

УДК 666.762.8:621.357.1

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АЛЮМИНИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

Изучен процесс проникновения натрия в предварительно модифицированные литием образцы углеграфитовых материалов (УГМ). Рассчитаны коэффициенты диффузии натрия после обработки УГМ парами лития и определены значения энергии активации процессов диффузии в различных условиях. Полученные кинетические зависимости позволили определить механизм диффузии натрия в модифицированные УГМ. Доказана эффективность их предварительной обработки парами лития, которая позволяет предотвратить разрушение поверхностных слоев катодной футеровки алюминиевого электролизера и повысить срок его эксплуатации. Проведенные тестовые испытания образцов УГМ создают предпосылки для разработки технологии защиты поверхности подины от проникновения натрия в процессе электролиза в криолит-глиноземном расплаве.

Ключевые слова: углеграфитовые материалы (УГМ), алюминиевый электролизер, криолит-глиноземный расплав (КГР), интеркаляция лития, катодное устройство, коэффициент диффузии, энергия активации.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных показателей работы современных алюминиевых электролизеров является срок службы катодного устройства — основного узла алюминиевого электролизера. Повышение стойкости катодного устройства определяется способностью углеграфитовой подины, а также боковой карбидкремниевой футеровки сохранять максимально свои свойства в течение заданного периода времени (проектных показателей >2000 сут).

Промышленный способ получения алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов (КГР) имеет существенный недостаток — низкий срок службы электролизеров. Одной из главных причин снижения срока эксплуатации катодного устройства алюминиевого электролизера является разрушение его углеродной части вследствие внедрения натрия в кристаллическую решетку углеграфитового материала (УГМ), которое приводит к разрастанию внутренних напряжений, набуханию, разрыхлению и образованию разрывов с микротрещинами, что улучшает условия для последующей адсорбции электролита [1–4].

Существуют запатентованные технические решения [5, 6], направленные на повышение стойкости углеграфитовой футеровки и ее защиту от диффузии натрия при применении различных покрытий, смачивающихся расплавом алюминия, на основе высокотемпературных добавок диборида титана и оксида алюминия. Разрабатываются неугольные инертные катодные материалы, применение которых позволит существенно снизить затраты и повысить срок службы футеровки [7, 8]. Однако несмотря на все достоинства этих решений, они не нашли широкого применения в промышленности ввиду дороговизны, подверженности абразивному износу и трудностям внедрения в действующее производство алюминия.

Ранее проводились исследования, доказывающие значительное снижение деформации катодных блоков за счет интеркаляции лития. Еще в 1955 г. в трудах ВАМИ «Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров» [9] М. Б. Рапопорт подробно исследовал процесс интеркаляции и сделал выводы относительно того, что атомы лития могут беспрепятственно и без негативных последствий внедряться в межслоевые структурные пространства кристаллической решетки УГМ с образованием ламеллярных соединений Li_xC_y . В 1967 г. в наиболее известной работе [4] М. Б. Рапопорта представлены результаты исследования, которые показали, что при электролизе в



В. Ю. Бажин
E-mail: bazhin-alfail@mail.ru

литиевом криолите и при полном отсутствии в расплаве натрия может протекать реакция образования межслойного продукта внедрения и взаимодействия углерода с литием с существенным снижением деформации УГМ в 9–10 раз по сравнению с деформацией УГМ, выдержанных в обычном натриевом криолите. Однако в данных работах не был проведен структурный анализ полученных образцов до обработки и после воздействия КГР.

Независимо от этих исследований Д. С. Ньюман, Х. Джастнес и Х. Ойя [10] в 1986 г. установили, что скорость проникновения натрия в не пропитанный литием катодный материал на несколько порядков выше, чем в предварительно пропитанный. Авторы предположили, что атомы лития при интеркаляции занимают практически все участки, останавливая проникновение натрия из КГР и процесс взаимодействия натрия с углеродом. Было определено, что предотвращаются локальные расширения в футеровке и сокращается уровень пропитки фтористыми солями [10], однако не были указаны кинетические условия проникновения атомов лития в поверхностные слои УГМ.

В фундаментальной работе М. Сорлье и Х. Ойя [3] указывается также на положительное влияние добавок солей лития LiF как на свойства самого электролита (КГР), так и на стойкость углеграфитовой подины алюминиевого электролизера. Согласно их исследованиям, по сравнению с другими добавками щелочных металлов литий с его наименьшим радиусом атома способен занимать вакантные позиции между слоями углерода и графита, не нарушая общей структуры катодного блока, тогда как натрий вызывает гораздо больше разрушений, как и калий, который по объему разрушений в целом превышает воздействие натрия на футеровку, разрывая при этом слоистую структуру графитированной части. В наиболее актуальной работе [11] по исследованию влияния литиевых добавок в КГР показано положительное влияние добавок лития в КГР на свойства углеграфитовой подовой футеровки. Установлено активное влияние лития на изменение физических и эксплуатационных свойств футеровки в результате процесса интеркаляции. Улучшение свойств углеграфитовой футеровки электролизера подтверждено серией экспериментальных работ, проведенных с литиевыми электролитами.

Следует отметить, что несмотря на доказательство положительного влияния лития на стойкость углеграфитовой футеровки, данные технические решения не нашли своего развития для разработки технологии защиты поверхности угольной подины, позволяющей увеличить срок службы алюминиевого электролизера. В настоящее время добавки лития применяются исключительно для модифицирования электро-

лита с целью увеличения выхода по току. Применение литиевых электролитов экономически выгодно в электролизных ваннах старого типа, если ставится задача повышения их производительности. На современных электролизерах высокие показатели достигаются и без применения литийсодержащих электролитов [12], поэтому многие производители алюминия отказались от использования лития. Таким образом, в сложившихся условиях эффект от внедрения лития необходимо рассматривать в качестве наиболее предпочтительного решения для улучшения эксплуатационных и физических характеристик катодных блоков, основанного на создании барьерного антидиффузионного слоя за счет атомов лития, интеркалированных в поверхностные слои катодных блоков.

Несмотря на изученность вопросов, связанных с внедрением натрия и лития в углеграфитовую футеровку [3, 12–14], в настоящее время не существует целенаправленных технических и технологических решений для использования лития и его добавок как модифицирующей добавки для изменения структурных характеристик поверхностных слоев УГМ и, соответственно, для повышения срока службы футеровки алюминиевого электролизера выше проектных значений. Для реализации цели в настоящей работе предлагается использовать предварительную обработку поверхности УГМ парами лития, поэтому научно-практический интерес работы заключается в изучении процесса проникновения натрия в поверхность УГМ, предварительно обработанную парами лития.

Исследования, представленные в данной работе, опираются на выводы и результаты, полученные в ранее опубликованной работе [14], которые можно рассматривать в качестве продолжения изучения использования литиевых добавок для улучшения характеристик УГМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования процесса проникновения натрия в УГМ, а также влияния обработки парами лития поверхности на этот процесс являлся образец стандартного углеграфитового катодного блока ГК «Энергопром». Для обработки парами лития поверхности углеграфитового образца использовали шахтную печь 1, входящую в комплекс экспериментальной установки (рис. 1). Цилиндрические образцы 2 диаметром 40 мм, изготовленные из промышленных углеграфитовых катодных блоков, размещали в подвешенном состоянии в герметичном стальном стакане 3. Температуру контролировали с помощью запresseванной в крышку стакана 11 термопары 9. Расчетное давление паров лития устанавливали регулированием заслонки. В качестве исходного ли-

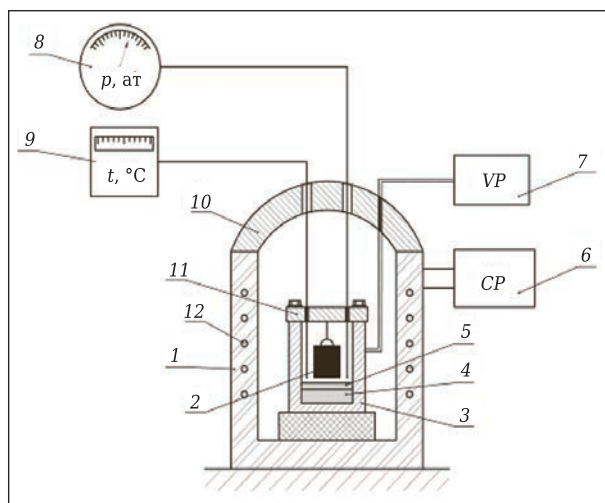


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 — шахтная электропечь сопротивления СШОЛ-35/11; 2 — углеграфитовый образец; 3 — стальной стакан; 4 — карбонат лития; 5 — кремний; 6 — контрольная панель; 7 — вакуумный насос; 8 — вакуумметр; 9 — платина-платинородиевая термопара; 10 — герметичная крышка; 11 — герметичная крышка стального стакана; 12 — нихромовая обмотка

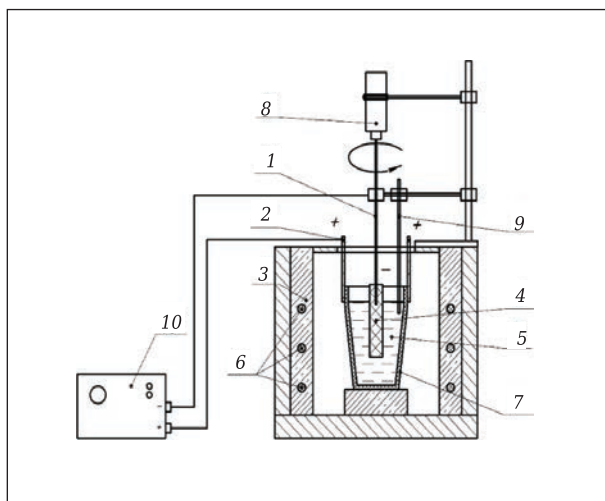


Рис. 2. Лабораторная электролитическая ячейка: 1 — токоотвод в виде стального стержня; 2 — токоподвод; 3 — шахтная печь; 4 — углеграфитовый образец; 5 — электродлит; 6 — нагревательные элементы; 7 — графитовый тигель; 8 — электрическая мешалка; 9 — термопара ХА; 10 — источник постоянного тока

тийсодержащего сырья использовали карбонат лития. Известно [15], что при нагреве в шахтной печи Li_2CO_3 до 750°C происходит образование оксида лития, который частично возгоняется выше 1000°C по реакции, соответствующей термодинамическим расчетам:



Для получения паров лития образовавшийся оксид лития восстанавливали мелкодисперсным кристаллическим кремнием:



Данное решение использовали в некоторых работах, и оно является более рентабельным и экономически целесообразным [11, 14]. Далее на дно стакана равномерно насыпали слой карбоната лития, поверх которого равномерно укладывали слой мелкодисперсного кристаллического кремния. При последующем нагревании выше 1000°C в печи происходило образование диоксида кремния и лития, пары которого постепенно поднимались к поверхности образца, насыщая ее до определенного значения. Для полного взаимодействия и покрытия поверхности образца во время эксперимента стакан находился под избыточным давлением аргона ($0,6\text{--}0,8$ Па). После окончания обработки парами лития из печи вынимали реакционный стакан и извлекали полученный цилиндрический образец. Наличие включений лития в порах и в структуре углеграфитового образца, а также глубину его проникновения в структуру определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Выявлено, что в течение определенного времени происходило вынужденное воздействие на поверхность графитовых структур УГМ ионами аргона. Результаты исследований внедрения лития в УГМ, представленные в ранее опубликованной работе [14], показали достаточно глубокое внедрение лития после 12-ч выдержки УГМ при обработке парами.

Для исследования процесса проникновения натрия в углеграфитовый образец, а также влияния обработки парами лития поверхности использовали экспериментальную установку в виде электролитической ячейки с измененной полярностью электродов (рис. 2). В качестве катода 4 были использованы как стандартные углеграфитовые образцы без обработки парами лития, так и исследуемые образцы, полученные ранее на экспериментальной установке. Анодом служил стандартный угольный тигель 7. Электролит заданного состава и жидкий алюминий заливали в угольный тигель. Для имитации процесса движения расплава в электролизере исследуемый образец соединяли с мешалкой 8 с возможностью регулирования частоты вращения. Температуру контролировали при помощи контактной термопары 9, закрепленной на штативе. Для исследования влияния температуры и времени контакта КГР с углеграфитовым образцом процесс электролиза проводили при 960, 980 и 1000°C в течение 6, 9 и 12 ч соответственно. После окончания опыта цилиндрический образец извлекали, очищали его поверхность от электролита и алюминия, а затем отправляли на изучение глубины внедрения натрия путем рассверливания образца диаметром 40 мм за-

борными сверлами с шагом 6 мм (метод снятия слоев) по схеме, показанной на рис. 3.

Концентрацию внедренного натрия определяли титрованием щелочного раствора, полученного после кипячения углеграфитовой навески в дистиллированной воде, раствором серной кислоты с метилоранжевым индикатором. Результаты анализа представлены в табл. 1 и показаны на рис. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа (см. табл. 1, рис. 4) показывают, что с ростом выдержки образцов в электролите и с повышением температуры расплава глубина проникновения натрия и его концентрация повышаются. Наблюдается также уменьшение концентрации натрия обработанных образцов в исследуемых температурных и временных интервалах. Это указывает на положительный эффект интеркаляции атомов лития, который сопровождается структурными изменениями поверхности образцов в течение заданного интервала времени. По характеру полученных зависимостей (см. рис. 4) можно сделать предположение об агрессивном воздействии натрия на стандартные углеграфитовые образцы. После обработки в КГР глубина внедрения натрия по 0,3–1,0 см у стандартных образцов (см. рис. 4, а–в) соответствует линейной зависимости, что подтверждается коэффициентом детерминации в диапазоне от 0,90 до 0,96; при этом в обработанных образцах натрия распределяется по глубине равномерно по экспоненте. Исследования пропитки натрием проводили для получения образцов сравнения и уровня пропитки при заданной степени их графитизации в исходном состоянии стандартного катодного блока.

Предположили [3, 4, 9], что проникновение натрия в УГМ носит диффузионный

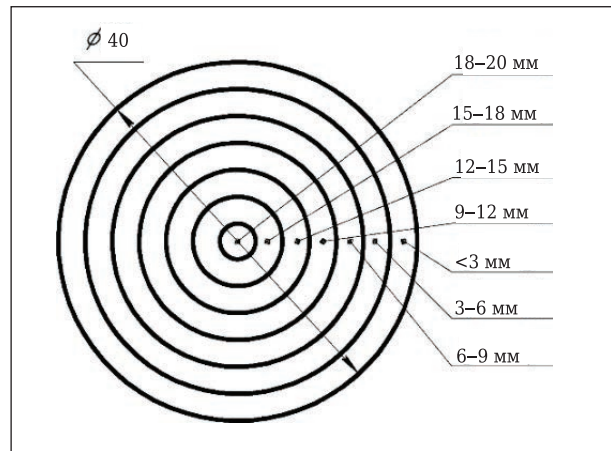


Рис. 3. Схема снятия слоев с фиксированной глубиной внедрения

характер, подчиняющийся второму закону Фика

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

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

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

Таблица 1. Распределение натрия по глубине углеграфитового образца, мас. %

Глубина внедрения натрия, см	T = 960 °C с выдержкой, ч			T = 980 °C с выдержкой, ч			T = 1000 °C с выдержкой, ч		
	6	9	12	6	9	12	6	9	12
<i>Стандартный образец</i>									
0,3	1,723	2,034	2,197	1,912	2,199	2,301	2,174	2,357	2,453
0,6	1,138	1,395	1,677	1,307	1,47	1,712	1,433	1,67	1,98
0,9	0,495	0,753	1,012	0,689	0,804	1,054	0,832	0,959	1,128
1,2	0,078	0,304	0,348	0,117	0,396	0,437	0,245	0,57	0,636
1,5	0,009	0,027	0,094	0,053	0,078	0,116	0,086	0,105	0,22
1,8	0	0,001	0,014	0	0,003	0,023	0,04	0,012	0,065
2,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,003
<i>Образец, обработанный парами лития</i>									
0,3	0,927	1,261	1,432	1,105	1,463	1,612	1,135	1,523	1,646
0,6	0,192	0,311	0,824	0,257	0,476	0,917	0,376	0,628	0,983
0,9	0,0716	0,0831	0,153	0,0818	0,0938	0,258	0,0957	0,1963	0,397
1,2	0,0071	0,0092	0,0376	0,0083	0,0116	0,0429	0,0094	0,0274	0,0461
1,5	0,0002	0,0014	0,0082	0,0009	0,0028	0,0105	0,0014	0,0082	0,0157
1,8	0	0	0	0	0	0,0003	0,0002	0,0009	0,0023
2,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

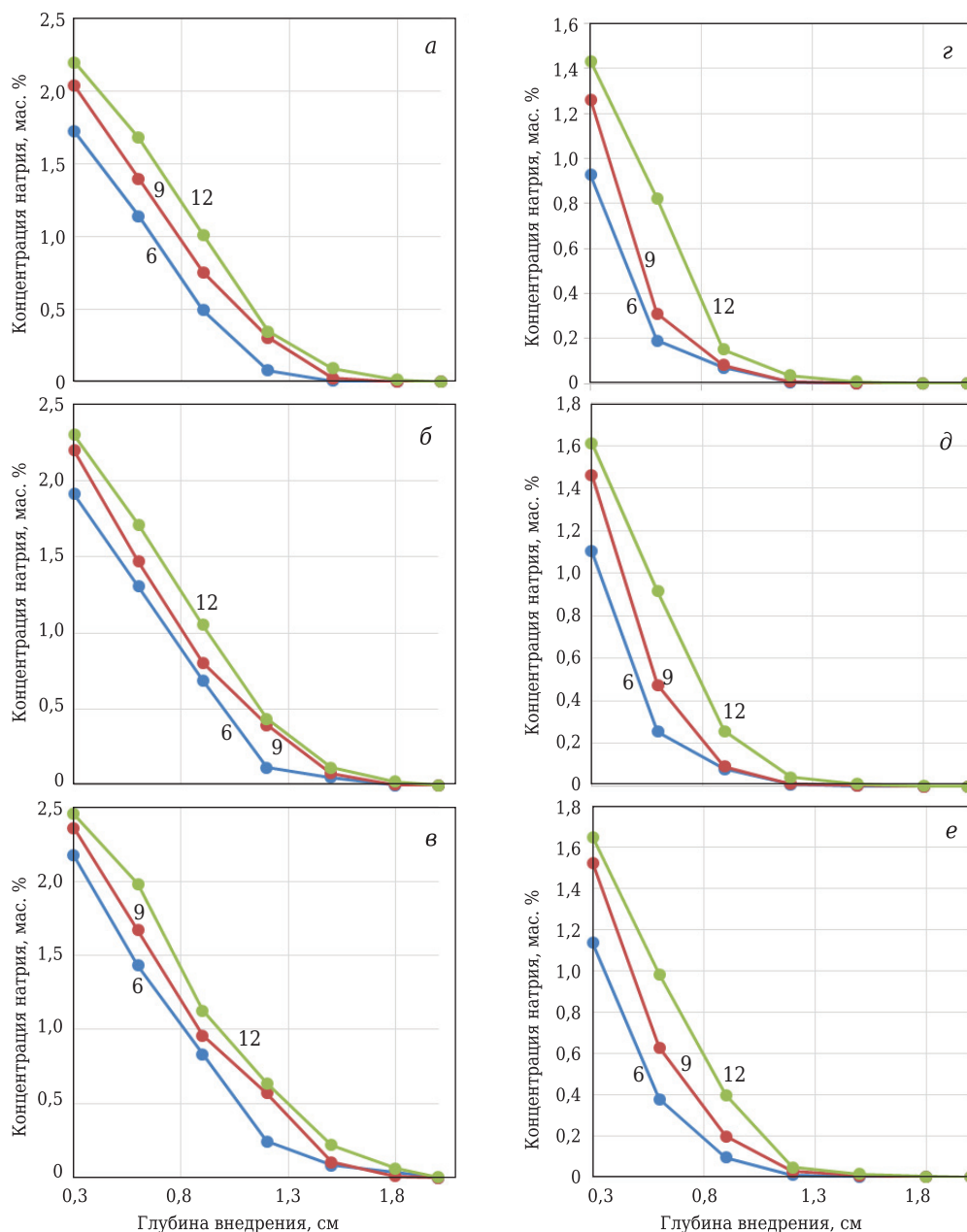


Рис. 4. Распределение натрия в углеграфитовом образце при T 960 (а, г), 980 (б, д) и 1000 °С (в, е): а–в — стандартный образец; г–е — образец, обработанный литием; цифры на кривых — выдержка в расплаве, ч

$t = 0$). Тогда решение уравнения (3) при заданных граничных условиях имеет следующий вид:

$$C(x,t) = C_0 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right), \quad (4)$$

где C_0 — поверхностная концентрация натрия, мас. %; erf — функция ошибок Гаусса.

Решение функции ошибок Гаусса в данном уравнении примет вид

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy. \quad (5)$$

Зная значения исходных данных, представленных в табл. 1, и при согласовании решения

функции ошибок Гаусса были определены коэффициенты диффузии натрия во всех исследуемых точках при различных температуре и выдержке в КГР. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 2.

Полученные в результате расчетов D при различных условиях эксперимента показывают, что при повышении температуры и выдержке их значения увеличиваются. Эти данные совпадают с результатами [16], в которых было доказано, что скорость внедрения натрия в УГМ медленно уменьшается с понижением температуры. При этом следует отметить, что процесс образования ламеллярных соединений натрия с

Таблица 2. Коэффициент диффузии натрия D в углеграфитовый образец при различных температуре расплава и выдержке

Температура расплава, °C	$D, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, в образец					
	стандартный при выдержке в расплаве, ч			пропитанный литием при выдержке в расплаве, ч		
	6	9	12	6	9	12
960	1,0972	1,3022	1,9963	0,4356	0,5586	1,1321
980	1,4690	1,6598	2,1213	0,5041	0,7799	1,3955
1000	1,8182	1,9980	2,3031	0,5534	1,0047	1,9780
Среднее значение $D_{\text{ср}}$	1,4653	1,75	2,0398	0,7088	0,8932	1,1787

углеродом Na_xC_y имеет динамический характер, который влияет гораздо значительнее, чем термодинамический.

Термодинамические расчеты доказывают, что поток частиц в химическом поле определяется не градиентом их концентрации, а изменением химического потенциала. В исследуемой системе атомы углерода образуют плотноупакованную и высокоупорядоченную кристаллическую решетку, поэтому это структурное состояние не способствует активной диффузии натрия. Несмотря на это, атомы натрия внедряются в междоузлия кристаллической решетки, образуя сильную разупорядоченную систему, что является фактором образования высокой диффузионной подвижности. Таким образом, в результате локальных сдвигов создаются условия для высоких диффузионных потоков, которые проникают через жесткий каркас подрешетки базисного вещества УГМ — графита.

Графические зависимости D от выдержки в расплаве показаны на рис. 5. Видно, что для стандартного образца в начальный момент времени 6 и 9 ч температура расплава является определяющим параметром для проникновения и диффузии натрия в слой. В условиях эксперимента получено, что при 960 °C для 6 ч D равен $1,0972 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, в то время как при 1000 °C он составляет $1,8182 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, т. е. почти вдвое больше. Это еще раз подтверждает, что скорость пропитки натрия в УГМ увеличивается с повышением температуры и зависит от степени графитизации УГМ.

Согласно [17] известно, что D в твердых телах существенно зависит от дефектов кристаллической решетки, возникших при нагреве, под действием напряжений, деформаций или других механических воздействиях. Увеличение числа дефектов главным образом приводит к росту числа вакансий, что облегчает перемещение атомов в твердом теле и повышает значение D . При дальнейшем увеличении выдержки стандартного образца в расплаве наблюдается стабилизация D . Так, после 12 ч выдержки в расплаве его значение варьируется в диапазоне от $1,8182 \cdot 10^{-5}$ до $2,3031 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Обратная связь наблюдается у образцов, обработанных литием. В начальный момент времени при выдержке образцов в расплаве в течение 6 ч изменение температуры расплава почти

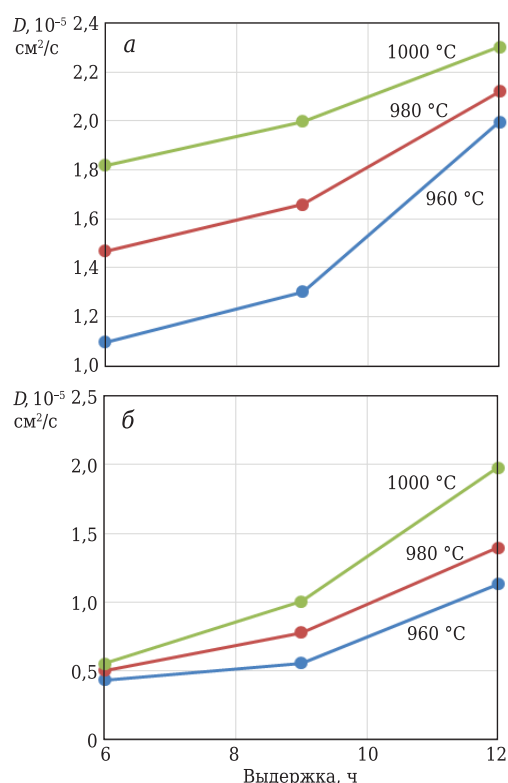


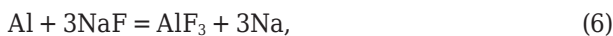
Рис. 5. Коэффициент диффузии стандартного образца (а) и обработанного литием (б) при выдержке в электролите при различных температурах

не влияет на изменения D , который варьируется от $0,4356 \cdot 10^{-5}$ до $0,5534 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. При последующей выдержке 9 и 12 ч видно, что температура расплава более существенно влияет на активность и скорость внедрения натрия. Увеличение D с ростом длительности выдержки образцов в расплаве при различной температуре указывает на необратимость процесса внедрения натрия. Это объясняется тем, что образованный интеркалированный поверхностный слой толщиной 5–7 мм за счет предварительной обработки парами лития имеет наиболее эффективную активную защиту в начальный момент времени выдержки образца в электролите. С увеличением длительности контакта КГР с поверхностью обработанного образца происходит проскакивание отдельных атомов натрия, сопровождающееся формированием ламеллярных соединений. Это обусловлено присутствием внутри исходного образца микротрещин и пор, которые не подверглись воздействию обработки поверхности

парами лития. На прореагировавшем участке углеродистого образца видны (рис. 6) трещины и разрушения с включениями электролита, содержащего натрий, поэтому можно предположить, что для увеличения активности и степени внедрения атомов лития необходимо увеличить парциальное давление паров лития в реакционном сосуде за счет повышения температуры в печи.

Существуют предпосылки [4], что ламеллярные соединения щелочных металлов с графитом распадаются при высоких температурах. Авторы публикации [13] выдерживали углеродные материалы в атмосфере парообразного натрия при разных температурах и доказали, что с повышением температуры уменьшается содержание натрия. С другой стороны, из этих результатов видно, что с повышением температуры содержание натрия в УГМ коэффициент диффузии повышается почти в 2 раза. Это объясняется тем, что небольшие по размеру атомы внедрения значительно отличаются от параметров решетки и размеров атомов элемента-растворителя, которые удерживаются в своих положениях и связях менее устойчиво, чем узловатые атомы кристаллической решетки УГМ. Таким образом, под воздействием электрического тока и при выдержке в изучаемых температурных пределах в

системе протекают параллельно две обратимые реакции:



При повышении температуры равновесие реакции (6) сдвигается вправо, а реакции (7) — влево, т. е. повышение температуры увеличивает два противоречивых процесса. При высокой температуре равновесная активность металлического натрия по реакции (6) выше, чем его равновесная активность по реакции (7). Следовательно, реакция (7) будет сдвигаться вправо с образованием NaC_x . Таким образом, повышение температуры и выдержки углеродистых образцов в КГР увеличивает содержание натрия в графите. Несмотря на эти явления, которые происходят при контакте образцов катодных блоков с КГР, коэффициент диффузии натрия при взаимодействии расплава с обработанным углеродистым образцом снижается почти в 2–3 раза по сравнению со стандартным. Таким образом, в результате опытов доказан положительный эффект предварительной обработки поверхности углеродистых образцов парами лития.

Процессы проникновения натрия в кристаллическую решетку графита согласно работам [3, 4, 9] описываются законами диффузии по механизму внедрения, который заключается в массопереносе вещества межузельными атомами, размещающимися в пустотах кристаллической решетки исходного материала — графита. Размещение диффундирующих атомов лития по принципу внедрения и заполнению вакансий происходит в том случае, когда на их соотношение влияют такие факторы, как объемное сжатие диффундирующего атома, химическое взаимодействие с другими атомами, присутствующими в кристаллической решетке, наличие локальных дефектов в исходной кристаллической решетке. Все эти показатели определяют уровень энергетического воздействия, а именно энергии активации, которую нужно приложить к диффундирующему атому в данном объеме кристаллической решетки, чтобы он интеркалировал из исходного положения в последующее, связывая узлы. В связи с вышеизложенным для того, чтобы перейти к определению области протекания процесса, необходимо рассмотреть механизм протекания взаимодействия натрия с поверхностью углеродистого образца при заданных температурных и временных интервалах в расплаве. При помощи известной формулы были определены значения энергии активации для гетерогенных процессов в системе УГМ–КГР.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (8)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации процесса, кДж/моль; R —

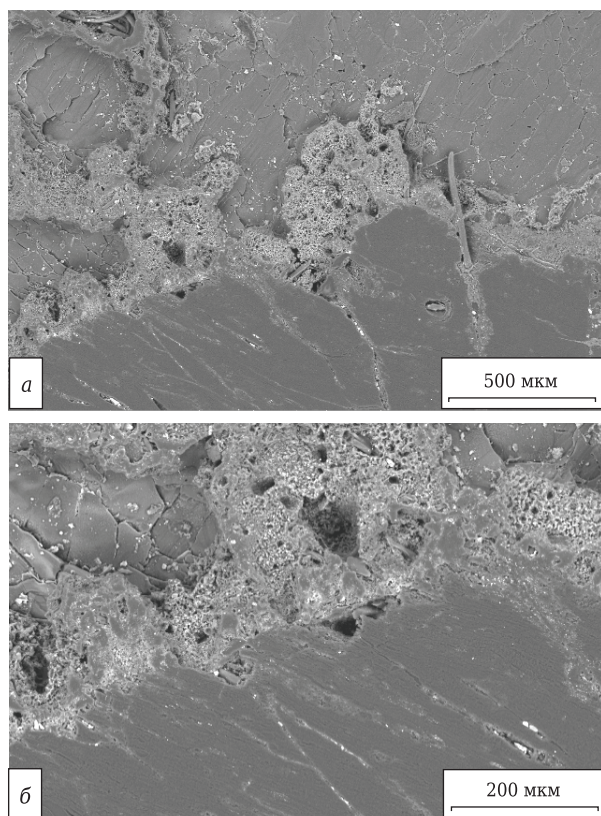


Рис. 6. Поверхность шлифа образца, обработанного литием: а — $\times 100$; б — $\times 250$

универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура расплава, К.

Определение значений энергии активации осуществлялось методом построения графической зависимости в координатах $\ln D - 1/T$, для которой тангенс угла наклона равен $-E_a/R$. Графики зависимости $\ln D - 1/T$ показаны на рис. 7, после их обработки определено значение энергии активации процесса диффузии натрия в стандартный углеграфитовый образец: $E_a = 108$ кДж/моль, а также для процесса диффузии натрия в обработанный литием углеграфитовый образец: $E_a = 166$ кДж/моль.

Полученные значения энергии активации согласно [18] превышают величину энергии активации для идеального диффузионного процесса, значение энергии активации для которого составляет 10–40 кДж/моль. Это объясняется тем, что при диффузии натрия в графитовые части УГМ помимо массопереноса имеет место и химическая диффузия, поскольку атомам натрия нужен запас энергии для того, чтобы не только преодолеть барьер потенциальной энергии для внедрения в поверхность образца, но и превысить энергию взаимодействия с другими компонентами КГР.

Так как исследуемая система является многокомпонентной и помимо диффузии натрия происходят процессы внедрения, сопровождающиеся пропиткой поверхности электролитом, такие как образование карбидов алюминия в присутствии примесей от токоподводящих и токоотводящих элементов, механическое разрушение поверхности углеграфитового образца вследствие движения и высокой температуры расплава. Определено, что энергия активации процесса диффузии натрия в обработанный углеграфитовый образец в 1,5 раза больше. Это указывает на то, что помимо вышеописанных процессов атому натрия необходимо преодолеть энергетический барьер образовавшихся связей интеркаляционных соединений типа LiC_x во время обработки парами лития. При этом следует отметить, что только свободные атомы участвуют в диффузии, поэтому атомы натрия, обладающие достаточной свободной энергией, смогут разорвать связь лития и его временных соединений с углеродом в одном месте или осуществить переход на вакантную позицию в направлении снижения химического потенциала (перпендикулярно поверхности образца), а далее вновь соединиться с углеродом в новом месте. В соответствии с данными [18, 19] энергия связи при сильных взаимодействиях составляет более 150 кДж/моль и является химической. При ближнем порядке между двумя столкнувшимися элементами происходят более сильные взаимодействия с последующим орбитальным взаимопроникновением зарядов и созданием нового орбитального состояния в системе атомов

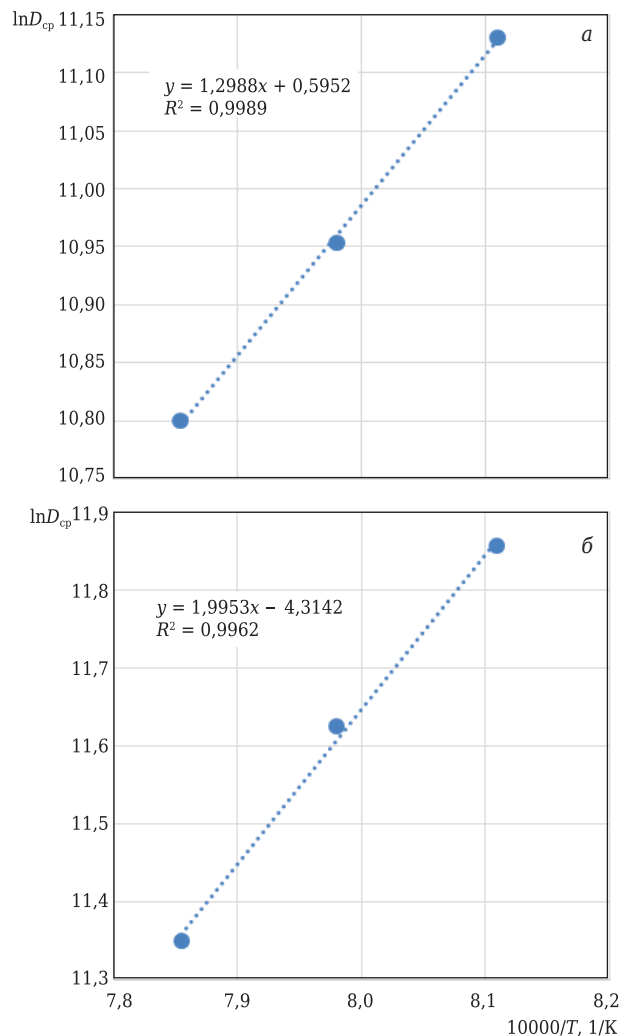


Рис. 7. Зависимость $\ln D - 1/T$ для определения E_a для стандартного образца (а) и обработанного литием (б)

и молекул, а именно образования комплекса ламинарных соединений. Можно предположить также, что высокий коэффициент диффузии обработанного литием образца объясняется тем, что защищенная поверхность не совсем хорошо смачивается электролитом, в результате чего снижается диффузионный поток натрия.

В подтверждение полученных результатов согласно [20] данные коэффициентов диффузии и энергии активации описывают только различные области и участки протекания диффузионных процессов. Поэтому для объяснения процесса диффузии натрия в стандартном углеграфитовом образце принимают обычно зернограничную диффузию, которая реализуется по границам зерен и характеризуется высокими значениями коэффициента диффузии и низкой энергией активации процесса. Тогда диффузию натрия в обработанный парами лития углеграфитовый образец можно определить как объемный диффузионный процесс, при котором он протекает внутри объема зерен и характеризуется более высоким значением энергии актива-

ции и низким значением коэффициента диффузии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты исследований процесса внедрения натрия в обработанные парами лития УГМ во время электролиза КГР доказывают положительный эффект предварительной обработки поверхности углеграфитовых образцов. Обнаружено уменьшение концентрации натрия на одинаковом расстоянии от поверхности обработанных образцов в исследуемых температурных и временных интервалах.

Результаты экспериментов позволили считать коэффициенты диффузии происходящих процессов, на основе которых можно предположить, что стадия диффузии определяет скорость процесса формирования в структуре УГМ ламеллярных соединений. Сравнение коэффициентов диффузии показало, что образованный интеркалированный слой толщиной 5–7 мм за счет предварительной обработки парами лития имеет наиболее эффективную активную защиту в начальный момент выдержки образца в электролите в течение 8–9 ч, что полностью удовлетворяет промышленным запросам, так как согласно промышленной практике наиболь-

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

Рассчитанные значения энергии активации процессов диффузии натрия доказывают, что диффузия натрия в УГМ помимо массопереноса имеет характер химической диффузии. Энергия активации процесса диффузии натрия в обработанный углеграфитовый образец в 1,5 раза больше, чем в стандартный, что предполагает гипотезу наличия интеркалированных соединений типа LiC_x после обработки и необходимость большей потенциальной энергии атома натрия для преодоления этих связей во время диффузии.

Полученный эффект от внедрения лития можно рассматривать в качестве наиболее предпочтительного решения для улучшения эксплуатационных характеристик и повышения эффективности работы углеграфитовых катодных блоков, основанного на создании барьерного антидиффузионного слоя за счет внедрения атомов лития с последующим образованием интеркалированных соединений в поверхностных слоях УГМ.

Библиографический список

1. **Сизяков, В. М.** Особенности разрушения подины высокоамперного электролизера / В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин, Р. К. Патрин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 5. — С. 5–8.
2. **Sizyakov, V. M.** Features of high-amperage electrolyzer hearth breakdown / V. M. Sizyakov, V. Yu. Bazhin, R. K. Patrin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 151–154.
3. **Саумов, А. В.** Проблемы эксплуатации футеровки современных алюминиевых электролизеров из графитированных катодных блоков / А. В. Саумов, В. Ю. Бажин, Р. Ю. Фещенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 88–91.
4. **Saitov, A. V.** Operational problems of a graphitized cathodic block lining in contemporary aluminum electrolyzers / A. V. Saitov, V. Yu. Bazhin, R. Yu. Feshchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 126–129.
5. **Sorlie, M.** Cathodes in aluminium electrolysis / M. Sorlie, H. Oye. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 2013. — 643 p.
6. **Ранопорт, М. Б.** Углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия / М. Б. Ранопорт. — М. : ЦНИИцветметинформация, 1967. — 67 с.
7. **Горланов, Е. С.** Карбидообразование на смачиваемой алюминием катодной поверхности углеграфитовой футеровки / Е. С. Горланов, В. Ю. Бажин, С. Н. Федоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 23–27.
8. **Gorlanov, E. S.** Carbide formation at a carbon-graphite lining cathode surface wettable with aluminum / E. S. Gorlanov, V. Yu. Bazhin, S. N. Fedorov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 292–296.
9. **Bao, S.** Wetting of pure aluminium on graphite, SiC and Al_2O_3 in aluminium filtration / S. Bao, K. Tang, A. Kvithyld, T. Engh, M. Tangstad // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2012. — Vol. 22, № 8. — P. 1930–1938.
10. **De Nora, V.** Inert anode: Challenges from fundamental research to industrial application / V. De Nora, T. Nguyen // Light Metals. — 2009. — P. 417–421.
11. **Han-bing, He.** Corrosion of NiFe_2O_4 -10NiO-based cermet inert anodes for aluminium electrolysis / Han-bing He, Y. Wang, Jia-ju Long, Zhao-hui Chen // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2013. — Vol. 23. — Is. 12. December. — P. 3816–3821.
12. **Ранопорт, М. Б.** Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров / М. Б. Ранопорт // Труды ВАМИ. — 1955. — Т. 38.
13. **Newman, D. S.** The effect of Li on graphitic cathodes used in aluminum electrolysis / D. S. Newman, H. Justnes, H. A. Oye // Metall. — 1986. — Vol. 6. — P. 582–584.
14. **Бажин, В. Ю.** Улучшение физических и эксплуатационных характеристик углеграфитовой футеровки с литиевыми добавками / В. Ю. Бажин, А. В. Саумов // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 49–54.
15. **Галевский, Г. В.** Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация : уч. пособие для вузов / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразутдинов. — М. : Наука, 2008. — 529 с.
16. **Ubbelohde, A. R.** Graphite and its crystal compounds / A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis. — Oxford University Press, 1965. — 249 p.
17. **Бажин, В. Ю.** Защита углеграфитовой футеровки алюминиевого электролизера интеркаляционным

слоем лития / В. Ю. Бажин, Р. Ю. Фещенко, А. В. Саитов, Е. А. Кузнецова // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 87–91.

Bazhin, V. Yu. Protection of an aluminum electrolyzer carbon-graphite lining by a lithium intercalation layer / V. Yu. Bazhin, R. Yu. Feshchenko, A. V. Saitov, E. A. Kuznetsova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 81–83.

15. **Емелькин, В. А.** Получение оксида лития при разложении карбоната лития в потоке теплоносителя / В. А. Емелькин, М. Г. Кталхерман, Б. А. Поздняков // Теоретические основы химической технологии. — 2009. — Т. 43, № 1. — С. 93–98.

16. **Dewing, E. W.** The Reaction of sodium with non-graphitic carbon: Reactions occurring in the linings of aluminium reduction cells // Trans. Metall. Soc. AIME. — 1963. — Vol. 227, December. — P. 1328–1334.

17. **Шьюмон, П.** Диффузия в твердых телах / П. Шьюмон. — М.: Металлургия, 1966. — 196 с.

18. **Романовский, Б. В.** Основы химической кинетики: уч. для вузов / Б. В. Романовский. — М.: Экзамен, 2006. — 416 с.

19. **Кондрашева, Н. К.** Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции / Н. К. Кондрашева, Ф. Д. Байталов, А. А. Бойцова // Записки Горного института. — 2017. — Т. 225. — С. 320–329.

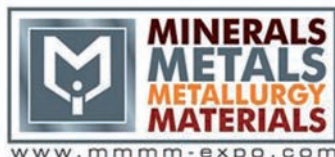
Kondrasheva, N. K. Comparative assessment of structural-mechanical properties of heavy oils of Timano-Pechorskaya province / N. K. Kondrasheva, F. D. Baitalov, A. A. Boitsova // Zapiski Gornogo instituta. — 2017. — Vol. 225. — P. 320–329.

20. **Елагуна, О. Ю.** Технологические методы повышения износостойкости деталей машин: уч. пособие / О. Ю. Елагуна. — Университетская книга. Логос, 2009. — 485 с. ■

Получено 25.02.18

© А. В. Саитов, В. Ю. Бажин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12th International Exhibition & Conference
29 - 31 August 2018
Pragati Maidan, New Delhi, India



CO-SPONSORED BY
Ministry of Steel
Ministry of Mines
Ministry of Earth Sciences
Ministry of External Affairs
Ministry of Micro Small & Medium Enterprises
Department of Commerce
Ministry of Heavy Industries and Public Enterprises
Council of Scientific & Industrial Research
GOVERNMENT OF INDIA

MINERALS, METALS, METALLURGY & MATERIALS 2018 (MMMM)

12-я Международная выставка металлургической и горнодобывающей промышленности

29–31 августа 2018 г.
г. Дели, Индия

Тематика:

- оборудование и технологии для производства металлов
- сталелитейное оборудование
- прокатные станы
- производство алюминия, меди, цинка, свинца
- производства нержавеющей стали
- производство труб и трубопроводов
- производство и обработка листового металла
- **огнеупоры**
- оборудование и технологии для горнодобывающей промышленности
- подъемно-транспортное оборудование
- технологии металлообработки
- оборудование для литья, формовки иковки металлов
- обработка поверхностей и защита от коррозии
- оборудование и технологии для сварки и резки
- системы автоматизации
- контрольно-измерительное оборудование
- технологии безопасности и средства защиты и др.

<http://www.mmmm-expo.com/>