

Д. т. н. Г. Д. Апалькова (✉)

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет»,
г. Челябинск, Россия

УДК 666.762.81.022.017:536.41]:006.354

РАСШИРЕНИЕ/УСАДКА ПОДОВЫХ МАСС ПРИ ОБЖИГЕ

Показана актуализация проблемы усадочных явлений в процессе обжига подовой массы, способствующих раскрытию швов и образованию трещин. Проанализированы современные методы и средства исследования расширения/усадки подовых масс при обжиге. Исследованы расширение/усадка подовых масс, различающихся соотношением в их составе угольной составляющей (антрацита) и искусственного графита. Установлено, что усадочные явления снижаются в ряду от антрацитовой массы до графитоантрацитовой. Исследования показали, что разница в масштабе линейных изменений при структурной усадке довольно существенна — порядка 20 %. Отмечено, что минимизация усадочных явлений, способствующих раскрытию швов и образованию трещин, является одним из факторов снижения риска протекания подины электролизера. В связи с этим целесообразно оптимизировать показатель усадки подовых масс в процессе обжига на стадии ее структурной перестройки с учетом условий их эксплуатации.

Ключевые слова: углеродные футеровочные материалы, подовые массы, межблочные швы, расширение/усадка подовых масс.

Несмотря на многолетнее и непрерывное совершенствование показателей катодных футеровочных материалов, выход электролизера из строя, в том числе из-за несоответствия качества подовой массы межблочных швов условиям эксплуатации мощных электролизеров, по-прежнему вызывает озабоченность [1].

Подовая масса является наиболее слабой составляющей углеродной подины электролизера. Это связано с тем, что подовая масса претерпевает в процессе обжига сложные фазовые превращения — от исходной пластичной гетерогенной пекококсовой композиции до скоксовавшегося монолита, образующегося в процессе обжига в электролизере. Эти фазовые превращения сопровождаются выделением летучих компонентов пековой составляющей массы и структурными усадочными процессами.

Если по физико-химическим характеристикам, а также методам и средствам контроля подовых и боковых блоков со стороны как потребителей, так и производителей нет существенных разногласий, то по оценке качества подовой массы у специалистов нет единого мнения [2].

Пластичные подовые массы переходят в непластичную фазу в интервале от 400 до 600 °С (от 200 до 300 °С для связующих смол). Усадочные явления характерны для связующего и обусловлены его

коксованием; наполнитель при этом претерпевает тепловое расширение без структурных изменений. Структурная усадка подовой массы в интервале между температурой, при которой масса становится непластичной, и рабочей температурой (950 °С) является важным фактором, характеризующим эксплуатационную стойкость. Высокая усадка при обжиге нежелательна, поскольку может привести к протеканию подины электролизера [2].

Одним из основных требований, предъявляемых к подовой массе, является получение при обжиге межблочного шва высокой плотности с небольшой усадкой [1–3]. Вопросы взаимодействия связующего и наполнителя в процессе обжига являются наиболее сложными в теории и практике углеродных материалов [1–3]. Скорость нагрева и обжига подовой массы определяет ее пористость, которая зависит от скорости удаления летучих [1]. При применении холоднонабивных масс, которые широко используют по экологическим соображениям, режим обжига должен приниматься в расчет потому, что эти массы содержат более высокое количество летучих, чем горяченабивные. Моделирование режимов обжига и пуска алюминиевых электролизеров показало, что высокоскоростной разогрев холоднонабивной массы разрыхляет макроструктуру, а контролируемый замедленный темп подъема температуры до 400 °С, наоборот, позволяет повысить качество межблочного шва [4].

Вместе с тем в числе регламентируемых физико-химических характеристик подовых масс как в зарубежных спецификациях, так и в отечественной нормативной документации отсутствуют методы и средства определения усадки подовой массы в процессе обжига. Усадка рассматривает-



Г. Д. Апалькова
E-mail: apalkova@yandex.ru

ся не в динамике нагрева, а как изменение линейных размеров исходного и обожженного образца после его охлаждения, что не учитывает роль теплового расширения/усадки в процессе обжига [1–5]*1. Углеродные футеровочные материалы, в

- *1 **ТУ 48-12-25-90.** Масса подовая антрацитовая ; введ. 01.01.1991 г. — МТК 109 «Электродная продукция», АО «Уральский электродный институт», ОКП 19 1441, Группа И 39;
ТУ 48-12-57-89. Масса холодноабивная для алюминиевых электролизеров ; введ. 01.09.1989 г. — МТК 109 «Электродная продукция», АО «Уральский электродный институт», ОКП 19 1441, Группа И 33;
ТУ 1914-109-075-2001. Массы подовые для алюминиевых электролизеров ; введ. 01.01.2002 г. — МТК 109 «Электродная продукция», АО «Уральский электродный институт», ОКП 19 1440, Группа И 39;
ТУ 1914-027-136-84336-2013. Масса холодноабивная низкоусадочная. — ЗАО «ЭНЕРГОПРОМ — Новосибирский электродный завод»;
ТУ 1914-071-05785218-99. Масса углеродная подовая (холодноабивная) ; введ. 19.11.1999 г. — ОАО «КрАЗ».

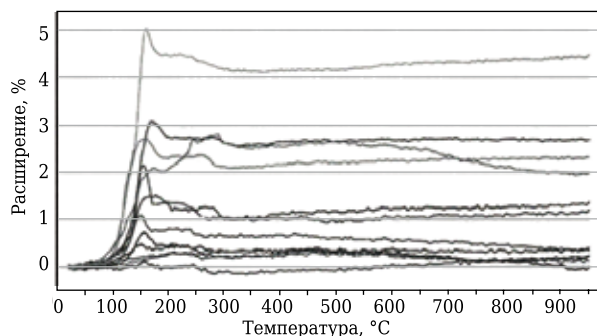


Рис. 1. Расширение/усадка различных подовых масс в процессе обжига [8]

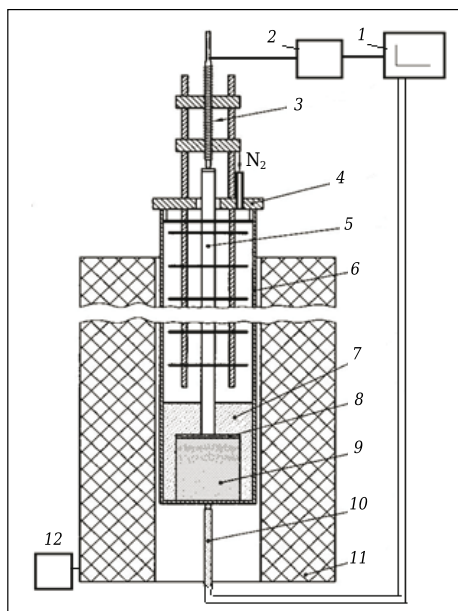


Рис. 2. Принципиальная схема установки для исследования линейных изменений подовых масс в процессе нагрева: 1 — графопостроитель; 2 — измеритель перемещений; 3 — индуктивный датчик перемещения; 4 — крышка; 5 — толкатель; 6 — кварцевая трубка; 7 — пересыпка; 8 — диск; 9 — испытуемый образец; 10 — термопара; 11 — печь; 12 — регулируемый источник питания

том числе подовые массы, непрерывно работают при температурах порядка 950 °С, и характеристики подовых масс, измеренные при комнатной температуре, в том числе усадка, не всегда отражают реальную картину высокотемпературных процессов в динамике их развития.

Актуальность проблемы оптимизации усадочных явлений в процессе обжига подовых масс обусловила активизацию разработок международной организацией по стандартизации современных методов изучения расширения/усадки в процессе обжига холодноабивных и горяченабивных подовых масс по ISO 14428:2005(E) и ISO/FDIS 14428:2019(E) [6, 7]. Разработчики представили данные по расширению/усадке различных подовых масс в процессе обжига без указания их ассортимента и производителя, что демонстрирует их многообразие и существенные различия (рис. 1) [7]. В соответствии с планом национальной стандартизации Росстандартом подготовлен, утвержден и введен в действие ГОСТ Р ИСО 14428–2016, идентичный ISO 14428:2005 [8].

В рамках настоящей статьи исследовали динамику расширения/усадки в процессе обжига разных марок подовых масс в соответствии с методикой по ГОСТ Р ИСО 14428–2016 [8]. Используемая для исследований установка была модернизирована в части регистрации линейных изменений при обжиге подовой массы. На рис. 2 показана принципиальная схема установки. В качестве испытуемых исследовали разные марки холодноабивных подовых масс: антрацитовую МПХ-А, антрацитографитовую МПХ-АГ, графитоантрацитовую МПХ-ГА, свойства которых регламентированы ТУ 1914-109-075-2001 «Массы подовые для алюминиевых электролизеров». Марки различаются соотношением в рецептуре угольной составляющей (антрацита) и искусственного графита с учетом того, что графит рассматривается как перспективный материал для углеродной футеровки мощных электролизеров [9, 10]. Связующее для исследованных масс было постоянным. Кроме того, была исследована углеграфитовая холодноабивная масса (производитель А) — зарубежный аналог. Форма представления полученных результатов динамики линейных изменений в процессе обжига выбрана в соответствии со стандартом [7], как более информативная для сравнительного анализа.

Подготовку подовой массы проводили в соответствии с методами, регламентированными техническими условиями. Содержание летучих компонентов пековой составляющей массы в процессе обжига определяли по ГОСТ Р ИСО 20202–16. Режим обжига предусматривал замедленный нагрев до 400 °С и ускоренный нагрев до 1000 °С, моделирующие динамику температурного режима [5]. Поверхностную активность наполнителя оценивали по адсорбционной способности по отношению к пековой составляющей [11].

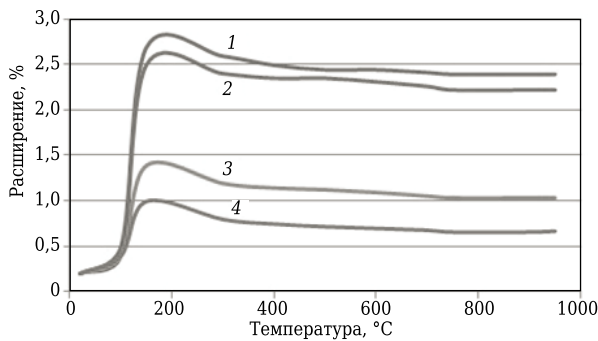


Рис. 3. Линейные изменения подовых масс разных марок в процессе обжига и рассчитанные значения усадки: 1 — МПХ-А (усадка 0,20 %); 2 — МПХ-АГ (усадка 0,18 %); 3 — МПХ-ГА (усадка 0,16 %); 4 — подовая масса производителя А — зарубежный аналог (усадка 0,14 %)

Результаты исследований линейных изменений подовых масс и рассчитанные значения усадки показаны на рис. 3. Видно, что расширение/усадка масс с использованием разных наполнителей существенно различаются и наиболее существенно на начальном этапе обжига.

Как было отмечено выше, исследованы массы с разным соотношением антрацита и графита, которые имеют существенно различающийся ТКЛР. На рис. 4 показано соотношение ТКЛР, измеренное по стандартным методикам в интервале от 20 до 520 °С, типичных антрацитовых (угольных) и графитированных материалов, которые регламентированы соответствующими нормативными документами [12, 13]^{*2}. Масштаб различий расширения исследованных масс на начальном этапе обжига сопоставим с различием их ТКЛР.

Усадке при нагреве подвержена только пексовая прослойка связующего между зёрнами наполнителя в процессе ее коксования, обусловленная удалением летучих и структурной перестройкой. Содержание летучих, удаляемых при обжиге масс, в зависимости от их наполнителя также имеет существенные различия (рис. 5). Антрацит и графит существенно различаются поверхностной активностью, в частности по адсорбционной способности по отношению к пекковой составляющей (рис. 6). При этом высокомолекулярные полярные составляющие связующего активно вовлекаются в адсорбционные и хемосорбционные процессы его взаимодействия с более активным наполнителем; выход летучих при этом снижается. Как следствие, усадка снижается в ряду от антрацитовой массы до графитоантрацитовой. Исследования показали, что разница в масштабе линейных изменений при структурной усадке довольно существенна — порядка 20 %.

^{*2} **ТУ 1913-109-021-2003.** Блоки подовые для алюминиевых электролизеров ; введ. 01.07.2003 г. — МТК 109 «Электродная продукция», ОАО «Уральский электродный институт», Группа И 31. URL: <http://docs.cntd.ru/document/415950625> (дата обращения 14.05.2019).

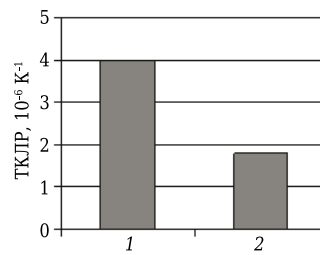


Рис. 4. ТКЛР антрацитовых (1) и графитированных материалов (2) в интервале от 20 до 520 °С

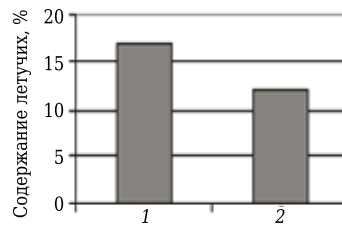


Рис. 5. Содержание летучих, удаляемых при обжиге антрацитовой МПХ-А (1) и графитоантрацитовой массы МПХ-ГА (2)

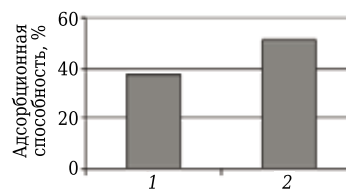


Рис. 6. Адсорбционная способность антрацита (1) и графита (2)

Минимизация усадочных явлений, способствующих раскрытию швов и образованию трещин, является одним из факторов снижения риска протекания подины. В связи с этим целесообразно оптимизировать показатель усадки подовых масс в процессе обжига на стадии ее структурной перестройки с учетом условий их эксплуатации.

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Библиографический список

1. **Meier, M.** (R&D Carbon Ltd, Sierre, Switzerland). Testing of anodes, cathodes and ramming paste: a must for smelters and producers / M. Meier, J. Wyss, R. Perruchoud // Non-Ferrous Metals & Minerals : Book of Papers of the Ninth International Congress (Krasnoyarsk, Russia, September 11–15, 2017). — Krasnoyarsk : Science and Innovation Center Publishing House, 2017. — P. 445–463.
2. **Sorlie, M.** Cathodes in aluminum electrolysis / M. Sorlie, H. Oye ; 3rd ed. — Düsseldorf : Aluminum Verlag GmbH, 2010. — 678 p.
3. **Buzunov, V.** Developing a technique to estimate the anode paste impregnation degree / V. Buzunov, S. Zykov, S. Khramenko // Tsvetnye Metally. — 2018. — № 11. — P. 51–55.
4. **Butakova, T. V.** Simulation of baking conditions and start-up of the aluminium electrolytic cells and their effect on the operating performance of cold ramming paste / T. V. Butakova, E. A. Zjukovskaya, G. S. Bleskin [et al.] // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. — 2017. — № 10 (7). — P. 874–880.
5. **Vohidov, M.** The main properties of cold-rammed bottom mass aluminum cells / M. Vohidov, A. Murodiyov, B.

Azizov // News of the academy of sciences of the republic of Tajikistan. Departament physical, mathematical, chemical, geological and technical sciencis. — 2013. — № 3 (152). — P. 70–76.

6. **ISO 14428:2005 (E)**. «Carbonaceous materials for the production of aluminium — Cold and tepid ramming pastes — Expansion/shrinkage during baking». First edition 2005-08-15.

7. **ISO/FDIS 14428:2019 (E)**. «Carbonaceous materials for the production of aluminium — Cold and tepid ramming pastes — Expansion/shrinkage during baking». Voting begins on: 2019.07.28.

8. **ГОСТ Р ИСО 14428–2016**. Материалы углеродные для производства алюминия. Массы подовые холоднонабивные и горяченабивные. Определение расширения/усадки при обжиге (Carbonaceous materials for the production of aluminium. Cold and tepid ramming pastes. Expansion/shrinkage during baking). Дата введения 01.07.2017.

9. **Apalkova, G. D.** Design, development and production of cathode blocks for new generation of high power electrolyzers / *G. D. Apalkova, I. I. Prosvirin, A. N. Selesnev* [et al.] // 1st World Conference on Carbon Eurocarbon 2000, 9–13 July 2000. — Berlin, Germany.

10. **Apalkova, G. D.** Rammability of aluminum electrolyzer's carbon pastes / *G. D. Apalkova* // *Tsvetnye Metally*. — 2017. — № 6. — P. 59–62.

11. **Шапошникова, В. А.** Определение адсорбционной способности углеродных материалов / *В. А. Шапошникова* // Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеграфитовых материалов ; под ред. В. А. Шапошниковой, М. С. Горпиенко. — М. : Мин-во цветной металлургии СССР, 1982. — С. 78–81.

12. **ГОСТ Р ИСО 20202–2016**. Материалы углеродные для производства алюминия. Массы подовые холоднонабивные и горяченабивные. Приготовление обожженных испытательных образцов для испытания и определение потерь при обжиге (Carbonaceous materials for the production of aluminium. Cold and tepid ramming pastes. Preparation of baked test pieces and determination of loss on baking) ; введ. 07.01.2017.

13. **ГОСТ Р 57613–2017**. Электроды графитированные и ниппели к ним. Технические условия (Graphite electrodes and nipples. Specifications) ; введ. 01.08.2018.■

Получено 13.10.19
© Г. Д. Апалькова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





International
Colloquium on
Refractories

**63-й Международный colloквиум
по огнеупорам 2020**
«Огнеупоры для высокотемпературных технологий»

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

Тематика colloквиума включает следующие разделы:

- Сталь	- Керамика
- Чугун	- Химия и нефтехимия
- Цветные металлы	- Производство энергии
- Цемент	- Защита окружающей среды
- Стекло	- и переработка отходов

www.ic-refractories.eu