Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

g.COU

На правах рукописи

ФЕДОРОВ Сергей Николаевич

РАЗРАБОТКА КАТОДНОЙ ФУТЕРОВКИ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ДИБОРИДОМ ТИТАНА

Специальности: 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

доктор технических наук, доцент

Владимир Юрьевич Бажин

Санкт-Петербург – 2019

оглавление

| ВВЕДЕНИЕ4 |
|---|
| ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ |
| АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИБОРИДА |
| ТИТАНА В УГЛЕГРАФИТОВЫХ БЛОКАХ КАТОДНОЙ ФУТЕРОВКИ 10 |
| 1.1 Теоретические основы электролиза алюминия 10 |
| 1.2 Техническое развитие процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов |
| |
| 1.2.1 Проблемы снижения капитальных и эксплуатационных расходов 14 |
| 1.2.2 Исследование процесса образования электролитной пленки между слоем |
| жидкого алюминия и поверхностью катода 20 |
| 1.2.3 Проблемы создания и внедрения смачиваемых, дренируемых покрытий |
| катода25 |
| 1.3 Свойства диборида титана и его промышленное производство |
| 1.3.1 Способы получения диборида титана |
| Выводы к главе 1 41 |
| ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 44 |
| 2.1 Образцы катодных материалов. Свойства и их характеристики 44 |
| 2.2 Методика эксперимента по синтезу модифицирующей добавки диборида |
| титана |
| 2.2.1 Гидролиз тетрахлорида титана 44 |
| 2.2.2 Допирование ионами фтора 46 |
| 2.2.3 Синтез диборида титана 48 |
| 2.3 Методика эксперимента электролиза алюминия 51 |
| 2.4 Анализ катодного блока на смачиваемость алюминием 53 |
| 2.5 Методика определения удельного электрического сопротивления обожженных |
| образцов |
| ГЛАВА 3 СИНТЕЗ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДИБОРИДА ТИТАНА 55 |
| 3.1 Подготовка реакционной смеси. Гидролиз тетрахлорида титана 57 |
| 3.2 Допирование диоксида титана |

| 3.2.1 Допирование диоксида титана ионами фтора 59 |
|--|
| 3.2.2 Фор-опыт по допированию диоксида титана ионами хлора |
| 3.2.3 Термогравиметрический анализ исходного и допированного диоксида титана |
| |
| 3.3 Синтез диборида титана |
| 3.4 Разработанные технические решения по способу получения порошка диборида |
| титана70 |
| Выводы к главе 3 |
| ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ |
| ДИБОРИДА ТИТАНА В КАТОДНЫХ БЛОКАХ АЛЮМИНИЕВОГО |
| ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА75 |
| 4.1 Исследование электрической проводимости катодных блоков, |
| модифицированных низкотемпературным диборидом титана |
| 4.2 Исследование электролитной пленки между алюминием и катодом |
| 4.2.1 Метод последовательного электроосаждения компонентов соединения 78 |
| 4.2.2 Метод электрохимического борирования углеродтитановой катодной |
| поверхности |
| 4.3 Рекомендуемые технические решения по способу увеличения электрической |
| проводимости катодных блоков путем применения модифицирующей добавки . 87 |
| 4.4 Техническое обоснование применения низкотемпературного диборида титана |
| в катодной футеровке алюминиевого электролизера |
| Выводы к главе 4 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 102 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 103 |

введение

В России и за рубежом основная доля алюминия производится по способу Эру-Холла на электролизерах, футерованных углеграфитовой футеровкой, что имеет ряд недостатков, связанных с низкой электропроводностью, неудовлетворительной стойкостью к криолит-глиноземным расплавам (КГР) и коротким сроком эксплуатации агрегата. Следствием этого является образование электролитной пленки между алюминием и катодными блоками, затрудняющей смачивание алюминием поверхности подины, что приводит к повышению ее удельного электрического сопротивления подины. В этой связи остаются актуальными нерешенные вопросы повышения энергоэффективности и срока безаварийной службы агрегата в производстве первичного алюминия.

Отечественные и зарубежные ученые занимались решением вопросов, касательных энергосбережения, повышения электропроводимости катодной углеграфитовой футеровки, увеличением ее стойкости в агрессивной среде КГР и срока службы агрегатов для производства алюминия. Значительный вклад внесли ученые в развитие технологических характеристик футеровки: Студенцов Я.В., Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Баймаков Ю.В., Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Минцис М.Я., Сандлер Р.А., Александровский С.В., Куликов Б.П., Истомин С.П., Поляков П.В., Сизяков В.М., W. Haupin, W. Frank, H. Kvande, W. Choate, H. Grotheim, G.T. Holmes, T. Grande, H. Oye, M. Sorlie, B. Welch, G.D. Brown, J. Thonstad, E. Kristensen, A. Solheim, R. Peterson, A. Tabereaux, R. Pawlek, Wang и др.

Представляет научно-технический интерес использование диборида титана для повышения энергоэффективности процесса электролиза, поскольку этот материал обладает низким удельным электрическим сопротивлением (УЭС), необходимой инертностью к агрессивным средам, в частности к КГР, имеет требуемую физическую прочность. Предлагаемые технологии не нашли широкого применения ввиду нерешенных проблем с составлением композиционных блоков, состоящих из углеграфитовой массы (УГМ) и TiB₂, а также материалоемкого процесса синтеза тугоплавкого вещества.

Тема исследований соответствует стратегии развития цветной металлургии России на 2014-2030 годы, утвержденной Минпромторгом, в которой обозначена необходимость развития технологий получения сплавов с повышенными характеристиками, поскольку в работе обсуждается и предлагается новый способ синтеза диборида титана - *«Титановая продукция - основа производства сложнейшей наукоемкой техники и новейших видов вооружений»*, а также повышение технологичности электролитического производства алюминия.

Работа поддержана грантом Фонда содействия инновациям, проводимого в рамках проекта 13490ГУ/2018 от 20.07.2018 по теме: «Разработка технологии низкотемпературного синтеза диборида титана», а также грантом Комитета по науке в высшей школе Санкт-Петербурга в 2017 г. Отдельные этапы работы научного проекта 11.4098.2017/ПЧ от выполнены в рамках 01.01.2017, реализуемого при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по теме: «Исследование процесса кондиционирования и модифицирования металлургических шламов для повышения эффективности их утилизации на разработки энергосберегающих основе И экологически безопасных технологических решений, адаптированных к современному производственному комплексу»

Цель работы. Разработка технологических и технических решений, обеспечивающих повышение электропроводности катодной футеровки алюминиевого электролизера, модифицированной диборидом титана, полученным методом низкотемпературного синтеза, а также установление зависимостей образования электролитной пленки при смачивании алюминием поверхности подины.

Задачи исследования включают:

 обзор и анализ научно-технической литературы по повышению электропроводимости, механической и химической прочности катодной футеровки алюминиевых электролизеров;

5

• выбор и обоснование модифицирующей добавки катодных блоков в виде диборида титана, аналитическое исследование методов синтеза диборида титана и его внедрения в углеграфитовую массу (УГМ) подины;

• изучение процессов стабилизации диоксида титана в форме анатаза для поддержания высокой активности при температурах формирования боридных соединений и изучение термогравиметрических особенностей перехода из модификации анатаза в рутил;

• исследование процесса синтеза диборида титана низкотемпературным методом с использованием технологии золь-гель смешивания реакционной смеси, проведение термодинамической оценки реакций синтеза;

• техническое обоснование применения полученного диборида титана в качестве модифицирующей добавки углеграфитовых катодных блоков алюминиевого электролизера;

• разработка рекомендаций и предложений по внедрению полученных результатов диссертации в промышленности алюминия.

Объект и предмет исследования. Объектом изучения является процесс электролиза алюминия, предметом исследования являются катодные блоки алюминиевого электролизера.

Научная новизна работы:

• Рассчитаны термодинамические условия образования гидратированного оксида титана и экспериментально уточнены условия фазового перехода диоксида титана из модификации анатаза в рутил;

 Показано, что применение золь-гель метода обеспечивает направленное фазообразование в системе Ті-В-С-О в интервале температур 1030-1070 °С в атмосфере воздуха, аргона и в условиях среднего вакуума;

• Установлено, что при использовании композитного футеровочного материала на основе углеграфита, модифицированного низкотемпературным диборидом титана, наблюдается эффект повышения смачиваемости поверхности

6

катодного блока со снижением удельного электросопротивления на границе раздела фаз и катодного блока в целом;

Выявлена повышения природа смачиваемости алюминием поверхности углеграфитовых катодных блоков. модифицированных низкотемпературным диборидом связанная с образованием титана, карбооксидной пленки сложного состава на основе системы Al-Ti-B-O-C.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Предложены технические и практические решения синтеза диборида титана, обеспечивающее упрощение и, как следствие, удешевление конечного продукта, расширяя спектр возможного использования модифицирующей добавки в углеграфитовых катодных блоках алюминиевых электролизеров (Патент РФ № 2684381 от 09.01.2018).

2. Рекомендован способ модернизации углеграфитовой массы катодной футеровки алюминиевых электролизеров, обеспечивающий повышение электропроводности катодных блоков и срока службы металлургических агрегатов.

Методология и методы исследований. В работе использованы теоретические и экспериментальные методы исследований, включая термодинамический анализ протекающих процессов, физическое моделирование технологических процессов.

Для изучения свойств и составов твердых и жидких продуктов применялись физические и физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноспектральный анализ (РСА), дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА), оптическая микроскопия, лазерный микроанализ фракционного состава, метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM-EDS), классический химический анализ. Использование промышленных методик в некоторых частях работы для сопоставления полученных данных диссертации и подготовки образцов. Стратификация и классификация данных осуществлялась с использованием стандартного программного обеспечения. Аналитические исследования

выполнялись на базе ЦКП Санкт-Петербургского горного университета. Основная часть экспериментов проводились в лабораториях кафедры металлургии Санкт-Петербургского горного университета.

Основные защищаемые научные положения:

1. Выход диборида титана в виде порошка на уровне 96-98 %, при достижении равномерного образования мелкозеренной структуры, обеспечивается условиями процесса низкотемпературного синтеза смеси TiO_2 - B_2O_3 -C при 1050 °C в вакууме до -1 атм через получение промежуточных фаз монооксида титана, бората титана, оксикарбида титана.

2. Уменьшение среднего напряжения в катодных блоках на 0,316 В, достигается за счет снижения удельного электрического сопротивления подовой футеровки электролизера на 16-21 мкОм·м при применении низкотемпературного диборида титана от 7,5 до 12,5 масс. %. Внедрение низкотемпературного диборида титана в УГМ блоки позволяет снизить энергопотребление электролизеров на 986 кВт·ч/т, что составляет 7,5 % экономии.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертационной работе, обусловлена большим количеством проведенных экспериментов и сравнением их результатов с производственными данными, подтверждается аналогичностью ранее проведенным исследованиям И испытаниям, а также применением физико-химического обработки высокотехнологичных методов анализа И теоретических и экспериментальных результатов с использованием стандартных и специальных компьютерных программ.

Личный вклад автора состоит в анализе методов стабилизации диоксида титана в кристаллической форме анатаза, обзоре существующих способов синтеза диборида титана, изучении и применении отраслевых методик изготовления катодных блоков алюминиевых электролизеров, постановке цели и задач исследований, разработке методики и проведении лабораторных экспериментов, систематизации полученной информации в ходе проведения опытов и обобщении

8

их результатов, подготовке статей, тезисов докладов и презентаций для участия в научно-технических мероприятиях.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе в изданиях, индексируемых в международной базе данных SCOPUS – 6; изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России – 5; патенты – 1.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на «Ежегодной международной конференции огнеупорщиков и металлургов» (Москва, 2017, 2018), на научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (Иркутск, 2017, 2018), во Фрайбергской Горной Академии на форуме молодых ученых «Металлургия, наука о материалах» (Германия, Фрайберг, 2017), на IX Международном конгрессе «Цветные металлы и минералы-2017» (Красноярск, 2017), на конференции «Saint-Petersburg OPEN 2018» V международная школа и конференция по оптоэлектронике, фотонике, инженерии и наноструктурам (Санкт-Петербург, 2018), на VI международной конференции по управлению промышленными и опасными отходами (Греция, Ханья, 2018).

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю проректору по научно-инновационной деятельности, д.т.н. В.Ю. Бажину, к.т.н. Е.С. Горланову, заведующему кафедрой металлургии, д.т.н. В.Н. Бричкину, начальнику отдела научно-методического обеспечения исследований центра коллективного пользования, д.х.н. В.Г. Поварову и коллективу кафедры металлургии Санкт-Петербургского горного университета за консультации и ценные рекомендации при выполнении диссертационной работы.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и библиографического списка со 147 наименованиями. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 44 рисунка.

ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОПОТРЕБЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИБОРИДА ТИТАНА В УГЛЕГРАФИТОВЫХ БЛОКАХ КАТОДНОЙ ФУТЕРОВКИ

1.1 Теоретические основы электролиза алюминия

В настоящее время наблюдается постоянный рост получения алюминия. По данным Международного Алюминиевого Института в 2018 году в мире было вылито 64,336 млн т крылатого металла, большая часть которого производится по технологии Холла-Эру [103, 107], которые запатентовали свои разработки в 1886 (рисунок 1).



Рисунок 1 – Патенты Холла и Эру по электролизу алюминия

По современным представлениям криолит-глиноземные расплавы состоят из ионов натрия и оксифторидных анионов:

$$Na_{3}AlF_{6} + Al_{2}O_{3} \rightarrow 3NaAlOF_{2} \rightarrow 3Na + 3AlOF^{2}, \qquad (1)$$

т.е. происходит изменение в окружении ионов алюминия: часть ионов F заменяется на ионы $O^{2^{-}}$, чему способствует близость их размеров ($r_{F^{-}} = 1,33$ Å; $r_{O^{2^{-}}} = 1,32$ Å). С ростом концентрации глинозема растет число оксифторидных комплексов и повышается доля ионов $O^{2^{-}}$ в окружении ионов Al³⁺ [3, 4]. На рисунке 2 показан чертеж современного электролизера [5], который заметно отличается от представленных создателями Холла и Эру [103, 107].



Рисунок 2 – Современный вид электролизера с ОА

Оксифторидные ионы разрушаются на катоде, а также выделяется алюминий и накапливается в прикатодном слое ионы O^{2-} и F⁻ согласно реакции [6]:

$$3AlOF^{2-} + 6e \rightarrow 2Al + 6F^{-} + 3Na^{+} + AlO3^{3-}.$$
(2)

При этом на аноде ионы кислорода O²⁻ подвергаются разряжению после разрушения на катоде, накапливаются ионы алюминия Al³⁺ и фтора F⁻:

$$3AlOF^{2-} - 6e \rightarrow 1,5O_2 + 6F + 3Al^{3+}.$$
 (3)

Перенос тока в основном осуществляется ионами натрия Na^+ . В результате переноса из прианодного слоя уходит $6Na^+$, остаются $6AlOF_2^-$, три из них разряжается, а три оставшихся вместе с избыточными ионами Al^{3+} и F^- дают

комбинацию, которую можно рассматривать как молекулы фтористого алюминия и глинозема по схеме:

$$3AlOF_2^{-} + 3Al^{3+} + 6F^{-} = 4Al_3 + Al_2O_3.$$
(4)

В условиях перемешивания анолита и католита избыток фтористого натрия и алюмината натрия на катоде и фтористого алюминия на аноде исчезает согласно реакции:

$$6NaF + 3Na_3AlO_3 + 4AlF_3 = 3Na_3AlF_6 + Al_2O_3,$$
(5)

единственным результатом которого является исчезновение одного моля Al₂O₃.

Поскольку в промышленности используются углеродные аноды выделяющиеся ионы кислорода взаимодействуют с углеродом анода, в результате образуется ряд оксикарбидных газов:

$$O^{2-} - 2e + C \to CO, \tag{6}$$

$$2CO \to CO_2 + C. \tag{7}$$

Состав анодных газов изменяется в результате протекания вторичных реакций:

 Взаимодействие первичного CO₂ с углеродом анода в порах и трещинах (реакция Будуара):

$$C + CO_2 = 2CO; (8)$$

2) Восстановление CO₂ алюминием и натрием в виде субфторидов:

$$AlF + 3CO_2 = Al_2O_3 + AlF_3 + 3CO,$$
 (9)

$$Na_2F + 1,5CO_2 \rightarrow 1,5Na_2O + 3NaF + 1,5CO.$$
 (10)

Таким образом, суммарную реакцию процесса электролиза алюминия можно описать уравнением [7, 79]:

$$Al_2O_3 + 2C = 2Al + CO_2 + CO.$$
 (11)

Согласно теоретическим основам получения алюминия необходимо использование сырьевых материалов в виде глинозема и углерода и электроэнергии, необходимой для разложения глинозема и для поддержания теплового баланса.

Удельный расход электроэнергии (*W*) является функцией напряжения и выхода по току (*η*) действующего электролизера:

$$\eta = \frac{P_{np.}}{P_{meop.}} = \frac{P_{np.}}{I \cdot \tau \cdot q} \times 100 \%, \tag{12}$$

$$W = \frac{U}{q \cdot \eta} \times 10^3, \text{ kBr} \cdot \text{y/r}, \qquad (13)$$

где $P_{np.}$ – количество получаемого алюминия на практике, $P_{meop.}$ – количество получаемого алюминия в теории, I – сила тока, A, U – среднее напряжение на электролизере, B, q – электрохимический эквивалент, 0,3354 г/А[·]ч, τ – время процесса, ч [19, 37].

Расход электроэнергии определяет уровень и эффективность технологии, технико-экономические показатели (ТЭП) производства алюминия, поэтому к ним предъявляются повышенные требования, предпринимаются попытки постоянного усовершенствования конструкций электролизеров и технологий процесса для повышения выхода по току и снижению энергопотребления.

1.2 Техническое развитие процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов

Алюминиевая промышленность начала стремительно развиваться в конце XIX века благодаря открытию Холла и Эру. Необходимость эволюции процесса связано в первую очередь с уникальными свойствами алюминия и его сплавов, которые находят широкое применение во многих сферах жизнедеятельности человека. Высокий спрос на рынке обуславливает необходимость производства первичного алюминия. В этой связи остаются актуальными нерешенные вопросы повышения энергоэффективности в производстве алюминия посредством снижения рабочего напряжения, а также сокращения объемов утилизации отработанной футеровки с использованием современных и технологичных футеровочных материалов.

Вопросы, связанные с энергосбережением, повышением электропроводимости катодной углеграфитовой футеровки, повышения ее стойкости в агрессивной среде криолит-глиноземного расплава (КГР) и, как следствие, продление срока службы агрегатов для производства алюминия, были затронуты в исследованиях многих отечественных и зарубежных ученых. Значительный вклад внесли российские ученые в повышение физико-химических характеристик футеровки: Студенцов Я.В., Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Баймаков Ю.В., Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Минцис М.Я., Куликов Б.П., Истомин С.П., Поляков П.В., Сизяков В.М., а также зарубежные ученые W. Haupin, W. Frank, H. Kvande, W.T. Choate, H. Grotheim, G.T. Holmes, T. Grande, H. Oye, M. Sorlie, B. Welch, G.D. Brown, J. Thonstad, E.W. Kristensen, A. Solheim, R. Peterson, A. Tabereaux, R. Pawlek, X. Wang и др.

1.2.1 Проблемы снижения капитальных и эксплуатационных расходов

Энергопотребление первых электролизеров было крайне высоким и составляло более 40 кВт·ч на 1 кг алюминия, а выход по току составлял 75-78 % [133], вследствие чего мировое научное сообщество искало пути увеличения технико-экономических показателе процесса.



Рисунок 3 – Энергопотребление при производстве первичного алюминия с 1900 по 2010 годы (прогнозируемо до 2020) [133]

Графическая иллюстрация (рисунок 3) энергопотребления при производстве первичного алюминия показывает, что к концу прошлого века было достигнуто среднее потребление электроэнергии около 16 кВт·ч на/кг алюминия, при этом

экспериментальные электролизеры потребляли до 13,5 кВт·ч/кг [133]. Так, например, разработка и внедрение результатов канадских производителей алюминия фирмы Pehiney электролизеров AP35 и AP50, сила тока которых была 325 кА и 500 кА соответственно, а выход по току достигал 96 % [134]. В работе [135] утверждается, что электролизеры AP50 позволят снизить объем инвестиций на 15 % и на 10 % эксплуатационные расходы в сравнении с электролизерами AP35.

Дальнейшее развитие канадских разработчиков было в агрегатах AP30/AP40 и AP60, но уже в составе фирмы Rio Tinto Alcan. Показатели этих металлургических агрегатов представлены в таблице 1 [46, 47].

| Показатель | AP30 | AP40 | AP60 |
|--|--------|--------|--------|
| Сила тока, кА | 340 | 405 | 570,7 |
| Энергопотребление, кВт·ч на/кг | 13,336 | 13,150 | 13,090 |
| Выход по току, % | 94,3 | - | 95,9 |
| Частота анодных эффектов, кол/сут. 0,20 | | - | 0,02 |

Таблица 1 – Технические показатели электролизеров АР30/АР40 и АР60

Такие успехи удалось достичь за счет компьютеризации и автоматизации электролиза. Так, например, внедрение в 60х на заводах Alcoa компьютерного контроля позволило увеличить выход по току на 10 % [72]. Кроме того, применение автоматизированных систем подавления анодных эффектов (АЭ) позволило снизить их продолжительность настолько, что они в значительно меньшей степени влияли на проведение процесса электролиза.

Благодаря последним разработкам в индустрии электролиза алюминия в конце 90х годов прошлого века American Aluminum Association подготовила «Aluminum Industry Technology Roadmap» [129]. Данный документ обозначает цели и задачи по достижению определенных показателей в производстве алюминия. В соответствии с дорожной картой на ближайшую перспективу предполагалось снизить энергопотребление на производство алюминия ниже 13 кВт·ч на/кг, а долгосрочные цели определили достижение этого показателя в 11

кВт·ч. Их реализация в 2 кВт·ч требует снижение напряжения на электролизере на 0,65 В, что в пересчете на падение напряжения в слое электролита составляет примерно в 250 мм. Согласно практическим данным для ванн большой мощности толщина слоя алюминия составляет около 250 мм [16, 42]. Уменьшение межполюсного расстояния (МПР) с 40-50 мм до 20-25 мм возможно только при усовершенствовании конструкции катода и внедрении новых материалов, поэтому исследования в изучении стабилизации технологического режима электролиза продолжалась в направлении увеличения мощности агрегатов (рисунок 4), совершенствования конструкции основных узлов электролизера и компенсационной футеровки [11-17, 20-22].



Рисунок 4 – Модели электролизеров на 740 кА, 500 кА, 300 кА, построенные в ПО ANSYS® [55]

В 2005 году Dupuis M., консультант Alcan International по математическому моделированию, представил проект электролизера на 740 кА. В работе [55] автор утверждает, что ограничения на размер электролизеров отсутствуют при условии соблюдения энергетического баланса.

В отечественной объединенной компании «РУСАЛ» с 2008 по 2019 годы реализуются программы по уменьшению выбросов вредных веществ в атмосферу (технология «экологичный Содерберг») [8, 9, 28], оптимизации МПР, что

позволило снизить энергопотребление на 0,3 кВт·ч на 1 кг алюминия, внедрению щелевых анодов, что дало снижение в 0,2 кВт·ч, а испытания катодов энергосберегающих конструкций показало потенциал уменьшения расхода энергии на 0,3 кВт·ч/кг [28]. При этом компания открывает новые заводы в Восточной Сибири, оснащенными электролизерами собственных разработок РА-300, РА-400, РА-500, РА-550 [4, 29, 38] и консервирует заводы западного дивизиона, использующие устаревшие технологии производства алюминия [27]. В настоящий момент РУСАЛ ведет разработку технологии инертного анода [29].

В Китае существенно большей статьей расходов при производстве алюминия приходится на расходы электроэнергии 40 % [147] (в среднем в мире – 30 % [130], в России – 20 % [90]), поэтому НИИ активно ведут поисковые работы для снижения энергопотребления и параллельно для увеличения мощности единичных агрегатов. Данное направление началось в начале 90х годов с 4х электролизеров на 186 кА, установленных на Guizhou Aluminium Plant [130]. После внедрения результатов исследований, проведенных мероприятий по снижению энергопотребления, Китай занимает лидирующее положение по энергосбережению при производстве алюминия с 2006 года, согласно данным Международного алюминиевого института (рисунок 5) [115].



Рисунок 5 – Динамика снижения энергопотребления при производстве алюминия по странам с 2006 года

Последующее увеличение силы тока, приходящего на электролизер, не давало снижение энергопотребления, а лишь несколько уменьшало капитальные строительство новых вложения В электролизеров, согласно результатам проведенных калькуляций китайских ученых, что дало толчок в развитии технологий изготовления и улучшения катодных блоков, которые можно представить тремя группами: подина с выступами или ребрами из катодных блоков, предназначенная для разделения потоков алюминия, при этом достигается расход электроэнергии менее 12,3 кВт·ч/кг; подина с нарезкой в поверхностных слоя и центральным продольным каналом для отвода алюминия к выливному торцу электролизера; подина с традиционными блоками, но с вертикальными блюмсами, которые позволяют изменить распределение по току в лучшую сторону. Представленные подины на рисунке 6, 7, 8 позволяют работать на слоях металла около 50 мм, снизить МПР и напряжение до 3,75 В [54, 147].



Рисунок 6 – Промышленный электролизер на 600 кА и геометрия области двухфазных потоков

При переходе на сверхмощные электролизеры, которые показывают наибольшую производительность, наблюдается уже доказанный факт возрастания

МГД нестабильностей [87, 151, 152]. Китайская компания Chinalco на основе данных работы 600 кА электролизной серии провела серию экспериментов по изучению данного явления. Средние показатели производительности, полученные в течение периода испытаний и оценки, включают: напряжение 3,777 В, выход по току 92,77 %, частота АЭ 0,02 в сутки и энергопотребление 12136 кВт·ч/т Аl. Результатом исследования явилась разработка и внедрение усовершенствованной катодной ошиновки, позволяющей снизить МГД шумы до подконтрольных значений 400 кА электролизеров с традиционной конструкцией ошиновки [35-38].

На рисунке 7 показаны схемы подин в различном исполнении: а) подина с выступами или ребрами из катодных блоков [147], б) подина NSC с поперечными и в) цилиндрическими выступами [82, 94], г) подина с традиционными блоками, но с вертикальными блюмсами [147].



Рисунок 7 – Схемы вариаций подин электролизеров

Нуdro Aluminium развивает технологию HAL4e на силу тока 450 кA, начиная с 2008 года, в которой показан апгрейд «слабых» мест, снижение потерь напряжения на микровольтовом уровне, пересмотрение конструкции анодных кронштейнов, систем шинопроводов для стабилизации МГД, уменьшения МПР [49]. К 2014 году проект развивается в HAL4e Ultra с электролизерами на 415 кA,

опытная серия которых представила практическую возможность работы при напряжении 3,75 В и энергопотреблении 11,9 кВт·ч/кг алюминия [125], но данный показатель расхода электроэнергии был достигнут благодаря использованию отходящего тепла от ванны в коммунальном хозяйстве. Таким образом, исследователи Hydro Aluminium перешли К разработке смачиваемых, дренированных катодов, представленных на рисунке 8 [51]. Слева-направо: МПР 45 мм традиционный электролизер; МПР 35 мм смачиваемый катод с осажденным слоем алюминия, МПР 25 мм смачиваемый дренированный катод; МПР 20 мм смачиваемый дренированный катод с наклонной поверхностью катодных блоков. Сегодня научное сообщество пришло к тому [51, 71, 130 и др.], что эта технология позволяет снизить расход электроэнергии на 20 % от лучших достигнутых значений за счет уменьшения МПР.





Снижение МПР становится возможным, в том числе из-за удаления электролитной прослойки между алюминием и катодом ввиду приобретения фундаментального свойства - смачиваемости алюминием (пенетрация металла в поверхность подины, снижая электрическое сопротивление и увеличивая срок эксплуатации агрегата).

1.2.2 Исследование процесса образования электролитной пленки между слоем жидкого алюминия и поверхностью катода

В работах авторов Thonstad J., Johansen P., Kristensen E.W., Sorlie M., Oye H.A. были представлены наблюдения, в результате которых можно было сделать

вывод на возможное присутствие пленки электролита между алюминием и катодом [127, 131]. Исследования проводились в лабораторных и промышленных испытаниях, вследствие чего было обнаружено, что насыщенная растворенным карбилом алюминия Al_4C_3 пленка электролита замещается «свежим» электролитом из расплава, поэтому конвекция расплавов имеет прямое влияние на износ катода, которая в свою очередь зависит от электромагнитного поля. Wilkening S., Reny R., Solheim A., Vasshaug K. изучали механизмы образования карбидов и электролитной прослойки, причины износа углеродных блоков, но при этом прямого подтверждения существования прослойки электролита не получено [126, 136, 143].

Результаты работы [122] дали существенные основания полагать о наличии блуждающей прослойки электролита между алюминием и поверхностью катода и об отсутствии смачиваемости между ними. В лабораторных условиях было показано, что при отсутствии катодной поляризации между алюминием и катодом, прямой контакт металла с УГМ не наблюдается, что, в свою очередь, соответствует 120 мВ потери напряжения, но при протыкании слоя заостренным электродом зафиксирован перепад напряжения в 80 мВ, эквивалентный потерям напряжения в электролите. Попытки провести подобные эксперименты в промышленных условиях не оказали существенного вклада в прояснение данного феномена - присутствие карбида алюминия и электролита между слоем алюминия и подиной. Сделано предположение, что в промышленных электролизерах с большой площадью подины и значительной скоростью циркуляции расплава сплошной прослойки не существует, но присутствует частичная прослойка, меняющая свое расположение, присутствие которой было зарегистрировано на из электродов в виде ступенька перепад напряжения в 80 мВ.

Ostrem O. в диссертационной работе наблюдал стратификацию прикатодного пространства посредством аутопсии, и таким образом, были обнаружены слои карбида алюминия под слоем электролита и алюминия [99].

21



Рисунок 9 – Фото прикатодной стратификации [99]

На рисунке 9 видны слои карбида алюминия (carbide layer), заполненные поры (bath filled pore) и электролит (bath) на образце катода промышленного электролизера. Заполненную расплавом пору можно узнать по желтому оттенку, который обычно виден при фазовом переходе между карбидом и полупрозрачным расплавом. Толщина Al_4C_3 была не более 200 мкм, слои обладали высокой пористостью и заполнены электролитом [99], а удельное сопротивление карбида алюминия выше сопротивления катодных блоков, замеры которого составили 250 Ом·см [78].

С учетом масштаба фотографий толщина электролитной прослойки является переменной и составляет 50-100 мкм.



Рисунок 10 – Электрохимическое образование карбида алюминия Al₄C₃

На основании установленного механизма электрохимического образования карбида алюминия Al_4C_3 авторами [67, 78, 85, 99, 122, 126, 136, 138, 143] определена реакция процесса:

$$4AlF_3 + 3C + 12Na^+ + 12e^- = Al_4C_3 + 12NaF$$
(14)

и составлен графический вид, представленный на рисунке 10, исходя из чего можно сделать вывод о механизме карбидообразования, основанного на анодном растворении алюминия на межфазной поверхности алюминия и электролитной пленки, а также постоянного осаждения ионов алюминия на поверхности катода, при этом градиент потенциала через слой карбида создаст электродвижущую силу, необходимую для электрохимического механизма износа. В соответствии с концентрационной реакцией износа катода, стандартный потенциал Е° равен нулю, а равновесный потенциал зависит от концентрационного градиента в электролите. Для осуществления реакции потенциал между нижней и верхней поверхностями поры должен быть больше равновесного и перенапряжения растворения углерода, что равно около 100 мВ. При условии небольших градиентов концентраций в поре, заполненной электролитом, равновесный потенциал будет также невысоким [99].

Представленная модель электрохимического формирования карбида алюминия подтверждается в работах [83, 84, 96, 97], в которых авторы В. Novak, К. Tschope, A.P. Ratvik, T. Grande, исследуя поверхность раздела между алюминием и углеродным катодом, доказали влияние криолита на увеличение скорости формирования карбида алюминия, а Т. Li, S.T. Johansen, A. Solheim методом численного моделирования изучали скорость образования карбида алюминия и износа катода алюминиевых электролизеров, в результате чего была представлена модель образования Al_4C_3 на поверхности подины в зависимости от его физических свойств и толщины слоя, толщины электролитной пленки, а также падения напряжения в этих слоях.

На рисунке 11 представлена модель электрохимических реакций в пленке электролита, и в целом в объеме электролизера. Область между расплавом алюминия и катодом рассматривалась как малая «локальная электролизная ячейка», включающая нижнюю поверхность алюминия, электролитную пленку, слой карбида алюминия и катод. В данной модели предполагается образование карбида алюминия на поверхности углеродного катода в соответствии с электрохимической реакцией процесса. Скорость пропорциональна проходящему току через «локальную ячейку», что может быть описано законом Ома электрохимической реакции [83, 84].



Рисунок 11 – Модель электрохимического образования карбида алюминия Al₄C₃

Проведенный анализ по результатам модельных расчетов указывает на развитие и поддержание слоя карбида алюминия на поверхности катода по механизму формирования и непрерывного растворения в электролитной пленке, при этом Al_4C_3 дискретно растворяется в алюминии и переносится в общий объем электролита.

Авторы Novak, Ratvik, Wang, Grande подтверждают образование карбида алюминия и электролитной пленки при температуре электролиза 980 °С, при условии, что эти вещества образуются как при отсутствии, так и при наложении катодной поляризации [95].

1.2.3 Проблемы создания и внедрения смачиваемых, дренируемых покрытий катода

Применение смачиваемых катодов может решить проблему образования чрезмерно большого количества незавершенного осалков на подине И производства в шахте катода. При названном подходе возможно сокращение слоя алюминия на подине, что позволит стабилизировать технологический процесс и повысить ТЭП за счет равномерного токового распределения по основным узлам агрегата, выравнивания катодной поверхности расплавленного алюминия, улучшения МГД. Ключевым моментом является снижение расхода электроэнергии [44]. Данное технологическое решение может быть внедрено в действующее производство, что существенно сократит капитальные затраты на строительство новых электролизеров.

Следующим этапом данного направления является разработка дренированного катода, предполагающего сохранение тонкого слоя алюминия на смачиваемой подине, что даст возможность сократить МПР.

В первую очередь необходимо решить проблему создания смачиваемой Концепция катодной поверхности. применения нерасходуемых ИЛИ малорасходуемых электродов для электролиза алюминия появилась в 30-х годах прошлого века в исследованиях отечественных ученых А.И. Беляева и Я.В. представляла собой Студенцова и идею несгораемых анодов. Первым претендентом была медь, но аноды из этого металла растворялись, алюминий содержал более 18 % Си. В лабораторных условиях были также изучены Fe, Ni, Ag, аноды из которых также разрушались. Затем были испытаны аноды из оксидов железа, никеля, кобальта, хрома и олова, в результате были сделаны выводы о целесообразности наиболее предпочитаемого использования оксидов железа и олова, а также ферритов из индивидуальных оксидов [1-3].

В период с 1952 по 1957 гг. опубликованы первые французские и английские патенты о применении инертных катодных материалах и, таким образом, работа Ransley [103, 112] стала сигнатурной в данном направлении, где описываются преимущества работы алюминиевых агрегатов на низком МПР, в

том числе с дренированным катодом без слоя алюминия на поверхности блоков. В своих работах Ransley C.E. представляет электролизеры с катодными узлами, выполненными из борида титана, смеси из карбида и борида титана, в котором диборид титана присутствует 5-25 % масс., а также из карбидов и боридов других металлов, обнаружено постепенное растворение TiB_2 в алюминии 10-50 ppm Ti и 10-30 ppm B.

Американская компания Kaiser Aluminum в патенте № 2915442 представила электролиз алюминия с использованием калиевых электролитов, которые позволяют снизить температуру процесса до 940 °С в следствие чего возникла проблема значительной деградации катодов из углеродных блоков, и по этой причине, автор работы описывает применение боридов, карбидов и нитридов титана, циркония, ванадия, тантала, ниобия и гафния для обеспечения коррозионной стойкости подины [101]. Следующим шагом явилось применение блоков с наклонной поверхностью, что открыло новое направление дренированных катодов. Такие катодные блоки были выполнены из 5 % и более углерода, остальное карбиды, бориды, силициды, нитриды переходных металлов, наиболее предпочтительные из которых титан и цирконий. При этом достигается должное смачивание поверхности алюминием и при уклоне 2° результатом инновации является снижение МПР до значений 1,25-2,54 см [105].



Рисунок 12 – Схема электролизера с дренированным смачиваемым катодом

В конце 50х гг. прошлого века компания Norton Company произвела TiB₂ стержни по методу горячего прессования, итоговая стоимость которого составила 4-9 \$ за 1 кг, что было значительно дороже углеродных блоков. Тем не менее стержни из тугоплавкого материала были испытаны объединенными усилиями с Reynolds, Norton Company, National Carbon Company и Firth Sterling Company в электролизерах на 3 кА, а затем на 10 кА после присоединения компании U.S. Вогах и Carborundum Company. В ходе исследований были подключены два электролизера, один из которых работал с дренированным катодом и смачиваемой поверхностью, другой без смачиваемой поверхности, причем плотность тока составляла 1,7 А/см², МПР = 3-4 см (рисунок 12).

На рисунке 12 показана схема электролизера с дренированным катодом 1, покрытым смачиваемой алюминием 3 поверхностью (2 – анод, 4 – электролит). Параметры электролиза представлены в таблица 2 [104].

| Параметри | Электролизер со | Электролизер с | |
|---|---------------------|-----------------------|--|
| Параметры | смачиваемым катодом | несмачиваемым катодом | |
| Анодная плотность тока, А/см ² | 1,7 | 1,7 | |
| Выход по току, % | 85 | 47 | |
| Напряжение, В | 5,0 | 5,3 | |
| Перепад напряжения в подине, В | 0,25 | 0,38 | |
| МПР, мм | 30 | 38 | |

Таблица 2 – Параметры электролиза с дренированным катодом фирмы Reynolds

Согласно параметрам электролиза, технологически более привлекательными выглядят катоды со смачиваемой поверхностью, поскольку с несмачиваемым катодом возникали замыкания, поэтому работу на этом электролизере была продолжена со стандартным уровнем металла и параметры существенно изменились: выход по току 86 %, U = 5,35 В. Авторы проведенных экспериментов пришли к выводу, что диборид титана имеет очень низкую растворимость в металле, смачивается алюминием, что потенциально снижает межфазное натяжение, падение напряжения в подине, посредством дренирования уменьшает МПР, а также защищает футеровку от проникновения натриевых солей в подину, продляя срок эксплуатации [119].

Одним из значительных недостатков горячепрессованных изделий из диборида титана было трещинообразование, связанное с межзеренной коррозией, из-за которого приходилось останавливать эксперимент после шести месячного производства. Таким образом, в конце 60х развитие данного направления было приостановлено. Лишь к середине 70х гг. после увеличения цен на электроэнергию после нефтяного кризиса в 1973 [20] возобновился интерес к боридным соединениям и их применению в электролизе алюминия с надеждой оптимизировать параметры процесса. Данные материалы имели тонкую зеренную структуру и отсутствие примесей, концентрирующихся по границам зерен, перспективное позволили получить основание для изготовления сверхпроводимых и устойчивых катодов, недостатком которых была высокая цена, что ограничивало их применение [109].



Рисунок 13 – Схема катода фирмы Alcoa с цилиндрами из TiB₂

Разработка катода с цилиндрами фирмы Alcoa, выполненными из диборида титана (рисунок 13, где 1 – анод, 2 – катод, 3 – цилиндры из TiB_2 , 4 – слой алюминия, 5 – электролит, 6 – футеровка, 7 - кожух), для повышения электропроводности не имела значительного удовлетворительного результата для промышленного применения, поскольку многократно возрастала сложность изготовления подины и основной массив катода по-прежнему был выполнен из углеграфитового материала, что не имело конкурентных преимуществ по сроку службы с традиционными катодными блоками [108]. В середине 80х Alcan International Ltd. и Eltech Systems Ltd. объединились в развитии альтернативных вариантов катодных блоков, результаты которых были представлены на TMS [73]. Целесообразность применения неграфитовых катодов была подтверждена расчетами ТЭП при условии повторного использования подины [64]. Использование тугоплавких, электропроводимых соединений чрезвычайно дорогостоящее 55 \$/кг против 1,32 \$/кг углеграфитовых материалов, поэтому относительно новым решением явилась идея разработки композиционных катодных блоков, содержащих диборид титана и углеграфит.

Јоо, Tucker, McCown предложили в 1980 создать TiB_2 -C блоки, которые позволили снизить потребление электроэнергии на 30 % при 10 мм МПР. Технология изготовления таких изделий заключается в смешивании и диспергировании частиц углеродсодержащего вещества с диборид титановым образующими агентами в связующем для формирования пластичной смеси, после формования которой следует двухстадийный обжиг при температурах до 2000 °C. В качестве агентов, содержащих диборид титана, использовались диоксид титана TiO_2 и борная кислота B_2O_3 , которые добавляли к коксовой шихте. Процесс осуществляется по реакции:

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C \rightarrow TiB_2 + 5CO. \tag{15}$$

Полученные блоки улучшили сопротивление термическому удару по сравнению с чистыми изделиями из диборида TiB_2 , увеличили коррозионную стойкость к воздействию КГР, была доказана гипотеза об отсутствии необходимости использования высокоочищенного сырья, что делают данный метод наиболее перспективным в электролизе алюминия [110].

Последующие исследования в направлении использования композиционных материалов на основе TiB_2 -C подтверждали свои преимущества по сравнению с традиционными графитовыми катодами [52, 91, 100, 128, 132].

Полупромышленные испытания TiB_2 -C катодов фирмы Great Lakes Research Corporation (GLRC) продолжались с 1987 по 1990. В качестве металлургического агрегата был использован электролизер на 2,8 кА, в составе которого были элементы катодной футеровки грибовидной формы из TiB_2 -C (рисунок 14).



Рисунок 14 - Схема катода грибовидной формы из *TiB*₂-*C*

Технологические показатели процесса: t = 965-975 °C, i = 1,3 A/cm², U = 5,5 B, МПР = 25 мм. В результате экспериментов были сделаны выводы о приемлемых термоударных свойствах и скорости износа предлагаемого технического решения [45].

Несмотря на все преимущества TiB_2 -C катодных изделий, данное направление зашло в тупик к началу 2000х гг. в западных научных и промышленных центрах. Главной причиной тому послужило наличие прямого контакта дренированного катода с электролитом, который, внедряясь в подину, может вызвать гальваническую коррозию при существовании градиента катодного потенциала образование карбида алюминия Al_4C_3 интенсифицируется с любым материалом покрытия, контактирующего с электролитом, а при наличии смачиваемого алюминием катодного покрытия будет происходить анодный потенциал. Таким образом, было установлено, что в условиях электролиза будет восстанавливаться алюминий в зоне электролита и окисляться углерод с последующим образованием карбида алюминия, подвергая катод к постепенному разрушению [58, 77, 81, 92, 114, 140, 141].

С другой стороны, научно-исследовательские институты Китайской Народной Республики (КНР) активно занимались поиском решений по применению *TiB*₂-*C* материалов. Начало положено в 1990 г. в Центральном Южном Университете исследователями L. Xianan, L. Yexiang и M. Zhengping,

30

которые изучали возможность использования композитов на основе диборида титана [144]. Промышленные эксперименты таких покрытий были проведены на девяти электролизерах Содерберга 75 кА завода Lianchen. По сравнению с традиционными агрегатами экспериментальные работали более стабильно, с более высоким выходом по току, меньшим расходом электроэнергии на 200 кВт/ч и *NaF* на 300 кг на 1 т алюминия [149]. Обжиг модифицированной подины электролизеров осуществлялся в расплаве алюминия, что способствовало быстрому отслоению диборида титана. Требовались сложные процедуры защиты покрытия, которые приводили к значительному увеличению капитальных и эксплуатационных затрат.

Коллектив ученых Центрального Южного Университета при содействии Национальной Высокотехнологичной Научно-Исследовательской Программы Китая и Государственной Программы поддержки разработок Фундаментальных исследований в 2001 разработал концепцию покрытия диборидом титана, затвердевающего при температуре окружающей среды в течение 24 часов. Данным методом создания катодных блоков была обнаружена устойчивость натриевому расширению и тепловому удару, малое электрическое сопротивление, высокую прочность на сжатие и хорошую адгезию к углероду. Восемь циклов нагревов с последующим охлаждением показало стабильное сохранение свойств экспериментального материала, а после электролиза ($\tau = 12$ ч) катоды смачивались алюминием и не разрушались [116].



Рисунок 15 — Подины без покрытия TiB_2 (слева) и с покрытием TiB_2 (справа) после 1 года эксплуатации [74]

Продолжение исследований было в работах L. Jie, L. Xiaojun, L. Yanqing, L Qingyu, L. Yexiang, которые провели промышленные испытания на заводе Guangxi Branch (Aluminum Corporation of China Ltd.). Катод был покрыт 60 % масс. TiB_2 толщиной 2-3 мм по технологии самотвердеющих покрытий. В эксперименте были задействованы 4 электролизера на 160 кА с обожжёнными анодами. На рисунке 15 представлены фотографии подины после 1 года эксплуатации.

Результаты экспериментов показали удобство и простоту в подготовке покрытия, работа агрегатов осуществлялась с пониженным напряжением, повышенным выходом по току, на пуске было отмечено уменьшение на 700 кг расхода Na_2CO_3 , криолитовое отношение находилось в стандартном рабочем интервале (к.о. = 2,5-3). Таким образом, покрытие может действительно замедлить пенетрацию и уменьшить концентрацию Na в футеровке алюминиевого электролизера [74].

На заводе Guan были испытаны три электролизера 75 кА с *TiB*₂, инсталлированного методом самотвердеющего покрытия на поверхности катода. Состав покрытия показан в таблице 3 [117].

| Таблица 3 – С | остав самотвердеющего |) покрытия |
|---------------|-----------------------|------------|
|---------------|-----------------------|------------|

| Материал | TiB ₂ | Органическая смола | Расширитель | Растворитель | Отвердитель |
|--------------------|------------------|--------------------|-------------|--------------|-------------|
| Кол-во, % масс. | 50-70, 7 мкм | 10-35 | 5-15 | 5-15 | 0,5-3 |

Процесс подготовки пуска серий экспериментов по электролизу сопровождался тщательной зачисткой углеродной подины сжатым воздухом и этиловым спиртом для максимальной адгезии, после чего наносилась паста слоем 3-5 мм. Перед обжигом, который проводили согласно стандартной отраслевой методике, поверхность катода была подвержена выдержке при комнатной температуре для отверждения.

В результате укрупненных испытаний было обнаружено равномерное температурное и токовое распределение в катоде в период обжига и после пуска

опытных электролизеров, стабильная работа агрегатов, подина без кусков настыли и поврежденных частей футеровки. Растворимость TiB_2 слоя было крайне низким, о чем свидетельствует содержание Ti (50-90 ppm) в конечном продукте. В целом степень износа покрытия составляла 1,5 мм в год. Потери U в катоде меньше на 15 мВ, выход по току увеличился на 1,48 % [117].

Аналогичное исследование было проведено Во Y., который в составе из таблицы 3 использовал более крупную фракцию TiB_2 для увеличения механической прочности и толщины изделия. Таким образом, было достигнуто увеличение стойкости к агрессивным средам расплава и механическому воздействию более чем в 2 раза (0,69 мм в год износ), уменьшение потерь U до 50 мВ, увеличение выхода по току на 2,06 % [50, 146].

Для повышения устойчивости к проникновению натрия был предложен способ подготовки катодных блоков, содержащих натрий в составе реакционной смеси. Такой подход обуславливался тем, что Na снижает градиент концентраций между поверхностью и объемом катода и позволяет снизить коэффициент расширения, что находит преимущество в возможности использовании отработанной футеровки, содержащей соли натрия, для создания *TiB*₂-*C* композитных материалов [75, 118].

При использовании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошкообразного *TiB*₂ совместно с восстановлением оксидов из смесей по реакции:

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg = TiB_2 + 5MgO,$$
 (16)

с последующим газоплазменным напылением на поверхность катодов можно сократить растрескивание покрытия, тем самым, увеличивая срок службы подины. Во время экспериментов по электролизу алюминия с подиной из TiB_2 - $MoSi_2$ была обнаружена хорошая смачиваемость покрытия, коэффициент теплового расширения в температурном интервале 20-1000 °C равен 5,8·10⁻⁶ °C, что сопоставимо с аналогичным показателем углеродного катода, удельное электрическое сопротивление $\rho = 7,5$ мкОм·м при 900 °C. Исследования по скорости растворения в алюминии показали, что применение инновационного

материала продлит срок эксплуатации до 8 лет [86]. Продолжением этой разработки авторы нашли в использовании вольфрама вместо молибдена в виде композита TiB_2 - WSi_2 . При электролизе было выявлено, что слой WSi_2 более стойкий в алюминии, но в расплаве электролита он уступает TiB_2 [86].

эксперименты Представляют научный интерес применению ПО виброформованного покрытия TiB_2 -С на заводе Yichuan, суть которых заключалась в смешении сухого сырья (антрацита, графита и порошкообразного диборида титана) при повышенной температуре (до 130-140 °C) и последующем добавлении связующего. Состав смеси включал антрацит 40-60 % масс., графит 5-20 % масс., каменноугольный пек 15-20 % масс., *TiB*₂ 30-60 % масс. Затем смесь наносили на подину и посредством вибрационной машины выполняли формование поверхности с давлением P = 5-8 МПа, $\tau = 5-10$ мин [120].



Рисунок 16 – Катодный блок с *ТіВ₂-С* виброформованным покрытием [120]

Толщина покрытия составляла 8-12 мм (рисунок 16). Электролизеры с модифицированной подиной показывали функционирование при стабильном напряжении, без осыпающегося гарниссажа, что упростило эксплуатацию агрегата. Потери U в подине оказались на 50-100 мВ меньше (в некоторых образцах U = 261 мВ), расход электроэнергии меньше на 400 Вт·ч/кг Al, выход по току увеличился на 1-2,5 %. Замер удельного электрического сопротивления представленного покрытия показал значение ниже традиционного на 1,05 мкОм·м, а содержание Ti до 25 ppm в конечном продукте [120].



Рисунок 17 – Фотография катодов после электролиза (слева – графитовый, справа – с покрытием *TiB*₂-*C*) [139]

Авторы работы [139] проводили электролиз алюминия для изучения глубины проникновения натрия в углеграфитовый и вибропрессованный TiB_2 -C катод (рисунок 17). После электролиза продолжительностью 5 ч был сделан демонтаж ячейки с извлечением катодных блоков, путем распиливания образцов по центральной оси было обнаружено: на графитовом блоке глубина проникновения натрия составила 13 мм, на блоке с TiB_2 -C покрытием 1 мм.

Результаты анализа методом рентгеновской дифракции не показали присутствие натрия в TiB_2 -C образцах, но катоды показывали обратное (рисунок 17). Для идентификации натрия в образцах авторы использовали SEM анализ, по результатам которого была выявлена морфология катодов и распределение элементов на расстоянии до 10 мм от нижнего края катода (рисунок 18), а EDS анализ точек A и B выявил качественный и количественный состав образцов. Были обнаружены небольшое количество элементов Na, F, Al в образце с TiB_2 -C покрытием в отличие от стандартного графитового катода. При этом покрытие TiB_2 -C не может полностью исключить проникновение натрия в подину, но может значительно снизить его влияние и замедлить процесс пенетрации [139].



Рисунок 18 – Морфология образцов после электролиза, распределение и определение элементов [139]

Работа под руководством Feng N. в направлении разработки дренированных катодов внесла значительный вклад в энергосбережение производства алюминия. Суть изобретения заключается в изготовлении катодных блоков и электролизе алюминия. Катоды (82 % масс. *C* и 18 % масс. пека) и TiB_2 -*C* (TiB_2 – 50 % масс., *C* – 35 % масс., пек – 15 % масс.) изготавливались на электродном заводе Liaoyang Carbon Plant. Образцы прессовались поэтапно с последующим 596 часовым обжигом до 1000 °C, в результате чего была получена неровная рабочая поверхность, на которую наносили повторно TiB_2 -*C* слой с последующей выдержкой при 100-200 °C. Схема и фотография установки представлены на рисунке 19 (1 – ниппель, 2 – чугунная заливка, 3 – анод, 4 – боковая футеровка из SiC плит на нитридной связке, 5 – шамот, 6 – изоляция, 7 – асбест, 8 – паста, 9 – огнеупорный бетон, 10 – блюмс, 11 – асбест, 12 – кожух, 13 – паста, 14 – боковой канал, 15 – катод, 16 – TiB_2 покрытие) [62].


Рисунок 19 – Схема и фотография установки [62]

Электролиз проводился в течение 100 ч, I = 1,35 кА, $i_a = 1,2$ А/см², U = 9,2 В, t = 953 °C, К.О. = 2,5, МПР = 50-60 мм, $\eta = 86$ %. Питание Al_2O_3 осуществлялось через боковой канал 1 раз в час. Стабильность покрытия определяли по растворимости титана в алюминии, которое в равновесии составляло 190 ррт, проведя расчет годовой эррозии покрытия был получен результат в 4 мм/г [62].

Внимание ученых КНР было сосредоточено на разработке и внедрении TiB_2 -*С* покрытиях, в чем было достигнуто много успехов, но экономическая составляющая достижения не позволяет повсеместно внедрить представленные решения. Такие покрытия требуют удорожания при монтаже алюминиевых электролизеров на 12000-15000 \$, о чем было сообщено в работе [145].

В целом мировая тенденция научного и промышленного сообщества направлена на использование тугоплавких и инертных изделий для создания катодных блоков в форме плит, цилиндров, а также использовании покрытий с последующим вибрационным прессованием. Материал катодных блоков должен иметь смачиваемость алюминием, высокую механическую прочность, стойкость к резким изменениям температурных режимов, адгезия к углеродистой поверхности, электронная проводимость не меньше, чем у углерода, инертность к расплавам электролита и алюминия, сопротивляемость пенетрации различных элементов, стойкость к окислению газами, низкая теплопроводность.

В результате анализа научно-технической литературы и патентного обзора по теме использования модифицирующих добавок в катодных блоках

алюминиевых электролизеров было определено, что бориды и карбиды переходных металлов заняли нишу в изготовлении катодных блоков, в особенности TiB_2 благодаря его сочетанию требуемых свойств, при этом широкое коммерческое применение ограничено из-за высокой стоимости тугоплавкого материала. Таким образом, является уместным провести аналитический обзор по способам синтеза диборида титана.

1.3 Свойства диборида титана и его промышленное производство

Конструкционные материалы на основе железа используются в 95 % спроса, в меньшей степени цветные металлы. Диборид титана относится к группе специального назначения, сфера применения которого достаточно обширна от композиционных конструкционных материалов до функциональных покрытий и модифицирования металлов И сплавов (огнеупорные изделия, сложная техническая керамика, ВПК в качестве брони, а также при ядерном синтезе) [56, 63, 123]. Связано это уникальными свойствами материала, превосходящими карбид титана: высокие твёрдость 25-35 ГПа, t_{пл} = 3225 °C, теплопроводность 60-120 Вт/м·К, электрическая проводимость 105 См/см, стойкость против износа и агрессивных сред [33].

Сложность аппаратурно-технологического оформления производственных схем диборида титана является одной из наиболее значимых статей при калькуляции себестоимости материала, что делает его нерентабельным в сравнении с различным сырьем на основе углерода [57].

1.3.1 Способы получения диборида титана

В ходе патентного исследования было обнаружено, что в настоящее время преобладают пять способов получения диборида титана: карботермический, карбидоборный, магниетермический, СВС-способ, газофазный. Также существуют лабораторные способы получения диборида титана (низкотемпературный, плазмохимический и др.).

Карботермический способ подразумевает взаимодействие реагентов по реакциям:

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C = TiB_2 + 5CO, (17)$$

$$TiO_2 + 2H_3BO_3 + 8C = TiB_2 + 8CO + 3H_2,$$
(18)

реализующихся в четырех технологических вариациях: восстановление оксидов титана и бора с использованием прессованной или механически активированной и высокодисперсной шихты в атмосфере воздуха, вакуума. Процессы проходят при 1500-2000 °C, при стандартных условиях или в вакууме до 1,33 Па с предварительным измельчением сырья в мельницах до 0,2 мкм [24, 31, 76, 102, 106, 142].

Карбидоборный способ реализуется по схеме реакций:

$$7Ti + 3B_4C + B_2O_3 = 7TiB_2 + 3CO, (19)$$

$$7TiH + B_4C + B_2O_3 = 7TiB_2 + 3CO + 35H_2,$$
(20)

$$2TiO_2 + 3B_4C + 3C = 2TiB_2 + 4CO.$$
 (21)

В данном случае процесс проходит при 1450-1750 °C благодаря более активному карбиду бора, в результате диборид содержит на порядок меньше примесных элементов по сравнению с карботермическим способом [18, 30].

В магниетермическом способе используют для восстановления высокореакционный металл магний, реакция процесса которого описывается в уравнении:

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5Mg = TiB_2 + 5MgO.$$
 (22)

Для интенсификации реакции (20) применяются методы по изменениям свойств шихтовых материалов – механоактивация, прессование. В процессе производства температура достигает 1400-1600 °C, но выход конечного продукта относительно низкий, поэтому требуется дополнительное рафинирование при повышенных температурах до 1700 °C. Особенность способа заключается в возможности получения порошка диборида титана нанодисперсного размера при соблюдении условий процесса, которые обозначены в работах [32, 35, 121].

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) посредством локального инициирование реакции (21) на поверхности системы

путем подвода кратковременного теплового импульса в виде электрической спирали или электроискрового разряда можно получить монокристаллический диборид титана.

$$Ti + B = TiB_2. (23)$$

При использовании CBC происходит образование мелкодисперсного порошка диборида титана до 0,01 мкм с довольно большой скоростью процесса, но требуются высокочистые исходные компоненты с предварительным измельчением, также процесс требует использование глубокого вакуума или повышенного давления [21, 22].

Газофазный способ осуществляется в достаточно широком температурном диапазоне 1000-3500 °C. Сначала происходит перевод порошкообразных и жидких исходных веществ в газообразное состояние, затем формирование реакционной смеси, газофазную и гетерофазную диффузию ее компонентов в реакционной зоне, в которой происходит химические взаимодействие между реактантами, далее зародышеобразование и рост кристаллов диборида титана. Для формирования порошка диборида титана без примесей производится отвод с газовой фазы побочных продуктов реакции. Способ характеризуется высокими требованиями к чистоте исходных материалов и сложным аппаратурным оформлением [25, 113].

Постоянное совершенствование способов производства диборида титана говорит о его востребованности в индустрии керамических изделий, металлургии и ядерной энергетики. Поэтому актуальными являются исследования в направлении синтеза тугоплавкого материала.

Выводы к главе 1

В аналитическом обзоре научно-технической литературы, посвященному проблемам производства первичного алюминия и синтеза диборида титана, были даны существующие характеристики технологических процессов получения алюминия и диборида титана, заключающихся в следующих выводах:

1. Выход по току (η) и удельный расход электроэнергии (W) определяют уровень и эффективность технологии, ТЭП производства алюминия, поэтому к ним предъявляются повышенные требования. Предпринимаются попытки постоянного усовершенствования конструкций электролизеров и технологии ведения процесса для повышения выхода по току и срока эксплуатации электролизера, снижению энергопотребления. Неснижающийся спрос на металл объясняет тенденции к увеличению объемов производства, что говорит о дальнейшем совершенствовании технологии. Одним из ключевых направлений исследований является работа над катодными блоками, что представляет научнопрактический интерес для разработки технических решений, позволяющих достичь заданных целей.

2. Мировое сообщество в настоящее время сосредоточилось на разработке решений по уменьшению МПР, созданию малорасходуемых (инертных) анодов и катодов с низким электросопротивлением. Снижение МПР, в свою очередь, становится возможным благодаря приобретению фундаментального свойства, т.н. смачиваемости алюминием.

3. Традиционные углеграфитовые катодные блоки не позволяют снизить МПР и осуществить пенетрацию алюминия в поверхностные слои подины из-за пленки электролита между алюминием и катодом. Первые исследования по изучению прослойки между катодом и алюминием провели авторы Thonstad J., Johansen P., Kristensen E.W., Sorlie M., Oye H.A., в результате которых можно было сделать вывод о преобладающем механизме электрохимического образования карбида алюминия Al_4C_3 в виде реакции (12), а также наличии электролитной пленки, что подтверждалось другими авторами.

4. Применение смачиваемых катодов может решить проблему образования количества большого осадков на подине И чрезмерно незавершенного производства в шахте катода, то есть сокращение слоя алюминия на подине, что позволит стабилизировать технологический процесс и повысить ТЭП за счет равномерного токового распределения ПО основным агрегата, узлам выравнивания катодной поверхности расплавленного алюминия, улучшения МГД, снижения расхода электроэнергии.

5. Посредством научных и промышленных исследований было определено, что бориды и карбиды переходных металлов заняли доминирующую нишу в изготовлении катодных блоков, в особенности TiB₂ благодаря его сочетанию уникальных свойств, но ввиду ряда причин пока невозможно широкое коммерческое применение. Получение TiB₂ осуществляется разными способами, которые в настоящее время не имеют возможности широкого применения в металлургии.

Целью работы является разработка технологических и технических решений, обеспечивающих повышение электропроводности и химической стойкости катодной футеровки алюминиевого электролизера, путем использования диборида титана, полученного методом низкотемпературного синтеза.

Задачи исследования для достижения поставленной цели включают:

• изучение способов повышения электропроводимости, механической и химической прочности катодной футеровки алюминиевых электролизеров;

• выбор и обоснование модифицирующей добавки катодных блоков в виде диборида титана, аналитическое исследование методов синтеза диборида титана и его внедрения в углеграфитовую составляющую подины;

• изучение процессов стабилизации диоксида титана в форме анатаза для поддержания высокой активности при температурах формирования боридных соединений и изучение кинетических особенностей перехода из модификации анатаза в рутил;

42

• проведение синтеза диборида титана низкотемпературным методом с использованием технологии золь-гель смешивания реакционной смеси;

• обоснование низкотемпературного диборида титана в качестве модифицирующей добавки углеграфитовых катодных блоков алюминиевого электролизера.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Образцы катодных материалов. Свойства и их характеристики

Предметом исследования являются катодные блоки алюминиевого электролизера. Для проведения лабораторных исследований процесса электролиза алюминия, а также изучение влияния модифицирующей добавки – диборида титана *TiB*₂ – изготавливались образцы из углеграфитовой массы, состоящей из электрокальцинированного антрацита (термоантрацита), полученного при термической обработке в электрокальцинаторах обогащенных антрацитов, предназначенного для технологических целей в производстве электродной продукции, угольных электродов, углеродистых блоков для доменных печей и футеровочных материалов для алюминиевой и химической промышленности. В зависимости от качества прокаленный электрокальцинированный антрацит выпускается тремя марками ЭКА-1, ЭКА-2, ЭКА-3 (СТ ТОО 001240000029-03-2017).

2.2 Методика эксперимента по синтезу модифицирующей добавки диборида титана

2.2.1 Гидролиз тетрахлорида титана

Для получения метатитановой кислоты с реакционной способностью к образованию комплексных ионов необходимо воспроизвести реакцию:

$$TiCl_4 + NH_4OH + 3H_2O = H_2TiO_3 + NH_4OH + 4HCl.$$
 (24)

Титан хлористый $TiCl_4$ фирмы AO «Вектон» ОСЧ (ТУ 6-09-2118-77, состав которого представлен в таблице 4, а также аммиак водный NH_4OH ОСЧ (ГОСТ 24147-80) таблица 5. Замеры массы образцов осуществлялись на аналитических весах Shimadzu AW-220 с диапазоном измерения от 0,1 мг до 220 г. Класс точности весов по ГОСТ 24104-01 – I.

| № п/п | Наименование показателя | Требования | Результаты |
|-------|--------------------------------------|------------|------------|
| 1 | Массовая доля примесей, %, не более: | | |
| 2 | Алюминий (Al) | 0,0005 | 0,000072 |
| 3 | Железо (Fe ²⁺) | 0,00005 | 0,000045 |
| 4 | Калий (К) | 0,00005 | 0,0000028 |
| 5 | Кальций (Са) | 0,00005 | 0,000015 |
| 6 | Кобальт (Со) | 0,00005 | 0,000021 |
| 7 | Магний (Мg) | 0,00005 | 0,000013 |
| 8 | Марганец (Mn) | 0,00005 | 0,00000062 |
| 9 | Медь (Си), %, не более | 0,00005 | 0,00005 |
| 10 | Натрий (Na) | 0,00005 | 0,00000048 |
| 11 | Никель (Ni) | 0,00005 | 0,000024 |
| 12 | Свинец (Рb) | 0,00005 | 0,0000055 |
| 13 | Хром (Cr) | 0,00005 | 0,0000077 |

Таблица 4 – Химический состав титана хлористого

Таблица 5 – Химический состав аммиака

| № п/п | Наименование показателя | Требования | Результаты |
|-------|---|------------|------------|
| 1 | Массовая доля основного вещества, %, не | 25,0 | 25,53 |
| 2 | Остаток после прокаливания, %, не более | 0,001 | 0,001 |
| 3 | Массовая доля примесей, %, не более: | | |
| 4 | Кальций (Са) | 0,000002 | 0,000002 |
| 5 | Карбонаты (СО ₃), %, не более | 0,001 | 0,001 |
| 6 | Хлориды (Cl) | 0,000025 | 0,000025 |
| 7 | Вещества, восстанавливающие КМпО, %, не | 0,0008 | 0,0008 |
| 8 | Железо (Fe 2+) | 0,000001 | 0,0000001 |
| 9 | Золото (Аи) | 0,000001 | 0,0000001 |
| 10 | Алюминий (Al) | 0,000001 | 0,0000001 |
| 11 | Бор (В) | 0,000001 | 0,000001 |
| 12 | Висмут (Ві), мг/кг, не более | 0,000001 | 0,000001 |
| 13 | Галлий(Ga) | 0,000001 | 0,000001 |
| 14 | Индий (In), %, не более | 0,000001 | 0,000001 |
| 15 | Калий (К) | 0,000001 | 0,0000001 |
| 16 | Кремний (Si) | 0,000005 | 0,000005 |
| 17 | Натрий (Na) | 0,000001 | 0,000001 |
| 18 | Титан (Ti) | 0,0000005 | 0,0000005 |
| 19 | Φοςφορ (Ρ) | 0,00001 | 0,00001 |

Термодинамическая оценка протекания реакций проводились в ПК HSC 6.0 (Outokumpu Research Oy).

2.2.2 Допирование ионами фтора

Допирование осуществлялось в стеклянной колбе с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке. Были использованы реагенты согласно реакции:

$$H_2 TiO_3 + 2HF = TiOF_2 + 2H_2O.$$
 (25)

Использовались реагенты титановая кислота мета *H*₂*TiO*₃ Ч (ТУ 6-09-01-409-77, таблица 6) и фтористоводородная кислота *HF* ОСЧ (ГОСТ 24147-80, таблица 7) фирмы АО «Вектон».

| № п/п | Наименование показателя | Требования Результа анали | | |
|-------|---|------------------------------|---------------|--|
| 1 | | белый с сероватым | | |
| | Бнешний вид | порошок | COOTBETCTBYET | |
| 2 | Массовая доля основного вещества, %, не менее | 97.0 | 98.5 | |
| 3 | Железо (Fe), %, не более | 0.1 | 0.08 | |
| 4 | Тяжелые металлы (Pb), %, не более | 0.02 | 0.017 | |

Таблица 6 – Химический состав метатитановой кислоты

Таблица 7 – Химический состав фтористой кислоты

| Нанманаранна наказаталя | Норма | | | |
|---|---------|--------|----------------|--|
| паименование показателя | х.ч. | ч.д.а. | Ч. | |
| 1. Массовая доля фтористоводородной кислоты (HF), %, не менее | 45 | 45 | 40 | |
| 2. Массовая доля остатка после прокаливания в виде сульфатов, %, не более | 0.0005 | 0,002 | 0,005 | |
| 3. Массовая доля сульфитов (SO ₃), %, не более | 0,0003 | 0.0005 | Не нормируется | |
| 4. Массовая доля сульфатов (SO ₄), %. не более | 0,0002 | 0.001 | 0.01 | |
| 5. Массовая доля фосфатов (РО ₄), %, не более | 0.0001 | 0.0003 | Не нормируется | |
| 6. Массовая доля хлоридов (О), %, не более | 0,0001 | 0,001 | 0,002 | |
| 7. Массовая доля железа (Fe), %, не более | 0,00005 | 0,0001 | 0,0005 | |
| 8. Массовая доля кремния (Si), %, не более | 0,002 | 0,005 | 0,005 | |
| 9. Массовая доля тяжелых металлов (Pb), не более | 0,00005 | 0.0002 | 0.0005 | |
| 10. Массовая доля веществ, восстанавливающих КМпO ₄ (O), %, не более | 0,0004 | 0,001 | 0,002 | |

Определение термостабильности допированного диоксида титана осуществлялось в серии экспериментов по нагреванию образцов в муфельной печи. Методом рентгенофазного анализа оценивалась структура полученных образцов на рентгеновском порошковом дифрактометре XRD-7000s фирмы «Shimadzu» (рисунок 20) центра коллективного-пользования Санкт-Петербургского горного университета, излучение Си Ка, осцилляция по оси teta (при 2тета- непрерывном и пошаговом сканировании), диапазон непрерывного сканирования 10-80 и скорость сканирования 2 град/мин.



Рисунок 20 – Фотография рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-7000 фирмы «Shimadzu»

Для определения уточняющих данных по фазовому превращению диоксида титана с кристаллической решеткой анатаз в рутил, т.н. Анатаз-Рутил Трансформация (АРТ), был использован высокотемпературный термогравиметрический анализ структуры образцов на дериватографе SDT Q-600 (рисунок 21), при котором образец нагревался до 1100 °C со скоростью 10 °C/мин. Технические характеристики прибора представлены в таблице 8.



Рисунок 21 – Термогравиметрический анализатор SDT Q-600

Таблица 8 – Технические характеристики термогравиметрического анализатора

| №, п/п | Технические характеристики прибора | Параметры |
|-----------|--|---------------------------------------|
| 1 | Масса образца, мг, не более | 20,000 |
| 2 | Чувствительность весов, мкг | 0,100 |
| 3 | Калориметрическая точность/воспроизводимость | ± 2% (по металлическим стандартам) |
| 4 | Чувствительность ДТА, °С | 0,001 |

2.2.3 Синтез диборида титана

В водный раствор гидратированного оксида титана добавлялась плавиковая кислота для допирования и сохранения кристаллической структуры анатаза при температурах проведения синтеза. К образованной суспензии добавляли при постоянном перемешивании на магнитной мешалке борную кислоту H_3BO_3 Ч и сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$ ЧДА ГОСТ 5833-75 (таблице 9 и 10), после чего материал высушивался при комнатной температуре в течение 24 ч и в сушильном шкафу при 90 °C в течение 3 ч. Материал из жидкого состояния переходил в гелеобразное. После его размещения в корундовом тигле в реторте, проводился нагрев до 900 °C с выдержкой 1 ч и последующий нагрев до 1050 °C с выдержкой 3-5 ч. Реакция образования диборида титана представлена (24).

$$TiOF_2 + 2H_3BO_3 + 2,5C = TiB_2 + 2H_2O + 2,5CO_2 + 2HF,$$
(26)

Синтез проводился в металлической реторте, изготовленной в слесарной мастерской Горного университета, чертеж и фото которой представлены на рисунке 22. Реторта размещалась в шахтной печи горизонтального типа с карбидокремниевыми нагревателями.



Рисунок 22 – Чертеж и фотография герметичной реторты

| | | Значения | | |
|--------|---|------------|-------------------------|--|
| № п.п. | Наименование показателей | Требования | Фактические значения | |
| 1 | Массовая доля основного вещества, %, не менее | 99.9 | 99.9 | |
| 2 | Нерастворимые в воде вещества, %, не более | 0.005 | Соотв. | |
| 3 | Сульфаты, %, не более | 0.008 | 0.003 | |
| 4 | Хлориды, %, не более | 0.001 | 0.0001 | |
| 5 | Железо (II), %, не более | 0.0005 | 0.0001 | |
| 6 | Кальций, %, не более | 0.005 | 0.005 | |
| 7 | Тяжелые металлы (Pb), %, не более | 0.001 | 0.0001 | |
| 8 | Массовая доля борного ангидрида, % | 56.25 | 56.8 | |

| Таблица | 9 – | Состав | борной | кислоты |
|---------|-----|--------|--------|---------|
| , | | | 1 | |

| № п/п | Наименование показателя | Требования | Результаты анализа |
|----------|--|--|--------------------------|
| 1 | Удельное вращение, ° | (+66,3) - (+66,8) | соответствует |
| 2 | Цветность водного раствора | Должен выдерживать испытание по п.п. 3.3 | Испытание выдерживает |
| 3 | Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более | 0,003 | 0,003 |
| 4 | Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более | 0,010 | 0,010 |
| 5 | Массовая доля кислот в пересчете на уксусную кислоту, %, не более | 0,005 | 0,005 |
| 6 | Массовая доля сульфатов (SO4), %, не более | 0,003 | 0,003 |
| 7 | Массовая доля хлоридов (Cl), %, не | 0,0010 | 0,0010 |
| 8 | Массовая доля железа (Fe), %, не более | 0,00010 | 0,00010 |
| 9 | Массовая доля кальция (Са), %, не | 0,003 | 0,003 |
| 10 | Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более | 0,0002 | 0,0002 |
| 11 | Массовая доля инвертированного сахара, %, не более | 0,05 | 0,05 |

Таблица 10 – Состав сахарозы

Температуру контролировали с помощью инсталлированной в крышку герметичной реторты термопары – ТХА, тип К с диапазоном измерений от -200 до +1200 °C, d = 0,5 мм). В термопаре положительным электродом являлась проволока из хромели НХ 9,5 (Cr-Ni (90,5 % Ni)) - ГОСТ 492-2006, и отрицательным электродом – проволока из алюмели Ni-Al (94,5 % Ni) - ГОСТ 492-2006. Отклонения от номинальной статической характеристики преобразования составляют $\pm 2,5$ °C. Регулирование температурой осуществлялось специальным микрокомпьютерным инструментом, который сочетает мощность коммутации и технологию поверхностного монтажа (SMT), терморегулятором PID REX с точностью измерения 0,5 %.

Реторта была изготовлена из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, произведенной в АО «ВМК «Красный Октябрь». В качестве исходных материалов были использованы: лист 5х1500х150 ГОСТ 7350-77, труба 8х2, труба 10х2, труба 80х5 ГОСТ 9941-81.

Часть экспериментов выполнялась в атмосфере аргона высокой частоты ГОСТ 10157-79, состав которого представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Состав газообразного аргона

| Наименование показателя | | Норм сор | Найдено | |
|-------------------------|---|-------------|---------|--------|
| | | высший | первый | |
| 1. | Объемная доля аргона, %, не менее | 99,993 | 99,987 | 99,998 |
| 2. | Объемная доля кислорода, %, не более | 0,0007 | 0,002 | 0,0002 |
| 3. | Объемная доля азота, %, не более | 0,005 | 0,01 | 0,001 |
| 4. | Объёмная доля водяных паров, %, не более, что соответствует температуре насыщения аргона водяными парами при давлении 101,3 | 0,0009 | 0,001 | 0,0009 |
| | кПа (760 мм.рт ст), °С не выше | -61 | -58 | -61 |
| 5. | Объемная доля суммы углеродосодержащих соединений в пересчете на CO ₂ , %, не более | 0,0005 | 0,001 | 0,0003 |

После синтеза материал извлекался из реторты и направлялся на определение химического состава методом РСА и гранулометрического состава.

2.3 Методика эксперимента электролиза алюминия

В экспериментах по электролитическому процессу получения алюминия использовали шахтную печь вертикального типа с карбидокремниевыми нагревателями, представленной на рисунке 23. Внутри печи размещали графитовый, глазурованный на углеродном связующем тигель марки ZX от производителя ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». В качестве анода был тигель, катода – углеграфитовые образцы, модифицированные низкотемпературным диборидом титана TiB_2 . Электролит был подготовлен с К.О. = 2,5. Глинозем марки Г-00 (ГОСТ 30558-98) добавляли из расчета 5 % к массе электролита. Технологические параметры процесса представлены таблице 12.



Рисунок 23 – Схема и фотография лабораторной электролитической ячейки

| № п/п | Показатель | Ед. изм. | Значение |
|-------|----------------------------------|----------|----------|
| 1 | Сила тока | А | 20 |
| 2 | Среднее напряжение | В | 4 |
| 3 | Температура электролита | °C | 960 |
| 4 | Температура камеры печи | °C | 980 |
| 5 | Криолитовое отношение | Ед. | 2,5 |
| 6 | Содержание добавок в электролите | % масс. | 0 |
| 7 | Диаметр катода | ММ | 20 |

Таблица 12 – Технологические параметры процесса электролиза

Образцы были изготовлены на основе УГМ с содержанием модифицирующей добавки от 0 до 15 %, которые представляют собой цилиндры 50-60 мм высотой с диаметром 20 мм. Сформованный материал подвергался прессованию на лабораторном гидравлическом прессе под давлением до 20 атм. Данное значение давления позволяет получить образцы плотностью 1,3 - 1,5 г/см³, которая совпадает с требуемой плотностью для катодных блоков [43]. Полученные образцы представлены на рисунке 24.



Рисунок 24 – Образцы катодных блоков с различным содержанием ТіВ₂

Изготовленные образцы предварительно подвергались медленному нагреву в шахтной печи для имитации процесса обжига. Прессованные блоки размещались в тиглях и герметичной реторте, чтобы исключить взаимодействие с воздухом. Обжиг проводился в два этапа: до температуры 760 °C нагрев осуществлялся со скоростью 100 °C/ч, затем нагрев до температуры 1000 °C со скоростью 200 °C/ч с последующей выдержкой в течении 15 минут, методика подготовки катодных блоков которая позволяет с достаточной степенью приблизить эксперимент к промышленным условиям пуска алюминиевых электролизеров.

2.4 Анализ катодного блока на смачиваемость алюминием

Для определения смачиваемости алюминием поверхности катодных блоков была проанализирована морфология образцов с помощью оптического микроскопа Olympus GX71. Для характеристики различий в структуре обработанных в расплаве алюминия использовался сканирующий электронный микроскоп Quanta 250 FEG. Для определения элементного состава образцов УГМ использовался EDX-анализ при напряжении 20 кВ.

2.5 Методика определения удельного электрического сопротивления обожженных образцов

Для определения УЭС обожженных образцов, состоящих термоантрацита и диборида титана, применялась установка, схема которой представлена на рисунке 25.



Рисунок 25 – Схема установки для определения электрического сопротивления образцов

Для повышения точности измерения и объективности результатов была собрана установка, в которой статично закреплялся катодный блок 1 с торцов токоподводящими пластинами пружин 2, к которым были запаяны медные пластины, к концам которых за счет проводов 4 подключается мост постоянного тока 3. Каркас установки выполнен из пластикового материала в целях избежания утечки подводящего тока.

ГЛАВА З СИНТЕЗ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДИБОРИДА ТИТАНА

В системе *Ti-B-C-O* возможно образование оксидов, карбидов и оксикарбидных соединений титана и бора, которые имеют большое значение для изготовления изделий промышленного применения. В частности, *TiB*₂, *TiC* и B_4C , обладая в компактном виде высокими прочностью, теплопроводностью, стойкостью против износа, агрессивных сред и нейтронного облучения, применяются для формования огнеупоров, износостойких и термостойких покрытий и изделий, компонентов брони, а также в качестве поглощающего материала для регулирующих стержней ядерных реакторов, термоэлектрические устройства, проводники [34].

Однако технологические сложности производства, необходимость использования дорогостоящих сырьевых материалов обуславливают высокую стоимость изделий из химических соединений системы *Ti-B-C-O*, что сдерживает их использование в промышленности [17, 22] поскольку в настоящее время подобные материалы не могут конкурировать в широком спектре, например, с углеродными изделиями [62, 120, 139, 145].

B настоящей главе проведены исследования синтеза тугоплавких *Ті-В-О-С* для установления соединений В системе закономерностей И особенностей формирования диборида титана и его использования в первичной металлургии алюминия. Предполагается, что использование доступных и дешевых исходных компонентов для их получения в низкотемпературных условиях до 1050 °C на технологически доступном оборудовании позволит усовершенствовать способ синтеза. Такими соединениями являются оксиды титана и бора в гидратированной форме мета- и ортотитановой ($H_2 TiO_3$ = $TiO_2 H_2O = TiO(OH)_2$ и $H_4TiO_4 = TiO_2 H_2O = Ti(OH)_4$) и борной кислот ($2H_3BO_3 = TiO_2 H_2O = TiO_2 H_2O = TiO_2 H_2O$ $B_2O_3 \cdot 3H_2O_3$, позволяющих применять «мокрые» методы смешивания реагентов для увеличения реакционной поверхности, в частности золь-гель технологии.

Реакция карботермического восстановления (27) с участием трех исходных реагентов при 1050 °С имеет эндотермический характер, о чем свидетельствует термодинамическая оценка реакции:

$$TiO_2 + B_2O_3 + 5C \leftrightarrow TiB_2 + 5CO, \tag{27}$$

энергия Гиббса которой $\Delta G^{0}_{1300} = 210$ кДж/моль

По данным [48], реакция (27) при атмосферном давлении становится возможной при соблюдении термодинамических условий ($\Delta G_R < 0$) только при 1327 °C. В случае снижения давления в системе в 100 раз температура проведения процесса достигает 1027 °C, при этом экспериментально доказана необходимость увеличения энергетических затрат более, чем на треть [48, 88, 89].

Существует возможность проведения карботермической реакции синтеза диборида титана через стадию изменения энергетического состояния при фазовом переходе анатаза в рутил $aTiO_2 \rightarrow rTiO_2$. В этот период происходит перестройка порядка кристаллической решетки, увеличивается подвижность ее составных частей и, таким образом, стимулируется реакционная способность оксида титана. По литературным данным анатаз-рутил трансформация (APT) происходит в интервале температур 600-800 °C [69], энергетического воздействия которого недостаточно для фазообразования целевых продуктов в системе *Ti-B-O-C*, и восстановление стабильного неактивного рутила $rTiO_2$ углеродом становится возможным только в интервале температур 1350-1550 °C.

Таким образом необходимо стабилизировать анатазную модификацию диоксида титана, чтобы переход осуществлялся при температурах синтеза 1050 °C. Теоретически и практически доказано в работах [35, 150], что в определенных условиях можно значительно повысить его стабильность анатаза допированием (модифицированием) примесными элементами, в частности, ионами фтора, хлора и другими веществами.

3.1 Подготовка реакционной смеси. Гидролиз тетрахлорида титана

Гидролиз тетрахлорида титана необходим для образования аморфной структуры диоксида титана. На начальном этапе экспериментов использовалась метатитановая кислота (таблица 6), которая не взаимодействовала с реагентами. В ходе PCA (рисунок 26) выяснено, что часть реактива не имела полную аморфную структуру, но содержала включения диоксида титана в модификации анатаза и рутила. Процессы кристаллизации диоксида титана без термического воздействия подробно описано в работе [69], где авторы установили, что с течением времени наблюдается переход аморфного, гидратированного диоксида титана из ортотитановой кислоты в метатитановую кислоту с последующим образованием диоксида титана с кристаллической решеткой анатаз и рутил:



Поэтому было необходимо самостоятельно получить материал, состоящий из аморфного диоксида титана. При подготовке реакционной смеси использовались мерные стаканы, колбы, весы. Процесс проходил при постоянном перемешивании на магнитной мешалке фторопластовым якорем, инертным к агрессивным средам. Реакция гидролиза тетрахлорида титана осуществлялась с использованием аммиака, гидроксида натрия и дистиллированной воды по реакциям (22) и (26-30), термодинамические показатели которых представлены в таблице 13.

| Реакция | | ΔS | ΔG | Log(K) |
|---|---------|---------|---------|---------|
| | кДж | кДж/К | кДж | 208(11) |
| $(24) \operatorname{TiCl}_4 + \operatorname{NH}_4 OH + 3H_2 O = \operatorname{TiO}(OH)_2 + \operatorname{NH}_4 OH + 4HCl$ | -37,07 | -105,54 | -6,13 | 4,57 |
| (29) $TiCl_4+NH_4OH+4H_2O = Ti(OH)_4+NH_4OH+4HCl$ | -55,16 | -58,61 | -37,98 | 28,32 |
| $(30) \operatorname{TiCl}_4 + 4\operatorname{NaOH} = \operatorname{Ti}(\operatorname{OH})_4 + 4\operatorname{NaCl}$ | -648,33 | -166,52 | -599,52 | 106,83 |
| (31) $TiCl_4+4NaOH = TiO(OH)_2+4NaCl+H_2O$ | -561,78 | -319,54 | -468,10 | 83,42 |
| $(32) \operatorname{TiCl}_4 + 4\operatorname{H}_2\operatorname{O} = \operatorname{Ti}(\operatorname{OH})_4 + 4\operatorname{HCl}$ | -55,16 | -58,61 | -37,98 | 28,32 |
| $(33) \operatorname{TiCl}_4 + 3H_2O = \operatorname{TiO}(OH)_2 + 4HCl$ | 34,29 | 18,31 | 28,92 | -21,56 |

Таблица 13 – Термодинамика реакций гидролиза при t = 20 °C

По результатам термодинамических расчетов, приведенных в таблице 13, можно сделать вывод о том, что наиболее полное протекание реакции гидролиза обеспечивается использованием гидроксида натрия. При этом следует обратить внимание на образование соли *NaCl*, которую извлекали из раствора посредством многократной промывки и фильтрации с использованием фильтровальной бумаги (синяя лента, рисунок 28).





Рисунок 28 – Фотографии процесса гидролиза *TiCl*₄, фильтрации и образца полученного порошка *Ti(OH)*₄

По окончании фильтрации часть материала была проанализирована на рентгеновском дифрактометре (рисунок 27) для определения примесных элементов, в частности *NaCl*, а также для идентификации кристаллической структуры диоксида титана, в результате была выявлена аморфная структура порошка без присутствия *NaCl*, *TiO*₂ в форме анатаза и рутила [60, 61].

Высушенный порошок *Ti*(*OH*)₄ при комнатной температуре поступал на следующую стадию – допирование.

3.2 Допирование диоксида титана

3.2.1 Допирование диоксида титана ионами фтора

Поскольку $Ti(OH)_4$ переходит в $TiO(OH)_2$ при комнатной температуре, что обсуждалось в работе Седневой [35], принимаем за реагирующее вещество метатитановую кислоту $TiO_2 \cdot H_2O$ в реакциях допирования, к тому же с точки зрения термодинамики (таблица 14) $TiO_2 \cdot H_2O$ более предпочтительна в получении допированного анатаза. Процесс модифицирования (допирования) фтор-ионом протекает по схеме гидролиза (35), который в присутствии фтористоводородной кислоты (источник фтор-иона) и гидроксида аммония (активатор гидролиза и регулятор pH) происходит с образованием комплекса метатитановой кислоты в

водной среде. С разогревом аморфной допированной смеси в атмосфере воздуха при 300-400 °С в период кристаллизации анатаза из осадка происходит удаление воды:

$$TiO(OH)_2 F \rightarrow a - TiO_2 F + H_2 O\uparrow,$$
 (34)

с получением допированного анатаза.

Таблица 14 – Термодинамика реакций допирования диоксида титана при t = 20 °C

| Реакция | ΔH | ΔS | ΔG | Log(K) |
|---|---------|---------|---------|--------|
| i vungini | кДж | кДж/К | кДж | |
| $(35) \operatorname{Ti}(OH)_4 + 2HF = \operatorname{Ti}OF_2 + 3H_2O$ | -99,56 | -214,03 | -36,81 | 6,56 |
| $(36) \operatorname{TiO}(OH)_2 + 2HF = \operatorname{TiOF}_2 + 2H_2O$ | -175,25 | -17,67 | -170,07 | 30,31 |

Для определения интервалов АРТ модифицированный фтором оксид титана последовательно подвергался нагреву до 1100 °С в различных атмосферах (рисунок 29). Каждая из полученных точек на графике отражает количество рутильной фазы после нагрева и выдержки не модифицированных (TiO_2) и допированных ($TiOF_2$) образцов при фиксированной температуре в течение 15 минут.



Рисунок 29 – Переход из анатаза в рутил (АРТ) при различных атмосферах

Как следует из полученных данных рисунка 29, нагрев допированного диоксида титана 1 в аргоне стимулирует АРТ, ровно, как и в условиях вакуума

исходного 2 и допированного 4 диоксида титана. При этом определено, что повышенная реакционная способность анатаза при 800-1000 °C сохраняется в атмосфере воздуха исходного 3 и допированного 5 TiO_2 , поэтому активирование a- $TiOF_2$ в составе реакционной $TiO_2 - B_2O_3 - C$ смеси предполагает его восстановление С образованием гомологического ряда оксидов $Ti_n O_{2n-1}$ одновременно с процессом АРТ в установленных условиях. Это означает, что с углеродом взаимодействует не конечная фаза $r-TiO_2$, а промежуточная $a-TiO_2$ с находящейся в процессе изменения кристаллической решеткой.

Таким образом предполагается, что в текущем интервале температур 800-1000 °С, несмотря на незначительный эндотермический барьер, активированный оксид титана будет последовательно восстанавливаться углеродом до карбида титана по схеме $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC$. Важно также учитывать, что в ходе восстановления монооксида титана $TiO \rightarrow TiC$ возможно образование твердых растворов. В результате, получаемые монооксид и карбид титана с недостатком кислорода и углерода могут рассматриваться как твердый раствор TiC-TiO или как карбид титана с образованием оксикарбида титана TiCO. Эта фаза находится в процессе перестроения кристаллической решетки и является также активной для взаимодействия в реакционной смеси TiO_2 - B_2O_3 -C. Поэтому нестехиометрические оксикарбиды при дальнейшем нагреве и выдержке при 1050 °C с термодинамической точки зрения являются наиболее предпочтительными фазами для взаимодействия с углерод- и борсодержащими компонентами с последующим образованием диборида титана TiB_2 .

При изучении практической возможности восстановления допированного оксида титана углеродом и установлении условий фазообразования с нагревом реакционной смеси до 1050 °C подготавливались реагенты в композиции с мольным соотношением a- $TiO_{2-x}F_x$: C = 1:13. Посредством золь-гель метода полученный прекурсор дегидратировали в сушильном шкафу и затем производили нагрев в атмосфере аргона с выдержкой до 2 ч при 1050 °C.



Рисунок 30 – Результаты РФА образцов $1TiO_2$: 13С после выдержки $\tau = 2$ ч, t = 1050 °C в разряженной атмосфере.

Как следует из представленных результатов РФА (рисунок 30) продуктов реакции:

$$a - TiO_2F + C \longrightarrow TiO + F + CO\uparrow, \tag{37}$$

фазообразование последовательно развивалось от анатазной фазы $a-TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7$ $\rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow TiO$. При этом фазообразование развивается непосредственно от анатазной модификации, т.е. в процессе активирования кристаллической решетки и повышения реакционной способности TiO_2 . Соединения Ti_2O_3 не найдено при РФА, что может означать формирование монооксида титана через восстановление Ti_3O_5 : $Ti_3O_5 + 2C \rightarrow 3TiO + 2CO$.

Таким образом, допирование оксида титана фтором позволяет экономить энергию на фазообразование ряда $Ti_n O_{2n-1}$ и осуществлять процесс при температурах ниже 1100 °C.

3.2.2 Фор-опыт по допированию диоксида титана ионами хлора

В природе диоксид титана кристаллизуется в форме анатаза, рутила и брукита, которые являются широкозонными полупроводниками, то представляет интерес использование из различных форм в токопроводящей керамике или Благодаря сочетанию электрических огнеупорах. И оптических свойств наибольший интерес представляет именно анатаз, структура которого постепенно переходит В модификацию рутил диоксида титана, теряя свои фотокаталитические свойства. Гидратированный диоксид титана обладает

значительной адсорбционной способностью, как к катионам, так и к анионам. При этом, содержание примесей в TiO_2 зависит от pH среды при осаждении, а также от природы самого концентратора и исходного соединения титана. Поэтому, существует модифицирования диоксида титана или допирования различными анионами с целью регулирования его перехода в другие модификации. Учитывая известные работы Т.А. Седневой, Э. П. Локшина, А.Т. Беляевского, В.Т. Калинникова, А.N. Banerjee, H. Wang, J.P. Lewis, которые использовали различные модифицирующие агенты, проведены исследовательские работы по введению новых типов прекурсоров и отдельных реагентов в различных сочетаниях и условиях.

Задачей настоящего исследования являлась попытка упростить технологию допирования с максимальным выходом анатаза при высокой термической стабильности. Фор-опыт заключался в реализации гидролиза тетрахлорида титана в дистиллированной воде с последующим интенсивным нагревом допированного хлор-ионом, поступающего из соляной кислоты, диоксида титана для сохранения стабильности анатаза при росте температуры. Одним из условий эксперимента было отсутствие дополнительных добавок соляной кислота – источника хлориона.

Таким образом, метатиновая кислота по реакции (39) реагирует с соляной кислотой с получением комплекса *TiOCl*₂:

$$TiCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2TiO_3 + 4HCl \tag{38}$$

$$H_2 TiO_3 + 2HCl \rightarrow TiOCl_2 + 2H_2O \tag{39}$$

После сушки образцов при 80 °С проведен их обжиг в муфельной печи с целью определения воздействия термического влияния на анатаз-рутил трансформацию (АРТ). Анализ полученных образцов проведен на рентгеновском дифрактометре XRD-7000s, излучение Си Ка (рисунок 31).



Рисунок 31 – РФА образца диоксида титана, модифицированного Cl-ионом при 800 °C

Сравнивая полученные результаты, сделан вывод о том, что предложенная методика допирования может быть реализована в полном объеме, поскольку APT замедляется в допированном *Cl*-ионом диоксиде титана до 600 °C. Доказана перспективность использования данного модифицирующего агента, учитывая полученные результаты по реакции гидролиза (38) при образовании комплекса $TiOCl_2$ (39), без использования дополнительных прекурсоров в реакционной смеси. Тем не менее, при температуре 800 °C диоксид титана, допированный *Cl*-ионом, имеет рутил-модификацию, что говорит о недостаточном количестве допирующего агента [40].

3.2.3 Термогравиметрический анализ исходного и допированного диоксида

титана

Посредством термогравиметрического анализа (ТГ) было изучено изменение массы образца в зависимости от температуры. Метод заключается в

64

наблюдении исследуемой массы навески вещества при изменении eë температуры. После проведенного анализа построен график зависимости изменения массы навески от температуры. Для интерпретации результатов ТГобработка ТГ-кривых, анализа необходима что широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров, влажности материалов, доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества и сухого остатка растворенных веществ.

При синхронном ТГ-ДТА/ДСК анализе одновременно измеряется изменение теплового потока и массы образца как функция от температуры или времени, обычно при этом используется контролируемая атмосфера. Такой синхронный анализ не только увеличивает производительность измерений, но и упрощает интерпретацию результатов, благодаря возможности отделить эндо- и экзотермические процессы, не сопровождающиеся изменением массы (например, фазовые переходы) от тех, при которых происходит изменение массы (например, дегидратация).

Таким образом, образцы исходного гидратированного диоксида титана и допированного диоксида титана подвергались ТГ анализу для регистрации изменения массы в зависимости от температуры и определения эндо- и экзотермических процессов, протекающих при фазовом переходе, в частности АРТ.

ТГА исходного гидратированного диоксида титана (рисунок 32) показывает фазовое образование анатаза при 380,64 °C и образование рутила в интервале 566,74-756,58 °C, что сопоставимо с литературными данными [67, 70, 124].



Рисунок 33 – РФА исходного гидратированного диоксида титана при t=400 °С и допированного диоксида титана при t=800 °С

Рентгенограммы рисунка 33 демонстрируют фазовое превращение оксида титана в анатаз, исходного при 400 ° C (а) и допированного при 800 ° C (b).

66



График ТГА на рисунке 34 допированного диоксида титана показывает начальную точку образования анатаза при 450 °C, затем небольшую часть рутила при 750 °C. Большая часть фазы анатаза (> 70 масс. %) была выдержана до 1000 °C, что говорит о положительном опыте стабилизации диоксида титана посредством допирования [41, 59].

3.3 Синтез диборида титана

После операции допирования аморфного диоксида титана последовательно при постоянном перемешивании добавляли борную кислоту и сахарозу до мольного соотношения $TiO_2:B_2O_3:C$ от стехиометрического 1: 1: 5 до 1: 5: 10. Готовая смесь сушилась при комнатной температуре в течение 24 ч, затем при 90 °C в сушильном шкафу в течение 3 ч. Материал из жидкого состояния переходил в гелеобразное. При инсталляции корундового тигля с содержимым в герметичную реторту проводился нагрев реактанта. На основе результатов опытов по допированию предпринято двустадийное термическое воздействие: до

67

900 °C с выдержкой 1 ч для обеспечения полной кристаллизации аморфного вещества диоксида титана в модификации анатаза и проведении допирования; последующий нагрев до 1050 °C с выдержкой 3-5 ч для проведения реакции синтеза. Первую стадию проводили в воздушной атмосфере для поддержания оксида титана в активном состоянии. По окончанию выдержки ($\tau = 1$ ч, t = 900 °C) из объема реторты откачивался газ посредством форвакуумного насоса Siemens и производился нагрев до 1050 °C с выдержкой 3-5 ч. Часть экспериментов проведена в атмосфере аргона.

Синтез проводился согласно реакции:

$$TiOF_2 + 2H_3BO_3 + 2,5C = TiB_2 + 2H_2O + 2,5CO_2 + 2HF,$$
(26)

термодинамика которой представлена в таблице 15.

| Ί | Габлица 1 | 15 – | Te | рмодинамика | реакции | синтеза | дибо | рида | титана |
|---|-----------|------|----|-------------|---------|---------|------|------|--------|
| | , | | | | | | / / | | |

| Реакция | t | ΔΗ | ΔS | ΔG | Log(K) | |
|----------|------|---------|----------|---------|--------|--|
| т сакция | °C | кДж | кДж/К | кДж | | |
| (26) | 800 | 1227,00 | 1182,772 | -42,29 | 2,06 | |
| (20) | 1050 | 1264,56 | 1214,13 | -341,91 | 13,50 | |

С увеличением температуры происходит рост скорости реакции. Выдержка в течение 1 часа в атмосферах аргона и вакуума при 1050 °C приводит к интенсификации образования монооксида *TiO*. С увеличением длительности выдержки в интервале 800-1070 °C с участием *TiO* развивается два конкурирующих процесса – в результате карботермического восстановления происходит образование оксикарбида *TiCO* и в контакте с B_2O_3 развивается фазообразование промежуточного соединения *TiBO*₃:

$$TiO + C \rightarrow TiCO,$$
 (40)

$$TiO + B_2O_3 \rightarrow TiBO_3 + BO\uparrow.$$
 (41)

В составе смеси эти два параллельно идущих процесса можно представить следующим образом:

$$2TiO + B_2O_3 + C \rightarrow TiCO + TiBO_3 + BO.$$
(42)

При этом образование карбида титана в данном процессе невозможно (t = 1050 °C, Δ H = 70,69 кДж, Δ S = 35,55 кДж/К, Δ G = 23,66, Log(K) = 3,91):

$$2TiO + 3C = 2TiC + CO_2. \tag{43}$$

Дальнейшее восстановление этой смеси при 1050 °С происходит в соответствии с реакциями:

$$2TiBO_3 + 6C \rightarrow TiB_2 + TiC_xO_{l-x} + 5CO \tag{44}$$

$$TiCO + B_2O_3 + 3C \rightarrow TiB_2 + 4CO \tag{45}$$

При стехиометрическом количестве реагентов в рассматриваемых экспериментах получили продукт оксикарбид титана с примесью диборида титана *TiB*₂.

Таким образом, по результатам исследований обнаруживается следующая последовательность карботермического восстановления оксида титана:

$$TiO_2 \rightarrow TiO \rightarrow TiBO_3 \rightarrow TiCO + TiB_2 \rightarrow TiB_2$$
 (46)

При корректном составлении исходной реакционной смеси и с избытком исходных компонентов конечной фазой синтеза является диборид титана *TiB*₂.

С учетом установленных особенностей фазообразования в системе TiO_2 - B_2O_3 -С и зависимости выхода конечного продукта от исходного состава смеси, атмосферы и температурного режима синтеза, проведена серия экспериментов с повышенным избытком оксида бора. На рисунке 35 представлены результаты исследований в вакууме, на рисунке 36 в атмосфере аргона.



Рисунок 35 – Результаты РФА после синтеза в вакууме ($\tau = 4$ ч, t = 1050 °C)



Рисунок 36 – Результаты РФА после синтеза в аргоне ($\tau = 4$ ч, t = 1050 °C)

В результате синтеза смеси TiO_2 - B_2O_3 -C в атмосфере аргона при 1050 °C получен окисленный диборид титана – борат титана $TiBO_3$ со примесями оксидов титана, что связано с присутствием кислорода в инертном газе:

$$TiB_2 + 2O_2 = TiBO_3 + BO. \tag{47}$$

При вакуумировании объема реторты получен диборид титана *TiB*₂ со следами недовосстановленного оксикарбида титана:

$$TiCO + B_2O_3 + C \rightarrow TiB_2 + 2CO_2 \tag{48}$$

Фаза B_2O_3 в составе продуктов синтеза не обнаружена, что дает основания предполагать газификацию оксида бора при температурах выше 1000 °C [10-14, 26, 63].

3.4 Разработанные технические решения по способу получения порошка диборида титана

Способ получения порошка диборида титана (Патент РФ на изобретение № 2684381).

Изобретение относится к металлургии тугоплавких соединений, в частности к получению диборида титана, и может быть использовано в качестве керамики и защитного покрытия в высокотемпературных агрегатах.

Способ включает приготовление мокрой реакционной смеси исходных компонентов в виде тетрахлорида титана, борной кислоты и восстановительного реакционной агента В виде сахарозы, сушку смеси И последующее карботермическое восстановление смеси при нагреве. Карботермическое восстановление реакционной смеси ведут при нагреве до температуры 950-1000 °С с выдержкой в атмосфере динамического вакуума после проведения операции модифицирования. Обеспечивается повышение эффективности производства порошка диборида титана, упрощение технологического процесса получения порошка диборида титана и снижение температуры синтеза.

Техническим результатом изобретения является упрощение технологического процесса получения порошка диборида титана и снижение температуры синтеза.

Технический результат достигается тем, что приготовление мокрой смеси осуществляется путем гидролиза тетрахлорида титана в дистиллированную воду при постоянном перемешивании, с получением гидратированного диоксида титана и соляной кислоты, далее гидратированный диоксид титана модифицируется хлор-ионом, с получением комплекса метатитановой кислоты, и проводится карботермическое восстановление реакционной смеси при нагреве до температур от 950 до 1000 °C с выдержкой в атмосфере динамического вакуума в течении от 3 до 4 часов.

Способ осуществляется следующим образом. Начальной стадией синтеза диборида титана является процесс приготовления мокрой реакционной смеси путем добавления тетрахлорида титана в дистиллированную воду, в результате взаимодействия образуется гидратированный диоксид титана и соляная кислота. Для активации процесса модифицирования добавляется гидроксид аммония до pH от 4 до 5. Операция приготовления мокрой реакционной смеси проводится при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 часа. Процесс модифицирования оксида титана хлор-ионом происходит на молекулярном уровне и представляет самый близкий уровень ассоциации с хлором. Таким

71

образом, достигается стабилизация анатаза до температур синтеза и повышение реакционной активности исходных веществ.

гелеобразный Далее В раствор последовательно при постоянном перемешивании добавляются остальные компоненты реакционной смеси: борная кислота и сахароза. Готовая смесь сушится при температуре от 90 до 100 °С в сушильном шкафу. Полученный агломерированный композит нагревается в герметичной ячейке в атмосфере динамического вакуума до температуры от 950 до 1000 °С. С разогревом смеси происходит последовательное удаление воды. Гидратированный диоксид титана, содержащий в своей структуре ион хлора, остается стабильным при нагреве до интервала температуры от 900 до 1050 °C, в трансформация происходит анатаза В рутил перестройкой котором С кристаллической решетки и параллельно идущим синтезом диборида титана. Завершение этого процесса происходит в вакууме с выдержкой в течение от 3 до 4 ч. Полученный порошок направлялся на РФА, по результатам которого выход диборида титана составил 96-98 %.

Таким образом, при использовании золь-гель метода подготовки исходной реакционной смеси, учитывающей стехиометрию карботермической реакции, продуктом синтеза является чистый неагломерированный порошок диборида титана TiB₂.

Выводы к главе 3

В главе 3 проведены исследования по низкотемпературному синтезу диборида титана, включающему золь-гель метод подготовки реакционной смеси и допирования диоксида титана. По итогам главы сделаны следующие выводы:

1. В системе Ti-B-C-O можно получать вещества, которые имеют большое значение для промышленного применения и изготовления изделий. В частности, TiO_2 , TiB_2 , TiC и B_4C , обладая в компактном виде высокими прочностью, теплопроводностью, стойкостью против износа, агрессивных сред и нейтронного облучения, применяются в фотовольтаике, в качестве пигментов огнеупоров, износостойких и термостойких покрытий и изделий, компонентов брони, а также
в качестве поглощающего материала для регулирующих стержней ядерных реакторов и в других направлениях.

2. При подготовке реакционной смеси необходимо получить аморфный диоксид титана в гидратированной форме ($Ti(OH)_4$ или $TiO(OH)_2$). Предпочтительно выполнять операцию гидролиза $TiCl_4$ с использованием гидроксида натрия, при этом образуется соль NaCl, которая извлекается из раствора посредством многократной промывки и фильтрации с использованием фильтровальной бумаги (синяя лента).

3. Нагрев исходного и допированного диоксида титана в вакууме и в аргоне стимулирует АРТ. Повышенная реакционная способность анатаза при 800-1000 °C сохраняется наиболее длительный период в атмосфере воздуха исходного и допированного TiO_2 , поэтому активирование a- $TiOF_2$ в составе реакционной смеси TiO_2 - B_2O_3 -C предполагает его восстановление с образованием гомологического ряда оксидов Ti_nO_{2n-1} одновременно с процессом АРТ в установленных условиях, что является ключевым определением процессов восстановления модифицированного оксида титана.

4. В результате синтеза смеси в TiO_2 - B_2O_3 -C в атмосфере аргона при 1050 °C получен борат титана $TiBO_3$ со следами оксидов титана, что связано с присутствием кислорода в инертном газе. Проведение эксперимента в вакууме позволило получить диборид титана TiB_2 со следами недовосстановленного оксикарбида титана. Фаза B_2O_3 в составе продуктов синтеза не обнаружена, что дает основания предполагать газификацию оксида бора при температурах выше 1000 °C.

5. По результатам исследований обнаружено образование диборида титана через получение промежуточных фаз монооксида титана, бората титана, оксикарбида титана:

$$TiO_2 \rightarrow TiO \rightarrow TiBO_3 \rightarrow TiCO + TiB_2 \rightarrow TiB_2.$$
 (46)

При использовании золь-гель метода подготовки исходной реакционной смеси, учитывающей стехиометрию карботермической реакции, продуктом синтеза является чистый неагломерированный порошок диборида титана *TiB*₂.

Научное положение 1: Выход диборида титана в виде порошка на уровне 96-98 %, при достижении равномерного образования мелкозеренной структуры, обеспечивается условиями процесса низкотемпературного синтеза смеси TiO_2 - B_2O_3 -C при 1050 °C в вакууме до -1 атм через получение промежуточных фаз монооксида титана, бората титана, оксикарбида титана.

ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДИБОРИДА ТИТАНА В КАТОДНЫХ БЛОКАХ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Вопросы повышения качества и эксплуатационных характеристик катодных блоков решаются за счет комплексного подхода: подбор состава, добавление модифицирующих добавок, применение различных методов прессования и обжига. Тем не менее все еще остается актуальной задачей получение высококачественного катодного материала для повышения срока службы алюминиевых электролизеров. В связи с этим представляет научно-технический интерес в получении катодной массы с улучшенными техническими и физикохимическими свойствами.

Результаты теоретических и практических исследований в развитии катодных блоков алюминиевых электролизеров, представленные в Главе 1, показывают перспективность применения диборида титана, используемого в качестве модифицирующей добавки в основной массе углеграфита. С помощью тугоплавкого и химически инертного к КГР TiB_2 можно добиться смачиваемости расплавленным алюминием поверхности подины, увеличить электрическую проводимость, механическую прочность и срок эксплуатации агрегата. Результаты Главы 3 определили возможность и условия низкотемпературного синтеза диборида титана, что позволит расширить использование добавки в подинах электролизеров.

Диборид титана, полученный низкотемпературным методом, ранее не применялся в составе углеграфитовых изделий огнеупорных материалов, поэтому есть научный интерес к изучению его влияния на электролиз КГР.

В данной главе проведены эксперименты по получению модифицированной структуры образцов катодных блоков с целью определения достаточного содержания добавки диборида титана, увеличения электрической проводимости и изучения эффекта смачиваемости.

4.1 Исследование электрической проводимости катодных блоков, модифицированных низкотемпературным диборидом титана

Одним из важнейших свойств катодных блоков является удельное электросопротивление (УЭС), которое оказывает влияние на падение напряжения в подине, что может составлять до 10 % в расчетах электрического баланса электролизера. Снижение УЭС уменьшит падение напряжение в подине агрегата получения алюминия, и, следовательно, снизит часть расходов электроэнергии.

В соответствии со стандартом ГОСТ Р ИСО 11713-2014 («Материалы углеродные для производства алюминия. Катодные блоки и обожженные аноды. Определение удельного электрического сопротивления при температуре окружающей среды») устанавливающем методы определения УЭС катодных блоков и обожженных анодов, используемых в производстве алюминия, на образцах при температуре окружающей среды, проведения замеры падения напряжения. Сущность метода заключается в пропускании постоянного электрического тока через образец заданного поперечного сечения, последующем измерении падения напряжения между датчиками и расчете УЭС.

Используемые на производстве катодные блоки существенно отличаются по показателям УЭС в обожженном состоянии на 20-40 мкОм·м ($\rho = 30-60$ мкОм·м), что вызывает локальные перенапряжения и перегревы в подине, неровное распределение тока, инициирующее процесс неравномерного износа подины. Таблица 16 – Результаты измерения УЭС катодных блоков, модифицированных низкотемпературным диборидом титана

| Содержание ТіВ ₂ , мас. % | <i>ρ</i> , мкОм∙м (при 960 °С обжига) |
|--------------------------------------|--|
| 0,0 | 53 |
| 2,5 | 48 |
| 5,0 | 42 |
| 7,5 | 37 |
| 10,0 | 34 |
| 12,5 | 32 |
| 15,0 | 31 |

Результаты измерения УЭС обожженных образцов с различным содержанием диборида титана при температуре процесса электролиза 960 °С представлены в таблице 16 и на рисунке 37.

График на рисунке 37 показывает практически линейное снижение УЭС по мере увеличения содержания *TiB*₂. По мнению авторов [88, 91, 101] можно сделать вывод о том, что содержание модифицирующей добавки более 15 % нецелесообразно, поскольку большее значение несущественно влияет на уменьшение УЭС, смачиваемость алюминием. При ЭТОМ наблюдается окисление частиц диборида титана с увеличением объема интенсивное тонкодисперсного порошка, что влечет к сокращению срока эксплуатации.





Таким образом, основываясь на литературных данных и проведенных испытаниях можно сделать заключение о рациональном содержании модифицирующей добавки в блоках в диапазоне 7,5-12,5 мас. % для увеличения электропроводимости.

4.2 Исследование электролитной пленки между алюминием и катодом

Работы, проведенные авторами [77, 94, 132], не затрагивали вопросы о протекающих процессов образования карбида алюминия Al_4C_3 на поверхности подины и локальных участках приповерхностного слоя. Недооценка этих существующих процессов вносит неточности в конечные результаты синтеза смачиваемых покрытий.

В статье [11] представлены комплексные и систематические исследования покрытий, смачиваемых алюминием *Ti-B-C* на углеродном катоде, по двум способам:

- последовательное электроосаждение компонентов соединения (*Ti* и *B*);
- электрохимическое борирование углеродтитановой катодной поверхности.

Исследование электролитной пленки между алюминием и катодом целесообразно проводить именно подобными способами, поскольку они позволяют оценить в динамике процесс образования пленки. В этой главе рассматриваются вопросы действующих механизмов высокотемпературного электрохимического синтеза смачиваемых покрытий на катодной поверхности алюминиевых электролизеров, детально изучены электрохимические процессы, в качестве результатов представлены механизмы электрохимического синтеза соединений, ответственных за эффект смачивания алюминием углеродного катода.

4.2.1 Метод последовательного электроосаждения компонентов соединения

Методом последовательного электроосаждения соединений титана и бора предполагается, что первый осаждаемый компонент на катодной углеродной поверхности образует соответствующий слой активной подложки из своих карбидов (*TiC* или B_4C). Следующий элемент взаимодействует с этим карбидным слоем и углеродом катода до образования соединений в системе *Ti-B-C*. Формирование смачиваемого покрытия происходит только на поверхности

углеродного катода, во время пускового периода электролизера и с высокими концентрациями титана и бора в электролите.

Многочисленные попытки в определенных условиях электролизного эксперимента получить равномерный слой из Ті-В-С на углеродной поверхности заканчивались визуальным смачиванием катода слоем электролитически осажденного алюминия (рисунок 38). При рассмотрении под микроскопом x55 смачиваемость была квалифицирована как "псевдосмачиваемость", поскольку контакт алюминия с поверхностью реализуется через малоподвижную электролитную прослойку непостоянной толщиной от 50 до 200 мкм (рисунок 39). Подобный результат достигался в работе [94] без акцентирования внимания на химический состав прослойки и без объяснения причин такого явления. Таким образом, была предпринята попытка изучить механизм "псевдосмачиваемости".



Рисунок 38 – Внешний вид катода после эксперимента



Пленка электролита

Рисунок 39 – Микроструктура образца (х55)

В пробах поверхности катодных блоков посредством рентгенофлуоресцентного анализа не обнаружено ожидаемых соединений, которые могли стимулировать смачиваемость алюминием – TiB_2 и TiC, несмотря на это было не понятно наличие алюминия на катоде.

В смачиваемого исследованиях процесса образования покрытия использовался SEM-EDS анализ участков образцов на границе алюминий-катод. Поэлементный состав электролитной прослойки определялся энергодисперсионным анализом по линии сканирования из области алюминия в область углерода (красная линия на рисунке 40). На переходном локальном участке наблюдалось резкое увеличение концентраций Na, Al и F, который соответствует 150 мкм прослойке электролита щелочного состава (рисунок 41) с примесями. На графике рисунка 41 показаны концентрационные уровни активных компонентов в области электролитной прослойки.



Рисунок 40 – Изменение концентраций компонентов образца



Рисунок 41 – Содержание примесей в электролитной прослойке образца

Из представленных данных рисунков 40 и 41 следует, что в прослойке могут присутствовать частицы карбидов бора B_4C и титана *TiC*, но в точке 10 электролитного слоя и далее в углеродной массе титан практически отсутствует (0,3 %), а соотношение алюминия к углероду близко к составу карбида алюминия Al_4C_3 . Поэтому вероятным следует считать насыщение этого слоя растворенным карбидом алюминия, который был обнаружен РФА в поверхностной пробе образца в количестве 3,22 масс. %.

Состав электролитной прослойки можно определить, как $1,2NaF \cdot 0,33AlF_3 \cdot 0,33Al_4C_3$. Очевидно, что это соединение является продуктом растворения карбида алюминия в криолите:

$$0,33Al_4C_{3(m6.)} + 0,33AlF_{3(\mathcal{H}_{.})} + 1,2NaF_{(\mathcal{H}_{.})} = Na_{1,2}Al_{1,6}CF_{2,2(p-p)}$$
(49)

Сформированная в этом эксперименте прослойка между алюминием и углеродом представляет собой смесь продуктов растворения карбида алюминия с карбидами бора и титана ($Al_4C_3+B_4C+TiC$), что говорит об образовании электролитной прослойки между алюминием и углеродной поверхностью после появления слоя алюминия на катоде.

Таким образом, при электрохимическом восстановлении оксидов титана и бора из криолитового расплава синтез TiB_2 и TiC на неоднородной поверхности углеродного катода происходит только на локальных участках. Смачивающие свойства такой поверхности приводят к тому, что присутствующий фильтрат электролита перераспределяется в объеме катода и оттесняет слой алюминия от поверхности сначала через участки, которые не имеют соединений карбида и борида титана, а затем по всей поверхности. Создаются условия для образования карбидов алюминия. Механизмы образования карбида алюминия хорошо известны [77, 132]:

$$4Na_{3}AlF_{6} + 12Na + 3C = Al_{4}C_{3} + 24NaF.$$
(50)

При этом на поверхности катода превалирующим является процесс прямого химического взаимодействия исходных элементов:

$$4Al + 3C = Al_4C_3,\tag{51}$$

или альтернативный электрохимический процесс:

$$4Al^{3+} + 3C + 12\hat{e} = Al_4C_3. \tag{52}$$

Образующиеся на поверхности катода фрагменты смачиваемого слоя – дибориды и карбиды титана, а также карбид алюминия растворяются в электролитной прослойке между катодом и алюминием, образуя Al-Ti-B-O-Cгустую суспензию (Ti_xC_y , Ti_xB_y , Al_xB_y , Al_xO_yC , Al_xC_y и др.). Эта суспензия с электронной проводимостью вызывает смачивание катодной поверхности алюминием, но при длительном процессе в индустриальном электролизере слой суспензии без добавления соединений титана и бора заменяется на ординарную прослойку электролита с последующей потерей смачивания алюминием катодной поверхности.

4.2.2 Метод электрохимического борирования углеродтитановой катодной поверхности

Метод электрохимического борирования углеродтитанового катода предполагает восстановление бора на поверхности блока, которая имеет в составе металлический титан и его оксиды. При первичном рассмотрении образца видно смачивание алюминием углеродной поверхности (рисунок 42).



Рисунок 42 – Поперечный разрез образца

Методами РФА и SEM-EDS исследований поверхностного слоя катода обнаружены TiC и TiB_2 , ответственные за эффект смачивания. Электронная микроскопия образцов проводились на участках границы Al-C. На представленном участке образца (рисунок 43) присутствие смачиваемого покрытия прослеживается отчетливо, также можно различить области различной контрастности.



Рисунок 43 – Микроструктура образца (х55)

Для подтверждения и уточнения локального расположения смачиваемого слоя проводился EDS-анализ этого и других участков. Анализ свидетельствует о присутствии двойных соединений TiB_2 и в тройной системе Ti-B-C, состав которых соответствует $TiB_{7,3}C_{4,1}$ и $TiB_{6,4}C_{8,4}$. Между слоем Al и слоем Ti-B-C какие-либо другие включения и фазы отсутствуют, что свидетельствует о полной смачиваемости катодной поверхности алюминием.

Область, насыщенная карбидными соединениями и компонентами электролита, находится на линии ЭДС-сканирования между точками 11 и 15 рисунке 43, которая является электролитной пленкой толщиной 100-200 мкм и с химическим составом на рисунке 44. Соотношение элементов Al:C:O по краям области у поверхности углеродного тела и смачиваемого слоя соответствует составу оксикарбидов алюминия $0,33Al_2O_3 \cdot 0,67Al_4C_3$:

$$1,33Al_2O_{3(me.)} + 0,33Al_4C_{3(me.)} = Al_4O_4C_{(me.)}.$$
(53)



Рисунок 44 – Результаты EDS-анализа по линии спектров межу точками 11 и 15

Точка 14 показывает соотношение элементов, приближенное к карбиду алюминия, который можно представить, как Al_4C_3 . В точке 13 соотношение компонентов соответствует составу $3NaF \cdot 1,7AlF_3 \cdot 0,33Al_4C_3$, который можно записать как $Na_3Al_3CF_8$. Это соединение по Одегарду [147] является продуктом растворения карбида алюминия:

$$Al_4C_{3(me.)} + 5AlF_{3(\mathcal{H}.)} + 9NaF_{(\mathcal{H}.)} = 3Na_3Al_3CF_{8(p-p)}.$$
(54)

Другой точки зрения придерживается Gudbrandsen, который обнаружил, что $Na_3Al_3CF_8$ является продуктом электрохимического растворения углерода на катоде:

$$C + 3AlF_{3} + 4Na^{+} + 4\hat{e} = Na_{3}Al_{3}CF_{8} + NaF.$$
(55)

Метод электрохимического борирования углеродтитановой катодной поверхности позволяет создать *Ti-B-C* смачиваемый слой на поверхности подины при этом образуется пленка электролита (сложный раствор оксикарбидов). Источником алюминия для карбидообразования служит металл прикатодного пространства, который осаждается на поверхности подины и проникает через поры *TiB*₂-покрытия, что доказано в работе [11].

При контакте электролита одновременно с углеродом катода и с покрытием в его слое может возникать градиент катодного потенциала. В условиях сосуществования алюминия и углерода идут электрохимические процессы:

$$4Al \to 4Al^{3+} + 12\hat{e},\tag{56}$$

в зоне электролита под покрытием, и

$$12\hat{e} + 3C \to 3C^{4-},\tag{57}$$

на углеродной поверхности под покрытием, с последующей реакцией в электролитной фазе

$$4Al^{3+} + 3C^{4-} \longrightarrow Al_4C_{3(m6.)}.$$
(58)

Проникновение алюминия в поры смачиваемого покрытия обеспечивает условия образования карбида алюминия при контакте атомарного металла с углеродной поверхностью:

$$4Al + 3C = Al_4C_3. (59)$$

Увеличение слоя этого соединения может привести к отслоению покрытия и его разрушению. С другой стороны, в электролитном слое под смачиваемым покрытием могут идти параллельные процессы, подавляющие образование карбида алюминия. Титан (из катода) и бор (электроосажденный) в виде своих оксидов также взаимодействуют с растворенным алюминием до образования элементарных титана и бора:

$$B_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2B, (60)$$

$$3TiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Ti,$$
 (61)

и последующего взаимодействия их между собой до образования боридов титана *TiB*₂.

Продукты реакций (60) и (61) при 960-1000 °С могут реагировать до образования карбида титана:

$$Al_4C_3 + 3Ti = 3TiC + 4Al.$$
(62)

Суммарная реакция уравнений (59), (61) и (62):

$$3TiO_2 + 4Al + 3C = 2Al_2O_3 + 3TiC,$$
(63)

энергия Гиббса которой $\Delta G_{1300K} = -375$ кДж/моль, что термодинамически благоприятствует подавлению роста и накопления твердой и растворенной фазы Al_4C_3 .

В результате соединения карбида алюминия в сложный состав соединений из TiB_2 -TiC- Al_2O_3 помимо поверхностного слоя происходит также в объеме межзеренного пространства катода, что доказано в промышленных условиях электролиза в работе [23].

Изучение особенностей карбидообразования в различных условиях синтеза смачиваемых покрытий позволило с большей полнотой понять механизмы приобретения углеродной катодной поверхностью смачивающих свойств. При электрохимическом восстановлении Ті и В на неоднородной углеродной поверхности, смачивающие свойства катода обеспечивает карбооксидная пленка состава *Al-Ti-B-O-C*, а не *Ti-B-C* соединения. Образование на поверхности катода когерентного слоя двойных и тройных соединений в системе *Ti-B-C* не исключает образование карбида алюминия в теле катода под смачиваемым слоем, но наличие плотного слоя и эффект смачивания алюминием создает условия для подавления негативного процесса карбидообразования до индивидуальной фазы Al_4C_3 или в виде ее растворов в фильтрате электролита $Na_3Al_3CF_8$. Полученные сведения дают основания внести коррективы В технологию высокотемпературного электрохимического синтеза смачиваемого алюминием слоя двойных и тройных соединений в системе Ті-В-С на поверхности углеграфитового катода [15, 64].

4.3 Рекомендуемые технические решения по способу увеличения электрической проводимости катодных блоков путем применения модифицирующей добавки

Рекомендации по внедрению диборида титана, полученного методом низкотемпературного синтеза, заключаются в изготовлении УГМ-*TiB*₂ катодного блока, техническое решение которых описано ниже.

87

Техническое решение достигается тем, ЧТО подготовка исходных материалов прокалку антрацита нефтяного включает И кокса В электрокальцинаторе при температуре от 1000 до 1500 °C в течении 4 ч, перемешивание полученного продукта с УГМ, каменноугольным пеком и модифицирующей добавкой в количестве от 7,5 до 12,5 масс. %, состоящей из порошка диборида титана, при этом процесс графитации заготовки ведут в печи путем нагрева изделия до температуры 2300 °C с продолжительностью 24 ч.

Способ реализуется В несколько стадий. Ha первой стадии подготавливаются исходные материалы. Для подготовки шихты из исходных материалов применяют смесительное оборудование. В качестве исходных материалов используются антрацит, нефтяной кокс, УГМ, каменноугольный пек и модифицирующая добавка в количестве от 7,5 до 12,5 масс. %, состоящей из порошка диборида титана. Предварительно осуществляется прокалка антрацита и нефтяного кокса в электрокальцинаторах при температуре от 1000 до 1500 °С в течение 4 ч с целью удаления влаги и летучих веществ, максимального уплотнения вещества, относительной стабилизации усадки материала, увеличения механической прочности, электропроводности. В смесительное оборудование добавляют прокаленный антрацит и нефтяной кокс, УГМ, каменноугольный пек, предварительно нагретый до температуры от 100 до 130 °C. Затем в полученную смесь добавляют модифицирующую добавку и перемешивают в течение 4 ч до получения однородной массы. На следующей стадии формования катодного блока полученная смесь загружается в оборудование для прессования заготовок. Прессование осуществляется при поддержании температуры от 100 до 130 °С на механическом прессовальном станке. Графитация изделия осуществляется в печах прямого нагрева. Процесс графитации производится при нагреве до температуры 2300 °С продолжительностью 24 ч, и постепенным охлаждением до установления комнатной температуры в печи.

Использование модифицирующей добавки, состоящей из порошка диборида титана при изготовлении катодных блоков объясняется следующим образом. Углеграфитовые материалы образуют и формируют фазы внедрения при нагреве

88

благодаря их слоистой структуре и протеканию реакции взаимодействия (пенетрации) в межслоевых пространствах структурных слоев. При применении модифицирующей добавки под действием высоких температур и процесса графитации наблюдается внедрение диборида титана в структуру графита изменяя химические и физико-механические свойства углеграфитового катодного блока, поскольку диборид титана благодаря тонкой дисперсности способен к значительной адгезии в теле УГМ, что способствует созданию монолитной и мелкозеренной структуры.

На следующей стадии графитации до установления температуры 2300 °C одновременно с процессом адгезии в структуре УГМ диборид титана взаимодействует с УГМ с образованием устойчивых соединений TiB_2 -C, при котором изменяется структура и свойства катодных блоков. Диборид титана является упрочняющим компонентом, повышающим стойкость к абразивному износу поверхности катодных блоков и электрическую проводимость. В результате обеспечивается снижение абразивного износа поверхности и удельного электросопротивления катодного блока, так как диборид титана имеет меньшее электрическое сопротивление по сравнению с углеродом.

Испытания способа получения образцов катодных блоков проводились в лабораторных экспериментах, в условиях, приближенным к действующему производству катодов. Прокалка антрацита и нефтяного кокса при температуре 1000 до 1500 °C в течение 4 ч осуществлялась в шахтной печи. Для обеспечения процесса равномерной прокалки с периодичностью раз в 20 минут проводилось перемешивание смеси. Полученная прокаленная смесь антрацита и нефтяного кокса перемешивание смеси. Полученная прокаленная смесь антрацита и нефтяного кокса перемещивается в течение 1 ч с каменноугольным пеком, предварительно нагретым до температуры от 100 до 130 °C, и с модифицирующей добавкой, и далее уплотняется в стальной форме с размерами d = 20 мм и h = 60 мм в прессовальном станке при P = 200 атм при одновременном поддержании температуры от 100 до 130 °C. Полученная уплотненная заготовка вынималась и помещалась в шахтную печь Таммана. На стадии графитации блоков производился нагрев до температуры 2300 °C со скоростью 30 град/мин и обжиг

при заданной температуре 24 ч. На заключительном этапе процесс графитации останавливался, печь отключалась, графитизированные образцы охлаждались в печи до комнатной температуры.

4.4 Техническое обоснование применения низкотемпературного диборида титана в катодной футеровке алюминиевого электролизера

Посредством электрического расчета электролизера ОА 300 было проведено технического обоснование применения низкотемпературного диборида титана в катодной футеровке.

Значение *W* зависит от величины среднего напряжения на электролизёре. Для этого проводят электрический расчёт алюминиевого электролизёра для определения потерь напряжения в основных узлах металлургического агрегата и найти значения греющего (U_{cp}), среднего (U_{cp}) и рабочего ($U_{pa\delta}$) напряжений.

Для составления баланса напряжения использовались данные конструктивного расчёта электролизёра, справочные данные и практические результаты эксплуатации электролизёров с ОА.

Исходные данные для расчёта:

- сила тока – 300 кA;

- выход по току – 95 %;

- количество анодов – 40 шт.;

- размер анода в плане – 1450×700 мм,

– высота 600 мм;

- размер анодного массива – 3060×14760 мм;

- анодная плотность тока -0,74 A/см²;

- количество подовых секций – $20 \cdot 2$ шт = 40 шт.

- сечение катодных стержней – 2 [·] (200 х 100) мм.

- расстояние от анодов:

- до продольной стенки шахты – 360 мм;

- до торцевой стенки шахты – 200 мм;

- размер шахты в плане - 3780×15160 мм, глубина шахты – 600 мм.

Расчёт греющего напряжения U_{гр} производился по формуле:

$$U_{cp} = U_p + \Delta U_{ay} + \Delta U_n + \Delta U_{an} + \Delta U_{aa}, \mathbf{B},$$
(64)

где U_p – напряжение разложения глинозёма, В; $\Delta U_{a.y.}$ – падение напряжения в анодном узле, В; ΔU_n – падение напряжения в подине, В; $\Delta U_{_{3.n.}}$ – падение напряжения в электролите, В; $\Delta U_{a.y.}$ – падение напряжения от анодных эффектов, В.

Рабочее напряжение электролизера:

$$U_{pa\delta} = U_{cp} - U_{ah.9\phi.} + U_{oul.oc.}.$$
(65)

Электрический расчет выполнялся согласно действующим «Нормам технологического проектирования алюминиевого производства» ВНТП 25-86.

Расчёт напряжения разложения определялся по эмпирической формуле:

$$E_p = A + 0,37 \cdot i_a, \mathbf{B},$$
 (66)

где A – коэффициент (A = 1,13).

Таким образом:

$$E_{p} = 1,13 + 0,37 \cdot 0,74 + 0,2 = 1,6$$
 B,

где 0,2 – поправочный коэффициент для электролизёров с OA.

Расчёт падения напряжения в анодном узле:

$$U_{aH} = U_{y2} + U_{a-H} + U_{H} + U_{H-uu}, \tag{67}$$

где U_{yz} – падение напряжения в угольной части, В; $U_{a-\mu}$ – падение напряжения в контакте «анод – ниппель», В; U_{μ} – падение напряжения в ниппеле, В; $U_{\mu-\mu\mu}$ – падение напряжения на участке «ниппель–кронштейн–штанга–опорная шина», В.

а) Падение напряжения в угольной части анода рассчитывался по формуле:

$$U_{yz} = \frac{\Phi \cdot \rho_a \cdot l_{cp} \cdot I}{S_a},\tag{68}$$

где ρ_a – удельное электросопротивление угольного анода, Ом·см²; l_{cp} – среднее расстояние от дна ниппельного гнезда до подошвы анода, см; S_a – общая площадь анодов, см².

Формфактор электрического поля анода определялся по уравнению:

$$\boldsymbol{\Phi} = l + 0, 142 \cdot K_2, \tag{69}$$

где $K_2 = \frac{a \cdot b}{F_{H.2.} \cdot (l_{cp} + \Delta l)}$; $a \cdot b$ – площадь подошвы анодного блока, см²; $F_{H.2.}$ – площадь полной поверхности ниппельного гнезда (диаметр ниппельного гнезда равен 16 см, глубина – 10 см), см²; $l_{cp} = (50 + 2)/2 = 26$ см, (50 см – расстояние от дна ниппельного гнезда до подошвы нового анода, 2 см – до подошвы огарка).

$$\Delta l = \frac{h_{H\Gamma}}{2} \cdot \frac{F_{\delta \sigma \kappa. \mu.}}{F_{H.\Gamma.}}$$
(70)

где h_{H^2} – глубина ниппельного гнезда, см (h_{H^2} = 10 см); $F_{\delta o \kappa. H^2}$ – площадь боковой поверхности ниппельного гнезда, см².

$$\Delta l = \frac{10}{2} \cdot \frac{3,14 \cdot 16 \cdot 10}{3,14 \cdot 16 \cdot 10 \cdot \frac{3,14 \cdot 16^2}{4}} = 3,57$$

$$\mathcal{P} = 1 + 0,142 \cdot 0,488 = 1,07.$$

$$\rho_a = 0,007 \cdot (1 - 0,00025 \cdot t_{\text{анода}}).$$

При *t*_{анода} = 640 °С:

$$\rho_a = 0,007 \cdot (1 - 0,00025 \cdot 640) = 58,8 \cdot 10^{-4} \text{ Om} \cdot \text{cm}$$
$$K_2 = \frac{145 \cdot 70}{703,36 \cdot (26 + 3,75)} = 0,488$$
$$U_{yz} = \frac{1,07 \cdot 58,8 \cdot 10^{-4} \cdot 26 \cdot 300000}{145 \cdot 70 \cdot 40} = 0,12 \text{ B}.$$

б) Падение напряжения в контакте «анод – ниппель» рассчитывается по формуле:

$$U_{a-H} = \frac{\rho_H \cdot I}{F_{H.\Gamma.} \cdot K}$$
(71)

где ρ_{H} – удельное сопротивление, Ом·см; *K* – количество ниппелей, шт.

На основе промышленных измерений $\rho_{H} = 50 \text{ мОм} \cdot \text{см}$

$$F_{H2} = 3,14 \cdot 16 \cdot 10 + (3,14 \cdot 16^2)/4 = 703,36 \text{ cm}^2$$
$$U_{a-H} = \frac{50 \cdot 10^{-3} \cdot 300000}{703,36 \cdot 42 \cdot 4} = 0,133 \text{ B}.$$

в) Падение напряжения в ниппеле рассчитывается по формуле:

$$U_{\mu} = \frac{I \cdot \rho \cdot l}{K \cdot S} \tag{72}$$

где S – сечение ниппеля, см²; l – длина запеченной части ниппеля, см.

По практическим данным $\rho = 68 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, l = 10 см.

$$S = (3,14 \cdot 11^2) / 4 = 95 \text{ cm}^2.$$
$$U_{\rm H} = \frac{300000 \cdot 68 \cdot 10^{-6} \cdot 10}{40 \cdot 4 \cdot 95} = 0,013 \text{ B}.$$

г) Падение напряжения на участке «ниппель – кронштейн – штанга – анодная шина» в электролизере принимается равным 0,05 В на основании замеров на практике.

Итого, падение напряжения в анодном узле:

$$U_{a\mu} = 0,12 + 0,133 + 0,013 + 0,05 = 0,316$$
 B.

Расчёт падения напряжения в подине ΔU_n определялся путем вычисления составляющих падения напряжения в следующих отдельных элементах: контакт «расплавленный алюминий-подовые блоки»; «блоки»; контакт «блоки-заливка-катодные стержни».

а) Падение напряжения $\Delta U_{Al-\delta n}$ в контакте «контакт «расплавленный алюминий-подовые блоки» рассчитывается по формуле:

$$\Delta U_{Al-\delta n} = \frac{I \cdot p_{Al-\delta n}}{S_{Al-\delta n}},\tag{73}$$

где I – сила тока на электролизере, А; $\rho_{Al-\delta n}$ – удельное сопротивление контакта, Ом'см; $S_{Al-\delta n}$ – площадь контакта или площадь свободной от настыли подины, см².

Согласно практическим данным $\rho_{Al-6\pi} = 0,04$ Ом'см.

Падение напряжения $\Delta U_{Al-\delta n}$:

$$\Delta U_{Al-6\pi} = \frac{300000 \cdot 0.04}{1476 \cdot 306} = 0,027 \text{ B}.$$

б) Падение напряжения в блоках $\Delta U_{\delta n}$ определяется по формуле:

$$\Delta U_{\delta n} = \frac{i \cdot p_{\delta n} \cdot l}{S_{\delta n}},\tag{74}$$

где *i* – сила тока, приходящаяся на одну подовую секцию, A; $\rho_{\delta n}$ – удельное сопротивление блоков, Ом см; $S_{\delta n}$ – среднее сечение блока, через которое протекает ток, см².

$$i = 300000/40 = 7500$$
 A.

Удельное сопротивление блоков рассчитывается по следующей формуле:

$$\rho_{\bar{o}\pi} = 5,23 \cdot 10^{-6} (1000 - 0,253 \cdot t), \text{ OM cm}, \tag{75}$$

где *t* – температура блоков (среднеарифметическая величина между температурой процесса и температурой соответствующего участка катодных стержней).

l вычисляется по формуле:

$$l = \frac{(H_{\delta n} - h_{cm})(b_{cm} + h_{cm}) + H_{\delta n} \cdot h_{cm}}{b_{cm} + 2h_{cm}}, \text{ cm.}$$
(76)

H (высота блоков) = 40 см, h_{cm} (высота катодного стержня) = 20 см; b_{cm} (ширина катодного стержня) = 10 см.

Следовательно,

$$l = \frac{(40 - 20)(10 + 20) + 40 \cdot 20}{10 + 2 \cdot 20} = 28 \text{ cm}.$$

Среднее сечение блока, через которое протекает ток, составляет 40×70 см².

Таким образом для традиционного катодного блока, без добавления низкотемпературного диборида титана:

$$\Delta U_{\delta n} = \frac{7500 \cdot 5324, 12 \cdot 10^{-6} \cdot 28}{40 \cdot 70} = 0,399 \text{ B}.$$

Для катодного блока, модифицированного низкотемпературным диборидом титана:

$$\Delta U_{\bar{6}\pi} = \frac{7500 \cdot 3206,08 \cdot 10^{-6} \cdot 28}{40 \cdot 70} = 0,241 \text{ B}.$$

Другими составляющими пренебрегаем.

Итого, падение напряжения в подине с традиционным катодным блоком, без добавления низкотемпературного диборида титана:

$$\Delta U_n = \Delta U_{Al-6\pi} + \Delta U_{6\pi} = 0,027 + 0,399 = 0,426 \text{ B}.$$

Для катодного блока, модифицированного низкотемпературным диборидом титана:

$$\Delta U_n = \Delta U_{Al-6n} + \Delta U_{6n} = 0,027 + 0,241 = 0,268 \text{ B}.$$

Расчёт падения напряжения в электролите определяется по уравнению Форсблома-Машовца:

$$U_{\mathcal{I}\mathcal{I}} = \frac{I \cdot \rho_{\mathcal{I}\mathcal{I}} \cdot l}{S_{a.M.} + P_{a.M} \cdot (l+2,5)},$$
(77)

где $\rho_{3\pi}$ – удельное сопротивление электролита, Ом·см; l – межполюсное расстояние, см; $S_{a.м.}$, $P_{a.м.}$ – соответственно площадь и периметр анодного массива, см² и см.

Промышленные электролиты имеют $\rho_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}} = 0,4 - 0,63$ Ом·см.

Принимаем 0,5 Ом см.

На основании многочисленных исследований, проведенных институтом ВАМИ, лучшие технико-экономические показатели на электролизерах с обожженными анодами достигаются при работе на межполюсном расстоянии, равном 5-5,5 см. В данном расчете принимаем 5 см.

$$U_{_{\mathcal{H}}} = \frac{300000 \cdot 0.5 \cdot 5}{306 \cdot 1476 + 2 \cdot (306 + 1476) \cdot (5 + 2.5)} = 1,57 \text{ B}.$$

Расчёт падения напряжения от анодных эффектов определяется по формуле:

$$U_{ah,s\phi} = \frac{\Delta U \cdot \tau \cdot n}{60 \cdot 24},\tag{78}$$

где ΔU – превышение напряжения на электролизере во время анодного эффекта, В; τ – продолжительность анодного эффекта, мин; n – количество вспышек в сутки; 60·24 – количество минут в сутках.

В данном расчете с учетом работы электролизера на АПГ точечного типа, автоматического гашения анодных эффектов (А.Э.) с перемещением анодного массива принимается n = 0,2 всп./сут, $\tau = 1$ мин, $\Delta U = 25$ В.

$$U_{a9} = \frac{25 \cdot 1 \cdot 0.2}{60 \cdot 24} = 0,004 \text{ B}.$$

Для катодного блока, без добавления низкотемпературного диборида титана:

$$U_{cp} = 1,6 + 0,399 + 0,426 + 1,57 + 0,004 = 3,999$$
 B.

Для катодного блока, модифицированного низкотемпературным диборидом титана:

$$U_{2p} = 1,6 + 0,241 + 0,268 + 1,57 + 0,004 = 3,683$$
 B.

Расчёт среднего напряжения U_{cp} , ведется по следующей формуле:

$$U_{cp} = U_{cp} + \Delta U_{out} , \mathbf{B}, \tag{79}$$

где ΔU_{out} – падение напряжения в ошиновке (с учётом обще серийной).

Расчёт падения напряжения в ошиновке.

В настоящем расчете для электролизеров с обожженными анодами на 300 кА, поперечно расположенных в корпусе, применяется усовершенствованная схема катодной ошиновки для предотвращения искривления зеркала металла.

Таким образом, принимаем, что суммарные потери напряжения в ошиновке электролизера составят:

 $\Delta U_{out} = 0,027 + 0,029 + 0,01 + 0,012 + 0,037 + 0,049 + 0,01 = 0,174 \text{ B}.$

Зная греющее напряжение (см. электрический баланс) и потери напряжения в ошиновке находим среднее напряжение электролизера:

Для катодного блока, без добавления низкотемпературного диборида титана:

$$U_{cp} = 3,999 + 0,174 = 4,173$$
 B.

Для катодного блока, модифицированного низкотемпературным диборидом титана:

$$U_{cp} = 3,683 + 0,174 = 3,857$$
 B.

Расчет удельного расхода электроэнергии на 1 т алюминия:

$$W = \frac{U_{cp.}}{g_{Al} \cdot \eta} \cdot 10^3 \tag{80}$$

Для катодного блока, без добавления низкотемпературного диборида титана:

$$W = \frac{4,173}{0,3354 \cdot 0.95} \cdot 10^3 = 13097 \text{ kBt} \cdot \text{y/t}.$$

Для катодного блока, модифицированного низкотемпературным диборидом титана:

$$W = \frac{3,857}{0,3354 \cdot 0.95} \cdot 10^3 = 12105 \text{ kBt} \cdot \text{y/t}.$$

Проведенный технический расчет показал перспективность внедрения низкотемпературного диборида титана в УГМ блоки для снижения энергопотребления. По сравнению с традиционными блоками электролизеры, оснащенные модифицированной футеровкой, потребляют на 986 кВт·ч/т меньше электроэнергии, что составляет 7,5 % экономии.

Выводы к главе 4

В ходе проведенных экспериментов приближенных к промышленным испытаниям измерено УЭС катодных блоков, изучены механизмы образования электролитной пленки, рассчитан удельный расход электроэнергии на 1 т алюминия.

1. Одним из важнейших свойств катодных блоков является УЭС, которое оказывает влияние на падение напряжения в подине, что может составлять до 10 % в расчетах электрического баланса электролизера. В ходе анализа результатов замеров УЭС модифицированных блоков обнаружено практически линейное снижение УЭС по мере увеличения содержания TiB_2 до 15 %. Большее значение несущественно влияет на уменьшение УЭС и смачиваемость алюминием. Рациональное содержание модифицирующей добавки в блоках для увеличения электропроводимости составляет 7,5-12,5 масс. %.

2. Образующиеся на поверхности катода фрагменты смачиваемого слоя – дибориды и карбиды титана, а также карбид алюминия растворяются в электролитной прослойке между катодом и алюминием, образуя Al-Ti-B-O-C густую суспензию (Ti_xC_y , Ti_xB_y , Al_xB_y , Al_xO_yC , Al_xC_y и др.). Эта суспензия с электронной проводимостью вызывает смачивание катодной поверхности алюминием, но при длительном процессе в индустриальном электролизере слой суспензии без добавления соединений титана и бора заменяется на ординарную прослойку электролита с последующей потерей смачивания алюминием катодной поверхности. Образование на поверхности катода когерентного слоя двойных и тройных соединений в системе Ti-B-C не исключает образование карбида алюминия в теле катода под смачиваемым слоем, но наличие плотного слоя и эффект смачивания алюминием создает условия для подавления негативного процесса карбидообразования до индивидуальной фазы Al_4C_3 или в виде ее растворов в фильтрате электролита $Na_3Al_3CF_8$.

3. Рекомендации по внедрению диборида титана, полученного методом низкотемпературного синтеза, заключаются в изготовлении УГМ-*TiB*₂ катодного блока, через стадию подготовки исходных материалов в виде прокалки антрацита и нефтяного кокса в электрокальцинаторе при температуре от 1000 до 1500 °С в течении 4 ч, перемешивание полученного продукта с УГМ, каменноугольным пеком и модифицирующей добавкой в количестве от 7,5 до 12,5 масс. %, состоящей из порошка диборида титана, при этом процесс графитации заготовки температуры ведут В печи путем нагрева изделия до 2300 °C c продолжительностью 24 ч. Затем печь охлаждается до комнатной температуры, блок извлекается и отправляется на электролиз алюминия.

4. Проведенный технический расчет показал перспективность внедрения низкотемпературного диборида титана в УГМ блоки для снижения энергопотребления. По сравнению с традиционными блоками электролизеры, оснащенные модифицированной футеровкой, потребляют на 986 кВт·ч/т меньше электроэнергии, что составляет 7,5 % экономии.

Научное положение 2: Уменьшение среднего напряжения в катодных блоках на 0,316 В, достигается за счет снижения удельного электрического сопротивления подовой футеровки электролизера на 16-21 мкОм·м при применении низкотемпературного диборида титана от 7,5 до 12,5 масс. %. Внедрение низкотемпературного диборида титана в УГМ блоки позволяет снизить энергопотребление электролизеров на 986 кВт·ч/т, что составляет 7,5 % экономии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе представлено решение актуальной промышленной проблемы, связанной разработкой технологических с И технических решений, обеспечивающих повышение электропроводности катодной футеровки алюминиевого электролизера, путем использования диборида титана, полученного методом низкотемпературного синтеза.

Основные научные и практические результаты выполненных исследований:

1. Выход по току (η) и удельный расход электроэнергии (W) определяют уровень и эффективность технологии ТЭП производства алюминия, поэтому к ним предъявляются повышенные требования. Мировое сообщество в настоящее разработке решений по $M\Pi P.$ время сосредоточилось на уменьшению Традиционные углеграфитовые катодные блоки не позволяют снизить МПР и осуществить пенетрацию алюминия в поверхностные слои подины из-за пленки электролита между алюминием и катодом. Применение смачиваемых катодов может решить проблему образования осадков на подине и чрезмерно большого количества незавершенного производства в шахте катода, то есть сокращение слоя алюминия на подине, что позволит стабилизировать технологический процесс и повысить ТЭП за счет равномерного токового распределения по основным узлам агрегата, выравнивания катодной поверхности расплавленного алюминия, улучшения МГД, снижения расхода электроэнергии. Посредством научных и промышленных исследований было определено, что бориды и карбиды переходных металлов заняли доминирующую нишу в изготовлении катодных блоков, в особенности ТіВ₂ благодаря его сочетанию уникальных свойств.

2. В системе Ti-B-C-O можно получать вещества, которые имеют большое значение для промышленного применения и изготовления изделий. В частности, TiO_2 , TiB_2 , TiC и B_4C , обладая в компактном виде высокими прочностью, теплопроводностью, стойкостью против износа, агрессивных сред и нейтронного облучения, применяются в фотовольтаике, в качестве пигментов огнеупоров, износостойких и термостойких покрытий и изделий, компонентов брони, а также

в качестве поглощающего материала для регулирующих стержней ядерных реакторов и в других направлениях. При подготовке реакционной смеси необходимо получить аморфный диоксид титана в гидратированной форме $(Ti(OH)_4$ или $TiO(OH)_2)$, через операцию гидролиза $TiCl_4$ с использованием гидроксида натрия. Нагрев исходного и допированного диоксида титана в вакууме и в аргоне стимулирует АРТ. Повышенная реакционная способность анатаза при 800-1000 °C сохраняется наиболее длительный период в атмосфере воздуха исходного и допированного TiO_2 , поэтому активирование a- $TiOF_2$ в составе реакционной смеси TiO_2 - B_2O_3 -C предполагает его восстановление с образованием гомологического ряда оксидов Ti_nO_{2n-1} одновременно с процессом АРТ в установленных условиях.

3. В результате синтеза смеси в TiO_2 - B_2O_3 -C в атмосфере аргона при 1050 °C получен борат титана $TiBO_3$ со следами оксидов титана, что связано с присутствием кислорода в инертном газе. Проведение эксперимента в вакууме позволило получить диборид титана TiB_2 со следами недовосстановленного оксикарбида титана. Фаза B_2O_3 в составе продуктов синтеза не обнаружена, что дает основания предполагать газификацию оксида бора при температурах выше 1000 °C. По результатам исследований обнаружено образование диборида титана через получение промежуточных фаз монооксида титана, бората титана, оксикарбида титана:

$$TiO_2 \rightarrow TiO \rightarrow TiBO_3 \rightarrow TiCO + TiB_2 \rightarrow TiB_2$$

При использовании золь-гель метода подготовки исходной реакционной смеси, учитывающей стехиометрию карботермической реакции, продуктом синтеза является чистый неагломерированный порошок диборида титана TiB₂ с выходом 96-98 %.

4. Образующиеся на поверхности катода фрагменты смачиваемого слоя – дибориды и карбиды титана, а также карбид алюминия растворяются в электролитной прослойке между катодом и алюминием, образуя Al-Ti-B-O-C густую суспензию (Ti_xC_y , Ti_xB_y , Al_xB_y , Al_xO_yC , Al_xC_y и др.). Эта суспензия с электронной проводимостью вызывает смачивание катодной поверхности

алюминием, но при длительном процессе в индустриальном электролизере слой суспензии без добавления соединений титана и бора заменяется на ординарную прослойку электролита с последующей потерей смачивания алюминием катодной поверхности. Образование на поверхности катода когерентного слоя двойных и тройных соединений в системе *Ti-B-C* не исключает образование карбида алюминия в теле катода под смачиваемым слоем, но наличие плотного слоя и эффект смачивания алюминием создает условия для подавления негативного процесса карбидообразования до индивидуальной фазы Al_4C_3 или в виде ее растворов в фильтрате электролита $Na_3Al_3CF_8$.

5. В ходе анализа результатов замеров УЭС модифицированных блоков обнаружено практически линейное снижение УЭС по мере увеличения содержания TiB_2 до 15 %. Большее значение несущественно влияет на уменьшение УЭС и смачиваемость алюминием. Рациональное содержание модифицирующей добавки в блоках для увеличения электропроводимости составляет 7,5-12,5 масс. %.

6. Рекомендации по внедрению диборида титана, полученного методом низкотемпературного синтеза, заключаются в изготовлении УГМ-*TiB*₂ катодного блока, через стадию подготовки исходных материалов в виде прокалки антрацита и нефтяного кокса в электрокальцинаторе при температуре от 1000 до 1500 °С в течении 4 ч, перемешивание полученного продукта с УГМ, каменноугольным пеком и модифицирующей добавкой в количестве от 7,5 до 12,5 масс. %, состоящей из порошка диборида титана, при этом процесс графитации заготовки ведут В печи путем нагрева изделия ДО температуры 2300 °C С продолжительностью 24 ч. Затем печь охлаждается до комнатной температуры, блок извлекается и отправляется на электролиз алюминия.

7. Проведенный технический расчет показал перспективность внедрения низкотемпературного диборида титана в УГМ блоки для снижения энергопотребления. По сравнению с традиционными блоками электролизеры, оснащенные модифицированной футеровкой, потребляют на 986 кВт·ч/т меньше электроэнергии, что составляет 7,5 % экономии.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АПГ автоматизированная подача глинозема.
- АПФС автоматизированная подача фтористых солей.
- АЭ анодный эффект.
- ВАМИ всероссийский алюминиево-магниевый институт.
- ГКА газокальцинированный антрацит.
- КГР криолит-глиноземный расплав.
- КО криолитовое отношение.
- КТР коэффициент термического расширения.
- МГД магнитная гидродинамика.
- МПР межполюсное расстояние
- ОА обожженные аноды.
- ОСЧ особо чистый.
- ПАУ полиароматические углероды.
- РФА рентгенофазовый анализ.
- РСА рентгеноспектральный анализ.
- ТУ технические условия.
- ТХА термопара хромель-алюмель.
- УАЗ Уральский алюминиевый завод.
- УГМ углеграфитовый материал.
- УЭС удельное электрическое сопротивление.
- ХЧ химически чистый.
- Ч-чистый.
- ЦКП центр коллективного пользования.
- ЭКА электрокальцинированный антрацит.
- ACD anode to cathode distance.
- NSC novel structure of cathode.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Беляев, А.И. Электролиз глинозема с несгораемыми (металлическими) анодами / А.И. Беляев, Я.В. Студенцов // Легкие металлы. – 1936. – № 3. – С. 15-24.

Беляев, А.И. Электролиз глинозема с несгораемыми анодами из окислов / А.И. Беляев, Я.В. Студенцов // Легкие металлы. – 1937. – № 3. – С. 17-21.

3. Беляев, А.И. Электролиз глинозема с несгораемыми анодами из ферритов / А.И. Беляев // Легкие металлы. – 1938. – № 1. – С. 7-20.

4. Богучанское энергометаллургическое объединение (БЭМО) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://rusal.ru/about/invest/bemo_factory/. Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 07.07.2019).

Бажин, В.Ю. Особенности технологии современных мощных алюминиевых электролизеров / В.Ю. Бажин, В.М. Сизяков // Металлургия. – 2010.
 № 10. – С. 19-24.

Борисоглебский, Ю.В. Металлургия алюминия / Ю.В.
 Борисоглебский, Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин // Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН. – 1999. – 438 с.

7. Ветюков, М.М. Электрометаллургия алюминия и магния / М.М. Ветюков, А.М. Цыплаков, С.Н. Школьников // Металлургия. – 1987. – 320 с.

 Виноградов, А.М. Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга // А.М. Виноградов, А.А. Пинаев, Д.А. Виноградов, А.В. Пузин, В.Г. Шадрин, Н.В. Зорько, В.В. Сомов // Цвет. металлургия. – 2017. – No. 1. – С. 19-30.

9. Гильдебрандт, Э.М. Качество анодной массы в технологии электролиза алюминия с анодом содерберга / Э.М. Гильдебрандт, Е.П. Вершинина, В.К. Фризоргер // Известия высших учебных заведений. Металлургия цветных металлов. – 2014. С. – 17-20.

 Горланов, Е. С. Низкотемпературное фазообразование в системе Ti-B-C-O / Е. С. Горланов, В. Ю. Бажин, С. Н. Федоров // Новые огнеупоры. – 2017. – № 3 – С. 1.

11. Горланов, Е. С. Разработка технологии создания Аl-смачиваемого покрытия на углеродном катоде. Особенности механизма формирования смачиваемого покрытия методом электрохимического борирования / Е. С. Горланов, Г.В. Архипов, А.М. Иванова // Сб. науч. статей «XXXI Межд. конф. «ИКСОБА» и «XIX Межд. конф. «Алюминий Сибири». - Красноярск : Версо. – 2013. – С. 634-692.

12. Горланов, Е.С. Изучение процесса низкотемпературного фазообразования в системе Ti-B-C-O / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин, С.Н. Федоров // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: мат-лы VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ. – 2017. – С. 52-54.

 Горланов, Е.С. Низкотемпературное фазообразование в системе Ti-B-C-O / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин, С.Н. Федоров // Цветные металлы. – 2017. – № 8. – С. 76-82.

14. Горланов, Е.С. Низкотемпературный синтез диборида титана / Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин, С.Н. Федоров // IX Международный конгресс «Цветные металлы и минералы-2017». – 2017. – С. 208-209.

15. Горланов, Е.С., Бажин, В.Ю., Федоров, С.Н. Карбидообразование на смачиваемой алюминием катодной поверхности углеграфитовой футеровки // Новые огнеупоры. – 2016. – № 6. – С. 23-27.

 16. Гринберг, И.С. Электрометаллургия алюминия / И.С. Гринберг и др. // Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2009. – 404 с.

Иоффе, А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе // Л.:
 Изд-во АН СССР. – 1960. – 188 с.

18. Крутский, Ю.Л. Изучение процесса синтеза диборида титана с использованием нановолокнистого углерода / Ю.Л. Крутский, Е.В. Антонова, А.Г.

Баннов, И.С. Фролова // Актуальные проблемы в машиностроении: материалы 1 междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск : Изд-во НГТУ. – 2014. – С. 453-458.

19. Лебедев, В.А. Теория электрометаллургических процессов. / В.А. Лебедев // Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – 2003. – 112 с.

20. Нефтяной кризис 1973 года [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.banki.ru/wikibank/neftyanoy_krizis_1973_goda/. Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 08.07.2019).

21. Патент 2087262 РФ, МПК С01В35/04. Способ получения тонкодисперсного монокристаллического порошка диборида металла / В.Б. Балашов, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, И.Р. Назыров; Томский филиал института структурной макрокинетики РАН. 95119662/02, заявл. 17.11.1995, опубл. 20.08.1997. – 2 с.

22. Патент 2091312 РФ, МПК С22С1/05. Способ получения тугоплавких неорганических соединений и устройство для его осуществления/ В.Д. Жигарев; Государственный научный центр РФ Центральный научно-исследовательский институт химии и механики. 96104305/25, заявл. 05.03.1996, опубл. 27.09.1997. – 1 с.

23. Патент 2337184 РФ. Способ получения и поддержания защитного смачиваемого покрытия на углеродистых блоках катодного устройства электролизера для производства алюминия / Горланов Е. С.; опубл. 27.10.08, Бюл. № 30.

Патент 2498880 РФ, МПК С04В35/58. Способ получения порошка 24. диборида титана для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера/ В.В. Иванов, С.Ю. Васильев, В.К. Лауринавичюте, А.А. Черноусов, И.А. Блохина; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет. 2012134603/02, заявл. 13.08.2012, опубл. 20.11.2013. – 8 c.

25. Патент 2523471 РФ, МПК С01В35/04. Способ получения нанодисперсных порошков нитрида бора и диборида титана / Г.М. Батанов и др

физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН). 2013102266/05, заявл. 18.01.2013, опубл. 20.07.2014. – 8 с.

26. Патент 2684381 Российская Федерация, МПК С01В 35/04, С01G 23/00, В22F 9/18. Способ получения порошка диборида титана / Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Виленская А.В., Федоров С.Н.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – № 2018100505; заявл. 09.01.2018; опубл. 08.04.2019, Бюл. № 10. – 8 с.

27. Пять алюминиевых заводов РУСАЛа будут закрыты [Электронный pecypc]. – Режим доступа: https://www.solidarnost.org/articles/act-them/act-them_1959.html. Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 07.07.2019).

28. РУСАЛ «ЭкоСодерберг» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://rusal.ru/press-center/press-releases/20857/?sphrase_id=110957. Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 07.07.2019).

29. РУСАЛ Ключевые факты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.rusal.ru/about/facts/. Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 07.07.2019).

Самсонов, Г.В. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов, Л.Я.
 Марковский, А.Ф. Жигач // Киев : Изд-во АН УССР. – 1960. – 590 с.

 Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов // Атомиздат. – 1975. – 376 с.

32. Самсонов, Г.В. Магниетермия / Г.В. Самсонов, В.П. Перминов // Металлургия. – 1971. – 176 с.

33. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Косолаповой Т. Я // Металлургия. – 1986. – 928 с.

З4. Седнева, Т. А. Зависимость фазовых переходов и фотокаталитической активности наноразмерного диоксида титана от допирования фторид-ионами / Т.
 А. Седнева и др. // Перспективные материалы. – 2007. – № 6. – С. 49-55.

35. Серебрякова, Т.И. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова,
 В.А. Неронов, П.Д. Пешев // Металлургия. – 1991. – 368 с.

36. Сизяков, В.М. Технологические и методологические основы получения алюминия на мощных электролизерах / В.М. Сизяков, В.Ю. Бажин // СПб. : РИЦ СПГГУ. – 2011. – 130 с.

37. Тайшетский алюминиевый завод [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://rusal.ru/about/invest/taishet/. Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 07.07.2019).

38. Уткин, Н.И. Металлургия цветных металлов / Н.И. Уткин // Учебник для техникумов. Металлургия. – 1985. – 440 с.

39. Федоров, С. Н. Фор-опыт по стабилизации анатаза TiO₂ Cl-ионом, полученным из TiCl₄ / С. Н. Федоров, В. Ю. Бажин, В. В. Васильев, Р. В. Куртенков // Новые огнеупоры. – 2018. – № 4. – С. 57.

40. Федоров, С.Н. Стабилизация анатаза допированием ионами фтора / Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: мат-лы VIII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. // Иркутск : Изд-во ИРНИТУ. – 2018. – С. 78-79.

41. Черных, А.Е. Технологические расчёты в проектировании электролизёров для производства алюминия / А.Е. Черных, Б.И. Зельберг // Иркутск: ИрГТУ. – 1996. – 89 с.

42. Янко, Э.А. Производство алюминия. Пособие для мастеров и рабочих цехов 136 электролиза алюминиевых заводов / Э.А. Янко // СПб.: Изд-во СПбГУ. – 2007. – 376 с.

43. Alcorn, T.R. Pilot Reduction Cell Operation Using TiB₂-G Cathodes / T.R.
Alcorn et al. // Light Metals. – 1990. – P. 413-418.

44. AP30/AP40 The world's benchmark reduction technologies [Электронный pecypc]. – Режим доступа: https://www.ap-technology.com/wp-content/uploads/2019/02/AP_Factsheet_AP30-AP40. Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 27.06.2019).

45. AP60 and APXe: A breakthrough in productivity, energy consumption and emissions [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.ap-

technology.com/wp-content/uploads/2019/03/AP_Factsheet_AP60-APXe. Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 27.06.2019).

46. Bagdavadze, J. Thermodynamic analysis of the Ti-O-C system / J. Bagdavadze, Z. Tsiskaridze, K. Ukleba // Eur. Chem. Bull. – 2015. – No. 4(3). – P. 128-129.

47. Bardel, A. HAL4e – Hydro's New Generation Cell Technology / A. Bardel et al. // Light Metals. – 2009. – P. 371-376.

48. Bo, Y. Preparation and Properties Study of Wettable Thick TB₂ Cathode
Coating for Drained Aluminum Reduction Cell: M.D. thesis. - Central South University.
- 2005.

49. Choate, W.T. U.S. energy requirements for aluminum production: Historical perspective, theoretical limits and new opportunities/ W.T. Choate, J.A.S. Green // TMS Annual Meeting. – 2003. – P. 99-113.

50. Christini, R. A. Advanced Anodes and Cathodes Utilized in Energy Efficient Aluminum Production Cells / R. A. Christini et al. // Final Technical Progress Report for Phase III, Cooperative Agreement Number DE-FC07-98ID13666. – 2001. – 92 p.

51. Dingxiong, L. New progress on application of NEUI 400 kA family high energy efficiency aluminum reduction pot (HEEP) technology / L. Dingxiong, B. Yungang, Q. Junman, A. Zijin // Light Metals. – 2011. – P. 443-448.

52. Dongfang, Z. Development and Application of SAMI's Low Voltage Energy-Saving Technology / Z. Dongfang, L.W. Yangxiaodong // Light Metals. – 2012. – P. 607-612.

53. Dupuis, M. Thermoelectric Design of a 740 kA Cell, is There a Size Limit?
/ M. Dupuis // International Aluminium Journal. – 2005. – Vol. 81. – № 4. – P. 324-327.

54. Efimova, K.A. Synthesis and properties of nanoscale titanium boride / K.A. Efimova, G.V. Galevskiy, V.V. Rudneva // IOP conf. Series: materials science and engineering. – 2015.

55. Efimova, K.A. The current status of titanium diboride production: assessment and determination of the dominant trends and prospects / K.A. Efimova,
G.V. Galevsky, V.V. Rudneva // St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology. – 2017. – P. 144-158.

56. Evans, J.W. The evolution of technology for light metals over the last 50 years: Al, Mg and Li / J.W. Evans // JOM. – 2007. – Vol. 59. – N_{2} 2. – P. 30-38.

57. Fedorov, S.N. Doping Titanium Dioxide by Fluoride Ion / S.N. Fedorov,
V.Yu. Bazhin, V.G. Povarov // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 946. – P. 181185.

58. Fedorov, S.N. Stabilization TiO_2 anatase by F-ion doping for solar panel producing / S.N. Fedorov, R.V. Kurtenkov, V.V. Vasiliev // "Saint Petersburg OPEN 2018" 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. – 2018. – P. 221-222.

59. Fedorov, S.N. Stabilization TiO_2 anatase by F-ion doping for solar panel producing / S.N. Fedorov, R.V. Kurtenkov and V.V. Vasiliev //J. Phys.: Conf. Ser. – 2018. – P. 1-5.

60. Feng, N. Electrolysis test of a 1350 A drained cathode reduction cell with TiB_2 -coated cathode / N. Feng et al. // Light Metals. – 2006. – P.505-509.

61. Galevsky, G.V. Nanosized borides and carbides for electroplating. Metalmatrix coatings: specifications, performance evaluation / G.V. Galevsky, V.V. Rudneva, S.G. Galevskiy, D.P. Il'yashchenko, D.S. Kartsev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016.

62. Gessing, A.J. Screening and Evaluation Methods of Cathode Materials for Use in Aluminum Reduction Cells in Presence of Molten Aluminum and Cryolite up to 1000 °C / A.J. Gessing, D.J. Wheeler // Light Metals. – 1987. – P. 327-334.

63. Gorlanov, E.S. Carbothermic synthesis of titanium diboride: upgrade / E.S.
Gorlanov, V.Yu. Bazhin, S.N. Fedorov // J. Sib. Fed. Univ. Chem. – 2018. – P. 156-166.

64. Gorlanov, E.S., Bazhin, V.Yu., Fedorov, S.N. Carbide formation at a carbon-graphite lining cathode surface wettable with aluminum / Refractories and Industrial Ceramics. – 2016. – Vol. 57. – No. 3 – P. 292-296.

65. Gudbrandsen, H. Cathodic Dissolution of Carbon in Cryolitic Melts / H. Gudbrandsen, A. Sterten, R. Odegerd // Light Metals. – 1992. – P. 521-528.

66. Hanaor, D. A. H. Ab initio study of phase stability in doped TiO₂ / D.A.H.
Hanaor, M.H.N. Assadi, S. Li, A. Yu, C.C. Sorrell // Computational Mechanics. – 2012.
– P. 185-94.

67. Hanaor, D. A. H. Review of the anatase to rutile phase transformation / D.
A. H. Hanaor and Ch. C. Sorrell // J. Mater. Sci. – 2011. – Vol.46. – P. 855-874.

68. Haupin, W. Current and energy efficiency of Hall-Heroult cells – past, present and future / W. Haupin, W. Frank // Light Metal Age. – 2002. – № 60. – P. 6-13.

69. Holmes, G.T. Hall Cell Ampere Efficiency Up 12 % in 3 Decades // Light Metals. – 1995. – P. 371-373.

70. Hudson, T. J. Cathode Technology for Aluminum Electrolysis Cells / T.J. Hudson // Light Metals. – 1987. – P. 321-325.

71. Jie, L. Research Progress in TiB_2 Wettable Cathode for Aluminum Reduction / L. Jie, L. Xiaojun, L. Yanqing, L Qingyu, L. Yexiang // JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2008. – P. 32-37.

72. Jing, F. Properties Study and Preparation of Wettable Inert TiB_2/C Composite Cathode Material for Aluminum Reduction: M.D. thesis. - Central South University. – 2004.

73. Kang, S.H. Synthesis of nano-titanium diboride powders by carbothermal reduction / S.H. Kang, D.J. Kim // J. of the European Ceramic Society. – 2007. – P. 715-718.

74. Keniry, J. Future directions for aluminium reduction cell technology / J. Keniry // 7th Australasian Aluminium Smelting Technology conference, Melbourne, Australia. -2001. - 14 p.

75. King, W.R. Electrical resistivity of aluminium carbide at 990-1240 K /
 W.R. King, R.C. Dorward // J. Electrochem. Soc. – 1985. – P. 388-389.

76. Kvande, H. Production of primary aluminium / H. Kvande / Fundamentals of Aluminium Metallurgy. – 2011. – P. 49-69.

77. Lebeuf, M. Towards a better understanding of the carburation phenomenon/ M. Lebeuf, M.-A. Coulombe, B. Allard // Light Metals. – 2011. – P. 1097-1102.

78. Leeuwen, T.M. An Aluminum Revolution / T.M. Leeuwen // Equity Research Report, Credit Suisse First Boston Corporation. – 2000. – P. 110.

79. Li, J. Studies and issues related to the structure optimization and process control of large-scale aluminum reduction cells / J. Li et al. // Proceedings of 32nd International ICSOBA Conference, Zhengzhou, China. – 2014.

80. Li, T. Detailed Model of Electrochemical Cathode Wear in Hall-Heroult Cells / T. Li, S.T. Johansen, A. Solheim // Light Metals. – 2015. – P. 831-836.

Li, T. Uneven Cathode Wear in Aluminium Reduction Cells / T. Li, S.T.
 Johansen, A. Solheim // Light Metals. – 2016. – P. 927-932.

 Liao, X. Carbon Cathode Corrosion by Aluminum Carbide Formation in Cryolitic Melts / X. Liao, H.A. Oye, // Light Metals. – 1999. – P. 621-627.

83. Liu, H. Titanium diboride and molybdenum silicide composite coating on cathode carbon blocks in aluminium electrolysis cells by atmospheric plasma spraying / H. Lu et al. // Light Metals. – 2005. – P. 785-788.

84. Liu, W. Simulation and Measurements on the Flow Field of 600 kA Aluminum Reduction Pot / W. Liu et al. // Light Metals. – 2015. – P. 479-482.

85. Ma, Ai-qiong. Reactionary mass transfer mechanism of TiB_2 synthesized by carbothermal reduction method / Ai-qiong Ma, Ming-xue Jiang, Zhihong WU // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2013. – Vol.23. – No 6. – P. 1605-1610.

86. Mann, V. Reduction in Power Consumption at UC RUSAL's Smelters 2012–2014 / V. Mann, V. Buzunov, N. Pitertsev, V. Chesnyak, P. Polyakov // Light Metals. – 2015. – P. 757-762.

87. McIntyre, J. Performance Testing of Cathodic Materials and Designs in a 16 kA Cell and a Test Bed / J. McIntyre et al. // Light Metals. – 1987. – P. 335-344.

88. McMinn, C.J. Rewiew of RHM Cathode Development / C.J. McMinn // Light Metals. – 1992. – P. 419-424.

89. Mioche, Ph. Pechiney in Australia: A History of Tomago Smelter (1978-1985) / Ph. Mioche // Cahiers d'histoire de l'aluminium. – 2017. – P. 32-64.

90. Naixiang, F. Research and application of energy saving technology for aluminium reduction in China / F. Naixiang et al. // Light Metals. – 2012. – P. 563-568.

91. Novak, B. Formation of Aluminium Carbide in Hall-Heroult Electrolysis Cell Environments / B. Novak, A.P. Ratvik, Zh. Wang, T. Grande // Light Metals. – 2018. – P. 1229-1233.

92. Novak, B. Fundamentals of Aluminium Carbide Formation / B. Novak, K. Tschope, A.P. Ratvik, T. Grande // Light Metals. – 2012. – P. 1343-1348.

93. Novak, B. The Effect of Cryolite on the Formation of Aluminium Carbide at the Carbon Aluminium Interface / B. Novak, K. Tschope, A.P. Ratvik, T. Grande // Light Metals. – 2012. – P. 1245-1250.

94. Odegard, R. On the Solubility of Aluminium Carbide in Cryolite-Melts -Influence on Cell Performance / R. Odegard, A. Sterten, J. Thonstad / Light Metals. – 1987. – P. 295-302.

95. Ostrem, O. Cathode Wear in Hall-Heroult Cells // Thesis for the degree of Philosophiae Doctor. – Trondheim. – 2013. – P. 258.

96. Parker, D.M. New cathode material may bring revolution / D. M. Parker // Am. Met. Mark. – 1996. – Vol. 104. – N_{2} 40. – P. 8-9.

97. Patent 2915442 U.S. Cl. 204-67. Production of Aluminum / R.A. Lewis; Kaiser Aluminum & Chemical Corporation. – Appl. No. 549347; Filed: Nov. 28, 1955; Date of Patent: Dec. 1, 1959. – 5 p.

98. Patent 2957754 USA. Method of making metalborides / Kenneth C. Nicholson; publ. 25.10.1960. – 3 p.

99. Patent 3028324 U.S. Int. Cl. 204-67. Producing or Refining Aluminum / C.E. Ransley; British Aluminum Company. – Appl. No. 660994; Filed: May 23, 1957; Date of Patent: Apr. 23, 1962. – 34 p.

100. Patent 3093570 U.S. Int. Cl. 204-243. Refractory Lining for Alumina Reduction Cells / J.L. Dewey; Reynolds Metals Company. – Appl. No. 847594; Filed: Oct. 20, 1959; Date of Patent: Jun. 11, 1963. – 8 p.

101. Patent 3400061 U.S. Cl. 204-67. Electrolytic Cell for Production Aluminum and Method of Making the same / R.A. Lewis and R.D. Hildebrandt; Kaiser

Aluminum & Chemical Corporation. – Appl. No. 325228; Filed: Nov. 21, 1963; Date of Patent: Sep. 3, 1968. – 6 p.

102. Patent 4544524 USA. Process for manufacturing solid cathode / T. Mizrah,M. Hoffmann, P. Kaser; publ. 01.10.1985. – 4 p.

103. Patent 400766 U.S. Process of reducing aluminum by electrolysis / Ch.M.Hall. – Appl. No. 207601; Filed: Jul. 9, 1886; Date of patent: Apr. 2, 1889.

104. Patent 4071420 U.S. Int. Cl. C25C 3/06. Electrolytic Production of Metal /
P.A. Foster, S.C. Jacobs; Aluminum Company of America. – Appl. No. 717699; Filed:
Aug. 25, 1976; Date of Patent: Jun. 31, 1978. – 15 p.

105. Patent 4341611 U.S. Int. Cl. C25C 3/08. Alumina reduction cell / H.I. Kaplan; Reynolds Metals Company. – Appl. No. 217774; Filed: Dec. 18, 1980; Date of Patent: July 27, 1982. – 5 p.

106. Patent 4376029 U.S. Int. Cl. C25B 11/04, C25C 3/12. Titanium diboridegraphite composites / L.A. Joo, K.W. Tucker, F.E. McCown; Great Lakes Carbon Corporation. – Appl. No.: 186181; Filed: Sep. 11, 1980; Date of Patent: Mar. 8, 1983. – 5 p.

107. Patent 473118 U.S. Apparatus for producing aluminum or other metals / P. Heroult; U.S. Aluminum metal company. – Appl. No. 259042; Filed: Dec. 27, 1887; Date of patent: Apr. 19, 1892.

108. Patent 802905 GB. Int. Sl. B23n. C22d. Improvements in or relating to Electrolytic Cells for the Production of Aluminium / Ransley C.E. – Appl. No. 1155/54; Jan. 14, 1954; Filed: Jan. 14, 1955; Date of Patent: Oct. 15, 1958. – 8 p.

109. Patent 3244482 USA. Ultrafine titanium boride / J. B. Culbertson, L. Headlee, R.L. Ripley, publ. 05.04.1966. – 2 p.

110. Pawlek, R. P. Wettable Cathodes: An Update / R.P. Pawlek // Light Metals.2010. – P. 377-382.

111. Primary Aluminium Smelting Energy Intensity [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminiumsmelting-energy-intensity/#linegraph. Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 08.07.2019). 112. Qingyu, L. Development and Industrial Application of Wettable Inert TiB_2 Cathodic Composite Coating for Aluminum Reduction: Ph.D. thesis. - Central South University. – 2003.

113. Qingyu, L. Laboratory Test and Industrial Application of an Ambient Temperature Cured TiB_2 Cathode Coating for Aluminum Electrolysis Cells / L. Qingyu et al. // Light Metals. – 2004. – P. 327-331.

114. Qingyu, L. The effect of Sodium-Containing Additives on the Sodium-Penetration Resistance of TiB_2/C Composite Cathode in Aluminum Electrolysis / Qingyu L. et al. // Light Metals. – 2005. – P. 789-791.

115. Ransley, C.E. The Application of the Refractory Carbides and Borides to Aluminum Reduction Cells / C.E. Ransley // Extractive Met. of Aluminum. – Vol. 2, Aluminum. – New York: Interscience. – 1962. – P. 487-506.

116. Ren, B. Application of TiB_2 Coating Cathode Blocks Made by Vibration Molding for 300 kA Aluminum Reduction Cell / B. Ren et al. // Light Metals. – 2007. – P. 1047-1050.

117. Ricceri, R. A fast and low-cost room temperature process for TiB_2 formation by mechanosynthesis / R. Ricceri, P. Matteazzi // Materials science and engineering. – 2004. – P. 341-346.

118. Rolseth, S. Studies on Possible Presence of an Aluminium Carbide Layer or Bath Film at the Bottom of Aluminium Electrolysis Cells/ S. Rolseth et al. // Light Metals. – 2009. – P. 423-428.

119. Sadeghian, Z. In situ production of Al-TiB₂ nanocomposite by double-step mechanical alloying / Z. Sadeghian, M.H. Enayati, P. Beiss. Journal of Materials Science. -2009. - P. 2566-2572.

120. Schwarz, S. Stabilizing titanium dioxide / S. Schwarz, G. Petzold, U. Wienhold // European Coatings Journal. – 2004. – P. 10.

121. Segatz, M. Hydro's Cell Technology Path Towards Specific Energy Consumption Below 12 kW·h/kg / M. Segatz // Light Metals. – 2016. – P. 301-305.

122. Solheim, A. Towards a proper understanding of side ledge facing the metal in aluminium cells // Light Metals. – 2006. – P. 429-443.

Sorlie, M. Cathodes in Aluminium Electrolysis, Aluminum-Verlag / M.
 Sorlie, H.A. Oye // Dusseldorf, 2nd edition. – 1994. – P. 408.

124. Tabereaux, A. The operational performance of 70 kA prebake cells retrofitted with TiB_2 -G cathode elements / A. Tabereaux et al. // Light Metals. – 1998. – P. 257-264.

125. The Aluminum Association, Inc. «Aluminum Technology Roadmap Workshop». – 1997.

126. Thonstad, J. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process. 3rd ed. / J. Thonstad, P. Fellner, G.M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, A. Sterten // Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH. – 2001. – 359 p.

127. Thonstad, J. Some properties of alumina sludge / J. Thonstad, P. Johansen,E.W. Kristensen // Light Metals. – 1980. – P. 227-239.

128. Tucker, K.W. Stable TiB₂-Graphite Cathode for Aluminium Production /K.W. Tucker et al. // Light Metals. – 1987. – P. 345-349.

129. U.S. Energy Requirements for Aluminum Production Historical Perspective, Theoretical Limits and Current Practices / U.S. Department of Energy. – 2007.

130. Vanvoren, C. AP 35: The Latest High Performance Industrially Available New Cell Technology / C. Vanvoren, P. Homsi, B. Fève, B. Molinier, Y. di Giovanni // Essential Readings in Light Metals. – 2016.

131. Vanvoren, C. AP 50: The Pechiney 500 kA Cell / C. Vanvoren, P. Homsi,L. Basquin, T. Beheregaray // Essential Readings in Light Metals. – 2016.

132. Vasshaug, K. Formation and dissolution of aluminium carbide in cathode blocks / K. Vasshaug, T. Foosnaes, G. M. Haarberg, A. F. Ratvik, E. Skybakmoen // Light Metals. – 2009. – P. 1111-1116.

133. Vasshaug, K. The influence of the formation and dissolution of aluminium carbide on the cathode wear in aluminium electrolysis cells // Thesis for the degree of Philosophiae Doctor. – Trondheim. – 2008. – P. 258.

134. Wang, Z. Penetration of sodium and electrolyte to vibratory compaction TiB_2 cathode / Z. Wang et al. // Light Metals. – 2008. – P. 1029-1032.

135. Welch, B. J. Aluminum Production Paths in the New Millennium / B. J. Welch // JOM. – 1999. – Vol. 51. – N_{2} 5. – P. 24-28.

136. Welch, B. J. Future Materials Requirements for the High-Energy-Intensity Production of Aluminum / B. J. Welch et al. // JOM. – 2001. – P. 13-18.

137. Welham, N.J. Mechanical Enhancement of the Carbothermic Formation of TiB_2 // Metallurgical and materials transactions. – 2000. – P. 283-289.

138. Wilkening, S. Erosion rate testing of graphite cathode materials / S. Wilkening, R. Reny // Light Metals. – 2004. – P. 597-602.

139. Xianan, L. Development and Application of TiB₂-C Composite Coated Cathodes / L. Xianan, L. Yexiang, M. Zhengping // Material Guide. – 1995. – P. 17-19.

140. Xiang-peng, L. Electric field distribution in 75 kA drained aluminum reduction cell / Xiang-peng L. et al. // J. Cent. South Univ. Technol. – 2010. – P. 62-67.

141. Xiaojun, L. Study on the Electrical Conductivity, Compressive Strength and Resistance to Sodium Penetration of TiB_2 -C Composite Cathode Coating: M.D. thesis. - Central South University. – 2006.

142. Xuemin, L. The Engineering Design Optimization And Investment Analysis Of China's Electrolytic Aluminum / L. Xuemin // Pr. of Int. Congress of ICSOBA. – 2010. – P. 135-144.

143. Yingfei, D. Performance of SY400 prebake cells / D. Yingfei, et al. // Science and Technology Information. – 2015. – P. 101-102.

144. Yongzhong, H. et al. TiB₂ Coating Technology in Aluminum Reduction Cells / H. Yongzhong, L. Yexiang, W. Huazhang // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China. – 1996. – P. 19-22.

145. Yu, J. C. Effects of F-Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO_2 Powders / J. C. Yu et al // Chem. Mater. – 2002. – Vol. 14. – P. 3808-3816.

146. Zhenqian, L. Commentary on technical status of 500 kA prebaked aluminum cell / L. Zhenqian et al. // The Chinese Journal of Nonferrous Metals (smelting section). -2015. - P. 42-46.

147. Zhou, D. Chinalco 600 kA High Capacity Low Energy Consumption Reduction Cell Development / D. Zhou et al. // Light Metals. – 2015. – P. 484-487.