# Д. т. н. А. Л. Юрков (🖾), к. х. н. А. П. Малахо, В. В. Авдеев

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

# УДК 666.762.81:621.3.035.56]:621.357.1 УГЛЕРОДНЫЕ ФУТЕРОВОЧНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ — ВОПРОСЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СВОЙСТВ

Приведены сведения о совершенствовании углеродных катодных футеровочных материалов для получения алюминия электролизом, а также вопросы материаловедения и технологии углеродных катодных материалов.

**Ключевые слова:** углеродные катодные футеровочные материалы, получение алюминия электролизом, электролизер.

### введение

подину электролитической ванны выкладывают углеродными катодными блоками, на которые подается отрицательный потенциал. Подина выполняет две функции: является емкостью (стаканом, ванной) металлургического агрегата, в которой поддерживаются определенные уровни металла и электролита, и является катодом, на поверхности которого происходит электрохимическая реакция восстановления алюминия.

С начала промышленного производства алюминия по методу Эру – Холла идет непрерывное совершенствование подины электролитической ванны. Материалом углеродных подин первых электролитических ванн были металлургический кокс, нефтяной кокс и смолистое связующее [1]. Материал был неформованным, т. е. набивался в подину в виде пластичной набивной массы. Первые предварительно обожженные углеродные подовые блоки появились в 1920 г. [1]. В 1927 г. впервые в пазы подовых блоков методом заливки расплавленным чугуном были заделаны стальные блюмсы (токоподводы).

Производители углеродных подовых блоков улучшают их характеристики. Подовые блоки увеличиваются в размере, меняются их форма и состав, совершенствуются свойства. Раньше углеродные подовые блоки были составными с размерами короткой части 1-1,2 м и ее длиной

> ⊠ А. Л. Юрков E-mail: and-yur@mail.ru

1,8-2,2 м; теперь больше используют сплошные подовые блоки длиной до 3,8 м (рис. 1). Ширина блоков увеличилась до 0,7 м, а высота меняется в пределах от 0,4 до 0,55 м; изменилась также форма паза (рис. 2). В настоящее время подовый блок представляет собой весьма массивную конструкцию, масса блока иногда превышает 1 т.

Как правило, производители углеродных катодных материалов имеют в ассортименте следующие составы: антрацит + 30, 75-80 или 100 % графита [1, 2] и графитированные блоки. Для снижения электросопротивления и энергетических потерь используют графитированные подовые блоки. Существуют графитированные подовые блоки из изотропного и игольчатого кокса, а так-



**Рис. 1.** Подина электролитической ванны из составных и сплошных углеродных подовых блоков



**Рис. 2.** Виды и форма паза (*а, б, в*) углеродных подовых блоков



Рис. 3. Примеры износа подовых блоков: *а* — W-образный износ блоков в электролизере; *б* — фото-графия износа

же блоки с одной или двумя пропитками. Общеизвестен один из недостатков графитированных подовых блоков (рис. 3), которые больше подвержены износу. История нанесения защитных покрытий на основе диборида титана (и других тугоплавких соединений) насчитывает не менее 30 лет.

Остановимся на некоторых не до конца решенных вопросах в рамках существующих представлений о требованиях к углеродным катодным блокам для технологии Эру – Холла.

## ПРОБЛЕМЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Объемные эффекты, происходящие в углеродных катодных блоках в процессе изготовления и службы

Существуют два основных способа формования углеродных подовых блоков — экструзия и вибропрессование. Несомненным преимуществом экструзии является относительно высокая производительность. Для экструзии необходимо, чтобы количество термопластичного связующего (каменноугольного пека) составляло 21–25 мас. % (сверх 100 %), или 33–35 об. %. При коксовании связующего в материале подового блока образуется пековый кокс в количестве 10–12 мас. %.

Для вибропрессования достаточно 15–20 мас. % связующего, при этом образуется 7–10 % кокса. Гранулометрический состав шихты катодных блоков подобран таким образом, что при обжиге углеродные подовые блоки почти не претерпевают усадки (поскольку каркас структуры составляют крупные зерна). Пористость подовых блоков, полученных методом экструзии, всегда на 5–6 % выше пористости вибропрессованных. При графитации кокса происходит отрицательный объемный эффект — поскольку плотность графита выше плотности кокса, зерно образующегося графита занимает меньший объем, чем исходное зерно кокса. Плотность основных компонентов подовых блоков представлена ниже:

Компо-					
нент	Каменноу- гольный пек	Нефтяной кокс	ГКА	ЭКА	Графит
Плотность,					
г/см <sup>3</sup>	1,30–1,33	2,00–2,05	1,70–1,75	1,80–1,86	52,16–2,26

При формовании экструзией в шихту вводят 20-25 % связки (каменноугольного пека), при вибропрессовании 15-20 %. Зерновые составы шихты для производства подовых блоков подобраны так, чтобы усадка заготовок в процессе обжига была минимальна (каркас формируется зернами крупной и средней фракций). Изменение объема при коксовании пека составляет 63-65 %. Увеличение пористости обожженной заготовки подового блока (30, 75, 80 и 100 % графита) за счет коксования связующего при обжиге составляет 5-7 % для вибропрессованных заготовок и 8-9 % для экструдированных. Углеродный подовый

10

блок (100 % графита) формуют из синтетического графита и 15–20 % связующего (при вибропрессовании) или 20–25 % связующего (при экструзии) и обжигают при 1200 °C. Состав такого блока: 88–93 % графита + 7–12 % пекового кокса.

При графитации заготовок подовых блоков из кокса увеличение пористости (за счет превращения кокса в графит) составляет 4-8 %, суммарно (с учетом графитации пека) 12-18 %. Графитированные подовые блоки имеют большую пористость по сравнению с подовыми блоками после обжига 1200 °С. Именно поэтому производители подовых блоков применяют пропитку графитированных блоков пеком с последующим обжигом.

В процессе службы в электролитических ваннах антрацит в подовых блоках медленно превращается в графит [1]. Механизм графитации неизвестен. Есть предположение, что натрий и другие ионы не могут быть катализаторами графитации при температурах ниже 1000 °С и графитация происходит через образование и разложение карбидов натрия [1, 3]. Однако согласно [4] антрацитовый подовый блок через один год службы в электролизе содержит 25 % графита, а через два года скорость перерождения антрацита в графит может остаться неизменной [5], может замедлиться [6], но процесс не прекращается. Механизм графитации ниже 1000 °С представляет научный интерес.

Плотность графита 2,15–2,25 г/см<sup>3</sup>, антрацита 1,7-1,86 г/см<sup>3</sup>. Объемный эффект графитации отрицателен и составляет ∆V/V = 77÷83 %. Таким образом, в процессе службы углеродных подовых блоков, прошедших термообработку при 1200 °С, будет немного расти пористость за счет медленной графитации коксовой связки и графитации антрацита. Увеличение пористости за счет графитации коксовой связки может составить 1,4–5 %, а за счет графитации антрацита (для подового блока с 30 % графита через два года) до 7 %. Неизвестно, как при этом меняется размер пор. Есть основание полагать, что размер пор увеличивается, соответственно может увеличиваться движение по порам электролита. Процесс имеет и положительную сторону, поскольку электросопротивление подовых блоков в процессе службы снижается [7-9].

### Степень графитации

Специалисты по углероду оценивают степень графитации у углеродных материалов по отношению разности межслоевых отражений вещества с неупорядоченной структурой и определяемого материала к разности межслоевых отражений вещества с неупорядоченной структурой и монокристалла графита [10]:

 $\gamma = \frac{0,344 - \overline{c}/2}{0,344 - 0,335},$ 

где 0,344 — межслоевое расстояние вещества с полностью неупорядоченной структурой, нм; 0,335 — межслоевое расстояние графитового монокристалла, нм;  $\bar{c}/2$  — среднее межслоевое расстояние, нм.

Авторы статьи не нашли в литературе сведений об оценке степени графитации синтетического графита для производства углеродных подовых блоков (как подовых блоков с добавкой графита, так и графитированных). Вероятно, эта характеристика могла быть информативна для графитированных блоков и «полуграфитовых» подовых блоков [11] — подовых блоков из кокса, термообработанных при 2200-2400 °C.

# Механика разрушения углеродных подовых блоков

Имеются сведения по определению трещиностойкости и энергии разрушения углеродных подовых блоков. Принималось, что материал углеродных подовых блоков истинной хрупкий и к нему применим анализ разрушений хрупких тел. В общем это не вполне корректно [12]: при разрушении подовый блок ведет себя как упруго-пластичное тело. Согласно [13] трещиностойкость углеродных подовых блоков составляет 0,15 мПа·м<sup>0,5</sup>. Allard [14] приводит значения трещиностойкости 0,3–1 МПа·м<sup>0,5</sup> для антрацит-графитовых подовых блоков с тенденцией к понижению для графитированных материалов. С ростом температуры (в пределах рабочей температуры в электролизерах) прочностные характеристики углеродных подовых блоков не ухудшаются [1]. Нет сведений о критическом напряжении инициации трещин и критическом напряжении распространения трещин, которые могли бы быть интересны с научной точки зрения. Однако маловероятно, что для подовых блоков может быть успешно применена модель медленного роста трещин. Очень маловероятно, что знание значений критического напряжения инициации трещин и критического напряжения распространения трещин позволит предсказывать срок службы подовых блоков как с точки зрения сопротивления распространению трещин и разрушению, так и с точки зрения прогнозирования износа подовых блоков.

### Образование межслоевых соединений натрия в углеродном материале подовых блоков

Считается [1], что в процессе электролиза натрий внедряется между слоями атомов углерода по реакции Al + 3NaF (в электролите) = 3Na (в углероде) + AlF<sub>3</sub> (в электролите). Авторы публикации [1] считают, что изобарно-изотермический потенциал реакции при 1000 °С положителен, однако реакция все-таки идет с образованием интеркаляционных соединений углерода донорного типа C<sub>12</sub>Na и C<sub>64</sub>Na.

Не подвергая сомнению существование интеркаляционных соединений натрия и углерода, следует отметить, что существуют и другие возможности для образования этих соединений (в частности, прямое внедрение иона натрия в решетку углерода), а равновесие реакции смещено в сторону образования исходных продуктов. Вероятно, ион натрия интекаляционных соединений под действием электрического поля может двигаться по решетке углерода в сторону отрицательного потенциала, т. е. к блюмсу. Таким образом, возможно движение натрия между слоями углеродных атомов (с преодолением границ зерен и пор, причем зерна углеродного материала имеют разную природу), но возможно и перемещение расплава электролита по проницаемым порам подового блока под действием капиллярных сил и давлением гидростатического столба алюминия и электролита.

Уточнение задачи о скоростях перемещения иона натрия в разных углеродных материалах подовых блоков ждет своего решения так же, как и уточнение сведений о скоростях перемещения электролита по материалу подового блока в зависимости от размера проницаемых пор. Следует отметить, что нормы расхода электролита на пуск ванны (т. е. безвозвратные потери на пропитку подины ванны) могут составлять до 15 т.

### Натриевое расширение, тест Раппопорта

Существуют две модификации стандартизированного теста на натриевое расширение по ISO 15379-1.2 [15, 16] — с приложением давления и без его приложения. В обоих вариантах на углеродный образец в расплаве электролита и алюминия подается отрицательный потенциал. Фиксируется непрерывное изменение размера образца (рис. 4). Разница в абсолютной величине удлинения значительна; корреляции между значениями удлинения с приложением давления и без его приложения нет. В тестах не учитываются скорость проникновения расплава электролита в образец, пористость и газопроницаемость. Однако можно предположить, что в течение 200 мин расплав электролита полностью пропитывает пористый образец; при этом ионы натрия полностью насыщают зерна углеродного материала.

Вероятно, было бы интересно сопоставить скорость расширения образца со скоростью проникновения электролита в образец. При длине подовых блоков 3,5 м абсолютное удлинение свободно лежащего блока с 30 % графита должно



**Рис. 4.** Результаты измерений натриевого расширения углеродных материалов [15]: *1* — антрацит + 30 % графита; *2* — 100 % графита; *3*, *4* — графитированные блоки

достигать 24,5 мм, для блоков со 100 % графита 14 мм, графитированных блоков 3,5-7 мм. При развитии механических напряжений в заделанном с обеих сторон подовом блоке могут зарождаться микротрещины. Вопрос о развитии механических расширений за счет натриевого расширения является, скорее, следствием задачи о скорости проникновения натрия и расплава электролита в материал подовых блоков. Однако вопрос имеет больше научный интерес, чем практический, поскольку практически вопрос решен за счет компенсаторов механических напряжений.

### Пористость и размер пор

Алюминиевые компании в требованиях к производителям углеродных подовых блоков ориентируются на пористость; в спецификациях на углеродные подовые блоки значение пористости ограничивают. Технологу углеродного завода следует поддерживать пористость блоков ниже определенного уровня в соответствии со спецификацией свойств, выданной металлургами. Он решает эту проблему путем подбора гранулометрического состава, используя уравнения оптимальных соотношений фракций [17, 18]:

– уравнение Андреасена ( $n = 0,3\div0,5$ )  $Q_i = (d_i/d_{\max})^n \cdot 100;$  (1)

- уравнение Фуллера  $Q_i = (d_i/d_{\text{max}})^{0.5} \cdot 100;$  (2)

- уравнение Баломея (Кащеева – Стрелова)  $Q_i = [\alpha + (1 - \alpha) (d_i/d_{max}^n] \cdot 100 (\alpha = 0, 1 - 0, 3);$  (3)

- уравнение Дингера – Функа  

$$Q_i = (d_i^n - d_{\min}^n)/(d_{\max}^n - d_{\min}^n)$$
·100. (4)

Можно подобрать несколько вариантов соотношения фракций трех-четырех фракционных шихт для достижения пористости в отформованном материале 14-16 %. Но размер пор в углеродных подовых блоках будет разный (рис. 5). Отчасти уравнения оптимальных соотношений гранулометрических составов для достижения минимальной пористости прессовок и задача о минимальном размере пор (для зерновых составов) — конкуренты. Для минимальной пористости пространство между крупными зернами должно быть заполнено относительно небольшим количеством тонкой фракции, тонкая фракция не образует непрерывную матрицу.

Для того чтобы размер пор в грубозернистых полифракционных материалах был минимален, непрерывной фазой материала должна быть фракция мелких зерен, ее объем должен быть значителен. Мелкие поры могут образоваться также при отрыве тонких зерен от крупных при коксовании связующего в ходе термообработки. В общем, в углеродных катодных блоках доля закрытых пор 4–5 %, доля тупиковых открытых пор невелика и почти вся открытая пористость является проницаемой. По разным оценкам, разумным ограничением для размера пор в углеродных катодных

12



**Рис. 5.** Распределение пор по размерам в двух разных углеродных подовых блоках (антрацит + 30 % графита) пористостью 16–17 %

материалах может быть значение 25 мкм [19]. Вопросы минимизации размеров пор в углеродных грубозернистых материалах могут решаться за счет оптимизации гранулометрического состава (рис. 6) и введения специальных добавок.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В материаловедении и технологии углеродных катодных материалов для получения алюминия электролизом остались нерешенные вопросы, имеющие как научный, так и практический интерес.

2. Механизм низкотемпературной графитации антрацита и кокса при службе катодных мате-

#### Библиографический список

 Sørlie, M. Cathodes in aluminium electrolysis ; 3rd ed. / M. Sørlie, H. Øye. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 2010. — 662 p.
 Yurkov, A. Refractories for aluminum: electrolysis and the cast house / A. Yurkov ; 2nd ed. — Springer International Publishing AG, 2017. — 276 p.

3. **Dreyfus, J. M.** Variable resistivity cathode against graphite erosion / J. M. Dreyfus, L. Rivoaland, S. Lacroix // Light Metals. — 2004. — P. 603–608.

4. Øye, H. Reduction of sodium-induced stresses in Hall-Heroult cells / H. Øye, J. Thonstad, K. Dahlqvist [et al.] // Aluminium. — 1996. — Vol. 72. — P. 918–924.

5. **Rafieli**, **F.** Sub-surface carbide formation contributing to pitting and accelerated cathode wear / *F. Rafieli*, *F. Hiltman*, *M. Hyland*, *B. Welch* // Light Metals. — 2001. — P. 747–752.

6. *Murchi, A.* Comparative characterization of graphitized and graphitic cathode blocks / *A. Murchi, W. Chen, M. Tremblay* // Light Metals. — 2003. — P. 617–624.

7. *Houston, G. J.* Uptake of electrochemically generated forms of sodium by various carbons / *G. J. Houston, B. Welch, D. Young //* Light Metals. — 1981. — P. 529–540.

8. **Dell, M. B.** Percolation of Hall bath through carbon potlining and insulation / *M. B. Dell* // JOM. — 1971. — Vol. 23,  $N \ge 6$ . — P. 18–20.

9. *Dewing, E. W.* The reaction of sodium with non-graphitic carbon: reactions occurring in the linings of aluminium reduction cells / *E. W. Dewing //* Trans Actions of AIME. — 1963. — Vol. 227. — P. 1328–1334.

10. *Ubbelohde, A. R.* Graphite and its crystal compounds / *A. R. Ubbelohde, F.A. Lewis.* — Oxford : Clarendon Press, 1960. — 256 p.

11. **Rivoaland, L.** Development of a new type of cathode for aluminium electrolysis : Proceeding of ICSOBA — International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium / *L. Rivoaland.* — Quebec, Canada, 2016.

**Рис. 6.** Распределение пор по размерам в углеродных блоках до (1) и после корректировки (2) — увеличения содержания тонкой фракции до 40 %

риалов в электролизерах и возможное изменение пористости и поровой структуры материалов нуждаются в детализации.

3. Представляют некоторый интерес вопросы изучения степени графитации и механика разрушения углеродных катодных материалов.

4. Уточнение задачи о скоростях перемещения иона натрия в разных углеродных материалах подовых блоков ждет своего решения так же, как и уточнение сведений о скоростях перемещения электролита по материалу подового блока в зависимости от размера проницаемых пор в связи с вопросом оптимизации поровой структуры материалов.

12. **Фиалков, А. С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / *А. С. Фиалков.* — М. : Аспект-Пресс, 1997. — 717 с.

13. **Панов, Е. Н.** Тепловые процессы в электролизерах и миксерах алюминиевого производства / Е. Н. Панов, Г. Н. Васильченко, С. В. Даниленко [и др.] — М. : Руда и металлы, 1998. — 256 с.

14. *Allard, B.* Fracture behavior of carbon materials / *B. Allard, D. Roughby, G. Fantozzi* [et al.] // Carbon. — 1991. — Vol. 29, № 3. — P. 457–498.

15. **ISO 15379-2:2015.** Carbonaceous materials for the production of aluminium — Cathode block materials — Part 2: Determination of the expansion due to the sodium penetration without application of pressure. — 2015. — 5 p.

16. **ISO 15379-1:2004.** Carbonaceous materials for the production of aluminium — Cathode block materials — Part 1: Determination of the expansion due to the sodium penetration with application of pressure. — 2004. — 5 p.

17. **Dinger, D. R.** Particle packing I — fundamentals of particle packing: monodisperse spheres / D. R. Dinger, J. E. Funk // Interceram. — 1992. — Vol. 41, № 1. — P. 10–14.

18. **Dinger, D. R.** Particle packing II — review of packing of polydisperse particle systems / D. R. Dinger, J. E. Funk // Interceram. — 1992. — Vol. 41, № 2. — P. 41–46.

19. **Юрков, А. Л.** О влиянии структуры и свойств подовых углеродных блоков на преждевременное отключение электролитических ванн / *А. Л. Юрков, С. А. Храменко, В. И. Борисов* // Новые огнеупоры. — 2008. — № 4. — С. 3–12.

Yurkov, A. L. Effect of the structure and properties of hearth carbon blocks on premature shutdown of electrolytic baths / A. L. Yurkov, S. A. Khramenko, V. I. Borisov // Refract. Ind. Ceram. — 2008. — Vol. 49, № 2. — P. 90–98.

Получено 17.10.19

© А. Л. Юрков, А. П. Малахо, В. В. Авдеев, 2019 г.