

ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДНЫХ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.Д. Аналькова

Проанализированы особенности структуры и свойств искусственных графитов, используемых в производстве углеродных футеровочных материалов. Показано, что для углеродных футеровочных материалов, в том числе содержащих искусственный графит и графитированных, стойкость к абразивному износу лимитируется степенью совершенства кристаллической структуры графита, причем если для стойкости в агрессивных расплавах увеличение содержания в рецептуре искусственного графита с более совершенной кристаллической структурой способствует повышению химической стойкости, то стойкость к абразивному износу при этом существенно снижается. Показано, что использование углеродного материала, прошедшего термообработку до предкристаллизационной структуры, названного полуграфитом, обеспечивает новую совокупность свойств – наряду со снижением абразивного износа химическая стойкость находится на уровне графита.

Ключевые слова: углеродные футеровочные материалы, искусственный графит, полуграфит, абразивный износ.

Современные тенденции в различных технологиях производства характеризуются существенным увеличением мощности модернизируемых и вновь разрабатываемых печных агрегатов. Эти работы ставят задачи разработки и освоения производства перспективных марок футеровочных углеродных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Как элемент футеровки в условиях повышенных температур и воздействия агрессивной среды футеровочные материалы характеризуются показателями химической стойкости в агрессивных расплавах.

Наиболее эффективными способами повышения качества футеровочных материалов в части повышения стойкости в агрессивных расплавах являются увеличение содержания в рецептуре искусственного графита как наиболее стойкого из углеродных материалов, и высокотемпературная обработка футеровочных материалов – графитация [1–2].

Принципиальным отличием графита от других углеродных и углеграфитовых материалов является трехмерная упорядоченность структуры.

Структура графита обусловлена высокотемпературной обработкой – графитацией при температуре порядка 3000 °С. Эта технология является энергоемкой и обеспечивает уникальные свойства графита.

Объем выпуска графитированных блоков ведущими фирмами постоянно увеличивается [3–4]. Вместе с тем специалисты отмечают увеличение абразивного износа графитированных материалов при их эксплуатации [4].

Масштаб этого фактора обусловил разработку направления регулирования износостойкости футеровочных материалов как в материаловедческом, так и конструкторском плане, вплоть до таких сложных технологических приемов, как защитные износостойкие покрытия [5–6]. Вместе с тем нанесение защитного покрытия как сложный и затратный процесс сегодня практически не используется.

Исследования влияния искусственного графита в рецептуре углеродных футеровочных материалов имеют достаточно продолжительную историю, когда в отечественной практике была освоена одна марка графитированных материалов на основе рядовых нефтяных коксов, и искусственный графит рассматривался как материал с достаточно узким набором физико-химических характеристик.

Искусственный графит представляет собой одну из модификаций углерода, которая кристаллизуется в гексагональной сингонии. Процессы графитации протекают в твердой фазе при температурах 2300–3000 °С. Переходу в состояние трехмерной упорядоченности предшествует предкристаллизационный период в интервале температур до 2000 °С. Количество этих процессов можно охарактеризовать величиной межслоевого расстояния d_{002} , уменьшение которого свидетельствует о процессе трехмерной упорядоченности графита и приближением кристаллической решетки к идеальной структуре [7].

В зависимости от технологических параметров можно получать графиты с широким набором степени совершенства структуры, лимитирующими их свойства, и соответственно с различными эксплуатационными характеристиками [8]. Исследование возможности оценки технологических свойств графита с учетом специфики их использования продолжают оставаться актуальными в научном сообществе [9].

В соответствии с ГОСТ Р 57613-2017 «Электроды графитированные и ниппели к ним. Технические условия» в зависимости от используемого сырья, технологических особенностей производства стандартизировано четыре марки электродов, которые существенно отличаются по свойствам, находятся в различных ценовых сегментах и предназначены для различных типов потребляющих печных агрегатов [10].

В рецептуру углеродных футеровочных материалов графит, как правило, задается в виде графитированных возвратов. В качестве графитированных возвратов используются некондиционные электродные заготов-

ки и электроды и стружка, образующаяся при механической обработке графитированных заготовок. Графитированные возвраты при этом не идентифицируются.

Основным фактором, сдерживающим увеличение содержания графитированных возвратов в рецептуре углеграфитовой продукции, был и остается их дефицит, и организация возврата графитированных отходов с предприятий-потребителей этой проблемы в полном объеме не решает. Практикуется организация производства так называемого технического графита по наименее затратной технологии как компонента рецептуры углеграфитовых материалов.

Анализ технической литературы в смежных областях показал, что в системе коксохимического производства нашло развитие получение целевого продукта полукокса, отличающегося от кокса температурой коксования. Так, при высокотемпературном (900–1000 °С) разложении ископаемых углей получают кокс, при низкотемпературном (до 550 °С) разложении углей – полукокс. По ряду физико-химических и объёмно-структурных свойств каменноугольный полукокс имеет существенные преимущества в ряде областей применения по сравнению с коксом и производится в соответствии с ТУ 0772-006-00149452-97 «Полукокс каменноугольный» [10].

Как было отмечено выше, процесс графитации углеродных материалов от кокса до графита включает в себя два основных температурных интервала – предкристаллизационный и кристаллизационный периоды, соответственно и получаемые целевые продукты могут быть названы полуграфитом (аналогично полукоксу) и собственно графитом.

В данной работе в связи с существенным расширением ассортимента графитированных электродов, в качестве графита как компонента рецептуры углеграфитовой продукции исследовали при изготовлении образцов подовых блоков графиты современных марок ЭГСП-УНР, ЭГПК-ШНР, ЭГП-НР, ЭГ-РР, существенно отличающихся по физико-механическим свойствам [8], и полуграфит. Полуграфит получали путем термообработки обожженных образцов марки ЭГ-РР (как расположенной в нижнем ценовом сегменте) до 2000 °С. В рецептуру задавалось 50 % графита. Остальное термоантрацит по ГОСТ 4794-97 «Термоантрацит электродный. Технические условия».

Свойства исследованных графитов приведены в таблице. Параметры кристаллической структуры исследованных графитов и полуграфита определяли в соответствии с [7].

Свойства образцов подовых блоков определяли в соответствии с ТУ 1913-109-021-2003 [11].

Кроме того определяли абразивный износ по исследовательской методике [12]. В качестве нормируемого этот показатель не определяется.

Таблица

Свойства исследованных графитов

Показатели	Марка графита				Полу-графит
	ЭГСП-УНР	ЭГПК-ШНР	ЭГП-НР	ЭГ-РР	
Удельное электро-сопротивление, мкОм·м	4,5	5,5	6,5	9,0	20
Предел прочности на изгиб, МПа	10	11	12	8	15
Межслоевое расстояние d_{002} , нм	0,335	0,336	0,337	0,338	0,349
Абразивный износ, %	3,0	2,7	2,5	2,3	1,0
Относительное удлинение в расплаве, %	0,2	0,2	0,3	0,5	0,3

Как видно из приведенных данных, качеством как графитированных материалов, так и используемого графита современных марок в рецептуре углеграфитовых материалов можно регулировать их свойства в широких пределах.

Таким образом, показана целесообразность получения целевого продукта – полуграфита, отличающегося от классического графита температурой графитации – до предкристаллизационной структуры. Полуграфит как промежуточный продукт имеет повышенную механическую прочность по сравнению с графитом, что обеспечивает новую совокупность свойств – наряду со снижением абразивного износа стойкость к воздействию криолит-глиноземного расплава находится на уровне графита. Кроме того снижение температуры графитации снижает расход электроэнергии и этим экономически более привлекателен.

Полуграфит может использоваться и как компонент рецептуры углеграфитовых материалов, так и как марка углеродных материалов, обеспечивающая снижение их абразивного износа.

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011.

Библиографический список

1. Sorlie, M. Cathodes in aluminum electrolysis / M. Sorlie, H.A. Oye . – 3rd edition. – Dusseldorf: Aluminum Verlag GmbH, 2010. – 678 p.
2. Design, development and production of cathode blocks for new generation of high power electrolyzers / G.D. Apalkova, I.I. Prosvirina, A.N. Selesnev et al. // 1-st World Conference on Carbon Eurocarbon 2000, 9–13 July 2000, Berlin, Germany. – Vol. II. – P. 917–918.

3. Mirchi, Amir A. Comparative characterization of graphitized and graphitic cathode blocks / Amir A. Mirchi, Weixia Chen, Michel Tremblay // *Light Metals*. – 2003. – P. 617–624.

4. Риволан, Л. Графитовые материалы: отличное, но малоизученное решение для катодной футеровки / Л. Риволан, С. Лакруа // Сб. докл. XIV междунар. конф. «Алюминий Сибири – 2008». – Красноярск: Версо, – 2008.

5. Пат. 2586381 Россия, МПК С25С 3/08 (2006.01). Графитированный катодный блок с износостойкой поверхностью / Экшторфф Феликс, Хильтманн Франк; СГЛ КАРБОН СЕ. – № 2013141536; заявл. 06.02.2012; опубл. 10.06.2016; приоритет 11.02.2011, № 102011004013.7 (Япония).

6. Гильдебрандт, Э.М. Защита поверхности анода алюминиевого электролизера от окисления / Э.М. Гильдебрандт, Е.П. Вершинина, В.К. Фризоргер // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. – 2010. – № 3. – С. 272–283. – URL: <http://elib.sfu-kras.ru> (дата обращения: 14.05.2018).

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

8. Апалькова, Г.Д. К вопросу эксплуатации электродов на электродуговых печах в современных условиях индустрии инжиниринга / Г.Д. Апалькова // *Электрометаллургия*. – 2015. – № 5. – С. 3–11.

9. Земляной, К.Г. Исследование возможности оценки технологических свойств графита / К.Г. Земляной, И.Д. Кашеев, В.М. Устьянцев // *Новые огнеупоры*. – 2015. – № 3. – С. 40–41.

10. ТУ 0772-006-00149452-97. «Полукокс каменноугольный». – Введ. 01.12.2009 г.

11. ТУ 1913-109-021-2003. «Блоки подовые для алюминиевых электролизеров». – Введ. 01.07.2003 г.

12. ТУ 1911-109-091-2007. «Материалы углеродные. Метод определения абразивного износа». – Введ. 01.09.2007 г.

[К содержанию](#)