

На правах рукописи

Еремин Роман Николаевич



**ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ
ГРАФИТИРОВАННЫХ АНОДОВ МАГНИЕВЫХ
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ
ОКИСЛЕНИЮ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и
редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Фещенко Роман Юрьевич

Официальные оппоненты:

Бейлина Наталия Юрьевна

доктор технических наук, старший научный сотрудник, акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», научный руководитель;

Саитов Антон Викторович

кандидат технических наук, акционерное общество «Север Минералс», департамент оборудования, ведущий инженер.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск.

Защита диссертации состоится 30 сентября 2021 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., д.2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 30 июля 2021 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета

Бодуэн
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Мировой объем производства первичного магния непрерывно возрастает по причине развития отраслей, его потребляющих, таких как автомобиле- и авиастроение, производство аккумуляторов и источников тока и др. Электролиз хлоридных расплавов – один из двух промышленно применяемых способов его получения. Важной статьей в структуре себестоимости электролитического магния являются затраты на электродный графит, используемый в качестве анодов, основной причиной разрушения которых является окисление в токе воздуха, попадающего в пространство над электролитом через конструктивные неплотности. Кроме того, нарушение целостности электрода негативно влияет на ход технологического процесса, приводя к повышению расхода электроэнергии, выбросам отравляющих веществ в воздух рабочей зоны и преждевременному отключению электролизеров в капитальный ремонт.

Существует ряд решений, направленных на повышение устойчивости синтетического графита к высокотемпературному окислению в химической, ядерной и металлургической отраслях промышленности, но чаще всего они носят специфичный характер. В настоящее время на территории РФ отсутствует производство анодов магниевых электролизеров с повышенной окислительной стойкостью. Разработанная во второй половине XX века институтом ВАМИ технология пропитки их расплавом метафосфата натрия была внедрена только в г. Запорожье на предприятии ЧАО «Укрграфит», кроме того, она морально устарела к настоящему времени.

Разработка современной экологически безопасной и экономически эффективной технологии позволит обеспечить нужды российских заводов и повысит рентабельность их деятельности. Для этого также потребуется решить ряд сопутствующих проблем, таких как, например, разработка методического подхода к достоверной оценке устойчивости к окислению образцов электродного графита с учетом их морфологии и поровой структуры.

Степень разработанности темы исследования

Решением задачи повышения устойчивости к окислению графитированных электродов и других видов продукции на основе углерода занимались многие ученые.

Технические решения по защите углеграфитовых материалов от окисления и получению изделий с защитным покрытием предлагали Елисеев Ю.С., Поклад В.А., Шутов А.Н., Васильев Ю.Н., Русев Г.М., Киселев С.М., Овсянников В.В. Родионова В.В., Кравецкий Г.А., Шестакова Н.М., Кузнецов А.В., Костиков В.И., Демин А.В., Орлов А.Ю., Стеценко А.П., Кулаков В.В. и др.

С жаростойкими покрытиями и огнезащитными композициями так же работали Солнцев С.С., Апалькова Г.Д., Исаева Н.В., Швагирева В.В., Соловьева Г.А., Аликин В.Н., Кузьмицкий Г.Э., Сечина Г.Ю., Чернышова С.В., Федченко Н.Н., Ямпольский В.Б., Старкова А.А., Солнцев С.С., Ермакова Г.В.

Все решения принципиально разделяются на две группы: пропитка вглубь изделия и создание на его поверхности защитных покрытий. В качестве прекурсоров для получения защитных слоев чаще всего используют фосфатные и боратные соединения, а также жидкие стекла. Покрытия обеспечивают защиту только поверхностного слоя, при этом механическое или химическое нарушение их целостности приведет к локальным разрушениям защищаемого изделия. Кроме того, известные способы создания защитных покрытий ориентированы на более высокие температуры, чем характерные для электролитического получения магния, поэтому их применение может быть экономически нецелесообразным.

Пропитка электродов растворами антипиренов представляется более подходящим методом для повышения устойчивости к окислению анодов магниевых электролизеров, однако в настоящее время на территории РФ и стран СНГ для серийного выпуска изделий в промышленном масштабе применяется только пропитка расплавом метафосфата натрия. Из-за выделения вредных веществ из получаемых таким способом изделий происходит разрушение токоподводов и нарушение экологической

атмосферы электролизных цехов. Кроме того, его реализация трудоемка и сопряжена с высокими энергетическими затратами.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности по следующим пунктам: п. 4 «Термодинамика и кинетика металлургических процессов», п. 10 «Электрометаллургические процессы и агрегаты», п. 17 «Материаловедение и энергосбережение при получении металлов и сплавов».

Цель работы – разработка и научное обоснование технологии обработки графитированных электродов, обеспечивающей повышение их устойчивости к высокотемпературному окислению в кислородсодержащей среде металлургических агрегатов.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения **следующих задач:**

1. Выполнить анализ актуальных источников научно-технической информации по теме исследования.

2. Выбрать на основе литературных данных состав пропиточного раствора.

3. Разработать методику оценки устойчивости к высокотемпературному окислению образцов электродного графита.

4. Проанализировать закономерности формирования кристаллических покрытий на графите из пропиточного раствора в результате его термической обработки.

5. Провести исследования по достижению максимальной эффективности пропитки в лабораторных условиях на модельных образцах.

6. Масштабировать эксперименты на образцы электродов, сопоставимые с эксплуатируемыми в промышленных условиях.

7. Разработать способ обработки электродов для придания им устойчивости к высокотемпературному окислению.

8. Разработать аппаратно-технологическое оформление предложенного способа.

Научная новизна работы

1. Установлено, что взаимодействие цинк-алюмофосфатных водных растворов ортофосфорной кислоты с синтетическим

электродным графитом носит физический характер и происходит за счет капиллярных сил.

2. Определено, что формирующиеся при термообработке до 600 °С из цинк-алюмофосфатных водных растворов ортофосфорной кислоты покрытия на поверхности синтетического графита и в его порах имеют кристаллическую структуру метафосфатов.

3. Установлена положительная корреляция повышения устойчивости электродного графита к высокотемпературному окислению с объемом внедряющегося в поры пропиточного раствора.

4. Разработана модель оценки кинетики окислению электродного графита с учетом морфологии и поровой структуры образца и установка для ее реализации.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Обосновано, что пропитка под разряжением после предварительной дегазации обеспечивает полноту заполнения сквозных пор образцов электродного графита пропиточным раствором, являющимся прекурсором покрытия, защищающего получаемые изделия от высокотемпературного окисления.

2. Разработана совокупность технических решений, обеспечивающих получение графитированных электродов, устойчивых к окислению в условиях процесса электролитического получения магния, эффективность которых подтверждена на образцах, по площади сечения соответствующих анодам, эксплуатируемым на промышленных магниевых электролизерах.

3. Разработана методика и установка для оценки скорости окисления графитированных электродов, учитывающие реальную структуру и морфологию исследуемого материала, что обеспечивает получение данных, адекватных условиям промышленной эксплуатации данных изделий.

4. Научные и практические результаты могут быть использованы в учебном процессе с их включением в лекционные курсы и лабораторные практикумы при подготовке специалистов по направлению «Металлургия» по дисциплинам «Материаловедение» и «Металлургия легких металлов».

Методология и методы исследования. Теоретические и экспериментальные методы исследования, использованные в работе, включают термодинамический и кинетический анализ систем и протекающих в них процессов. Исследование выполнялось с применением известных отраслевых методик, методов рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного и комплексного термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, а также физического моделирования технологических процессов. Достоверность и адекватность разработанной методики оценки окислительной стойкости образцов подтверждается большим количеством воспроизводимых экспериментальных данных и соответствием условий испытаний режимам производственной эксплуатации исследуемых материалов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Повышение устойчивости к высокотемпературному окислению графитированных анодов магниевых электролизеров обеспечивается формированием на их доступной поверхности защитного слоя кристаллических метафосфатов, что достигается пропиткой электродов раствором смеси дигидрофосфатов алюминия и цинка в ортофосфорной кислоте с добавлением изопропанола в качестве смачивающего агента и последующей термообработкой.

2. Аппаратурно-технологическая схема для промышленной обработки анодов магниевых электролизеров должна включать их дегазацию в течение 1 часа при остаточном давлении не более 1000 Па, пропитку раствором установленного состава при температуре 45 °С при остаточном давлении не более 10000 Па продолжительность которой определяется исходя из расчета 2 часа на 50 мм от края до центра поперечного сечения, последующую термообработку при скорости нагрева не более 3 °С в минуту до температуры 150 °С и со скоростью не более 15 °С в минуту до температуры 600 °С.

Степень достоверности результатов исследования обеспечивается необходимым объемом методических, теоретических и экспериментальных исследований, включая обширную библиографию по теме исследования. Степень достоверности

результатов исследования обусловлена их соответствием известным тенденциям развития электродной отрасли, ранее полученным результатам и разработкам, а также доказываемая с позиций современной теории металлургических процессов и практики осуществления аналогичных процессов, статистической значимостью факторов, использованных в экспериментальных исследованиях, применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались на международных научных конференциях: «58-ая международная научная конференция молодых учёных», Краковская горно-металлургическая академия, Краков, 7 декабря 2017 г.; «Технические и естественные науки», ГНИИ «Нацразвитие», Санкт-Петербург, 10 июля 2018 г. и 26 июня 2020 г.; «Наука. Исследования. Практика», ГНИИ «Нацразвитие», Санкт-Петербург, 25 июня 2020 г.;

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования, физико-химическом обосновании предлагаемых технических решений, организации и проведении экспериментальных исследований, включая разработку методических подходов, выбор и выполнение оптимизационных исследований, обработку и обобщение полученных результатов, а также их апробацию и подготовку материалов к публикации.

Публикации по работе. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 10 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Зарегистрирована 1 заявка на получение патента.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 78 наименований. Диссертация изложена

на 187 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 43 таблицы.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность сотрудникам кафедры металлургии Горного университета за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлены результаты анализа причин преждевременного разрушения графитированных анодов магниевых электролизеров, показано, что основной причиной этого является высокотемпературное окисление в токе воздуха. Рассмотрены известные методы повышения устойчивости конструкционных и электродных графитов к окислению, выявлено оптимальное направление исследований.

Во второй главе приведено описание известных и разработанных с учетом накопленного опыта решения подобных задач методов проведения исследований и оборудования для их реализации.

В третьей главе описаны результаты проведения экспериментальных исследований в лабораторных условиях на модельных образцах, которые включали апробацию разработанных методик, исследование механизма формирования защитных покрытий на поверхности образцов, подбор оптимальных технологических приемов и режимов обработки образцов графита для достижения их максимальной устойчивости к окислению в токе воздуха. Также проведены исследования по масштабированию разработанных решений на образцы, сопоставимые по размерам с анодами промышленных магниевых электролизеров, на которых подтверждена их эффективность. Отработаны технологические аспекты применения разработанной технологии, включающие оценку эксплуатационных показателей пропиточных растворов,

возможность их циклирования и очистки от накапливающихся примесей, обеспечивающие возможность ее внедрения.

В четвертой главе разработана аппаратурно-технологическая схема для реализации предлагаемой технологии и проведена ее предварительная технико-экономическая оценка.

В заключении даны обобщенные выводы по результатам диссертационного исследования.

Основные результаты исследований отражены в следующих защищаемых положениях:

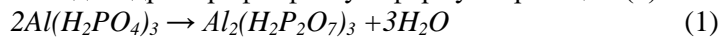
1. Повышение устойчивости к высокотемпературному окислению графитированных анодов магниевых электролизеров обеспечивается формированием на их доступной поверхности защитного слоя кристаллических метафосфатов, что достигается пропиткой электродов раствором смеси дигидрофосфатов алюминия и цинка в ортофосфорной кислоте с добавлением изопропанола в качестве смачивающего агента и последующей термообработкой.

Для повышения устойчивости к окислению электродного графита на основе литературных данных был выбран пропиточный раствор смеси дигидрофосфатов алюминия и цинка в ортофосфорной кислоте. Для обеспечения смачиваемости им поверхности графита экспериментально подобран изопропанол в концентрации 2 мас.% в качестве смачивающего агента, основываясь на предположении, что достигаемое при этом максимальное значение коэффициента поверхностного натяжения будет обеспечивать максимальный подъем раствора в сквозных порах графита – капиллярах в соответствии с формулой Жюрена.

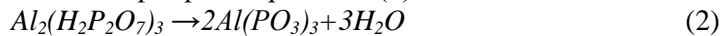
На рисунке 1 представлены кривые TG, DSC, IC (массы 18 и 44) и DTG, полученные при нагревании пропиточного раствора, нанесенного на спрессованную таблетку из оксида алюминия, в интервале от 40 до 1100 °С со скоростью 20 °С в минуту в потоке воздуха 50 см³ в минуту.

На кривой TG образца имеются три ступени потери массы: от 40 до 137 °С в размере 17,83%, от 137 до 233 °С – 6,20%, 233 до 463 °С – 1,94%. Все три ступени сопровождаются пиками для 18

массы на кривой ионного тока и разными по величине эндотермическими эффектами. Вероятнее всего, на первом этапе происходит удаление физической влаги, на втором – переход алюминия в дигидропирофосфатную форму по реакции (1).



На третьем этапе происходит переход дигидропирофосфата алюминия в метафосфат по реакции (2).



Экзотермические эффекты в интервалах от 463 до 609 °С и от 712 до 841 °С, не сопровождающиеся потерей массы, свидетельствуют о переходе метафосфата алюминия из D в В и из В в А модификацию соответственно.

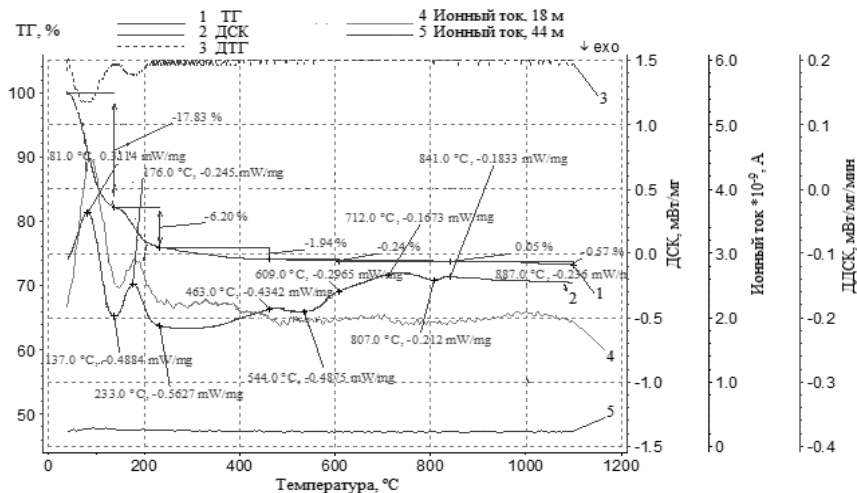


Рисунок 1 – Результаты комплексного термического анализа пропиточного раствора

Образование кристаллической структуры метафосфатов цинка и алюминия в интервале от 463 до 609 °С подтверждено результатами рентгеновской дифрактометрии для остатков пропиточного раствора после длительной сушки при температурах 200 и 600 °С с идентификацией по стандартному алгоритму с использованием базы данных по межплоскостным расстояниям

ASTM. При этом анализ первого образца не выявил наличия кристаллических фаз.

Эксперименты по определению оптимальных условий пропитки проводили на образцах графита марки ЭГП кубической формы с ребром 50 мм. Перед опытами определяли истинную плотность образцов пикнометрическим методом в о-ксилоле и кажущуюся плотность (D_k), а также общую пористость (Π) по их соотношению. Отбирали образцы, для которых отклонение в величине геометрической плотности составляло не более $\pm 0,02$ г/см³, а в пористости – ± 1 %.

Эксперименты проводили в стальном реакторе, внутрь которого на весовой тензодатчик, прикрепленный к крышке, завешивался образец. На основе данных с датчика строили кинетические кривые изменения массы образца, по которым определяли необходимое время выдержки образцов в растворе до насыщения ($\tau_{нас}$). Для дегазации образцов перед подачей раствора их предварительно выдерживали под разрежением в течение времени τ_v . Результаты опытов по оптимизации режимов приведены в таблице 1. Эффективность пропитки оценивалась по формуле (3):

$$E, \% = \text{Привес, \%} \times 100 / (\text{Пористость, \%} \times 0,74), \quad (3)$$

где 0,74 – отношение плотности раствора к пикнометрической плотности графита.

С учетом того, что 10-15% пор в образцах – закрытые, достигнутые наилучшие значения эффективности пропитки фактически находятся в диапазоне 83..88 %.

Таблица 1 – Результаты опытов по определению оптимальных условий пропитки

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
D_k , г/см ³	1,72	1,72	1,74	1,76	1,76	1,73	1,75	1,72	1,74	1,72	1,76	1,72
Π , %	16,1	16,1	15,9	14,6	14,1	16,4	15,0	16,1	15,1	15,5	14,8	15,8
$\tau_{лив}$, МИН	0	5	10	15	20	25	30	20	20	20	20	20
$t_{p-ра}$, °С	25	25	25	25	25	25	25	30	35	40	45	50
$\tau_{нас}$, МИН	20	24	28	29	30	30	30	28	33	32	35	36
Δm , %	5,15	6,20	6,51	6,70	6,88	6,94	6,85	7,12	7,67	8,05	8,24	8,11
E, %	43,2	52,0	55,2	62,2	65,7	57,1	61,5	59,8	68,5	70,2	75,3	69,4

Эксперименты по определению оптимальных условий сушки пропитанных образцов и оценки их окислительной стойкости проводились с помощью установки, представленной на рисунке 2. Поток воздуха обновлялся за счет естественной тяги и был постоянен и избыточен для всех опытов. С учетом дериватограммы раствора (рисунок 1) было принято решение сушку проводить путем медленного нагрева образцов со скоростью не более 3 °С/мин от комнатной температуры до 150 °С и последующей выдержки до получения постоянной массы.

Для анализа полученных результатов величину потери массы в ходе изотермической выдержки нормировали на предельно достигнутое значение и обрабатывали по подходящей по физическому смыслу модели равномерно сжимающейся сферы. Корреляционное уравнение (4) имеет вид:

$$L=0.04+4.68\times 10^{-4}\times t, \quad (4)$$

где L – линейаризованные по уравнению равномерно сжимающейся сферы данные, t – время.

Коэффициент достоверности аппроксимации при этом равен 0,988. Для выбранной модели процесс сушки лимитируется скоростью теплопередачи, скорость смещения границы раствор-твердое вглубь образца практически постоянна. По обратной величине корреляционного уравнения определено время высыхания, составившее 35,5 мин.

Эксперименты по определению устойчивости образцов к окислению проводились при температуре 700 °С, выбранной из соображений, что температура эксплуатации электродов в процессе электролитического получения магния не превышает это значение. На рисунке 3 представлены результаты 5 опытов по окислению кубических образцов графита марки ЭГП.

Очевидно, что кривые потери массы носят линейный характер после выхода на стационарный режим окисления. При этом образцы сгорают равномерно со всех сторон и сохраняют кубическую форму, зависимость изменения площади поверхности образцов от их массы носит линейный характер, что позволяет рассчитывать удельную скорость окисления в любой момент времени

по величине огарка. Результаты сравнения жаростойкости исходного и пропитанного графитов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение жаростойкости исходного графита и пропитанного

Параметр	Исходный графит	Пропитанный графит
Объем выборки	10	10
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,74	1,84
Привес после пропитки, мас. %	-	8,2
Скорость окисления, г/(мин×см ²)×10 ²	0,47	0,092

2. Аппаратурно-технологическая схема для промышленной обработки анодов магниевых электролизеров должна включать их дегазацию в течение 1 часа при остаточном давлении не более 1000 Па, пропитку раствором установленного состава при температуре 45 °С при остаточном давлении не более 10000 Па продолжительность которой определяется исходя из расчета 2 часа на 50 мм от края до центра поперечного сечения, последующую термообработку при скорости нагрева не более 3 °С в минуту до температуры 150 °С и со скоростью не более 15 °С в минуту до температуры 600 °С.

Масштабирование результатов лабораторных экспериментов проводилось на образцах электродного графита марки ЭГП (НР) в форме прямоугольного параллелепипеда со сторонами 150×150×250 мм с учетом того, что для промышленных магниевых электролизеров аноды склеивают из брусьев с поперечным сечением 150×220 мм, т.е. 150 мм – критический размер. Сухой привес определялся в пересчете на погруженную в раствор часть образца (h). Полученные результаты приведены в таблице 3.

Частичное погружение образцов в раствор и увеличение геометрических размеров привели к снижению эффективности пропитки. Для оценки увеличения устойчивости к окислению по глубине, образцы 5-12 распиливали согласно схеме на рисунке 4: от нижнего края образца отпиливали две пластины толщиной 50 мм, после чего каждую из них делили на 9 одинаковых частей. Таким

образом получали образцы с разным количеством сторон, непосредственно контактировавших с раствором в процессе пропитки. Очевидно, что по мере их уменьшения жаростойкость образцов будет также снижаться.

Таблица 3 – Результаты опытов по определению оптимальных условий пропитки образцов 150×150×250 мм

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$D_0, \text{г/см}^3$	1,77	1,78	1,77	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78
П, %	15,4	15,2	15,6	15,1	15,2	15,4	15,1	15,2	15,1	15,5	14,9	15,16
$\tau_{\text{ТВ}}, \text{МИН}$	30	60	90	120	150	180	360	180	180	180	180	180
$\tau_{\text{ТЭС}}, \text{МИН}$	95	124	135	163	176	177	191	191	209	195	181	200
h, мм	153	158	158	150	148	155	143	158	138	143	150	147
$\tau_{\text{СМНН}}, 150^\circ\text{C}$	55	71	80	93	99	111	109	114	124	119	105	114
$\Delta m, \%$	1,25	1,55	1,93	2,09	2,30	2,51	2,55	2,54	2,67	2,63	2,37	2,56
E, %	24	30	34	39	43	44	46	49	51	49	46	49

По причине большого количества образцов и, так как принципиально важно сравнить их относительно друг друга и непропитанных образцов, испытания проводили серийно, посредством завешивания в печь по 12 штук и выдержки в ней в статическом объеме воздуха в течение 5 ч при 800 °С. В каждую партию добавляли два непропитанных образца-свидетеля, при этом позиции, на которых размещались образцы различных типов, менялись в каждом опыте. Полученные результаты, приведенные в таблице 4, показывают, что выбранный режим обработки обеспечивает пропитку образцов, сопоставимых по размерам с анодами промышленных электролизеров, на всю глубину поперечного сечения.

Таблица 4 – Результаты оценки стойкости к окислению образцов

Количество сторон, контактировавших с раствором	0	1	2	3	непроп
Объем выборки	8	16	16	16	16
Потеря массы, %	14,30	12,4	8,7	7,2	27,6
Среднеквадратическое отклонение потери массы, %	1,07	0,83	0,8	0,92	1,19

С учетом отработанных режимов была разработана аппаратурно-технологическая схема получения устойчивого к окислению электродного графита, которая представлена на рисунке 6. На начальном этапе приготавливают и смешивают компоненты пропиточного раствора. Графитированные блоки со склада обдувают от пыли и завешивают в реактор пропитки, в котором их выдерживают под разрежением, затем заливают раствор и пропитывают. Пропитанные блоки по результатам весового контроля либо направляют на двухстадийную термообработку, либо на повторную пропитку. Обратный раствор при необходимости корректируют по основным компонентам и возвращают в цикл, либо выводят на периодическую очистку (раз в 25-30 циклов) от накопившейся взвеси графитовой пыли. Эксперименты на модельных растворах показали возможность применения для очистки сгущения с флокулянтами и последующей фильтрации.

Анализ пропиточного раствора на содержание катионов Al^{3+} и Zn^{2+} проводили обратным титрованием. К аликвоте исходного раствора приливали известное количество трилона Б и серную кислоту. Полученный раствор доводили до кипения, добавляли индикатор эриохром черный Т и раствор аммиака. Полученный раствор титровали раствором сульфата цинка, затем приливали насыщенный раствор фтористого натрия и доводили до кипения. Охлажденный раствор повторно титровали раствором сульфата цинка. По объему раствора титранта, израсходованного на первое титрование определяли суммарное содержание ионов Al^{3+} и Zn^{2+} , а по объему раствора, израсходованного на второе титрование – содержание ионов Al^{3+} . Содержание ионов Zn^{2+} определялось по их разности. Для определения фосфат иона использовали фотометрический метод с молибдатом аммония.

Для оперативного контроля ПАВа в растворе была разработана представленная на рисунке 5 установка, принцип действия которой основан на определении скорости впитывания пропиточного раствора в предварительно вакуумированный образец графита. Данный метод также может быть использован для экспресс

оценки пригодности образцов к пропитке при использовании раствора с известной концентрацией ПАВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно – квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – повышения устойчивости к высокотемпературному окислению в условиях электролитического получения первичного магния электродного графита.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Электролиз расплавов хлоридных солей – один из двух основных способов получения магния в промышленных условиях, при этом стойкость анодов к окислению воздухом является одним из ключевых факторов, определяющих технологическую и экономическую эффективность процесса.

2. Для защиты от высокотемпературного окисления применяются два подхода: пропитка растворами антипиренов, содержащими фосфатные и боратные соединения, с последующей сушкой и создание на поверхности защитных покрытий; при этом второй метод обычно обеспечивает защиту при более высоких температурах. Пропитка представляется более подходящим методом для магниевых анодов, поскольку ее реализация дешевле, а температуры электролитического получения магния подходят для этого метода. Кроме того, заполнение сквозных открытых пор по всей глубине электрода обеспечит защиту от окисления даже после разрушения поверхностных слоев.

3. Для графитированных электродов марки НР определены оптимальные режимы обработки, включающие пропитку их нагретым до 45 °С раствором под вакуумом в течение 2 часов на 50 мм поперечного сечения электрода от его края до центра, после их предварительной дегазации под разрежением в течение не менее 1 часа, с последующей термообработкой по режиму: на первом этапе нагревая со скоростью не более 3 °С/мин до температуры 150 °С и выдерживая при ней не менее 1 часа, на втором – со скоростью не более 15 °С/мин до температуры 600 °С. Кинетика сушки образцов

достоверно описывается уравнением равномерно сжимающейся сферы.

4. Эффективность разработанных решений подтверждена на образцах, сопоставимых по размерам поперечного сечения с промышленно эксплуатируемыми анодами магниевых электролизёров.

5. Разработанный способ получения жаростойких графитированных электродов обладает технологической гибкостью и при необходимости может быть использован для растворов других составов или других технологических режимов.

6. Для методического обеспечения работы разработан и обоснован комплекс методов и установок, позволяющий: оценивать скорость окисления образцов электродного графита с учетом их морфологии и пористости, измерять концентрацию основных ионов в пропиточном растворе, измерять содержание ПАВ и оценивать пригодность образцов к пропитке раствором известного состава.

7. Разработанный комплекс технологических решений и его аппаратное оформление позволяет в промышленных условиях обрабатывать графитированные электроды для повышения их устойчивости к высокотемпературному окислению в условиях электролитического получения магния. По предварительной оценке, экономический эффект составит ~16 млн руб./г. в течение первых трех лет и ~30 млн руб./г. в последующие годы.

8. Разработанные технологические решения могут быть адаптированы для повышения окислительной стойкости электродов дуговых сталеплавильных печей, масштаб применения графитированных электродов для которых во много раз больше чем для электролитического получения магния.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. **Еремин, Р.Н.** Графитовые аноды в электролизе магния / Р.Н. Еремин, Б.Э. Матыльский. – DOI 10.23670/IRJ.2021.109.7.010 // Международный научно-исследовательский журнал. – 2021. – № 7. – С. 73–78.

2. Фещенко, Р.Ю. Анализ методов повышения устойчивости к окислению углеграфитовых изделий, используемых в металлургических и химических агрегатах / Р.Ю. Фещенко, О.О. Ерохина, **Р.Н. Еремин**, Б.Э. Матьильский. – DOI 10.21285/1814-3520-2021-3-380-390 // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 380–390.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

3. Фещенко, Р.Ю. Повышение окислительной стойкости графитированных блоков для электролитического производства магния методом пропитки фосфатными растворами. Часть 1 / Р.Ю. Фещенко, **Р.Н. Еремин**, О.О. Ерохина, В.М. Дыдин. – DOI 10.17580/tsm.2020.10.07 // Цветные металлы. – 2020. – No.10. – С. 49–54.

4. Feshchenko, R.Y. Analysis of the Anode Paste Charge Composition / R.Y. Feshchenko, E.A. Feshchenko, **R.N. Eremin** [et al.]. – DOI 10.1007/s11015-020-01037-1 // Metallurgist. – 2020. – Vol. 64. – No 7-8. – P. 615–622.

Публикации в прочих изданиях:

5. Фещенко, Р.Ю. Анализ причин расслоения набивных частей подлин современных алюминиевых электролизеров / Р.Ю. Фещенко, О.О. Ерохина, **Р.Н. Еремин** // Российская наука в современном мире: Сборник статей XIII международной научно-практической конференции, Москва, 30 декабря 2017 года. – Москва: ООО «Актуальность.РФ», 2017. – С. 121–123.

6. Фещенко, Р.Ю. Повышение эксплуатационных характеристик современных катодных блоков путем пропитки / Р.Ю. Фещенко, О.О. Ерохина, **Р.Н. Еремин** // Российская наука в современном мире: Сборник статей XIII международной научно-практической конференции, Москва, 30 декабря 2017 года. – Москва: ООО «Актуальность.РФ», 2017. – С. 124–126.

7. **Eremin, R.N.** Increasing the heat resistance of the anodes used in magnesium production by electrolysis // 58 Konferencja Studenckich

Kół Naukowych Pionu Górniczego AGH Materiały konferencyjne Kraków, 7 grudnia 2017. – 2017. – P. 263.

8. Фещенко, Р.Ю. Способы повышения жаростойкости графита / Р.Ю. Фещенко, О.О. Ерохина, **Р.Н. Еремин** // Материалы конференций ГНИИ «НАЦРАЗВИТИЕ». Июнь 2018: Сборник избранных статей, Санкт-Петербург, 26–30 июня 2018 года. – Санкт-Петербург: Частное научно-образовательное учреждение дополнительного профессионального образования Гуманитарный национальный исследовательский институт «НАЦРАЗВИТИЕ», 2018. – С. 33–35.

9. Ерохина, О.О. Отработка технологических режимов процесса пропитки электродного графита для повышения его жаростойкости / О.О. Ерохина, **Р.Н. Еремин** // Сборник избранных статей по материалам научных конференций ГНИИ «Нацразвитие», Санкт-Петербург, 26–30 июня 2020 года. – Санкт-Петербург: Частное научно-образовательное учреждение дополнительного профессионального образования Гуманитарный национальный исследовательский институт «НАЦРАЗВИТИЕ», 2020. – С. 42–45.

10. Ерохина, О.О. Метод оценки жаростойкости электродного графита / О.О. Ерохина, **Р.Н. Еремин** // Наука. Исследования. Практика: сборник избранных статей по материалам Международной научной конференции, Санкт-Петербург, 25 июня 2020 года. – Санкт-Петербург: Частное научно-образовательное учреждение дополнительного профессионального образования Гуманитарный национальный исследовательский институт «НАЦРАЗВИТИЕ», 2020. – С. 109–112.

Патенты:

11. Заявка на изобретение. Способ защиты графитированных электродов от высокотемпературного окисления: № 2021120239 : заявл. 09.07.2021 / Фещенко Р.Ю., **Еремин Р.Н.**, Романова Н.А., Матыльский Б.Э.; заявитель – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

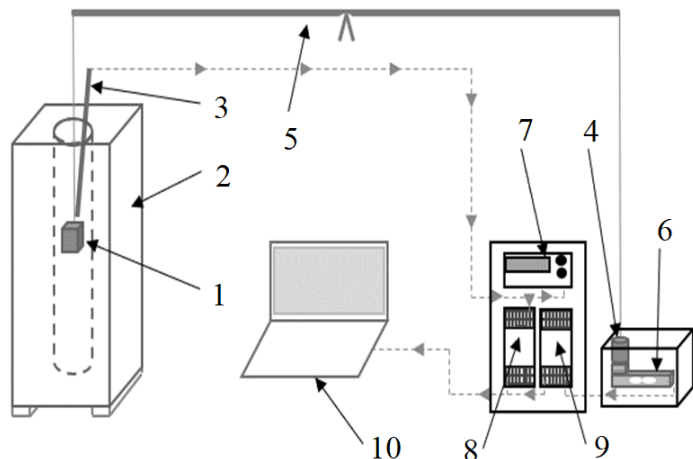


Рисунок 2 – Установка для определения условий сушки и скорости окисления образцов: 1 – испытуемый образец; 2 – электропечь сопротивления; 3 – термопара; 4 – противовес; 5 – двуплечий рычаг (коромысло); 6 – весовой датчик; 7 – терморегулятор; 8 – модуль ввода аналоговых сигналов; 9 – модуль ввода сигналов тензодатчика; 10 – ноутбук для сбора данных

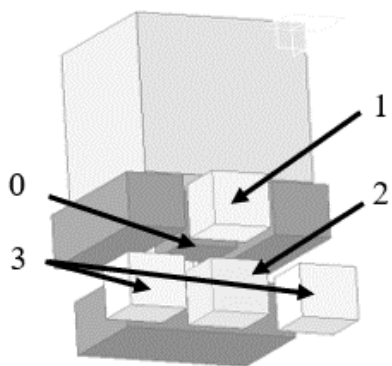


Рисунок 4 – Схема подготовки пропитанных укрупненных образцов к испытаниям на жаростойкость

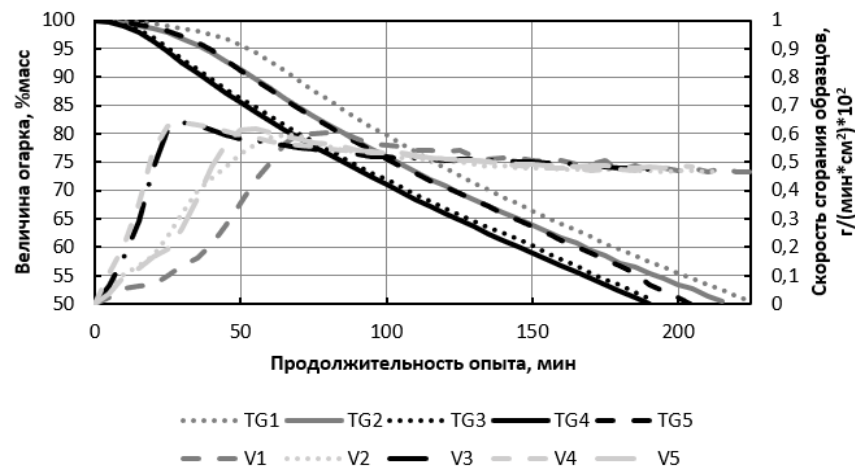


Рисунок 3 – Кинетические кривые окисления образцов графита марки ЭГП в изотермических условиях при 700 °С

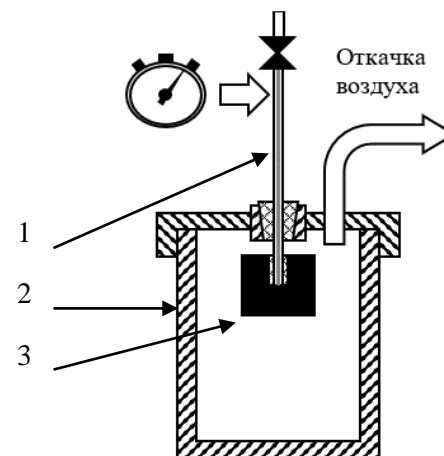


Рисунок 5 – Установка для контроля содержания ПАВ, где 1 – трубка с пробой раствора, 2 – герметичный сосуд, 3 – образец графита

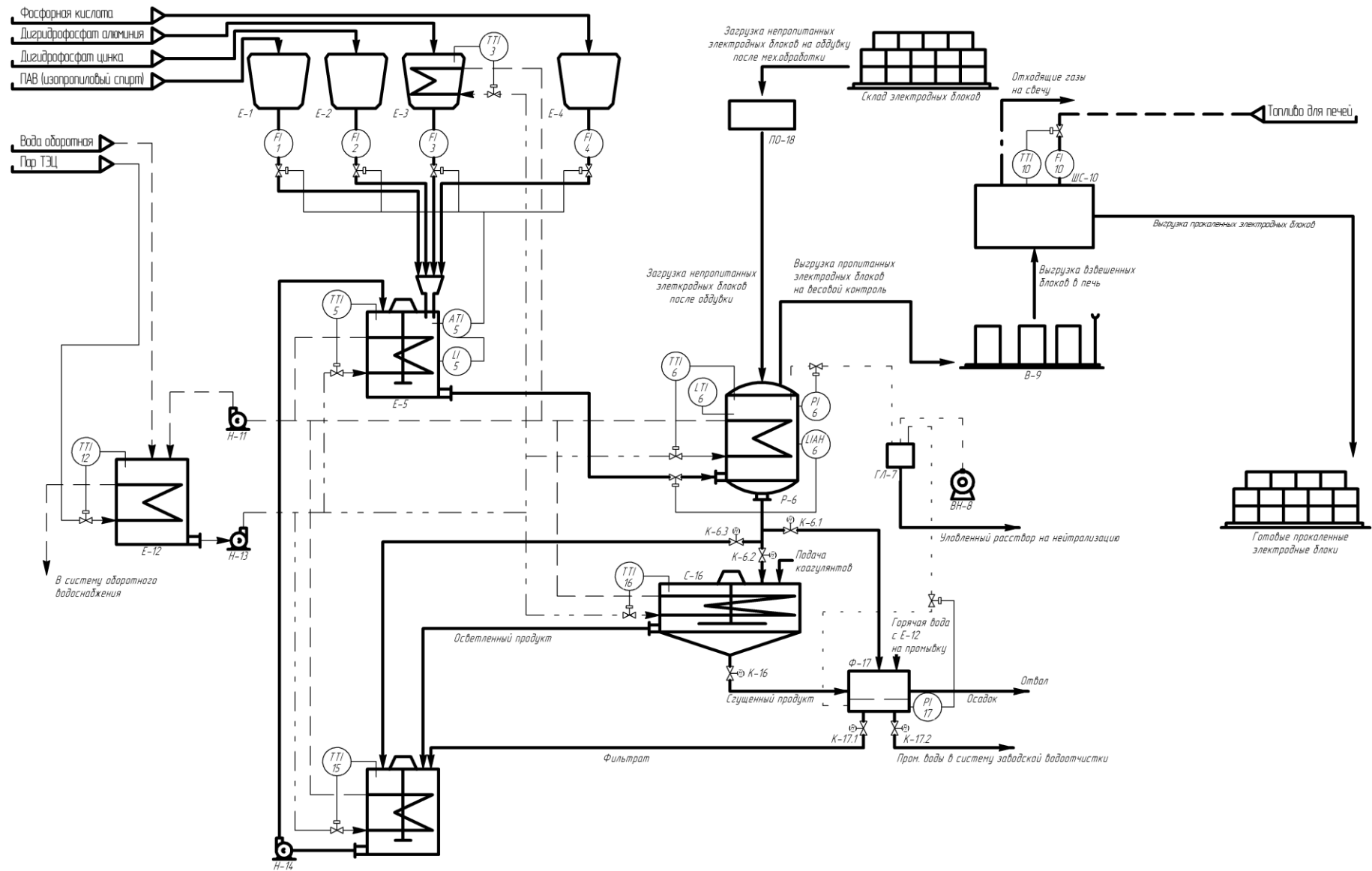


Рисунок 6 – Принципиальная аппаратурно-технологическая схема установки получения жаростойкого графита