюминием, проникающим под угольные блоки, а также из-за трещин и швов в футеровочных и изоляционных материалов.

Выводы по разделу один:

- 1) Рассмотрены требования к свойствам катодных блоков различных марок.
- 2) Было установлено, что по убыванию стойкости к воздействию криолит-глиноземного расплава углеродные материалы располагаются в следующей последовательности: графит, антрацит, литейный кокс, пековый кокс, нефтяной кокс.
- 3) Ключевым фактором, определяющим структуру и свойства готового катодного блока на основе пекового кокса, является содержание в исходном пеке фракции, нерастворимой в хинолине – α_1 .
- 4) Количество образовавшегося карбида алюминия увеличивается с повышением разупорядоченности структуры углеродного материала.

- 5) Количество образовавшегося карбида алюминия увеличивается с повышением катодной плотности тока.
- 6) Повышенные температурные режимы термообработки катодных блоков обеспечивают высокую стойкость к карбидообразованию.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись пековый и нефтяной кокс, среднетемпературный каменноугольный пек, прессованные, обожженные и графитированные лабораторные модели катодных блоков размерами $\text{Ø}60 \times 60$ мм,

Для изготовления лабораторных моделей использовался пековый кокс Нижнетагильского металлургического комбината, нефтяной кокс Бакинского нефтеперерабатывающего завода БНПЗ и каменноугольный пек Западно-Сибирского металлургического комбината - ЗСМК (марка Б).

В таблицах 17 и 18 представлены физико-химические свойства каменноугольного пека и пекового, нефтяного коксов.

Таблица 17 – Физико-химические свойства каменноугольного пека

Марка пека	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	Выход летучих веществ, %	Выход кокс. ост., %	Нераствор. в толуоле, %	Нераствор. в хинолине, %	Зола, %
СТП, марка Б Факт	72	58	53	26	8	0,1
СТП, марка Б ГОСТ 10200-83	67-73	58-62	-	25-31	8	0,3

Таблица 18 – Физико-химические свойства пекового и нефтяного кокса

Коксы	W, %	A, %	Ди, г/см^3	УЭС, мкОм·м	S, %	Микроструктура, балл
Пековый факт	0,3	0,32	2,09	340	0,3	3,8
Пековый ГОСТ3213-91	-	не > 0,5	2,02-2,08	не > 600	не > 0,5	1,9-3,0
Нефтяной факт	0,4	0,27	2,13		0,54	
Нефтяной ГОСТ22898	Не более 3	Не более 0,4	2,10-2,13	-	Не более 1,0	-

В таблице 19 представлен рецепт изготовления модельных образцов графитированных подовых блоков на пековом коксе. Выбор оптимального

грансостава производился по максимальной насыпной плотности. Выбор соотношения кокс-пек производился эмпирическим способом по состоянию массы при смешивании.

Таблица 19 – Рецепт модельных образцов графитированных катодных блоков

Нефтяной или пековый кокс, %				ГНТ, %	СТП, %	контрольный гран. состав шихты, %				тонкий помол
-5+2	-2+1	-1+0	т/п	-2+0		+5	-5+2	-2+1	-1+0	-0,071
16	18	22	36	8	22,4±2	< 3	15±3	19±3	24±3	65±5

Подготовленные фракции коксов взвешивались в соответствии с рецептом и загружались в смесильную машину

Смешение производилось на лабораторном смесителе с z-образными лопастями, объемом 15л.

Режим смешения

1. Температура нагрева смесильной машины до 150°С.
2. Температура нагрева сухой шихты 120°С.
3. Время смешивания сухой шихты для нагрева ее до 120 °С - 30минут.
4. Каменноугольный пек добавляется в смесильную машину в твердом виде, размер фракции пека -3+0мм.
5. Время смешивания шихты с пеком 60 минут, температура смешивания 150 °С
6. После окончания смешивания, масса была выгружена из смесильной машины и охлаждена до температуры 105°С.

Прессование.

Прессование производилось на лабораторном экструзионном прессе усилием 320 кгс/см³.

Режим прессования:

Температура загружаемой массы 105 °С.

Температура контейнера прессы 105 °С.

Температура мундштука 140 °С.

Давление подпрессовки 65-90 кгс/см³.

Время выдержки 3 мин.

Давление прессования 15-25 кгс/см³



Рисунок 16 – Горизонтальный экструзионный лабораторный пресс

Спрессованная заготовка нарезалась при помощи болгарки на образцы длиной 60 мм. Диаметр образцов составил 60 мм.

Прессованные образцы были измерены и взвешены для определения их кажущейся плотности.

Обжиг спрессованных образцов производился в электрической лабораторной печи до максимальной температуры 900 °С, с выдержкой при максимальной температуре 4 часа. График обжига представлен в таблице 20 и на рисунке 17. Образцы в камере печи обжига засыпались пересыпкой – каменноугольным коксом фракции -4+1 мм. Пересыпка служит для защиты от окисления, передачи тепла и сохранения формы образцов.

Таблица 20 – График обжига в лабораторной печи

Температурный интервал, °С	Контрольные допуски температурной кривой, °С	Продолжительность интервала, час
До 300	Не регламентируется	2
300-400	±25	6
400-500	±25	8
500-600	±25	8
600-700	±25	4
700-800	±25	2
800-900	±25	2
Выдержка при 900 °С	±25	4
Всего часов	-	36 ± 5

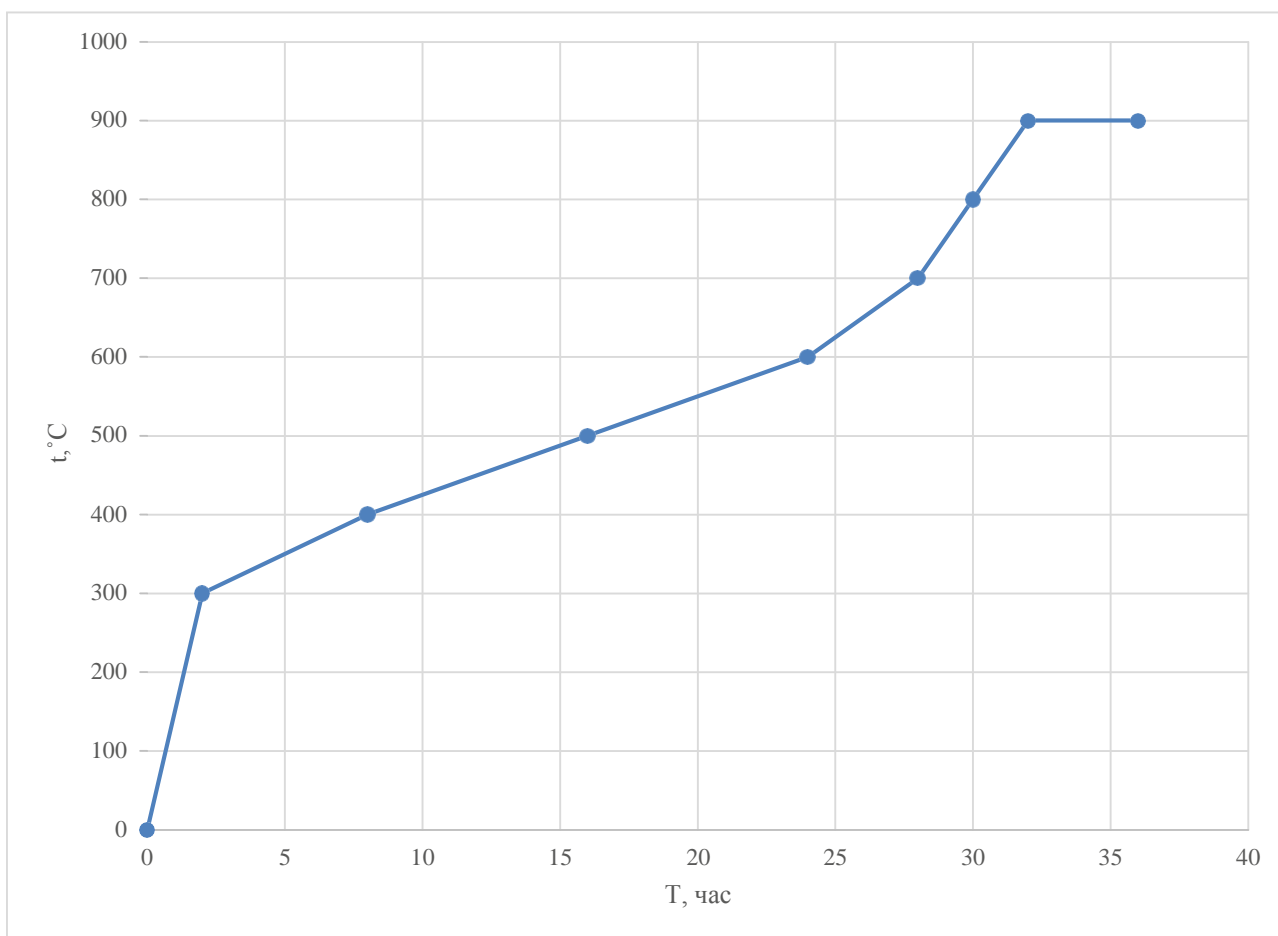


Рисунок 17 – График обжига в лабораторной печи

После обжига и последующего охлаждения обожженные образцы также замерялись и взвешивались для определения кажущейся плотности.

Графитация модельных образцов производилась в промышленной печи Ачесона до температуры 2400 °С. Обожженные образцы загружались в специальный графитовый тигель с крышкой и пересыпались пересыпкой.

После графитации были определены физико-механические свойства графитированных катодных блоков на пековом и нефтяном коксах.

В таблице 21 представлены требования к катодным блокам.

Таблица 21 – Требования к катодным блокам

Наименование показателя	Ед. измерения	Марка-1 Графит-40%, ГКА-60%	Марка-2 Графит-40% ЭКА-60%	Марка-3 Графит-80% ЭКА-20%	Марка-4 Графитир. нефтяной кокс
Относительное удлинение	%	0,7	0,45	0,3	0,15
Содержание золы	%	3,0	2,0	0,7	0,3
Истинная плотность	г/см ³	1,93	1,95	2,09	2,22
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,56	1,58	1,61	1,62
Предел прочности на изгиб	МПа	15,0	15,0	12,5	13,5
Теплопроводность	$\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{град}}$	11,0	15,0	28,0	105,0
Общая пористость	%	19,0	20	22,0	27,0
Открытая пористость	%	15,0	15,5	18,0	22,0
Предел прочности на сжатие	МПа	38	40	35	26
УЭС	мкОм · м	30,0	26,0	17,0	9,0

2.2 Методы исследования

2.2.1 Измерение действительной плотности сырья и готовой продукции на установке «Пикнометр АккуПик1330»

Пикнометр «АккуПик 1330» является автоматической установкой, которая работает на принципе вытеснения газа, измеряющей действительную плотность материалов в диапазоне (1,75...2,25) г/см³. При проведении определения действительной плотности готовят пробу грансоставом менее 0,16 мм и взвешивают 2 навески с точностью до 0,1 мм.

2.2.2 Методика определения кажущейся плотности и общей пористости образцов графита

Сущность метода заключается в определении отношения массы образца к его объему, включающему объем всех пор. Для определения массы образцы взвешивают с точностью до 0,01 г. Для вычисления объема проводят измерение высоты и диаметра цилиндрических образцов в трех точках.

Объем для образцов цилиндрической формы определяют по формуле:

$$V = D^2 \cdot 0,785 \cdot h,$$

где D – диаметр образца;

h – высота образца.

Кажущуюся плотность образца D_k вычисляют по формуле:

$$D_k = \frac{P}{V},$$

где P – масса сухого образца, г;

V – объем образца, см³.

При вычислении кажущейся плотности в г/см³ значение кажущейся плотности рассчитывается до третьего знака после запятой и потом округляется до второго знака. За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение из 2-х определений. Погрешность (относительная) определения предела прочности при изгибе не более $\pm 2 \%$.

Определение общей пористости

Общую пористость определяют, как отношение суммарного объема открытых и закрытых пор к объему образца, выраженное в процентах.

Определяют пористость расчетным методом с использованием результата средней кажущейся плотности по партии и результата определения

действительной плотности по той же партии (для материала ПРОГ-2400 определяют по плотности каждого образца).

Пористость вычисляют по формуле:

$$P = \left(1 - \frac{D_k}{D_n}\right) \cdot 100$$

где D_k – кажущаяся плотность образца, г/см³ (кг/м³);

D_n – действительная плотность материала, г/см³ (кг/м³).

Величину пористости рассчитывают с точностью до первого знака после запятой с последующим округлением до целого числа.

2.2.3 Методика определение удельного электросопротивления (УЭС) образцов углеродных материалов на установке «УЭСМЕТР-31»

Определение УЭС основано на пропускании постоянного тока силой 1 А через образец и измерении на части его длины падения напряжения, значение которого пропорционально удельному электросопротивлению.

Для испытания образцы должны быть сухими, круглого сечения или прямоугольного поперечного сечения с торцевыми поверхностями перпендикулярными к продольной оси.

Для вычисления площади поперечного сечения образцов цилиндрической формы осуществляют измерение диаметра в трех точках. Длину образца измеряют в двух точках. По проведенным замерам на каждой грани образца находят среднее арифметическое значение.

2.2.4 Метод определения прочности на сжатие

Прочность на сжатие определяется на цилиндрических или кубических испытуемых образцах. Испытуемый образец с плоскими параллельными торцами зажимается между двумя прессовыми пластинами испытательной машины.

Прочность на сжатие рассчитывается как по нагрузке поломки и первоначальной площади поперечного сечения испытуемого образца.

Прочность на сжатие рассчитывается по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{F}{A},$$

где F- нагрузка излома; A-первоначальная площадь поперечного сечения.

2.2.5 Метод определения температурного коэффициента линейного расширения

Сущность метода заключается в определении удлинения образца при нагревании его от комнатной температуры до 520 °С и последующем расчёте среднего температурного коэффициента линейного расширения в указанном диапазоне температур.

Прибор автоматически осуществляет значение термического коэффициента линейного расширения (α) образца по формуле:

$$\alpha(20 \div 520^\circ\text{C}) = \frac{\Delta l_0}{l_0 \Delta T}$$

2.2.6 Метод определения температуры размягчения каменноугольного пека.

В России используется метод определения температуры размягчения по кольцу и стержню. Сущность метода заключается в нагревании навески пека, запрессованной в металлическое кольцо, которое устанавливается на специальную подставку. Вся конструкция помещается в ванну с водой и подогревается на электроплите. На пековую пластину в центре устанавливают металлический стержень определенного веса. Температура воды поднимается по установленному графику и стержень постепенно продавлиывает пековую пластину.

Температура, при которой нижний конец стержня коснется дна колбы и принимается за температуру размягчения.

2.2.7 Метод определения содержания летучих веществ в пеке

Сущность метода заключается в удалении летучих веществ из пека нагреванием навески пека в закрытом фарфоровом тигле до (850 ± 20) °С в течение 10 мин с последующим определением потери массы взятой навески.

$$X = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100,$$

где m - масса навески пека, г;

m_1 - масса остатка после удаления летучих веществ, г.

2.2.8 Метод определения выхода коксового остатка из пека

Сущность метода заключается в нагревании навески материала пека при температуре 550 ± 10 °С и определении массы образующегося коксового остатка.

Две пробы пека массой по 1 грамму каждая фракции – $0,315 + 0,2$ мм помещаются в тигли, предварительно прокаленные до постоянного веса. Потом тигли упаковываются пересыпкой из прокаленного нефтяного кокса фракции – $0,5 + 0,2$ мм. Далее тигли устанавливаются в муфельную печь, нагретую до 550 ± 10 °С и нагревают пробы пека в течение 2,5 часа. Затем пробы охлаждаются 1,5 часа. Выход коксового остатка определяют по формуле:

$$КО = \frac{m_1}{m} \cdot 100\%,$$

Где m_1 – масса остатка после коксования; m – масса навески пека.

2.2.9 Метод определения динамической вязкости на вискозиметре Брукфильда

Сущность метода заключается в измерении динамической вязкости пека каменноугольного при заданных температурах при помощи ротационного

вискозиметра Брукфильда. Крутящий момент на геометрическом элементе (шпинделе), вращающемся в камере с регулируемой температурой, используется для измерения относительного сопротивления вращению. Момент и скорость используются для определения вязкости пека в сантипуазах.

2.2.10 Метод определения коэффициента газопроницаемости на приборе «Дарсиметр»

Прибор для определения проницаемости образцов керна по газу "Дарсиметр" предназначен для определения коэффициента абсолютной газопроницаемости на образцах керна как при стационарной, так и нестационарной фильтрации с линейным направлением потока газа для получения информации о фильтрационных свойствах изучаемых пород.

Принцип действия приборов основан на измерении расхода газа в единицу времени при избыточном давлении газа на образец керна в режиме стационарной и нестационарной фильтрации. Коэффициент газопроницаемости рассчитывается на основании уравнения Дарси, учитывающего площадь сечения образца, его длину, перепад давления и расход газа.

Технологической особенностью приборов является то, что нагнетание газа в исследуемый образец происходит с обоих его торцов, что обеспечивает уравновешивание порового давления по образцу.

Конструкционно приборы состоят из системы подачи газа, электронного блока для контроля процесса измерения и обработки данных и кернадержателя.

2.2.11 Метод определения насыпной плотности послевиброуплотнения

Метод основан на определении насыпной плотности пробы кокса известной массы путем измерения его объема после виброуплотнения и последующего расчета путем деления известной массы на измеренный объем.

Пробу кокса просушивают в сушильном шкафу (4.3) в течение 30 мин при температуре $(120 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Высушенные пробы помещают в эксикатор, охлаждают и

взвешивают. Повторяют процедуры нагрева, охлаждения и взвешивания, пока разница между двумя последовательными взвешиваниями не превысит 0,1%.

Пробу кокса просеивают через сита на следующие фракции: от 4,0 до 8,0 мм; от 2,0 до 4,0 мм; от 1,0 до 2,0 мм; от 0,5 до 1,0 мм; от 0,25 до 0,5 мм. Далее проводят испытания.

Рассчитывают насыпную плотность кокса после виброуплотнения ρ , выраженную в граммах на миллилитр, по следующей формуле:

$$\rho_t = \frac{m}{V}$$

где m – масса анализируемой пробы, г;

V – объем анализируемой пробы, мл.

Результат выражают как среднее арифметическое двух измерений с округлением до 0,01 г/мл.

2.2.12 Методика определения микропрочности

Сущность метода заключается в определении степени разрушения зерен углеродных наполнителей после динамической ударной нагрузки.

При ударных испытаниях наблюдается хрупкое разрушение зерен наполнителей и степень разрушения оценивается по остатку на сите 1 мм

Величина выдерживаемой нагрузки характеризует способность материалов выдерживать ударные и динамические напряжения при эксплуатации изделий.

Микропрочность связана с физико-механическими показателями подовых блоков.

Вывод по разделу два

В данном разделе определены объекты исследования. Рассмотрены физико-механические и химические показатели сырья и образцов катодных блоков. Приведены методики исследования графитированных катодных блоков.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1 Определение фактических физико-механических свойств и исследование газопроницаемости графитированных катодных блоков на нефтяном коксе

Наиболее эффективным способом повышения качества и эксплуатационной стойкости подовых блоков для электролизеров, работающих при плотностях тока более 180 КА, является использование искусственного графита в качестве сырья, а также изготовление подовых блоков на графитирующемся сырье и их высокотемпературная термообработка – графитация.

Нефтяной кокс различной структуры является наиболее хорошо графитирующимся сырьем для производства графитированной продукции.

В настоящее время графитированные подовые блоки, с использованием в качестве сырья нефтяного кокса рядовой структуры, производятся на Новосибирском электродном заводе и их свойства представлены в таблице 22 в сравнении со свойствами катодов на антрацитах, прокаленных до различных температур и катодных блоков изготовленных на искусственном графите с температурой термообработки 100-110 °С.

Таблица 22 – Физико-механические показатели КБ разных марок

Наименование показателя	Ед. измерения	Марка-1 Графит-40%, ГКА-60%	Марка-2 Графит-40% ЭКА-60%	Марка-3 Графит-80% ЭКА-20%	Марка-4 Графитир. нефтяной кокс
Относительное удлинение	%	0,7	0,45	0,3	0,15
Содержание золы	%	3,0	2,0	0,7	0,3
Истинная плотность	г/см ³	1,93	1,95	2,09	2,22
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,56	1,58	1,61	1,62
Предел прочности на изгиб	МПа	15,0	15,0	12,5	13,5
Теплопроводность	$\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{град}}$	11,0	15,0	28,0	105,0

Продолжение таблицы 22

Общая пористость	%	19,0	20	22,0	27,0
Открытая пористость	%	15,0	15,5	18,0	22,0
Предел прочности на сжатие	МПа	38	40	35	26
УЭС	мкОм · м	30,0	26,0	17,0	9,0

Как видно из таблицы графитированные катодные блоки на нефтяном коксе по сравнению с другими марками катодных блоков имеют более низкие значения УЭС и относительное удлинение, более высокие теплопроводность и пористость. Именно эти свойства обеспечивают преимущество графитированных катодных блоков.

При обжиге подины в электролизерах они более устойчивы к разрушению в результате их термического расширения.

В процессе эксплуатации подины графитированные катодные блоки выдерживают высокие плотности тока, к тому же графит более устойчив к натриевому расширению.

Однако, из-за низкой мехпрочности, графитированные катодные блоки, по сравнению с другими марками катодных блоков, имеют высокий абразивный износ, а высокая пористость графита способствует увеличению натриевого расширения, что значительно снижает срок эксплуатации электролизеров. Тем не менее спрос на графитированные катодные блоки неуклонно повышается. При этом производители катодных графитированных блоков как в России, так и за рубежом понимают необходимость проведения экспериментальных работ по увеличению абразивной стойкости подин из графитовых блоков.

На первом этапе моей работы, с целью оценки равномерности структуры материала, были проведены исследования газопроницаемости катодных блоков на нефтяном коксе, изготовленных способом виброформования. От графитированного катодного блока были отобраны пробы в виде цилиндров диаметром 60 мм высотой 160 мм. Пробы были отобраны параллельно и

перпендикулярно рабочей поверхности. От каждого цилиндра были изготовлены 4 образца по высоте цилиндра с шагом 40 мм и определена газопроницаемость. На рисунках 18 и 19 представлены результаты определения газопроницаемости графитированного катодного блока на нефтяном коксе.

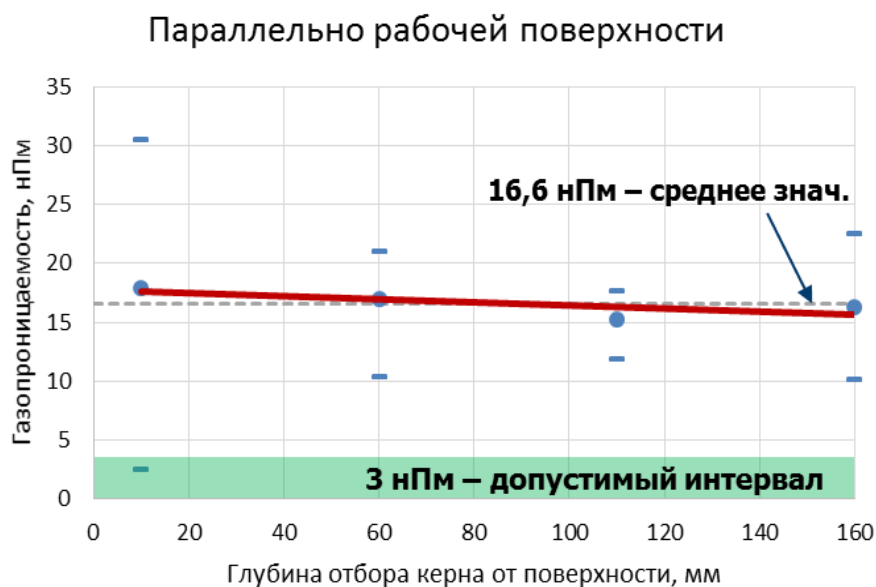


Рисунок 18 – Газопроницаемость графитированного катодного блока на нефтяном коксе параллельно рабочей поверхности

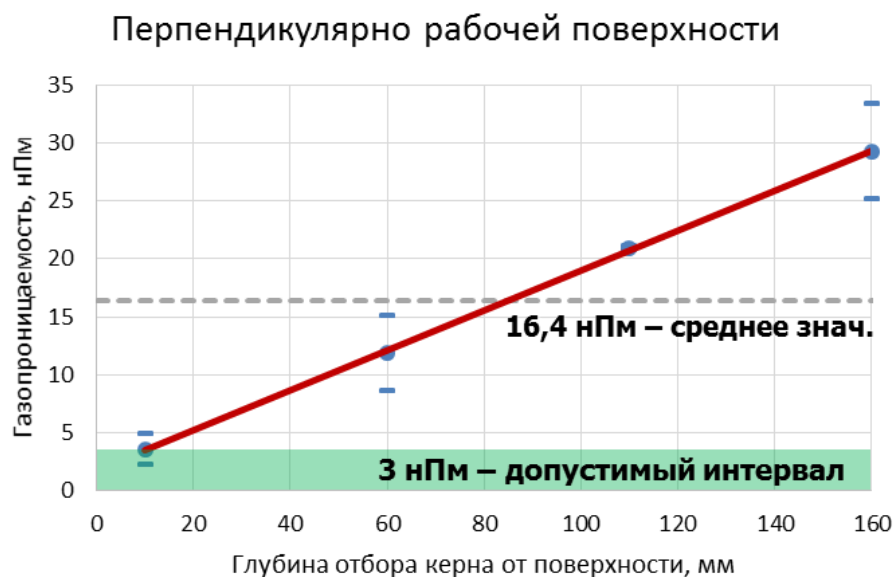


Рисунок 19 - Газопроницаемость графитированного катодного блока на нефтяном коксе перпендикулярно рабочей поверхности

Анализ полученных данных показывает, что среднее значение газопроницаемости графитированного катодного блока на нефтяном коксе параллельно и перпендикулярно рабочей поверхности сопоставимы (16,6 ||, 16,4 ⊥) и в 5,5 раз выше допустимого значения. При этом газопроницаемость неравномерна в объеме блока и изменяется в широком интервале (Б – 7,2нПм). Перпендикулярно поверхности блока наблюдается четкая тенденция увеличения газопроницаемости от поверхности к центру блока.

Причинами высокого значения газопроницаемости могут быть свойства сырья, гран состав наполнителя и соотношение кокса и пека, а также технологические параметры смешивания, прессования, обжига и гравитации.

Таким образом физико-механические свойства графитированных катодных блоков на нефтяном коксе не обеспечивают высокую эксплуатационную стойкость из-за высокой газопроницаемости, приводящей к росту натриевого расширения, низкой мехпрочности и соответственно высокого абразивного износа при эксплуатации.

К тому же, нефтяной кокс является дефицитным сырьем, поэтому разработка технологии изготовления графитированных катодных блоков с использованием других видов сырья, является весьма актуальной.

3.2 Выбор сырья для производства графитированных катодных блоков с целью повышения их эксплуатационных характеристик

В действующей технологии для производства катодных блоков разных марок используются в качестве твердых углеродистых наполнителей антрациты с различной степенью прокалики с добавкой искусственного графита, нефтяной рядовой кокс и искусственный графит с добавкой антрацита для повышения абразивной устойчивости.

В качестве связующего используется каменноугольный пек с различной температурой размягчения.

Свойства твердых углеродистых наполнителей в углеродной композиции оказывает значительное влияние на абразивную стойкость катодных блоков. Поэтому в работе изучены свойства различных углеродистых наполнителей.

В таблице 23 представлены физико-химические свойства различных сырьевых материалов

Таблица 23 – Физико-химические свойства наполнителей

Наименование материалов	Ди, г/см ³	Адс. спос., %	УЭС, мкОм.м	Зола, %
Антрацит ГКА	1,74	20	980	2,9
Антрацит ЭКА	1,83	25	640	2,7
Пековый кокс	2,03	26	460	0,3
Нефтяной кокс рядовой	2,10	25	560	1,4
Нефтяной кокс игольчатый	2,14	24	510	0,02

Анализ свойств твердых наполнителей показывает, что нефтяной и пековые коксы отличаются низким содержанием золы по сравнению с антрацитами, более высокой действительной плотностью, и более низким УЭС (рисунки 20 и 21). Сравнение свойств коксов разной природы показывает, что пековый кокс имеет более низкое УЭС по сравнению с нефтяными коксами разной структуры, и более низкое содержание золы по сравнению с рядовым коксом.

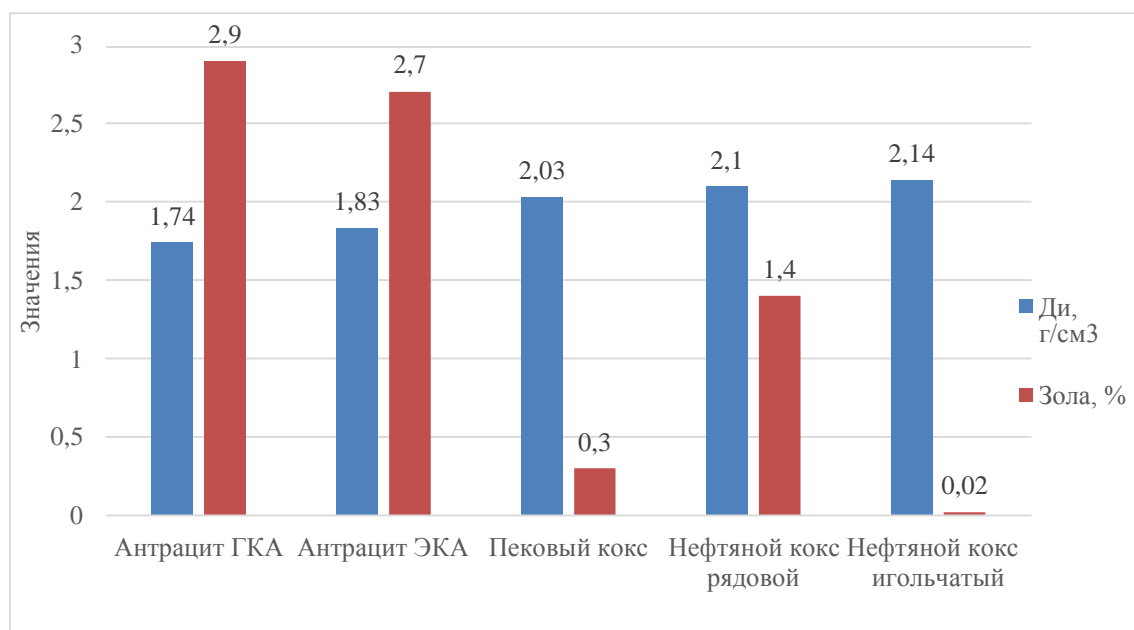


Рисунок 20 – Физико-химические свойства наполнителей Ди и зола

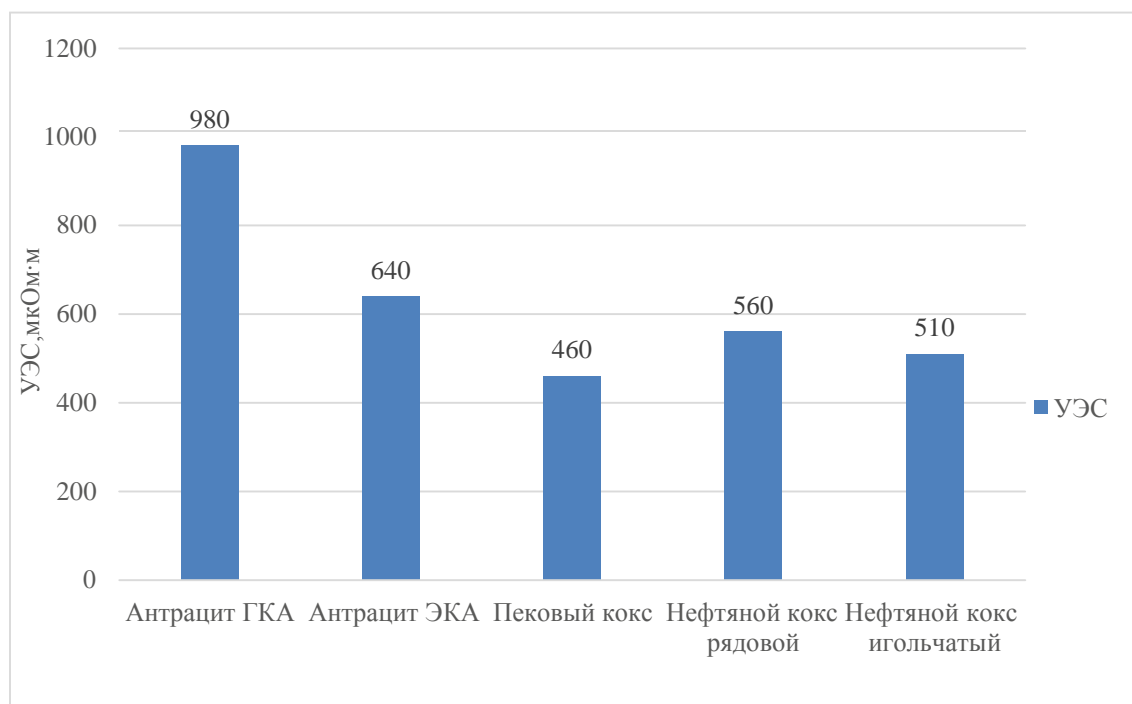


Рисунок 21 - Физико-химические свойства наполнителей УЭС

По результатам ранее проведенных исследований установлена взаимосвязь абразивного износа катодных блоков и микропрочности зерен углеродных наполнителей, зависящей от их физико химических свойств. В таблице 24 и рисунке 22 представлены результаты определения микропрочности зерен разных наполнителей.

Таблица 24 – Микропрочность зерен углеродных наполнителей

Наименование углеродного наполнителя	Микропрочность зерен, дж/см ²
Антрацит ГКА	0,23
Антрацит ЭКА	0,22
Пековый кокс	0,28
Нефтяной кокс рядовой	0,19
Нефтяной кокс игольчатый	0,15

По данным определения микропрочности зерен самым прочным является пековый кокс, его прочность выше, чем у нефтяного кокса и составляет 0,28 дж/см² по сравнению с 0,19 нефтяного кокса рядовой структуры. Нефтяной игольчатый кокс имеет минимальную микропрочность зерен. Но его преимущества обусловлены высокой степенью совершенства кристаллической

структуры, которая обеспечивает высокий уровень теплофизических характеристик- высокой теплопроводности, низкого значения КТР, что в свою очередь обеспечит высокую термостойкость катодных блоков. Таким образом по результатам исследований физико-механических свойств наполнителей и микропрочности зерен перспективным сырьем для производства графитированных катодных блоков является пековый кокс.

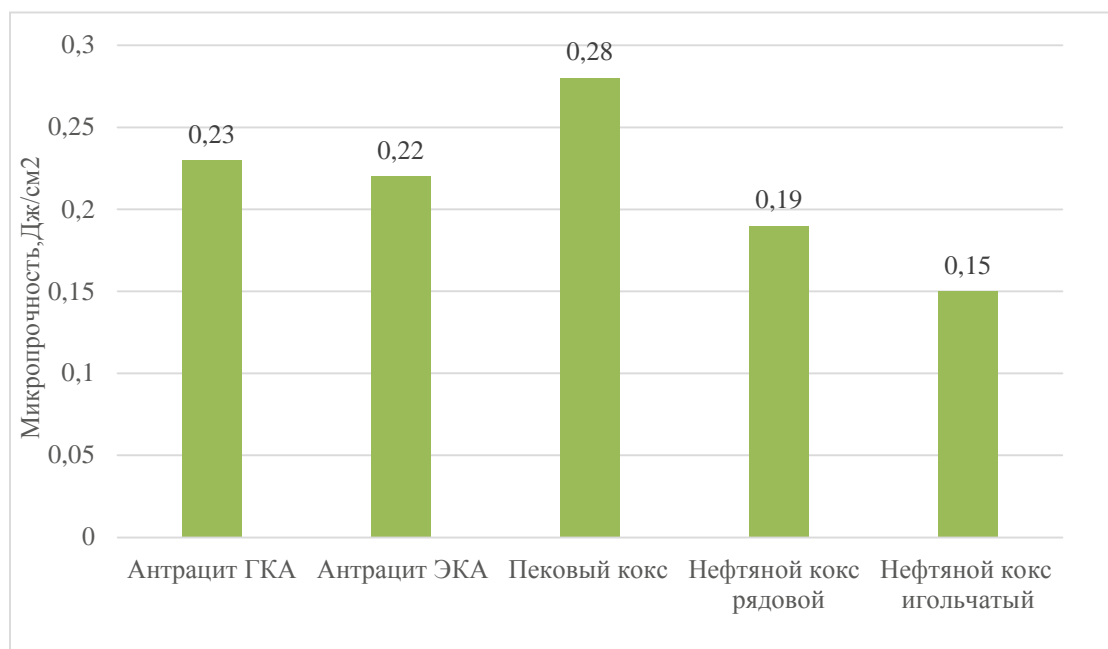


Рисунок 22 – Микропрочность зерен углеродных наполнителей

Известно, что разрушение углеродной футеровки при обжиге и эксплуатации подины электролизера происходит в результате образования трещин как по телу подовых блоков, так и по набоечным швам. Поэтому прочность взаимодействия наполнителя и связующего при смешивании и прессовании при изготовлении катодных блоков определяет стойкость их к трещинообразованию при обжиге и графитации, а также при обжиге и эксплуатации подины электролизера. На всех технологических операциях изготовления катодных блоков закладывается прочность поверхностного слоя блоков к абразивному износу.

Для определения прочности взаимодействия разных наполнителей и связующего были изготовлены модельные образцы из разных наполнителей по

одному и тому же грансоставу. При изготовлении модельных образцов с использованием ГКА, было скорректировано количество пека с учетом более низкой адсорбционной способности ГКА. Образцы были обожжены в лабораторной печи до температуры 1000 °С.

В качестве показателя прочности спекания наполнителя и связующего при обжиге модельных образцов был взят показатель предела прочности на разрыв (диаметральное сжатие), определение которого проводилось по методике ГОСТ 23775-89 «Изделия углеродные. Методы определения предела прочности на сжатие, изгиб, разрыв (диаметральное сжатие)». Результаты определения прочности спекания приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Прочность спекания наполнителя и связующего

Наименование углеродного наполнителя	Предел прочности на разрыв, МПа
Антрацит ГКА	3,4
Антрацит ЭКА	3,7
Пековый кокс	3,6
Нефтяной кокс рядовой	3,4
Нефтяной кокс игольчатый	3,3

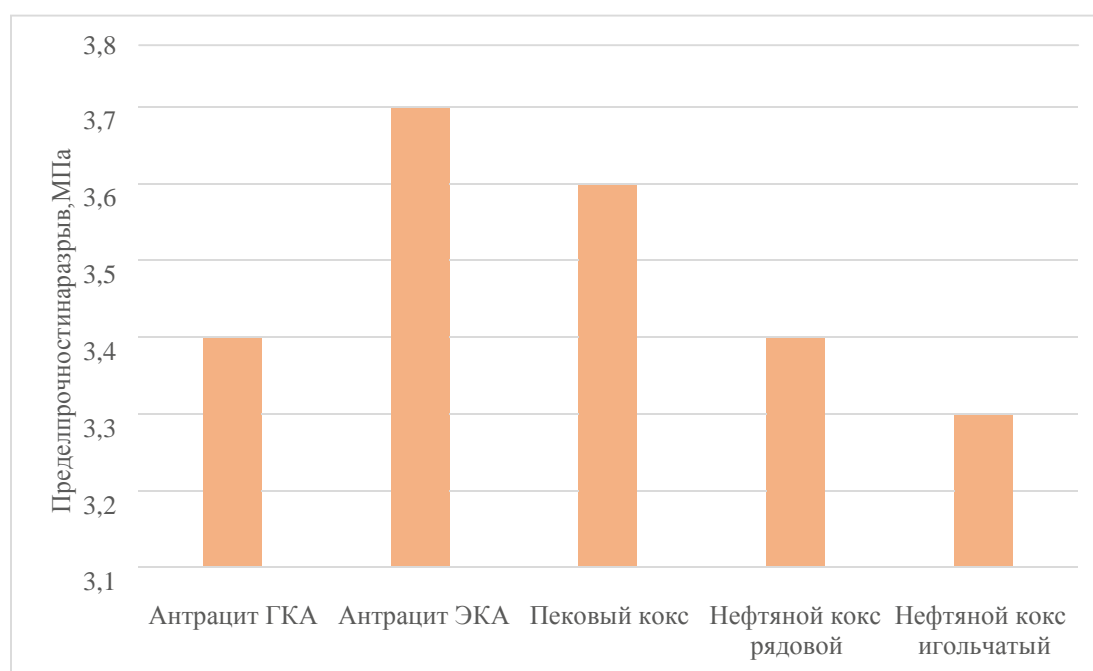


Рисунок 23 - Прочность спекания наполнителя и связующего

По результатам определения прочности на разрыв видно, что самую высокую прочность спекания имеет антрацит ЭКА. Прочность спекания нефтяных коксов рядовой и игольчатой структуры ниже, чем прочность спекания пекового кокса, что также может обеспечить более высокую стойкость к абразивному износу графитированных на пековом коксе катодных блоков.

3.3 Изготовление модельных образцов на нефтяном и пековом коксе и анализ их физико-механических показателей

Таблица 26 - Рецепт модельных образцов графитированных катодных блоков

Нефтяной или пековый кокс, %				ГНТ, %	СТП, %	контрольный гран. состав шихты, %				тонкий помол
-5+2	-2+1	-1+0	т/п			+5	-5+2	-2+1	-1+0	
16	18	22	36	8	22,4±2	< 3	15±3	19±3	24±3	65±5

По данной рецептуре, представленной в таблице 26 были изготовлены две партии лабораторных образцов:

- 1) Образцы сравнения, изготовленные на нефтяном коксе;
- 2) Образцы, изготовленные с заменой всех фракций на пековый кокс того же гранулометрического состава.

Образцы изготовлены в одинаковых условиях. Компоненты шихты подготовлены на лабораторных дробилках и вибросите, тонкий помол подготовлен на промышленной шаровой барабанной мельнице, смешивание производилось в лабораторной смесильной машине с Z-образными лопастями объемом 15 л. Выбор соотношения кокс-пек производился эмпирическим способом по состоянию массы при смешивании. Фактическое содержание пека составило 21,4 %.

После выгрузки масса была охлаждена до температуры 105 °С и термостатирована. Прессование лабораторных моделей производилось на лабораторном гидравлическом прессе усилием 320 кгс/см² через мунштук

диаметром 60 мм. Прессованные заготовки охлаждены на воздухе и разрезаны пилой на образцы размерами $\text{Ø}60 \times 60$ мм.

На рисунке 24 представлены значения кажущейся плотности зеленых образцов

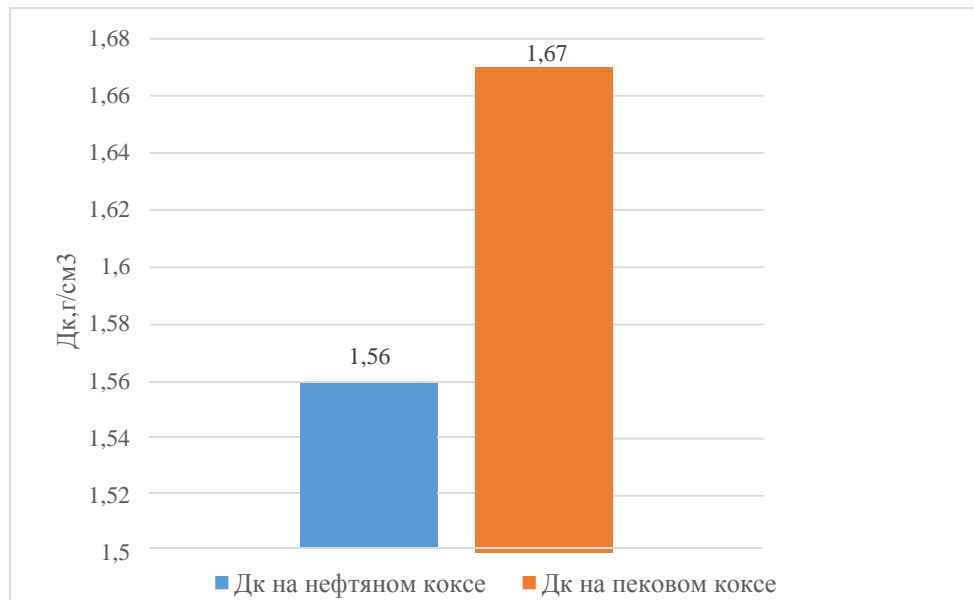


Рисунок 24 – Значения кажущейся плотности зеленых образцов

На рисунке видно, что кажущаяся плотность прессованных образцов на пековом коксе выше, чем на нефтяном коксе.

Затем образцы подверглись обжигу. На рисунке 25 представлены значения кажущейся плотности обожженных образцов.

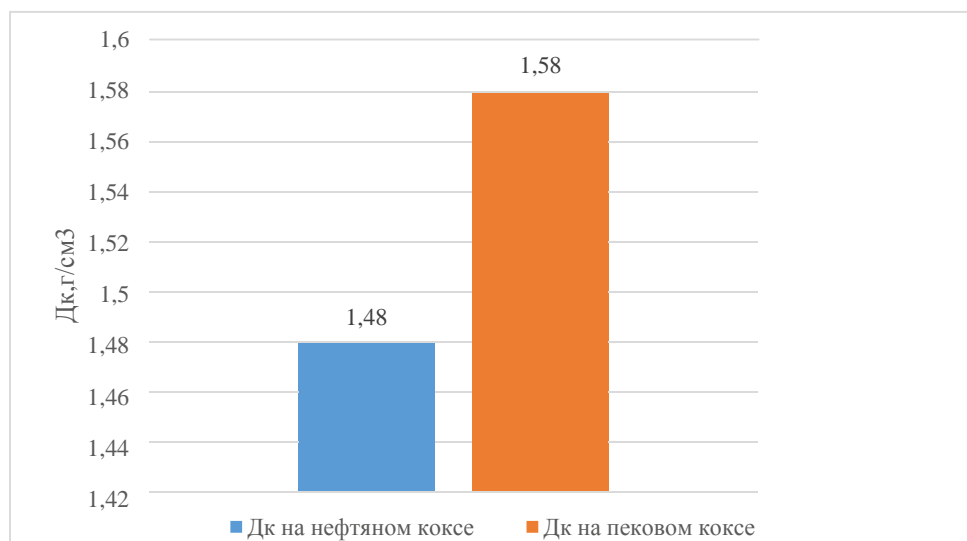


Рисунок 25 – Значения кажущейся плотности обожженных заготовок

Также как и для прессованных образцов кажущаяся плотность обожженных на пековом коксе выше, чем на нефтяном.

После графитации заготовки были извлечены из тигля. Из заготовок были изготовлены образцы для лабораторного контроля их физико-механических характеристик. Полученные результаты представлены в таблице 27 и на рисунках 26, 27, 28, где показано сравнение характеристик заготовок полученных на нефтяном и пековом коксе, а также требования к качеству промышленных блоков.

Таблица 27 – Физмехи модельных образцов на нефтяном и пековом коксе

Показатель	Тип сырья		Требования к качеству блоков
	нефтяной кокс	пековый кокс	
УЭС, мкОм·м	5,8	6,7	не более 13,6
ТКЛР, К ⁻¹	3,1	4,3	3,5 – 6
Б _{сж} , МПа	15,1	18,8	не менее 20
Газопроницаемость, нПм	3,2	1,1	не более 3
Д _и , г/см ³	2,19	2,18	не менее 2,12
Д _к , г/см ³	1,49	1,66	не менее 1,60
Пористость, %	32	24	27
Абразивный износ, г/ч	0,050	0,027	

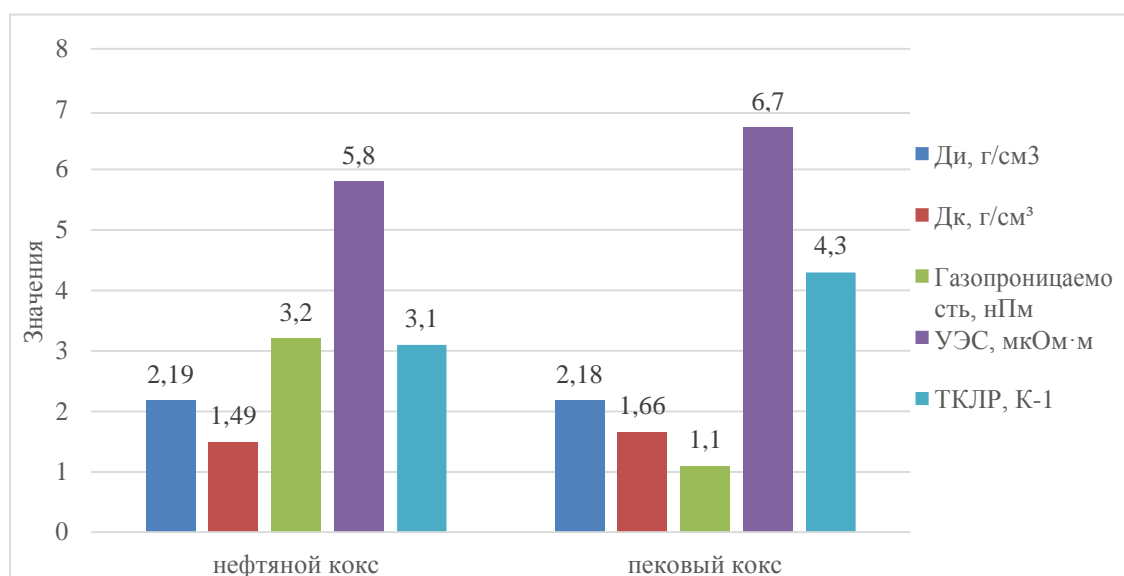


Рисунок 26 - Физмехи модельных образцов на нефтяном и пековом коксе

Прочность на сжатие ниже требуемой в связи с прессованием образцов в лабораторном прессе (рисунок 27). При изготовлении катодных блоков на промышленном прессе степень обжатия пресс-массы выше, также выше и плотность «зеленых» заготовок, что приведет к большей плотности и прочности катодных блоков в сравнении с лабораторными образцами.

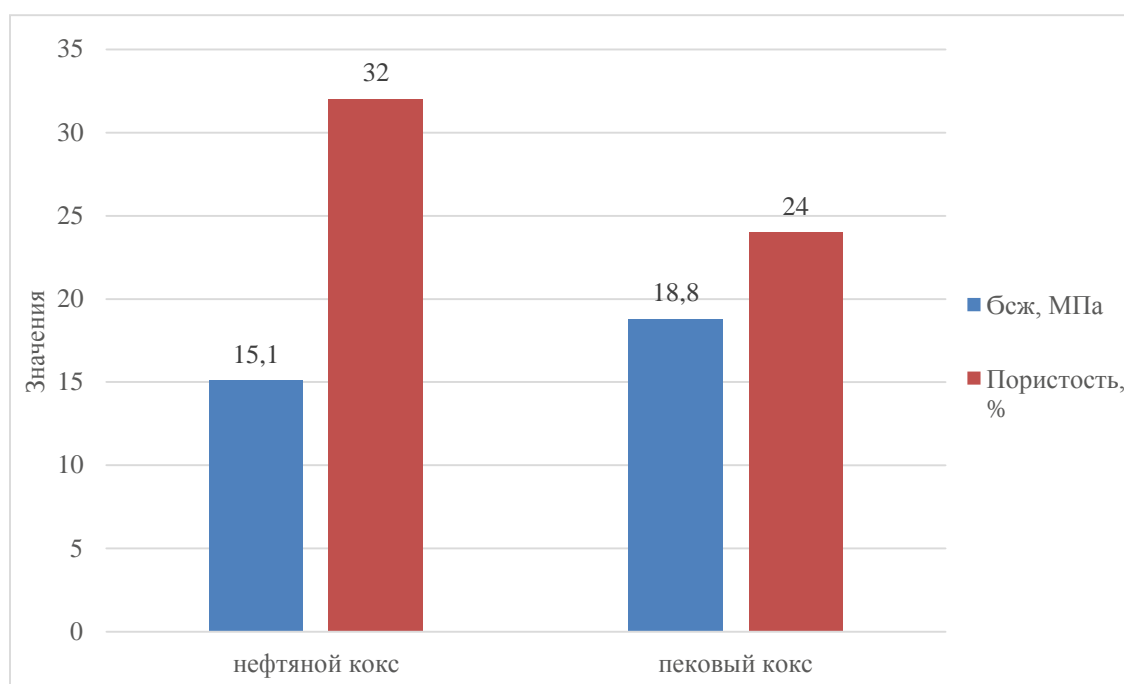


Рисунок 27 – Физмехи модельных образцов на нефтяном и печковом коксе

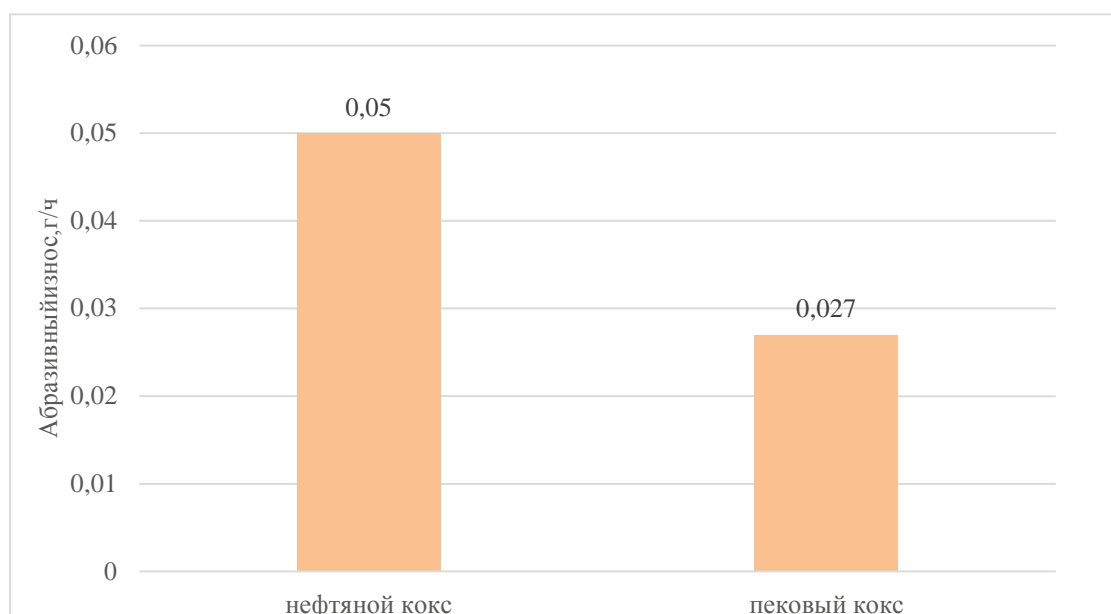


Рисунок 28 – Абразивный износ модельных образцов на нефтяном и печковом коксе

Замена нефтяного кокса на пековый позволила:

- увеличить прочность на сжатие на 25%;
- уменьшить газопроницаемость на 66%;
- абразивный износ на 46%.

При этом также можно увидеть, что введение пекового кокса увеличило:

- удельное электрическое сопротивление на 16%;
- термический коэффициент линейного расширения на 39%;

данные показатели хоть и увеличились, но в пределах установленных норм для блоков

Полученные результаты показывают, что пековый - менее дефицитный, по сравнению с нефтяным, может быть использован для производства графитированных катодных блоков с целью повышения их абразивного износа и снижения газопроницаемости.

3.4 Оптимизация рецептов графитированных катодных блоков на нефтяном и пековом коксах.

Повысить физико-механические показатели катодных блоков возможно за счет оптимизации гранулометрического состава сухой шихты. Под оптимизацией мы понимаем увеличение насыпной плотности шихты, которое позволяет более плотно упаковать зерна наполнителя в массу и заготовке, а, соответственно, и увеличить плотность заготовки. Увеличение плотности заготовки кроме того позволяет увеличить прочность и уменьшить газопроницаемость материала катодных блоков, что, в свою очередь, на основании имеющихся представлений о механизме абразивного и химического износа катодов в алюминиевых электролизерах приводит к увеличению абразивной стойкости катодного блока.

В качестве основного рецепта при оптимизации гранулометрического состава был выбран рецепт графитированных катодных блоков.

Таблица 28 – Рецепт модельных образцов графитированных катодных блоков

Нефтяной или пековый кокс, %				ГНТ, %	СТП, %	контрольный гран. состав шихты, %				тонкий помол
-5+2	-2+1	-1+0	т/п			-2+0	+5	-5+2	-2+1	
16	18	22	36	8	22,4±2	< 3	15±3	19±3	24±3	65±5

Оптимизация гранулометрического состава проводилась методом многофакторного анализа. Этот метод используется для оптимизации рецептуры изготовления углеродных материалов различного назначения посредством построения тернарного графика с помощью ПО Statistica 10, для этого была составлена матрица эксперимента, показанная в таблице 29. Так как данным методом возможно исследовать отклик системы только при изменении трех взаимосвязанных переменных, решили зафиксировать на постоянном уровне содержание технического графита (8%) и тонкого помола кокса (36%), при этом варьировалось соотношение фракций (-5+2), (-2+1) и (-1+0) мм.

Таблица 29 – матрица эксперимента по оптимизации гранулометрического состава шихты

№	Нефтяной кокс				ГНТ -2+0	Вибронасыпная плотность, г/см ²
	-5+2	-2+1	-1+0	ТП		
0.1	100					0,798
0.2		100				0,815
0.3			100			0,836
0.4				100		1,080
1.1	56%	0%	0%	36%	8%	1,125
1.2	0%	56%	0%			1,098
1.3	0%	0%	56%			1,119
1.4	28%	28%	0%			1,130
1.5	28%	0%	28%			1,133
1.6	0%	28%	28%			1,136
1.7	19%	19%	19%			1,149
1.8	16%	18%	22%			1,134
1.9	28%	14%	14%			1,149
1.10	14%	28%	14%			1,134
1.11	14%	14%	28%			1,126
1.12	20%	16%	20%			1,158

Где: 0.1–0.4 – замеры вибронасыпной плотности индивидуальных компонентов шихты;

1.1–1.12 – непосредственно матрица эксперимента.

1.8 – исходный промышленный рецепт Н-4

Вибронасыпная плотность замерялась на установке, изготовленной Горным Университетом в соответствии с ГОСТ 10236-2016, на котором также основана методика измерений.

Содержание компонентов и вибронасыпная плотность по рецептам 1.1–1.12 были нанесены на тернарный график, после чего по программе ПО Statistica произведен подбор аппроксимирующей квадратичной функции, и построена зонная карта вибронасыпной плотности в зависимости от содержания фракций (рисунок 29).

По тернарному графику промышленный рецепт изготовления графитированных подовых блоков на нефтяном коксе (1.8) – находится в зоне с максимальной плотностью (обведена белой линией), то есть действующий рецепт уже достаточно оптимизирован по содержанию крупных фракций.

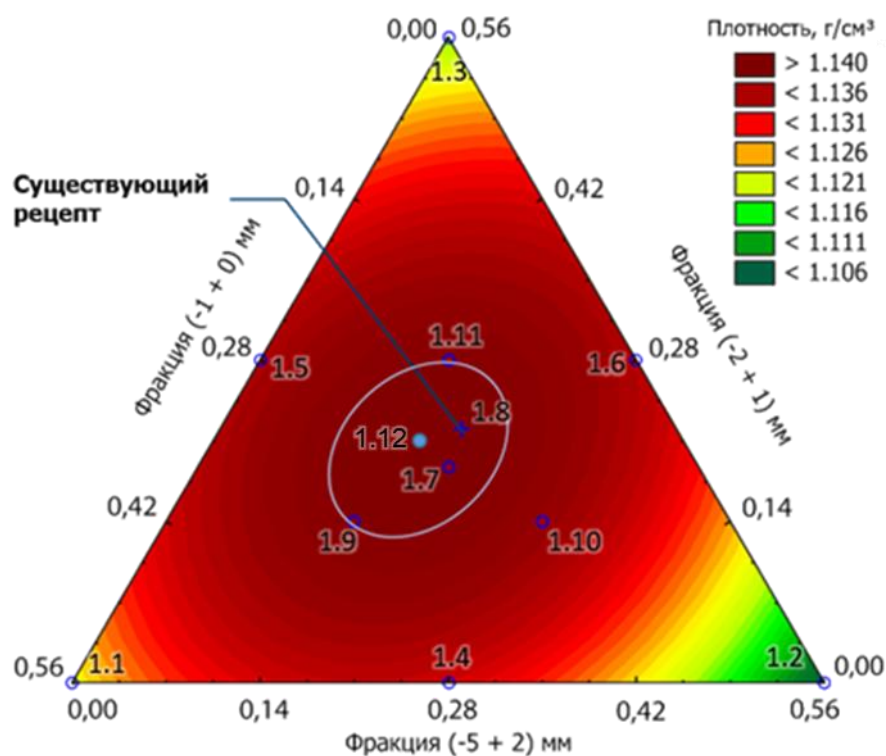


Рисунок 29 – Зависимость вибронасыпной плотности шихты от массовой доли крупных фракций при постоянном содержании тонкого помола и ГНТ

По рецепту 1.12 с максимальной вибронасыпной плотностью была приготовлена шихта на пековом коксе и определена ее вибронасыпная плотность. В таблице 30 приведены сравнительные данные по вибронасыпной плотности шихты на нефтяном и пековом коксах для рецепта с максимальной вибронасыпной плотностью.

Таблица 30 – Вибронасыпная плотность шихты нефтяного и пекового кокса

№	Нефтяной кокс				ГНТ	Вибронасыпная плотность, г/см ²
	-5+2	-2+1	-1+0	ТП	-2+0	
1	20%	16%	20%	36%	8%	1,158
	Пековый кокс					
2	20%	16%	20%	36%	8%	1,253

Вибронасыпная плотность шихты по рецепту с максимальной вибронасыпной плотностью на пековом коксе значительно выше, чем на нефтяном.

Далее была составлена матрица эксперимента по оптимизации рецепта с максимальной насыпной плотностью переменным факторов которой является количество тонкого помола таблица 31, рисунок 30. Количество тонкого помола изменяли за счет уменьшения содержания крупных фракций при сохранении постоянного их соотношения. Количество искусственного графита не изменялось.

Таблица 31 – Матрица эксперимента с увеличением доли тонкого помола

№	БНПЗ				ГНТ	Вибронасыпная плотность, г/см ³
	-5+2	-2+1	-1+0	ТП	-2+0	
3.1	20%	16%	20%	36%	8%	1,158
3.2	19%	15%	19%	40%		1,168
3.3	17%	13%	17%	44%		1,184

Из рисунка 30 видно, что при увеличении содержания тонкого помола наблюдается существенный рост вибронасыпной плотности шихты, что приведет также и к росту плотности, прочности катодного блока и повышению его абразивной стойкости. В продолжении данной работы будут изготовлены

модельные образцы для исследования влияния содержания тонкого помола на физико-механические характеристики графитированных катодных блоков.

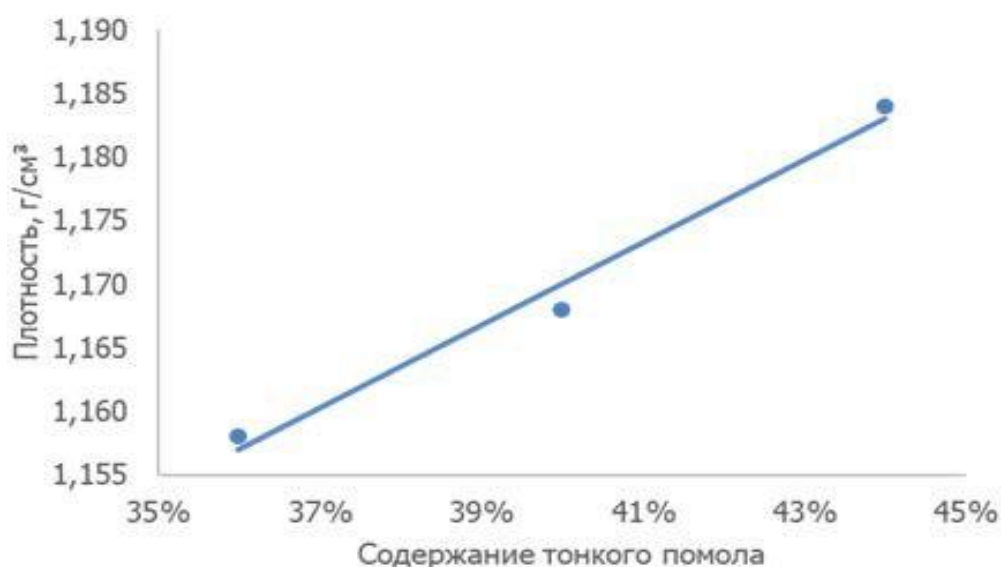


Рисунок 30 – Зависимость вибронасыпной плотности шихты от массовой доли тонкого помола при постоянном содержании остальных фракций

Далее была разработана матрица проведения экспериментальных работ по оптимизации грансостава шихты на пековом коксе с варьированием крупных фракций при постоянном содержании тонкого помола и искусственного графита таблица 32.

Таблица 32 - матрица эксперимента по оптимизации гранулометрического состава шихты с применением пекового кокса

№	пек.кокс			ТП	ГНТ -2+0	Плотность
	-5+2	-2+1	-1+0			
5.1	56%	0%	0%	36%	8%	1,194
5.2	0%	56%	0%			1,233
5.3	0%	0%	56%			1,194
5.4	28%	28%	0%			1,229
5.5	28%	0%	28%			1,269
5.6	0%	28%	28%			1,247
5.7	19%	19%	19%			1,255
5.8	28%	14%	14%			1,259
5.9	14%	28%	14%			1,257
5.10	14%	14%	28%			1,252
5.11						

Где: 5.1–5.3 – замеры вибронасыпной плотности индивидуальных компонентов шихты;

5.14–5.10 – непосредственно матрица эксперимента.

Макимальная вибронасыпная плотность шиты достигнута на рецепте № 5.5 и составляет 1,269 г/см³

Содержание компонентов и вибронасыпная плотность по рецептам 5.4–5.10 были нанесены на тернарный график, после чего по программе ПО Statistica произведен подбор аппроксимирующей квадратичной функции, и построена зонная карта вибронасыпной плотности в зависимости от содержания фракций (рисунок 31).

По тернарному графику в зону с максимальной вибронасыпной плотностью вошли рецепты 5.5-5.10

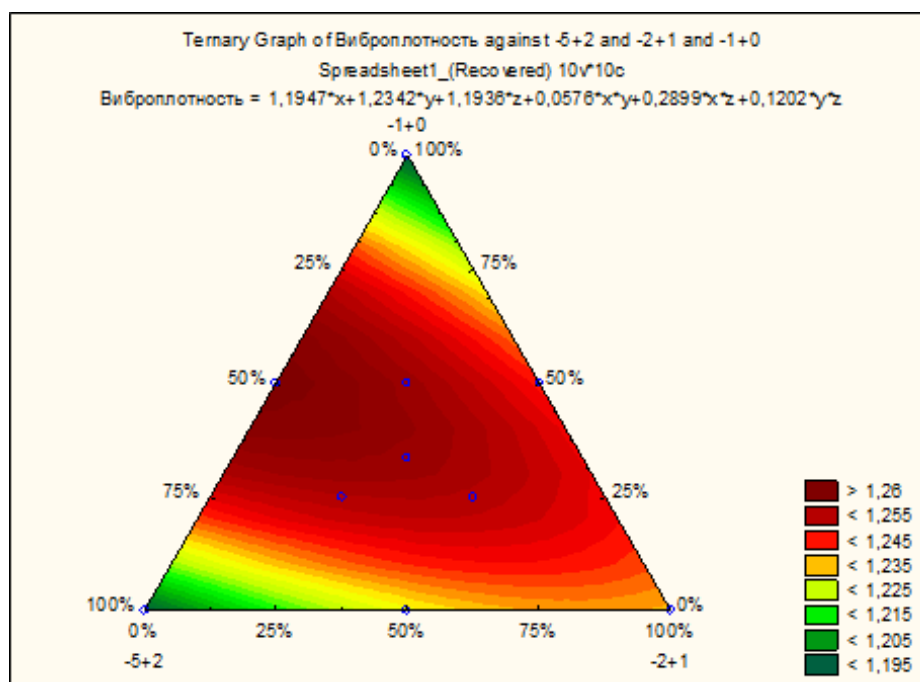


Рисунок 31 – Зависимость вибронасыпной плотности шихты пекового кокса от массовой доли крупных фракций при постоянном содержании тонкого помола и ГНТ

По рецепту с максимальной вибронасыпной плотностью 1,269г/см³ на пековом коксе будут изготовлены модельные образцы для анализа физико механических показателей.

Выводы по разделу три

1) Исследованиями газопроницаемости графитированных катодных блоков на нефтяном коксе установлено несоответствие газопроницаемости требованиям, а нестабильность газопроницаемости в объеме одного блока, и при переходе от одного блока к другому. Повышенная газопроницаемость приводит к снижению плотности и прочности, повышению пористости катодных блоков, что в свою очередь приводит к росту натриевого расширения, увеличению абразивного износа при эксплуатации.

2) Исследованиями свойств различных твердых наполнителей установлено, что микропрочность зерен пекового кокса, а также прочность спекания, значительно выше, чем нефтяного что позволит обеспечить более высокую стойкость к абразивному износу графитированных катодных блоков на пековом коксе

3) Установлено, что использование пекового кокса при изготовлении графитированных катодных блоков, взамен нефтяного кокса, позволяет значительно увеличить физико-механические показатели и абразивную стойкость

4) С применением метода многофакторного анализа проведены работы по оптимизации гранулометрического состава промышленного рецепта производства графитированных катодных блоков на нефтяном и пековом коксах с целью повышения абразивной стойкости и уменьшения газопроницаемости.

5) Работы будут продолжены в направлении изготовления модельных образцов по оптимальным рецептам на нефтяном и пековом коксах, а также выпуску опытных партий графитированных катодных блоков на пековом коксе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Анализ литературных данных показал, что потребность в графитированных катодных блоках, в связи с повышением токовых нагрузок при электролизе алюминия, с каждым годом возрастает

2) Основным сырьем для производства графитированных катодных блоков является нефтяной кокс. Графитированные катодные блоки на нефтяном коксе выдерживают высокие плотности тока, имеют высокую теплопроводность и термостойкость, высокую устойчивость к натриевому расширению при эксплуатации

3) Основным недостатком графитированных катодных блоков является их низкая абразивная устойчивость

4) Исследованиями газопроницаемости графитированных катодных блоков на нефтяном коксе установлено несоответствие газопроницаемости требованиям, а также нестабильность газопроницаемости в объеме одного блока, и при переходе от одного блока к другому. Повышенная газопроницаемость приводит к снижению плотности и прочности, повышению пористости катодных блоков, что в свою очередь приводит к росту натриевого расширения, увеличению абразивного износа при эксплуатации.

5) Исследованиями свойств различных твердых наполнителей установлено, что микропрочность зерен пекового кокса, а также прочность спекания, значительно выше, чем нефтяного, что позволит обеспечить более высокую стойкость к абразивному износу графитированных катодных блоков на пековом коксе

6) Установлено, что использование пекового кокса при изготовлении графитированных катодных блоков, взамен нефтяного кокса, позволяет значительно увеличить физико-механические показатели и абразивную стойкость

7) С применением метода многофакторного анализа проведены работы по оптимизации гранулометрического состава промышленного рецепта производства

графитированных катодных блоков на нефтяном и пековом коксах с целью повышения абразивной стойкости и уменьшения газопроницаемости.

8) Работы будут продолжены в направлении изготовления модельных образцов по оптимальным рецептам на нефтяном и пековом коксах, а также выпуску опытных партий графитированных катодных блоков на пековом коксе.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Sorlie M., Oye H. Cathodes in aluminium electrolysis // Aluminium-Verlag. Dusseldorf. Germany, second edition.1994.
- 2 Welch B.J., May A.E. Materials problem in Hall-Heroult cells // Leichtmetalltag. 1987. P.120-125.
- 3 Kvam K., Johansen J.A., Ugland R., Øye H.A. Resin Binder in Ramming Paste // Light Metals. 1996.P.589-596.
- 4 Dreyfus J-M., Lacroix S. Cathode producer's proposals for the improvement of the erosion resistance of graphitized cathodes // Light Metals. 1999.P.199-207.
- 5 R.Fourcault, B.Samanos. 2nd Australasian Aluminium Smelter Technology Course. Sydney. 1987.
- 6 Lombard D., Beheregaray T., Feve B., Jolas J.M. Aluminium Pechiney experience with graphitized cathode blocks // Light Metals. 1998.P.653-658.
- 7 ГОСТ 22898-78. Нефтяные продукты. РАСТВОРИТЕЛИ. ПРОДУКТЫ ПИРОЛИЗА. ПРОЧИЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ. Технические условия. Издание официальное. – М.: Издательство стандартов, 2000г.
- 8 Ружевская Л.Н. Свойства углеродных наполнителей, используемых при производстве УГМ и их влияние на качество изделий. / Л.Н. Ружевская, Т.В. Хазова // 12 международная конференция –выставка «Алюминий Сибири-2006». – 2006.
- 9 Marsh, H. Introduction to Carbon Science // Butterworths. London.1989
- 10 Lewis I.C. Conversion of petroleum feed stocks to coke // ACS DPC. 1988. P.404-412.
- 11 Feng G., Naixiang F., Qingren N., Hua H., Ligu H., Yang Jianzhuang Study on Graphitization of Cathode Carbon Blocks for Aluminum Electrolysis // Light Metals. 2012. P. 1355-1361
- 12 Toda S., Wakasa T. Improvement of Abrasion Resistance of Graphitized Cathode Block for Aluminum Reduction Cells // Light Metals. 2003.P.647-653
- 13 Perruchoud R., Fischer W., Meier M., Mannweiler U. Coke selection criteria for abrasion resistant graphitized cathodes // Light Metals. 2011. P.1067–1072.

- 14 Dell M.B., Peterson R.W., Rumble J.N. Formation of Potholes in Bottom Linings of Hall Cells // JOM. V.20. 1968.P.55-58
- 15 Taylor M.P., Welch B.J., Keniry J.T. Influence of Changing Process Conditions on Heat Transfer During the Early Life of an Operating Cell // Light Metals. 1983. P.437-447
- 16 Dorward R.C., "Aluminium Carbide Contamination of Molten Aluminium // Aluminium. V.49. 1973.P.686-689
- 17 Store A, Øye H.A. VIII International Conference Aluminium Siberia 2002 //2002. Krasnoyarsk
- 18 Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. // Э.А. Янко, М.: Издательский дом «Руда и металлы»,2001.
- 19 Patel P., Hyland M., Hiltmann F. Influence of internal cathode structure on behavior during electrolysis. Part III: wear behavior in graphitic materials // Light Metals. 2006. P.633-638.
- 20 Wilkening S., Reny P. Erosion rate testing of graphite cathode materials // LightMetals. 2004. P.597-602.
- 21 A.Rudnick, A.R.Hunter and F.C.Holden, Materials Research & Standards. 1963 P.283.
- 22S.Ragan,H.MarshandM.French,Proc.5thLondonInt.CarbonGraphiteConf..Vol.1 London .1978. P.72.
- 23 Фещенко Р.Ю., Ерохина О.О. Использование нетрадиционных сырьевых материалов для производства графитизированных катодных блоков // Инновации в науке. 2016. 74-81с.
- 24 Саитов А.В. Применение литиевых добавок при электролитическом производстве алюминия для повышения стойкости подовой футеровки алюминиевого электролизера : Диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.02. – Санкт-Петербург, 2018. - 135с.
- 25 Очков В.В. Разработка и освоение технологии производства перспективных типов подовых блоков для алюминиевых электролизеров : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.07. – Екатеринбург,2005.

- 26 Рапопорт М.Б. углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия. – Металлургия легких цветных металлов: М., ЦНИИЭИцветмет, 1967.
- 27 Посыльный В.Я. О физических свойствах и структуре антрацитов // Химия твердого топлива, 1977.
- 28 Liao X., Øye H.A. Abrasion Resistance of Carbon Cathode Materials at Room Temperature // TRIBOLOGIA, The Finnish Soc. of Tribology. V.15. 1996. P.3-34.
- 29 Dreyfus J., Rivoaland L., Lacroix S. Variable Resistivity Cathode against Graphite Erosion // Light Metals. 2004. P.603-608
- 30 ГОСТ 10200-83 Пек каменноугольный электродный. Технические условия. – М. ИПК Издательство стандартов, -1985.