

К. х. н. **А. П. Малахо**^{1,2}, д. т. н. **А. Л. Юрков**^{1,2} (✉), **А. Е. Пылаев**¹,
д. х. н. **В. В. Авдеев**²

¹ ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»,
г. Тула, Россия

² ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

УДК 661.666.23:539.232]:669.713.7

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Рассмотрены особенности использования материалов на основе терморасширенного графита в качестве барьерных материалов в электрических ваннах. Проанализированы опыт промышленного применения графитовой фольги в качестве барьерного слоя для защиты футеровки электролизера, а также преимущества и недостатки графитовой фольги в этом применении. Предложено направление в улучшении свойств барьерных материалов с применением антиокислительной пропитки.

Ключевые слова: терморасширенный графит (ТРГ), графитовая фольга (ГФ), электролиз алюминия, криолит, барьерный слой.

ВВЕДЕНИЕ

В металлургии применяют большое количество углеродных материалов: электроды для дуговых сталеплавильных печей, аноды и катоды для электролитического производства алюминия, углеродные блоки для футеровки доменных печей. Как правило, углеродные изделия в металлургии — это крупногабаритные изделия, получаемые по традиционным технологиям.

В металлургии алюминия материалы на основе терморасширенного графита (ТРГ) применяют в качестве барьерных материалов в электрических ваннах [1, 2]. Известные алюминиевые компании [3] начали проводить промышленные эксперименты по применению материалов на основе ТРГ более 15 лет назад, и стадия промышленных экспериментов плавно перешла в стадию промышленного применения. Для получения ТРГ используют интеркалированные соединения графита (ИСГ), переходящие в окисленный графит. При термоударе окисленный графит расширяется в 40–80 раз, удельная поверхность образующегося при ударной термообработке ТРГ может составлять от 40 до 200 м²/г.

Лабораторные эксперименты показывают, что графитовая фольга имеет уникальную структуру и крайне малую газопроницаемость,

является благодаря отсутствию смачивания идеальным барьером для проникновения алюминия и обладает хорошими барьерными свойствами для диффузии криолита и натрия в алюминиевых электролизерах. Открытыми остаются вопросы диффузии натрия через уплотненный материал на основе ТРГ (графитовую фольгу), а также о вкладе в проникновение через барьерный слой паров натрия и расплава фтористых солей натрия.

БАРЬЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ФУТЕРОВКЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ВАНН

Огнеупорный слой катода электролитической ванны для получения алюминия (рис. 1) состоит из алюмосиликатных огнеупоров [4, 5]. Эти материалы могут взаимодействовать с криолитом и парами натрия, проникающими через углеродные катодные блоки. Последствия реакций криолита и натрия с алюмосиликатами негативны. Теплопроводность огнеупорного и теплоизоляционного слоев катода при этом возрастает, что приводит к изменению теплового баланса электролитической ванны и работы ванны. Объемный эффект большинства реакций между криолитом и компонентами алюмосиликатных огнеупоров положителен, что может привести к поднятию подины, развитию механических напряжений и появлению трещин в катодных блоках [4–6].

В производственной практике в качестве барьеров для проникновения криолита в огнеупорный слой были испытаны многие материалы. Эти материалы включали порошок глинозема, углеродистую подовую массу, красный строи-



А. Л. Юрков

E-mail: andrey.yurkov@tech.chem.msu.ru

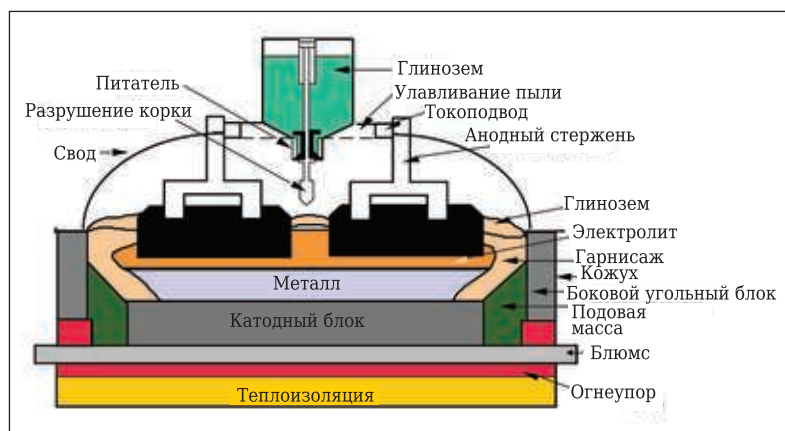


Рис. 1. Сечение электролитической ванны

тельный кирпич, кремнеземистый, высокоглиноземистый и муллитовый огнеупор, оконное стекло, стальные пластины, плиты из низкоцементного и карбидкремниевого бетона и др.

С химической точки зрения хорошими барьерами для проникновения криолита могли бы стать оксид олова, оксид никеля, соединения оксида никеля и оксида цинка, феррит никеля. Сложность заключается в изготовлении из этих соединений удобоукладываемых слоев материалов с низкой пористостью. Кроме того, таким материалам сложно конкурировать с алюмосиликатами с экономической точки зрения.

Графитовая фольга (ГФ), или уплотненный ТРГ, является перспективным барьерным материалом для проникновения алюминия и криолита.

ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ

ГФ является уникальным уплотнительным материалом, обладающим такими свойствами, как высокая стабильность от -270 до 450 °C на воздухе и при давлении до 40 МПа, химическая стойкость в присутствии органических растворителей, неокисляющих кислот и оснований в диапазоне pH от 0 до 14 , механическая прочность и упругость. ГФ получают прессованием ТРГ, а ТРГ получают термической деструкцией интеркалированных соединений графита (ИСГ). Быстрый нагрев образцов ИСГ до высокой температуры (700 – 1000 °C) вызывает распад интеркалятов и выход газообразных продуктов разложения в межслоевое пространство. Из некоторых ИСГ с кислотами и солями получают ТРГ, который имеет вспененную углеродную структуру и используется для производства углеродных материалов и изделий низкой плотности. Варьируя давление прессования, можно из одного и того же образца ТРГ получить углеродные материалы с разной пористостью и плотностью.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ГФ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ВАННАХ

В Объединенной компании РУСАЛ [1–3] при опробовании ГФ в цоколе электролизеров до-

стигнуты хорошие результаты; разработано несколько вариантов конструктивного оформления применения ГФ. Промышленное опробование подтвердило заключение лабораторных испытаний о том, что ГФ останавливает проникновение алюминия: алюминий растекается по поверхности ГФ, поскольку она абсолютно не смачивается алюминием. Отсутствие деформаций теплоизоляционных слоев обусловлено незначительной толщиной линзы, которая увеличивает высоту барьерного слоя относительно

проектного значения всего на 40 мм [2]. Столь незначительное увеличение высоты барьерного слоя обусловило также минимальные деформационные изменения катодных стержней.

Промышленные эксперименты, включающие аутопсию («сухую выбойку»), показали [2], что спустя 2310 сут ГФ сохранила свои свойства; проникновения фтористых солей в теплоизоляционный слой футеровки не произошло.

Разработана двухслойная конструкция цоколя электролизера с использованием двух видов неформованных огнеупоров. Применение барьерного слоя из ГФ открывает возможности рециклинга — повторного использования неформованных огнеупоров в качестве теплоизоляционного слоя футеровки.

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГФ

Как отмечено ранее, производители алюминия использовали множество вариантов барьерных материалов, ориентируясь, как правило, на их невысокую стоимость, сравнимую со стоимостью применяемых футеровочных материалов. Химическими барьерами для проникновения фтористых солей натрия и алюминия могут быть оксиды олова, цинка и никеля. Теоретически барьерный слой может иметь небольшую высоту (что вносит существенный вклад в экономию), однако встает вопрос об изготовлении плотных крупногабаритных пластин из этих материалов.

Из ТРГ можно изготовить ГФ разной толщины (рис. 2). Частицы ТРГ хорошо прессуются без применения временных связующих. Прокаткой пенографита получают ГФ. Прессование при низком давлении обеспечивает получение высокопористых и низкоплотных углеродных материалов, прессование при высоком давлении — плотной, прочной и гибкой ГФ.

Использование в качестве исходного материала для изготовления ГФ частиц ТРГ, а также отсутствие необходимости в какой-либо термообработке позволяют получать материал, сочетающий некоторую конструкционную проч-

ность и возможность сгибать и скатывать ГФ в рулоны. Это сочетание позволяет легко проводить монтажные работы, обеспечивает удобоукладываемость ГФ. Кроме того, прочность ГФ может быть повышена армированием нержавеющей сталью [7] или углеродным волокном [8].

Поскольку ТРГ легко прессуется, толщину ГФ можно варьировать в достаточно широких пределах. Наиболее часто применяемая толщина ГФ 0,3 мм, что вполне достаточно, поскольку эффективность барьерных свойств определяется несмачиваемостью ГФ алюминием. Промышленные эксперименты, проведенные А. В. Прошкиным

[1, 2], показали, что ГФ является эффективным барьером для проникновения расплава алюминия даже на 3–4-м году службы электролизера.

Несомненным препятствием для широкого использования ГФ в качестве барьерного материала в металлургии является относительно невысокая температура службы в окислительных условиях. Непосредственно под подовым углеродным блоком температура составляет 900–920 °С (рис. 3). Такая же температура в зоне верхнего огнеупорного слоя; температура на границе нижнего огнеупорного слоя и верхнего теплоизоляционного слоя составляет 600–720 °С.

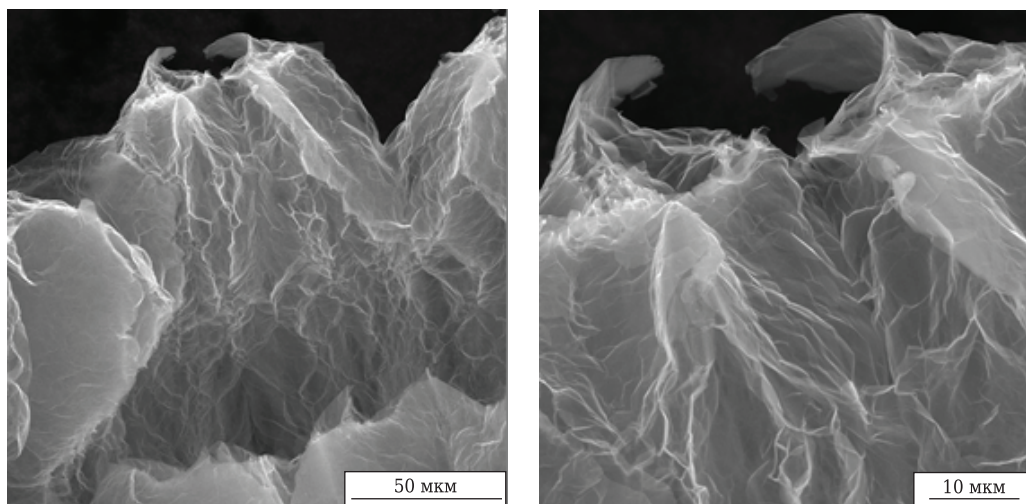


Рис. 2. Частицы ТРГ при разном увеличении

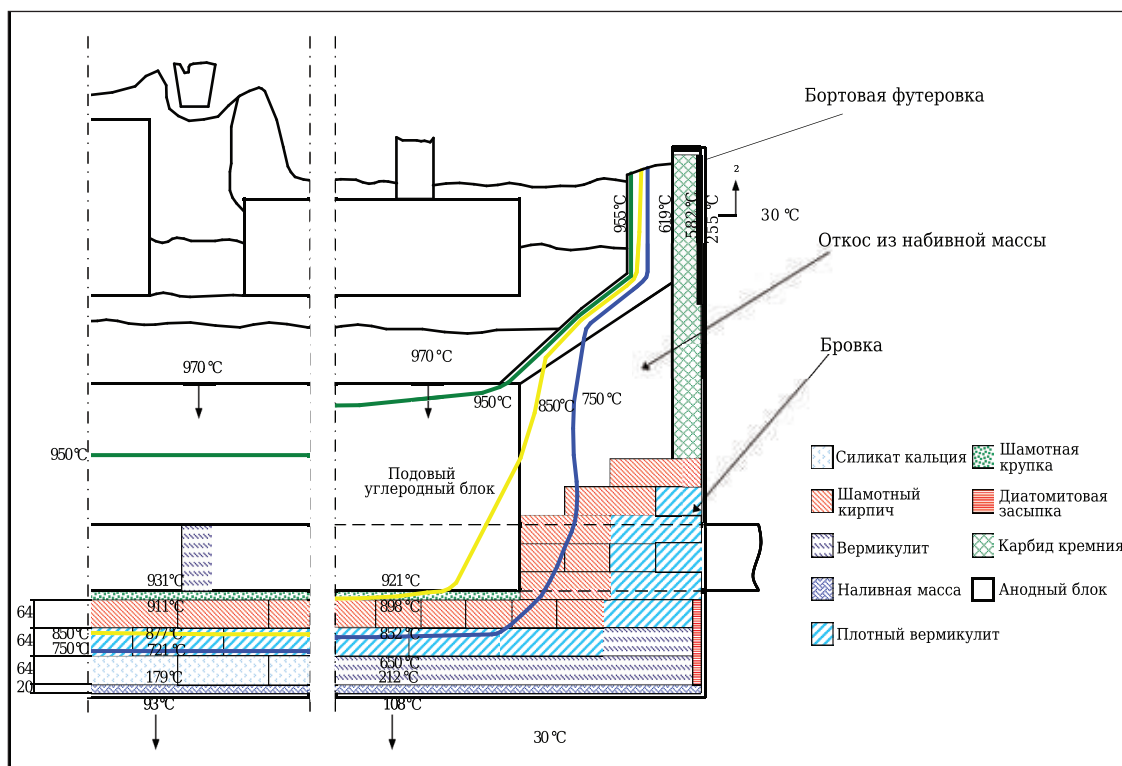


Рис. 3. Сечение футеровки катода электролитической ванны; показаны изотермические линии под углеродным катодным блоком в зонах верхнего огнеупорного слоя и верхнего теплоизоляционного слоя

Стойкость к окислению обычной ГФ невысока (рис. 4). Повышение температуры безопасной эксплуатации ГФ позволяет устанавливать барьер выше, а также обеспечивать повторную переработку огнеупорных материалов.

Повышения температуры безопасной эксплуатации ГФ можно достичь применением антиокислительных защитных покрытий и специальных методов термообработки. Данные по окисляемости (потери при прокаливании — *loss on ignition*) серийной графитовой фольги ГФ 1.0 при 670 °C в соответствии с DIN EN 14472 [9] приведены ниже:

Серийная ГФ (1,0 г/м ³) без обработки.....	17,5 %
Серийная ГФ (1,0 г/м ³) с антиокислительной обработкой.....	3,2 %

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ГФ (уплотненный ТРГ) является перспективным материалом барьерного слоя для устранения протекания расплава алюминия и уменьшения проникновения фтористых солей натрия в подину электролитических ванн для получения алюминия.

ГФ обладает хорошей удобоукладываемостью и выполняет барьерные функции, обладая незначительной толщиной и массой. Для повышения прочности ГФ можно армировать. Недостаток ГФ

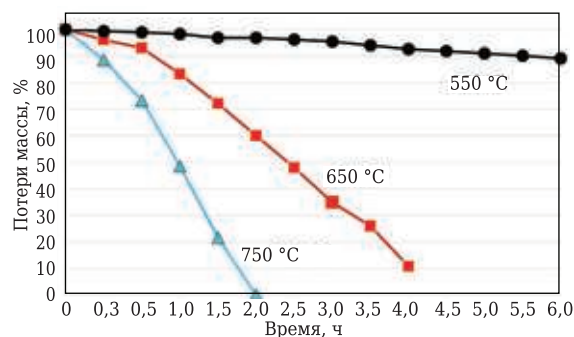


Рис. 4. Потери при прокаливании (окисляемость) серийно выпускаемой графитовой фольги ГФ 1.0 (1,0 г/см³) при разных температурах (указаны на кривых)

— относительно низкая стойкость к окислению, что препятствует выполнению функций барьера в зонах с относительно высокой температурой. Существуют методы повышения температуры безопасной эксплуатации ГФ с применением поверхностной обработки.

Работа была выполнена в рамках государственного задания по молодежной лаборатории. Тематика: «Исследование газопроницаемости и физико-химических свойств уплотнительных композиционных и углеродных материалов» (FEWG-2021-0014).

Библиографический список

1. **Patrakhin, I. Yu.** Barrier materials tested for cryolitic resistance methodology and expertise / I. Yu. Patrakhin, A. M. Pogodaev, A. V. Proshkin [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2006. — Vol. 47, № 3. — P. 183–188.
2. **Патрахин, И. Ю.** Испытание барьерных материалов на криолитостойкость. Методика и опыт работы / И. Ю. Патрахин, А. М. Погодаев, А. В. Прошкин [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2006. — № 5. — С. 49–54.
3. **Пат. 2606374 Российская Федерация.** Способ футеровки катодного устройства электролизера / Прошкин А. В., Левенсон С. Я., Пингин В. В., Морозов А. В., Калиновская Т. Г., Сбитнев А. Г. — № 20151309665 ; заявл. 24.07.2015 ; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
4. **Sørli, Morten.** Cathodes in aluminium electrolysis / Morten Sørli, Harald F. Øye ; 3rd ed. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag, 2010. — 662 p.
5. **Yurkov, Andrey.** Refractories for aluminum. Electrolysis and cast house / Andrey Yurkov ; 2nd ed. — Springer Publishing House AG, 2017. — 267 p.

6. **Yurkov, Andrey.** Graphite foil as a barrier for the penetration of aluminum and cryolite into cathode lining / Andrey Yurkov, Artem Malakho, Viktor Avdeev // *TRAVAUX 49. Proceedings of the 38th International ICSOBA Conference, 16–18 November 2020.*
7. **Полезная модель к пат. 38376 Российская Федерация.** Армированный прокладочный материал и прокладка, выполненная из этого материала / Ионов С. Г., Левин В. Н., Муравьев В. А., Гамидов М. З., Авдеев В. В. — № 2003134715/20 ; заявл. 01.12.2003 ; опубл. 10.06.2004.
8. **Пат. 2429211 Российская Федерация.** Способ получения армированной графитовой фольги, фольга и плетеная сальниковая набивка / Сорокина Н. Е., Трубников И. Б., Тихомиров А. С., Шорникова О. Н., Кепман А. В., Малахо А. П., Селезнев А. Н., Годунов И. А., Авдеев В. В. — № 2010104529/03 ; заявл. 10.02.2010 ; опубл. 20.09.2011, Бюл. № 26.
9. **DIN EN 14772.** Quality assurance inspection and testing of gaskets in accordance with the EN 1514 and EN 12560 series of standards. ■

Получено 23.11.21

© А. П. Малахо, А. Л. Юрков, А. Е. Пылаев, В. В. Авдеев, 2022 г.