

Д. т. н. В. Ю. Бажин(✉), Р. Ю. Фещенко,
А. В. Саитов, К. П. Н. Е. А. Кузнецова

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:621.357.1

ЗАЩИТА УГЛЕГРАФИТОВОЙ ФУТЕРОВКИ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫМ СЛОЕМ ЛИТИЯ

Обсуждена проблема повышения стойкости футеровочных углеграфитовых материалов, используемых в алюминиевых электролизерах, в условиях высокотемпературной среды криолит-глиноземистого расплава. Установлено активное влияние лития на изменение структурных слоев графита за счет их срастания в результате процесса интеркаляции. Улучшение свойств углеграфитовой футеровки электролизера подтверждается серией экспериментальных работ, проведенных с различными углеродными материалами.

Ключевые слова: углеграфитовый материал (УГМ), интеркаляция лития, электролит, футеровка.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение стойкости футеровки является одной из важных проблем увеличения срока службы алюминиевого электролизера. Во время работы электролизера при проникновении криолит-глиноземистого расплава в открытые поры и трещины углеграфитового материала (УГМ) начинается взаимодействие компонентов, которое сопровождается разрушением футеровки катодного устройства. Основная причина ухудшения свойств блоков — внедрение натрия в пограничный с расплавом слой углеродистого материала. Это приводит к набуханию, разрыхлению, образованию разрывов и микротрещин, а также улучшает условия последующей адсорбции электролита и образования карбида алюминия в поверхностных слоях.

Известно [1], что при воздействии натрия происходят расширение и деформация многих углеродных материалов, поскольку радиус атомов натрия больше, чем расстояние между структурными слоями графита. Под воздействием сорбции и карбидообразования существенно изменяются физико-химические свойства рабочего слоя углеграфитовых блоков. Связь рабочего слоя с основной массой блоков ослабляется и происходит его разрушение, которое усиливается из-за высокого тем-

пературного градиента по толщине футеровки, а также температурных колебаний и ударных воздействий [2].

С другой стороны, графит может активно реагировать с щелочными металлами, переходя в формы интеркалятных соединений щелочной металл – графит [3]. Натрий не образует соединений низшего порядка NaC_x и переходит в легкорастворимые формы интеркалятов с высокими порядковыми числами. Подобные взаимодействия с угольной футеровкой присутствия и другим щелочным металлам, в частности литию и калию.

Несмотря на достаточную изученность и большой опыт практической работы алюминиевых электролизеров на литиевых электролитах [4], вопросы взаимодействия лития с УГМ освещены в литературе недостаточно. В работе [5] изучены вопросы, связанные с образованием соединений лития с углеродом, но не раскрыты механизм внедрения лития и характер его взаимодействия в слоях угольного блока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Представляет научно-практический интерес проведение исследований, связанных с поведением лития, поскольку небольшие размеры атомов лития дают возможность для их легкого проникновения в слой углерода. Атомы лития, в отличие от атомов других щелочных металлов, способны внедряться в слой и поры блока без искажения кристаллической решетки углерода. Поскольку УГМ имеют свойство образовывать с литием фазы внедрения, в



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

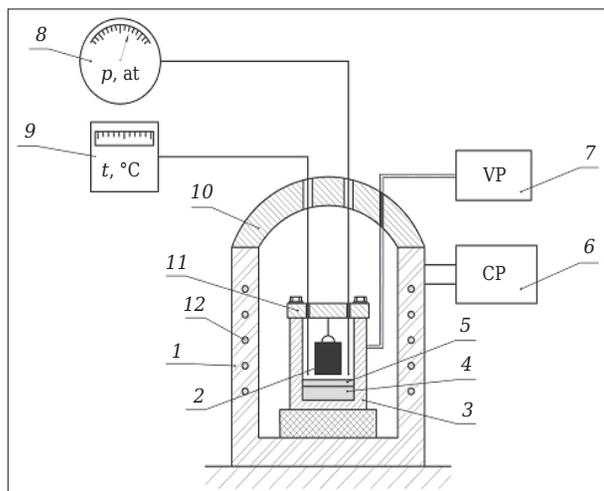


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 — шахтная электропечь сопротивления СШОЛ-35/11; 2 — углеродный образец; 3 — стальной стакан; 4 — карбонат лития; 5 — кремний; 6 — контрольная панель; 7 — вакуумный насос; 8 — вакуумметр; 9 — платина-платинородиевая термопара; 10 — герметичная крышка; 11 — герметичная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

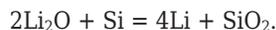
межслоевых пространствах при определенных температурах с высокой скоростью протекают реакции интеркаляции лития [6].

Для проведения опытов использовали шахтную печь. Образцы, вырезанные из промышленных углеродных катодных блоков, размещали в подвешенном состоянии в герметичном стальном стакане. Температуру контролировали при помощи запрессованной в крышку стакана термопары. Заданное давление паров лития устанавливали регулированием заслонки. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. В качестве исходного литийсодержащего сырья использовали карбонат лития. При нагреве в шахтной печи Li_2CO_3 до температуры до $750\text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование оксида лития, который частично возгоняется выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции



Для получения паров лития с целью пропитки поверхностных слоев УГМ оксид лития восстанавливали кристаллическим кремнием (в виде мелких отходов). На слой карбоната лития равномерно засыпали слой кремниевой пыли. При взаимодействии Si с возгонами Li_2O

образуется устойчивый диоксид кремния, а пары лития поднимаются к поверхности образца:



В результате выдержки образцов, вырезанных из стандартного углеродного блока, получены более высокие характеристики УГМ (см. таблицу). Для наиболее полного понимания механизма накопления лития в УГМ исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе VEGA фирмы TESKAN, Чехия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное исследование показало, что литий первоначально проникает в более пористые части материала, поэтому более вероятным представляется диффузионный механизм его внедрения в слой углеродного образца. Глубину проникновения лития можно оценить при разрезании цилиндрического образца после эксперимента и последующего электронно-микроскопического исследования. На отсканированных участках электронного изображения видны (рис. 2) контуры структуры графита со сросшимися в результате интеркаляции слоями.

Результаты рентгенофазового анализа образцов после выдержки в течение 12 ч показали, что литий имеет достаточно глубокое внедрение (5–7 мм); при этом его атомы не транспортируются по границам зерен. По всей вероятности, это элементарный литий, поскольку эмиссия в рентгеновских лучах не



Рис. 2. Эффект срастания слоев графита при внедрении лития

Свойства УГМ при исследовании адсорбции лития

Материал	Электросопротивление, мОм (20 °C)	Теплопроводность, Вт/(м · K)	Содержание золы, %	Пористость, %
Исходный	35	8	2,5	14
Образец с защитным слоем	17	35	1,5	11

увеличилась по сравнению с исходным материалом. Определенная в рентгеновских лучах эмиссия лития наблюдается во всех частях материала, но ее значительное увеличение обнаружено именно в пористой структуре.

Перемещение лития внутри УГМ можно рассматривать как диффузионное, происходящее от источника (объема) с постоянной концентрацией. Решение уравнения по закону Фика в этом случае дает [4]

$$\frac{C_i - C_x}{C_i - C_0} = \frac{2}{\sqrt{\rho}} \int_0^k \exp(-y^2) dy, \quad (1)$$

где C_i — концентрация диффундирующих частиц на границе раздела $x = 0$, которая в процессе электролиза является постоянной; C_x — концентрация при глубине диффузии x и времени t ; C_0 — концентрация (постоянная при любом значении x) в начале диффузионного процесса; y — направление распространения диффузионных процессов по поверхности УГМ; ρ — давление паров лития.

При этом коэффициент диффузии k и последующей интеркаляции зависит от глубины диффузионных процессов:

$$k = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (2)$$

где x — глубина диффузии атомов лития; D — коэффициент диффузии; t — длительность выдержки образцов над парами лития.

Установлено, что при 1350–1400 °С происходит последовательное образование интеркалятов LiC_6 , LiC_{12} и LiC_{18} на межфазной границе с проникновением лития в микропоры. По-видимому, адсорбция лития между слоями и в его объеме связана с дефектами кристаллической структуры графита, которые и служат главным источником накопления лития. В некоторой степени аргументом в пользу адсорбции и взаимодействия интеркалятов лития в слоях графита может послужить усадка, которая проявляется в некоторой дезинтеграции слоев и уменьшении объема самих образцов на 5–7 %.

Следует отметить, что миграция большинства интеркалятов лития проходит между слоями графита в его кристаллитах и распространяется сразу прямо по всем слоям, т. е. перпендикулярно слоям графита, что приводит к их сращиванию. При частичном проникновении в слой возникают участки деформации границ кристаллита. Небольшие искажения границы кристаллита будут генерировать более значительные изменения структуры графита, в первую очередь связанные с его упрочнени-

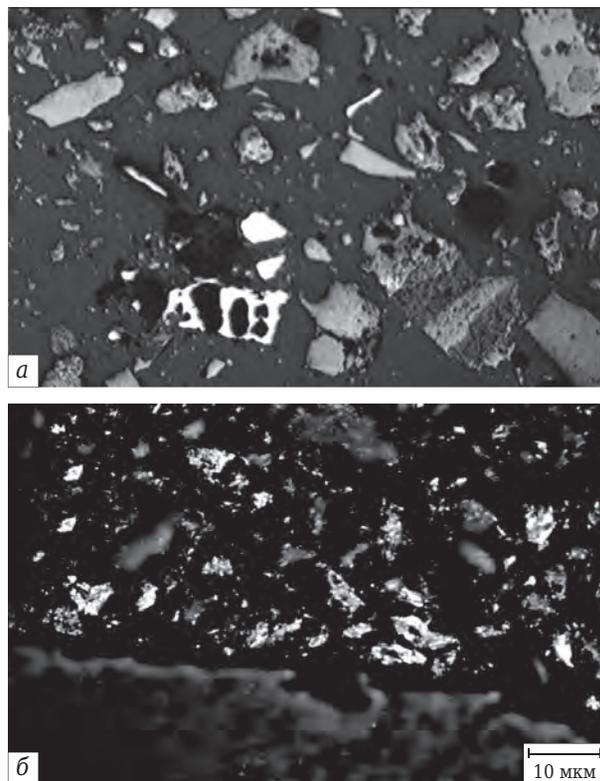


Рис. 3. Участки УГМ, металлизированные литием: а — участки проникновения лития (вид сверху); б — образование интеркаляционного слоя (в поперечном разрезе)

ем. Исследования показали, что несмотря на то, что проникновение лития проходит по всей кристаллической решетке, его миграция ограничена более пористой матрицей связующего компонента. Внедрение лития в поверхностные слои УГМ происходит в несколько этапов: 1-й этап — адсорбция лития на поверхности, в порах и трещинах; 2-й этап — первичное внедрение лития в поверхностный слой с проскакиванием отдельных атомов за счет избыточного давления; 3-й этап — распределение атомов в объеме поверхностного слоя; 4-й этап — процесс интеркаляции лития с углеродом и сращивание слоев.

Пары лития диффундируют через угольную футеровку, тормозятся в процессе адсорбции в слоях графита, а затем конденсируются в холодных частях, металлируя поверхность УГМ (рис. 3). При миграции в диапазоне более высоких температур (1400–1500 °С) атомы лития вступают в реакции с углеродом с образованием интеркалятов и сращивают слои. Эффективность процесса интеркаляции лития в УГМ зависит от состояния поверхности блока, его структуры, которые определяют кинетику процесса внедрения и количество внедряемого лития. При высокой скорости реакции внедрения резко изменяются характеристики матери-

ала; при этом важное значение имеют состав и структура частиц наполнителя, выполняющих роль матрицы для растворения лития.

При дальнейшем проникновении лития на стадии интеркаляции формируется устойчивая фаза LiC_6 . Определено, что энергия активации образования этой фазы составляет 12,4–12,6 кДж/моль. Начальная концентрация литиевых дефектов в диапазоне температур 1300–1500 °С составляет 0,005–0,014 моль/см³, коэффициент диффузии $(9,76 \pm 0,5) \text{ м}^2/\text{с}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что накопление атомов лития в слоях УГМ имеет устойчивый характер. Большое количество лития при одинаковых условиях проведения опыта адсорбируется внутри слоев антрацита (5–7 мм) и в

графите (8–10 мм). Таким образом, происходит изменение структуры и свойств поверхностного слоя УГМ. Концентрация лития в поверхностных слоях достигает определенного уровня, при этом основное количество лития способно сохранить первоначальный порядок структуры УГМ без искажения горизонтальной структуры слоев.

Изменение структуры у отдельных кристаллитов между слоями графита может стать следующим этапом или суммой структурных процессов, которые приводят к кардинальному изменению свойств УГМ, таких как открытая пористость, электропроводность и теплопроводность. В свою очередь, металлизация структуры углерода атомами лития дает уникальную возможность создания УГМ нового поколения с улучшенными характеристиками и возможностью аккумулировать энергию в поверхностных слоях.

Библиографический список

1. *Rapoport, M. B.* Deformation of cathode blocks in aluminium baths during process of electrolysis / *M. B. Rapoport, V. N. Samoilenko* // *Tsvet Met.* — 1957. — № 30. — Р. 44–51.
2. *Фиалков, А. С.* Формирование структуры и свойств углеродистых материалов / *А. С. Фиалков.* — М.: Металлургия, 1965. — 288 с.
3. *Pflugmacher, I.* // Proc. 3rd Conf. on Industrial Carbon and Graphite, 14–17 April 1970 / *I. Pflugmacher, H. P. Boehm.* — London: S. C. I., 1970.
4. *Sorlie, M.* Cathodes in aluminum electrolysis; 3rd edition / *M. Sorlie, H. A. Oye.* — Dusseldorf: Aluminum Verlag GmbH, 2010. — 678 p.
5. *Ubbelohde, A. R.* Graphite and its crystal compounds / *A. R. Ubbelohde, F. A. Lewis.* — Oxford University Press, 1965. — 249 p.
6. *Фиалков, А. С.* Углерод межслоевые соединения и композиты на его основе / *А. С. Фиалков.* — М.: Аспект Пресс, 1997. — 718 с. ■

Получено 11.12.13

© В. Ю. Бажин, Р. Ю. Феценко,
А. В. Саитов, Е. А. Кузнецова,
2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Национальная академия наук Беларуси
Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии
Институт порошковой металлургии
European Powder Metallurgy Association

Одиннадцатая международная научно-техническая конференция:

«НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ: ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СВАРКА»

28–30 мая 2014 г., г. Минск, Беларусь

Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в одиннадцатой международной научно-технической конференции, которая состоится в Минске на базе Института порошковой металлургии (ул. Платонова, 41, 2-й этаж, зал заседаний).
Планируется издание сборника материалов докладов (до трех страниц с иллюстрациями) к началу проведения конференции.

Секции конференции:

1. Металлические порошковые материалы. Композиционные порошковые материалы: триботехнические, электротехнические, пористые и специальные. Технологии и моделирование процессов их получения и применения.
2. Наноматериалы и нанотехнологии. Сверхтвердые и керамические материалы.
3. Инженерия поверхности. Защитные покрытия: материалы, технология и оборудование для нанесения.
4. Новые технологии и оборудование сварочного производства. Соединение и деструкция материалов. Нетрадиционные металлургические технологии.

Официальные языки конференции – русский и английский.

✉ 220005, Беларусь, г. Минск, ул. Платонова, 41, Институт порошковой металлургии

☎ (017) 293-98-12 Комякова Ольга Витальевна;

☎ (017) 293-98-46 Полешук Надежда Александровна, Маслакова Екатерина Александровна (доклады)

☎ факс (017) 292-82-42, e-mail: info50@mail.ru