

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

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Фещенко Роман Юрьевич

Санкт-Петербург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНИЯ	11
1.1 Общие сведения о производстве магния электролитическим способом	11
1.1.1 Теоретические основы получения магния электролизом	11
1.1.2 Конструкции электролизеров для получения первичного магния	12
1.1.3 Общие сведения об анодах магниевых электролизеров	14
1.1.4 Причины разрушения анодов магниевых электролизеров	17
1.1.5 Способы снижения износа анодов магниевых электролизеров	18
1.2 Особенности разрушения электродного графита в высокотемпературных окислительных средах	21
1.2.1 Особенности окисления графита.....	21
1.2.2 Факторы, определяющие стойкости к окислению электродного графита..	23
1.2.3 Лимитирующие стадии в процессе окисления электродного графита.....	25
1.3 Способы повышения устойчивости электродного графита к высокотемпературному окислению	27
1.3.1 Общие принципы и подходы к увеличению окислительной стойкости графита в высокотемпературных средах	27
1.3.2 Повышение стойкости к высокотемпературному окислению путем создания покрытий.....	28
1.3.3 Повышение стойкости к высокотемпературному окислению электродного графита путем пропитки.....	46
1.4 Выводы по главе 1.....	56
ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ УСТОЙЧИВОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО ГРАФИТА К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ И ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ	58
2.1 Испытания электродного графита в условиях электролитического производства магния в лабораторном масштабе	58
2.1.1 Анализ существующего опыта разработки лабораторных электролитических ячеек для производства магния.....	58
2.1.2 Разработка конструкции лабораторной ячейки для испытания графитированных электродов в условиях электролитического производства магния	60
2.2 Методика проведения комплексного термического анализа исследуемых материалов	62

2.3	Метод испытания электродного графита на устойчивость в окислительных высокотемпературных средах.....	64
2.3.1	Разработка установки для оценки устойчивости электродного графита к высокотемпературному окислению в постоянном потоке воздуха	64
2.3.2	Разработка методики оценки стойкости электродного к окислению в высокотемпературных условиях.....	65
2.3.3	Метод сравнительного серийного анализа устойчивости образцов электродного графита к высокотемпературному окислению.....	69
2.4	Методика обработки образцов электродного графита для повышения их окислительной стойкости в высокотемпературных средах.....	71
2.4.1	Выбор ПАВа для повышения смачиваемости графита пропиточными растворами	71
2.4.2	Методы анализа характеристик пропитки образцов электродного графита.....	71
2.4.3	Разработка установки для пропитки образцов электродного графита.....	75
2.4.4	Сушка образцов электродного графита после пропитки.....	79
2.4.5	Подготовка укрупненных образцов к анализу на окислительную стойкость в высокотемпературных условиях.....	81
2.5	Методы анализа структуры образующихся на электродном графите покрытий	85
2.6	Методы анализа основных компонентов пропиточного раствора	85
2.6.1	Контроль содержания катионов Zn^{2+} , Al^{3+} в пропиточном растворе	85
2.6.2	Контроль содержания анионов $(PO_4)^{3-}$ в пропиточном растворе	89
2.6.3	Контроль содержания ПАВ в пропиточном растворе.....	91
2.6.4	Контроль концентрации взвешенных частиц графита в пропиточном растворе	92
2.6.5	Методика проведения лабораторных испытаний по сгущению	97
2.7	Выводы по главе 2.....	99
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО ГРАФИТА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СРЕДАХ		
3.1	Анализ свойств пропиточных растворов.....	101
3.1.1	Приготовление пропиточного раствора и его параметры	101
3.1.2	Анализ превращений при нагреве растворов.....	105
3.1.3	Исследование структуры пропиточного раствора, образующейся после его сушки	109
3.2	Исследование оптимальных условий пропитки образцов.....	111
3.2.1	Обоснование целесообразности использования и выбор ПАВ.....	111

3.2.2	Определение оптимальных условий пропитки модельных образцов	122
3.2.3	Определение оптимальных условий пропитки укрупненных образцов ...	126
3.2.4	Оценка глубины проникновения пропиточного раствора на укрупненных образцах.....	133
3.3	Исследование оптимальных условий сушки образцов после пропитки ...	135
3.3.1	Определение оптимальных условий сушки модельных образцов.....	135
3.3.2	Определение оптимальных условий сушки укрупненных образцов.....	140
3.4	Исследования окислительной стойкости электродного графита.....	143
3.4.1	Исследование стойкости к окислению исходного электродного графита с помощью разработанной установки.....	143
3.4.2	Исследование устойчивости к окислению пропитанных модельных образцов.....	150
3.4.3	Исследование устойчивости к окислению отдельных частей укрупненных образцов.....	152
3.5	Определение эксплуатационных показателей пропиточного раствора	156
3.5.1	Исследование возможности циклирования пропиточного раствора.....	156
3.5.2	Исследование возможности очистки пропиточного раствора от взвешенных примесей графита.....	157
3.6	Выводы по главе 3.....	160
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ГРАФИТИРОВАННЫХ АНОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ.....		162
4.1	Описание технологического процесса получения устойчивого к окислению электродного графита с использованием разработанной аппаратурно-технологической схемы	162
4.2	Оценка экономической эффективности от внедрения разработанного способа.....	168
4.3	Выводы по главе 4.....	172
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		173
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ		175
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		176

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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 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 метафосфатом 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 обоих 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.

Цель работы

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

Идея работы

Заключается в формировании на доступной поверхности графитированных электродов стекловидного слоя, обеспечивающего защиту поверхности графита от окисления кислородом воздуха на протяжении всего цикла эксплуатации в условиях электролитического производства магния.

Задачи исследования

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 аппаратурно-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 исследований

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.

Степень достоверности результатов исследования

Обеспечена 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.

Положения, выносимые на защиту

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.

Апробация результатов

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.

Публикации

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 диссертации

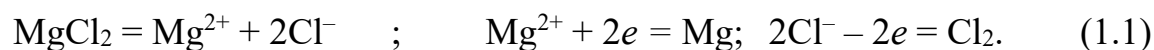
Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 78 наименований. Диссертация изложена на 187 страницах машинописного текста, содержит 91 рисунок и 43 таблицы.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНИЯ

1.1 Общие сведения о производстве магния электролитическим способом

1.1.1 Теоретические основы получения магния электролизом

Основными процессами при электролитическом производстве магния из MgCl_2 в расплаве хлоридов являются разложение хлорида магния и разряд полученных ионов на электродах, с образованием элементарных магния и хлора (1.1).



Напряжение разложения рассчитывается по формуле (1.2):

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{MgCl}_2}. \quad (1.2)$$

где E° — напряжение разложения чистого MgCl_2 ;

R — универсальная газовая постоянная;

T — температура, К;

n — число зарядов, участвующих в процессе;

F — число Фарадея;

a_{MgCl_2} — средняя ионная активность.

Напряжение разложения MgCl_2 составит 2,613 В, при температуре расплава 704 °С, с равным содержанием хлоридов натрия и калия, 3 % CaCl_2 и 13 % MgCl_2 , $a_{\text{MgCl}_2} = 0,00102$, $E^\circ = 2,544$ В.

Однако это справедливо для равновесных условий с околонулевой плотностью тока. На практике напряжение разложения составит 2,70–2,75 В, при плотности тока 0,22–0,25 А/см².

Концентрация MgCl_2 в расплаве также является важным параметром процесса. Так при ее снижении повышается напряжение разложения, что влечет

за собой разряд ионов щелочных металлов, входящих в расплав. При повышении же происходит образование одновалентных ионов магния, легко окисляемых растворенным в расплаве хлором и кислородом.

Также не желательно наличие в электролите примесей с низким напряжением разложения таких как FeCl_3 , FeCl_2 , AlCl_3 , напряжение разложения которых 0,780 В, 1,163 В, 1,730 В соответственно.

Добавление в расплав CaF_2 или NaF приводит к десорбции оксида магния с мелких частиц металла, позволяя им объединяться в более крупные, что препятствует их уносу в анодную зону, где они окисляются хлором [1].

1.1.2 Конструкции электролизеров для получения первичного магния

Электролизеры, применяемые в магниевой промышленности, бывают двух типов: диафрагменные и бездиафрагменные, которые в свою очередь подразделяются на электролизеры с верхним и нижним вводом анодов. В настоящее время в России бездиафрагменные электролизеры практически вытеснили диафрагменные ввиду большей производительности и меньшего расхода электроэнергии на 1 т магния.

Конструкции электролизеров с диафрагмами

В футерованном металлическом кожухе диафрагменного электролизера установлено пять–шесть параллельно включенных электролитических ячеек, в которых верхняя часть анодного и катодного пространства разделены диафрагмой. На рисунке 1.1 изображен диафрагменный электролизер с верхним вводом анодов.

Диафрагмы устанавливаются в ванну для разделения продуктов электролиза, т.е. для отделения хлора от магния. Диафрагмы выполнены в виде плоской арки из нескольких шамотных плит толщиной не менее 90 мм, соединенных замком из паза и выступа. Нижняя часть диафрагмы погружена в электролит на 150–300 мм.

Современные диафрагменные электролизеры работают на силе тока 65–150 кА. Напряжение на шунтах электролизеров с верхним вводом анодов 5,7–6,4 В, на электролизерах с нижним вводом 5,4–5,9 В [2].

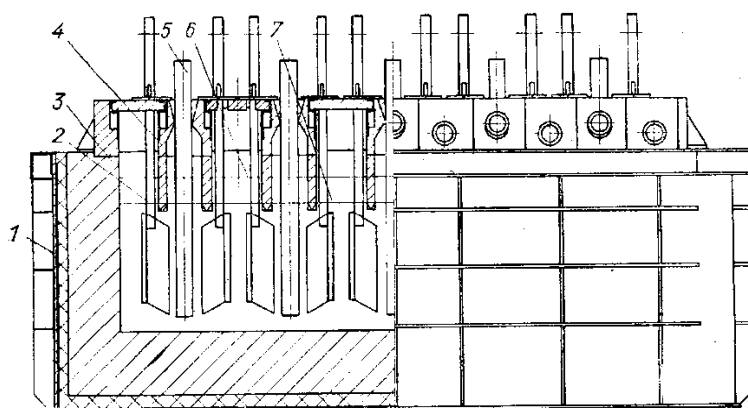


Рисунок 1.1 — Диафрагменный магниевый электролизер с верхним вводом анодов (продольный разрез): 1 — кожух; 2 — катод; 3 — футеровка; 4 — диафрагма; 5 — анод; 6 — верхний уровень электролита; 7 — нижний уровень электролита [2]

Конструкции бездиафрагменных электролизеров [2]

Отличительная особенность конструкции бездиафрагменного электролизера заключается в том, что она имеет несколько (1–3) рабочих (электролизных) ячеек, в которых установлено большое число вертикальных анодов и двухсторонне работающих катодов, и только одна или две сборные ячейки для извлечения магния, шлама и загрузки сырья. Сборные ячейки отделены от рабочих огнеупорными шторами (перегородками), которые погружены в электролит.

В бездиафрагменных электролизерах отношение площади пода сборных ячеек к площади пода рабочих ячеек примерно в 3–4 раза меньше, чем у диафрагменных. Это дает возможность в 1,5 раза увеличить рабочую поверхность электродов, приходящуюся на 1 м² пода электролизера, и значительно поднять объемную плотность тока в электролите.

Также в сравнении с диафрагменными электролизёрами у бездиафрагменных: производительность на 1 м³ электролита выше в 1,4–1,5 раза и на 30–40% — на 1 м² пода ванны; на 0,8–1,0 В ниже напряжение на ванне; на 1700–2500 кВт·ч на 1 т получаемого магния ниже удельный расход

электроэнергии; однако: более длительный пусковой период и период ремонта; менее устойчивый тепловой режим; сложнее тепловое регулирование.

В настоящее время в промышленности эксплуатируются бездиафрагменные электролизеры на силу тока 100 кА и выше при напряжении на шунтах у электролизеров при нижнем вводе анодов 4,4–5,0 В, при верхнем вводе 4,7–5,4 В.

На рисунке 1.2 схематично показана конструкция бездиафрагменного электролизера с верхним вводом анода, включающая в себя: 1 — кожух; 2 — рамный катод; 3 — футеровка; 4 — отсос анодного хлора; 5 — графитированные аноды; 6 — верхний уровень электролита; 7 — перегородка; 8 — сантехнический отсос газа из сборной ячейки; 9 — сборная ячейка; 10 — нижний уровень электролита. Электролизер состоит из одной рабочей ячейки и одной сборной, расположенной вдоль продольной стенки электролизера.

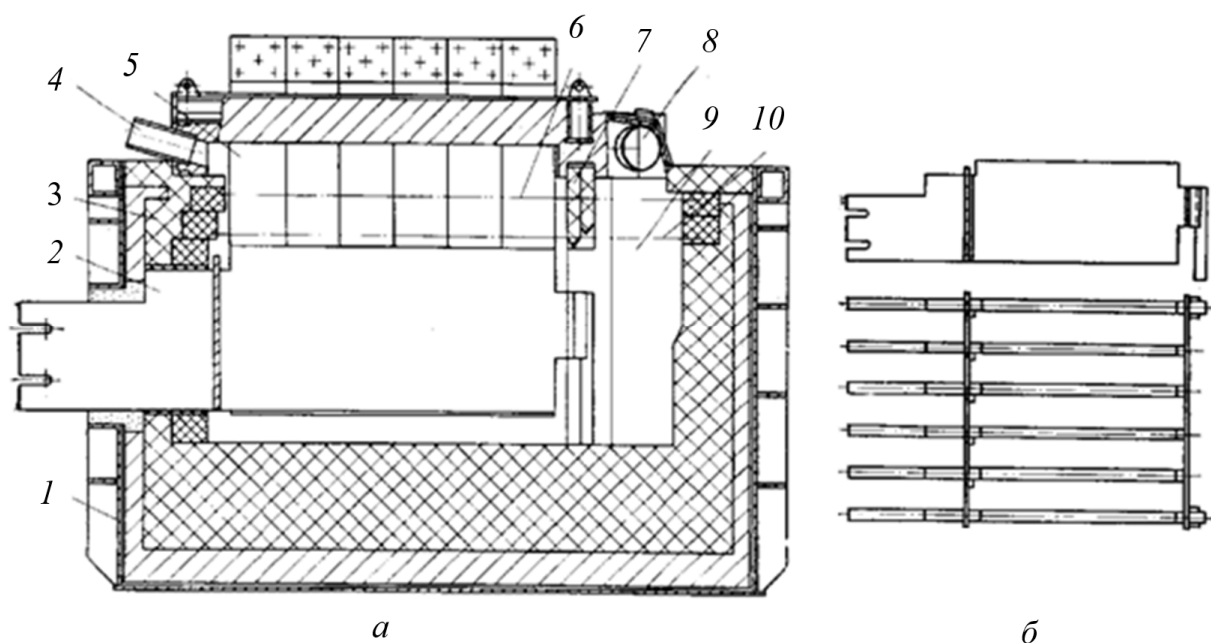


Рисунок 1.2 — Бездиафрагменный электролизер с верхним вводом анодов с одной электролизной и одной сборной ячейками, расположенными параллельно продольной оси электролизера (поперечный разрез по катоду) (а) и рамный катод этого электролизера (б) [2]

1.1.3 Общие сведения об анодах магниевых электролизеров

Аноды магниевых электролизеров предназначены для подвода электрического тока и разряда на них анионов хлора. К анодам предъявляется ряд требований:

- устойчивость к воздействию газообразного хлора, расплавленного электролита и кислорода воздуха;
- высокая электропроводность и механическая прочность;
- низкая стоимость.

Этим требованиям в основном удовлетворяют графитированные электроды марок ЭГОО и ЭГО. В магниевом электролизере анод состоит из нескольких графитовых брусьев. Сечение брусьев составляет 340x150 и 340x200 мм. Графитовые брусья тщательно притираются друг к другу и склеиваются специальной замазкой, состоящей из графитового порошка и калиевого жидкого стекла [3].

Толщина анода определяется исходя из токовой нагрузки и допустимой проходной способности тока в аноде. Увеличение толщины анода приводит к повышению температуры на выходе его из анодного перекрытия и заметному снижению срока службы. Если предположить, что в статьях прихода теплового баланса анода преобладает поступление тепла от электролита к аноду за счет теплопроводности, то в этом случае, увеличение сечения анода при замене анодов толщиной 150 мм на аноды толщиной 200 мм, приведет к перегреву анодной головки, поскольку возросший пропорциональный сечению анода тепловой поток теряется с поверхности головки, возросшей в значительно меньшей степени, нежели сечение.

С учетом того, что система «электролит–анод–внешняя среда» является саморегулирующейся, в которой в зависимости от изменения внешних условий (температуры, уровня электролита, величины анодного разрежения и т.д.) происходит перераспределение между отдельными частями в приходе тепла с преобладанием той или иной из них, приход тепла к головке анода за счет джоулева тепла при неизменной силе тока уменьшится, поскольку уменьшится сопротивление анода.

При сохранении неизменным межэлектродного расстояния возможно увеличение силы тока на 4,5–5,0 % при увеличении толщины анода со 150 до

200 мм, что обуславливает применение анодов толщиной 200 мм для электролизеров повышенной мощности.

Подвод тока к выступающим над электролизером частям анода осуществляется медными шинами, изображенными на рисунке 1.3. Места контакта тщательно протрагиваются и прижимаются друг к другу большим количеством болтов небольшого диаметра (12–16 мм), что уменьшает электрическое сопротивление в месте контакта медной шины с анодом. Жесткость соединения обеспечивает стальная пластина. При пуске нового электролизера, когда от нагревания болты удлинятся, их равномерно подтягивают для улучшения электрического контакта.

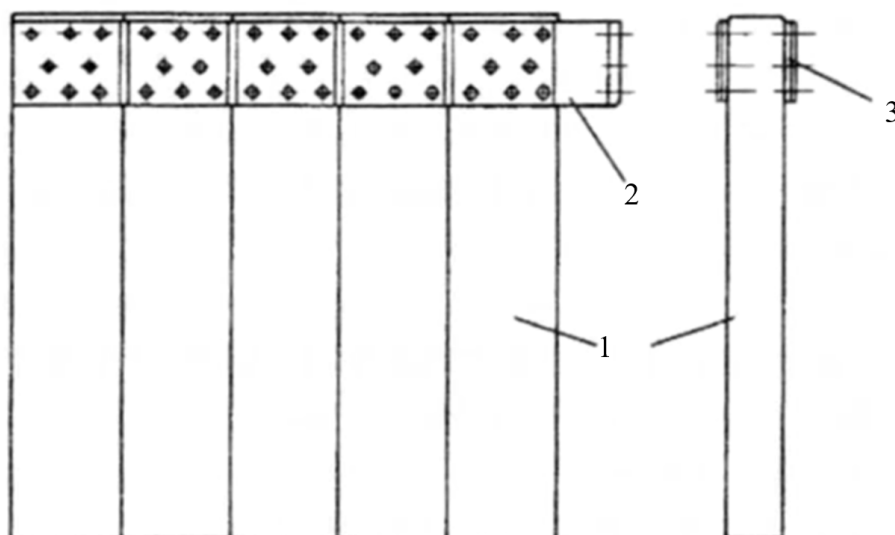


Рисунок 1.3 — Анод электролизера с верхним вводом анодов 1 — графитированные брусья; 2 — медная шина; 3 — стальная пластина [4]

При нижнем и боковом вводе анодов длина токоведущего элемента значительно меньше, что снижает скорость его окисления. В этом случае концы анодов соединяются с токоведущим алюминиевым брусом путем заливки расплавленным чугуном. Для заливки используются чугуны с малой усадкой и повышенной жидкотекучестью, содержащие 4,5–5,5 % Si и 1,5 % P. Контакт анодов с чугунной заливкой при нижнем и боковом их вводе в магниевый электролизер подвержен наибольшему разрушающему воздействию за счет электрохимического растворения железа чугунной заливкой. Для защиты от

расплава заливка перекрыта слоем футеровки. Анод электролизера с нижним вводом анодов представлен на рисунке 1.4.

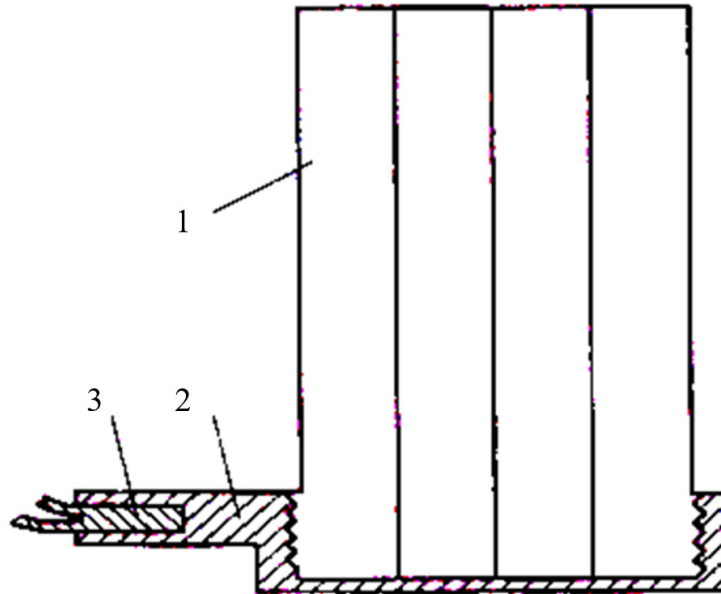


Рисунок 1.4 — Анод электролизера с нижним вводом: 1 — графитовые брусья; 2 — чугунная заливка; 3 — хвостовик для подвода тока [3]

1.1.4 Причины разрушения анодов магниевых электролизеров

В условиях магниевого электролиза, части анода работают в принципиально отличных условиях. Рабочая часть анода, на которой выделяет хлор, находится непосредственно в электролите. В этом случае анод разрушается главным образом за счет электрохимического взаимодействия с примесями, содержащимися в расплаве. Наиболее опасными являются гидроксид и сульфат ионы, разряд которых приводит к выделению кислорода, окисляющего углерод анода. Механическое воздействие расплавленного электролита оказывает значительно меньшее воздействие на эту часть анода.

Вторая часть анода (токоведущий элемент) находится между электролитом и контактом графита с токоподводом. В этом случае возможны два варианта.

При верхнем вводе анодов один токоведущий участок анода находится в газовой среде, ограниченной поверхностью электролита и перекрытием электролизера. Газовая фаза содержит до 90 об.% хлора и до 10% воздуха.

Температура в этом пространстве изменяется от 700 до 500 °С. Верхняя часть такого анода проходит через анодное перекрытие и непосредственно соприкасается с атмосферой при температуре до 370 °С. При температуре выше 400 °С анод интенсивно взаимодействует с кислородом подсосываемого воздуха. Окисление анода происходит с довольно высокой линейной скоростью, около 1,5 мм/мес, что приводит к увеличению межэлектродного расстояния, в результате чего возрастает сопротивление, выделяется больше тепла, возрастают энергозатраты [3].

Абразивный износ анодов связан с присутствием в электролите MgO и MgОНCl, ввиду их нерастворимости в электролите. Сопротивление к такому типу износа коррелирует с размером гранул, объемной плотностью и механической прочностью [5]. При уменьшении среднего размера гранул, также уменьшается количество связующего, что хорошо влияет на стойкость анода к окислению кислородом. Помимо этого, следует обратить внимание на содержание золы в анодах из-за более высокой ее склонности к окислению.

Таким образом, основными причинами разрушения анодов являются:

- окисление на границе расплав — газовая фаза, вследствие подсоса воздуха через неплотности электролизера;
- разряд на аноде гидроксид- и сульфат-ионов;
- участие углерода в реакциях хлорирования оксида магния газообразным хлором, которые протекают в объеме электролита;
- механические повреждения, возникающие в процессе технологических обработок.

1.1.5 Способы снижения износа анодов магниевых электролизеров

Для минимизации интенсивности износа анодов при электролизе магния были разработаны различные технические решения, часть из которых представлена ниже.

Наиболее распространенным методом снижения реакционной способности анода с кислородом является пропитка верхней его части растворами

ортофосфорной кислоты или метафосфатов, которые при нагревании образуют инертный стекловидный слой на графите реакции (1.3) [6]:



Предполагается, что одиночная пропитка анода является недостаточно эффективной, при условии того, что срок службы электролизера напрямую зависит от степени пропитанности анода. Для повышения привеса анодов предлагается двухэтапная пропитка анодов [4]. Необходимость повторной пропитки анодов объясняется тем, что при термообработке влага интенсивно испаряется, чем очищает поры образца. Было определено, что после первой пропитки степень заполнения открытых пор составляет до 56%, когда после второй — до 98%. Данные результаты также объясняются тем, что поры графита, покрытые слоем метафосфатов, обладают повышенной смачиваемостью относительно непропитанного графита.

Результатом двухэтапной пропитки анодов является значительное уменьшение их износа. Предположительно, срок службы дважды пропитанного анода возрастает в пять раз относительно единожды пропитанного анода.

Повышение стойкости анода к окислению можно получить не только с помощью импрегнации. Возможным частичным решением проблемы является корректировка этапов производства анодов.

Увеличение стойкости анода к окислению, его электропроводности и сопротивления к абразивному износу достигается за счет добавления в смесь до 0.4% Fe₂O₃, до 0.14% стеариновой кислоты, а также проведения двойной импрегнацией пеком до и после обжига [7]. Ввиду износа анода не только от его окисления кислородом, целесообразно подобрать такой материал анода, сопротивление которого к внедрению электролита и хлора будет максимальным. Исследовать интеркаляцию электролита и хлора возможно циклической вольтамперометрией, где по ходу кривых можно определить увеличение площади образца, которая связана с внедрением в графит электролита [8].

Результаты исследования игольчатого и нефтяного коксов циклической вольтамперометрией указывают на то, что наиболее стойким к интеркаляции является игольчатый кокс, что коррелирует с результатами, полученными при электролизе данных образцов.

Также возможным решением повышения степени пропитанности анода является его обработка при наложении анодного потенциала и температуре расплава, достигающей 670–700 °С, следующая после первичной пропитки анода [7]. При обработке выделяющийся на аноде хлор создает комплексные соединения с углеродом, калием и фосфором, которые затем покрывают анод защитным слоем. Снижение скорости окисления связано с понижением активности углерода, связанного в комплекс. Предполагается, что благодаря данному методу срок службы анода может возрасти до 36 месяцев.

Еще одним возможным решением по усовершенствованию пропитки является дополнительное покрытие анодов такими органоэлементами, как: полисилоксаны и полиметалосилоксаны, содержащие Al или Ti [9].

Анод пропитывается ортофосфорной кислотой, затем сушится при высокой температуре, после чего его покрывают раствором органоэлементов. После последующего нагрева образуются соединения SiP_2O_7 , либо TiP_2O_7 , либо AlPO_4 , в зависимости от выбранной заранее рецептуры. Сами по себе фосфаты не имеют открытых пор, из-за чего образуется защитный слой, способный увеличить срок службы электролизера в полтора — два раза.

Дополнительная импрегнация может проводиться растворами силиконовых органических полимеров в органических растворителях. Данный метод наиболее пригоден для анодов, которые впоследствии будут эксплуатироваться в среде с температурой выше 750 °С.

Также возможна импрегнация растворами полисилоксанов, растворами полиалюмосилоксанов, растворами полититаносилоксанов в органических растворителях. Выбор раствора зависит от экономической доступности химических реагентов, при этом результаты тестов на износ анодов, пропитанных различными органоэлементами, схожи между собой.

1.2 Особенности разрушения электродного графита в высокотемпературных окислительных средах

1.2.1 Особенности окисления графита

В литературе в основном рассматривается окисление ядерного графита и его моделирование. Данные сведения могут быть частично перенесены и на электродные графиты, так как свидетельствуют об общих тенденциях процесса [10].

В низкотемпературном режиме, характерном для изделий, эксплуатируемых в ряде металлургических агрегатов (например, магниевых и алюминиевых электролизерах), окисление происходит в объеме графита, поскольку у молекул окислителя есть свободный доступ к активному объему пор. В режиме внутренней диффузии проникновение окислителя внутрь пор затруднено противотоком продуктов реакции. В режиме внешней диффузии окисление происходит только по поверхности изделия, что приводит к ее резкой и быстрой эрозии. Такой режим чаще всего характерен для углеграфитовых материалов, эксплуатируемых в ядерной энергетике и машиностроении [11].

При исследовании свойств графитов марок IG-110, IG-430 и NBG-25 также рассматривалась диффузия окислителя вглубь графита как функция температуры. Было предложено разделить процесс окисления на три режима:

- режим, лимитированный диффузией в граничном слое (в данном режиме концентрация окислителя линейно уменьшается в тонком пограничном слое);
- режим, при котором диффузия ограничена внутри пор (при данном режиме окислитель находится в объеме образца, и его концентрация нелинейно падает до нуля на определенной глубине образца);
- режим, который лимитируется химической кинетикой (в данном режиме окислитель заполняет весь объем образца с незначительно нелинейно уменьшающейся вглубь концентрацией) [12].

В работе рассмотрены распределения энергии адсорбции и десорбции окислителя, а также скорости газификации образца. Зачастую авторами моделей не учитывается гранулометрический состав [8, 13, 14], а также пористость и изменение геометрических размеров, что может приводить к погрешности при моделировании процесса окисления.

Примером такой работы служат эксперименты по окислению графита марки IG-110 в различных условиях: температурные диапазоны 540–600 и 700–1500 °С, подача воздуха 3–18 и 40 л/мин, концентрации кислорода 2,5–32 и 2,5–20%, на площади, доступной для реакции, 19,792 мм². В основу работы положено уравнение Аррениуса, для которого уточнены коэффициент $n = 0,75 \pm 0,146$ и значение энергии активации $E_a = (218 \pm 4)$ кДж/моль. Авторами утверждается, что предложенная модель охватывает параметры, соответствующие диапазону высокотемпературных реакторов [8].

В работе [15] приводятся уточненные коэффициенты уравнения Аррениуса для изотермических условий при температурах 600, 612 и 625 °С при скорости роста температуры 2, 10 °С/мин. Проанализирована зависимость энергии активации от выгорания образца и ее среднеквадратичная ошибка. Показано, что средняя энергия активации равна 155 кДж/моль [15]. Несмотря на это, предложенное аналитическое описание процесса окисления плохо согласуется с экспериментальными данными.

Также следует отметить, что в специальной литературе приводится описание аналитических моделей, в которых используется полиномиальная аппроксимация экспериментальных данных [16,17]. Однако при таком подходе не учитывается физическая природа окисления, что приводит к существенным погрешностям в расчетах при выходе за диапазон аппроксимированных значений.

Другие работы предполагают проведение моделирования с усредненной по образцу диффузией [18,19], что не позволяет учесть неоднородность графита.

В большинстве существующих моделей используется разделение на приведенные ранее режимы окисления, в котором одним из параметров модели является диффузия окислителя вглубь образца. Для этого при проведении

численного моделирования необходимо учитывать пористость. Построение модели без данной характеристики существенно уменьшает реакционную поверхность графита при окислении в температурном диапазоне до 1200 °С.

При исследовании влияния размола на скорость окисления, наблюдается ее увеличение при механическом воздействии на натуральный графит [19]. Следовательно, при разработке модели окисления следует учитывать гранулометрический состав графита.

Таким образом, учет таких факторов как пористость и гранулометрический состав, диффузионное проникновение окислителя, температура и линейные размеры, позволит моделировать окисление углеродных компонентов в различных условиях эксплуатации, в т.ч. и в условиях электролитического получения Mg, а, кроме того, позволит определять устойчивость к окислению различных видов электродного графита и материалов на его основе [10].

1.2.2 Факторы, определяющие стойкость к окислению электродного графита

Отмечается, что при использовании стандартизованного теста ASTM (ASTM D7542), для сравнения поведения потери массы и расчета скорости окисления в установившемся состоянии, доминирующими факторами являются индивидуальный размер зерна и химическая чистота марок, причем более мелкозернистые и неочищенные марки имеют более высокие скорости окисления, чем очищенные, более крупнозернистые. Другие факторы, включая метод производства и источник кокса, не оказали такого сильного влияния [20].

Одним из основных различий для общей макроскопической скорости окисления между марками было время, необходимое для установления начала окисления (потеря массы от 0 до 5%, когда устанавливается равновесие переноса и реакционной способности). Период времени, требуемый для начала протекания процесса, сильно варьировался между марками и в целом обеспечивал более высокие степени окисления марок с более крупными зёрнами по сравнению с более мелкими зёрнами, даже когда они имели сравнимую энергию активации, E_a .

Испытания в смеси воздуха с гелием в соотношении 1:9 10% воздуха в гелии демонстрируют некоторое окислительное поведение, обусловленное диффузией, с меньшей чувствительностью к температурам для всех испытанных марок.

Выделяются следующие стадии окисления графита:

- перенос окислителя на поверхность графита;
- адсорбция окислителя на поверхности графита (физическая адсорбция);
- формирование углерод-оксидных связей (хемосорбция);
- формирование углерод-гидрооксидных связей (для реакции с водой);
- разрыв углерод-углеродных связей;
- десорбция монооксида углерода или иного продукта реакции;
- перенос продуктов реакции от поверхности [13].

Из вышперечисленного следует, что факторами, влияющими на скорость реакции окисления, являются:

- интенсивность поступления окислителя на поверхность;
- парциальное давление окислителя;
- реакционная зона, доступная для окислителя на поверхности;
- количество и распределение каталитических примесей в графите;
- температура;
- интенсивность удаления продуктов реакции;
- количество предварительно окисленного (радиолитически или посредством отжига) вещества;
- коэффициент эффективной диффузии.

Отмечается, что графит практически не окисляется при температурах менее 350 °С. Однако окисление становится измеряемым с повышением температуры, начиная с 400 °С. Также следует отметить, что вода в качестве окислителя повышает температуру начала окисления графита до 800 °С [10].

Степень графитизации также имеет значительное влияние на температуру начала окисления и скорость данного процесса. При низкой степени

графитизации структура изделия имеет меньшую степень упорядоченности (с соответственной турбостратификацией), что создает локальные очаги интенсивного окисления. При этом искусственные графиты с низкой степенью графитизации обладают повышенным межплоскостным расстоянием, что упрощает диффузию окислителя вглубь образца.

1.2.3 Лимитирующие стадии в процессе окисления электродного графита

Окисление графита, как основной фактор разрушения графитизированных электродов, до сих пор не изучено полностью [21]. Большинство существующих моделей окисления используют разделение на различные режимы, в том числе: диффузия окислителя вглубь образца, формирование углерод-оксидных связей и другие. При этом реакционная способность графита зачастую зависит от ряда факторов, в том числе размера кристаллита, количества дефектов кристаллической решетки (которые значительно упрощают формирование углерод-оксидных связей), количества поверхностных дефектов (трещин и пор), а также их глубины и развитости поверхности изделий.

С точки зрения влияния температуры, известно, что окисление графита состоит из нескольких кинетических режимов [22], иногда также называемых «режимами окисления», начиная с температур выше 400 °С. Режимы классифицируются следующим образом.

Режим А: режим химической кинетики (низкая температура);

Режим В: режим, лимитируемый диффузией в порах (промежуточная температура);

Режим С: режим, лимитируемый диффузией в пограничном слое (более высокие температуры).

Каждый режим происходит в определенном температурном диапазоне, однако в литературе есть некоторые споры относительно того, каковы эти температурные диапазоны, в основном из-за экспериментальных различий, включенных в большую часть исследований, и сложности самого окисления

графита. Различные режимы окисления и вовлеченные процессы могут быть использованы для объяснения изменения скорости окисления с температурой.

В режиме А окисление происходит в объеме графита, поскольку молекулы кислорода могут проникать через поверхность и реагировать в активном объеме пор. Кислород способен проникать относительно глубоко в объем пор графита, прежде чем он будет израсходован на реакции с образованием СО или СО₂. Окисление в этом режиме происходит, по существу, изнутри, разрушая структуру внутренних пор каждой частицы, прежде чем в конечном итоге изменение площади поверхности приведет к распространению окисления на весь образец. В этом режиме фактором, ограничивающим скорость, является сама химическая реакция, поскольку время, необходимое для того, чтобы реагирующие частицы достигли активных центров, относительно быстро.

В режиме В молекулы кислорода не могут проникнуть так глубоко в структуру пор графита, им мешает противоток СО и СО₂, исходящий из внутренней пористости. В этом режиме скорость окисления лимитируется диффузией. Концентрация окислителя в пористой структуре и, следовательно, эрозия внутренней пористости уменьшается с увеличением глубины проникновения, и по мере повышения температуры большинство реакций начинается на внешней поверхности.

В режиме С окисление происходит только на внешней поверхности, что приводит к резкой и быстрой эрозии внешней поверхности твердых частиц, что может быстро привести к полной газификации. Скорость в этом режиме ограничена диффузией окислителя через пограничный слой, которая также конкурирует с встречной диффузией СО и СО₂ из объема.

Термогравиметрический анализ позволяет однозначно оценивать характер окисления графита, однако текущие установки зачастую применяются для порошкообразных образцов, в то время как электродный графит эксплуатируется с заданной геометрической формой. С учетом того, что порошкообразные образцы характеризуются значительно большей реакционной площадью, скорость их окисления значительно выше, вследствие чего существовала необходимость

для разработки методики оценки окисления графита при учете геометрических особенностей образцов [21].

1.3 Способы повышения устойчивости электродного графита к высокотемпературному окислению

1.3.1 Общие принципы и подходы к увеличению окислительной стойкости графита в высокотемпературных средах

Для различных отраслей промышленности характерно применение различных решений по повышению окислительной стойкости углеродсодержащих материалов, ввиду общей схожести свойств последних. Существует ряд различных методов повышения стойкости к окислению углеграфитовых материалов. Однако следует отметить, что в некоторых случаях необходима разработка дополнительных рекомендаций при внедрении методик повышения жаростойкости, что обосновывается различиями в морфологии пропитываемых материалов, а также дальнейших условиях их применения. Основой для рационального выбора метода защиты должно являться изучение кинетики окисления в каждом конкретном случае.

Классифицировать методы защиты можно по температурам эксплуатации (наиболее полно описаны изделия, применяемые при температурах до 900 и выше 1500 °С), способу нанесения (ручной, погружение в технологическую среду, осаждение из газовой фазы и т.д.), структуре образующегося защитного слоя (керамическая или стекловидная) и глубине его проникновения (создание защитного слоя на поверхности или сквозная пропитка изделия). Наиболее принципиальным различием с технологической точки зрения является последний фактор. Пропитка обеспечивает защиту по всему объему изделия, включая поверхность, а также сквозные каналы пор и трещины, поэтому скорость окисления для такого изделия по мере его изнашивания (уменьшения площади сечения) будет постоянной, при этом более низкой, чем для необработанного

материала. Защитный слой обеспечивает более эффективное снижение скорости окисления, но, при этом, в случае его механического повреждения, может произойти быстрое локальное разрушение [11].

Использование комбинированных методов зачастую нецелесообразно в следствии значительного повышения себестоимости изготавливаемой продукции.

Существуют традиционные компоненты растворов, используемых для придания жаростойкости материалам, наиболее распространенным из которых являются фосфаты, бораты и жидкие стекла.

1.3.2 Повышение стойкости к высокотемпературному окислению путем создания покрытий

Создание защитного слоя применяется для ряда углеродистых материалов, в том числе для углеродистых волокон. Основным требованием, предъявляемым к покрытиям, является хорошая адгезия покрытия к основе, в предельном случае – химическая связь между ними, что повышает окислительную устойчивость покрытия, и сохранит возможность отслоения и вытягивания волокна из связующего [23].

Наиболее часто применяемыми материалами для формирования защитных слоев углеродистых волокон являются карбиды (SiC , B_4C , ZrC , TiC , TaC , HfC), оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , HfO_2 , CeO_2), нитриды (Si_3N_4 , TiN , BN , AlN), бориды (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2). Существенным различием при использовании данных материалов является срок службы получаемого изделия при повышенных (более $1000\text{ }^\circ\text{C}$) температурах [24].

В качестве наиболее жаростойких покрытий признают композиты HfB_2/SiC , ZrB_2/SiC , $\text{ZrB}_2/\text{C}/\text{SiC}$, выдерживающие температуры свыше $2000\text{ }^\circ\text{C}$ [25].

Наиболее распространенными методами нанесения покрытий для углеродистых волокон являются следующие:

- 1) химическое осаждение из газовой (паровой) фазы (метод CVD), в частности, с использованием металлоорганических соединений (MOCVD).

Сущность CVD-метода (Chemical Vapor Deposition) заключается в осаждении металлических пленок, покрытий, вискеров и высокодисперсных частиц из паровой (газовой) фазы летучих металлсодержащих соединений – карбонилы металлов, бис-циклопентадиенильных соединений (металлоцены), алкилов металлов, дикстонатов металлов и галогенидов металлов [26].

2) реакционное осаждение из газовой фазы (метод RCVD).

В данном случае происходит перенос исключительно М-элемента карбида МС, а углеродистая часть представлена посредством самого волокна. Скорость роста пленки регулируется самостоятельной диффузией в твердом теле [27].

Оптимальная толщина покрытия составляет 50–150 нм. Многослойные покрытия могут достигать толщины 1–2 мкм и обладают более высокой трещиностойкостью. Введение стекольной фазы, как самостоятельного компонента либо как продукта химического превращения компонента покрытия (например, бориды), может минимизировать дефекты покрытия [23].

Особенностью углеродистых волокон является минимизация их использования в изделии при максимизировании требований к ним, в следствии чего большее развитие получают способы, обеспечивающие повышенный результат с точки зрения возрастания окислительной стойкости. Наиболее часто предъявляемым к таким материалам требованием является стойкость углеродистых волокон к повышенным температурам (свыше 1500 °С) в течение довольно непродолжительного времени.

Вышеизложенные методики в большей степени применимы для волокнистого вещества, характеризующегося повышенной реакционной площадью с минимальными размерами. Относительно анодных блоков данные методики будут либо характеризоваться повышенными экономическими затратами, в том числе на химические реагенты и реализацию метода; либо не будут реализуемы в промышленных условиях.

Также известен метод изготовления керамических композитов с высокой температурой абляции. В данном случае керамика представляет из себя композит диборида циркония и карбида циркония с карбидом кремния, диборидом гафния и

карбидом гафния с карбидом кремния и керамическими композитами, которые содержат смешанные дибориды и/или карбиды циркония и гафния вместе с карбидом кремния [28].

Ввиду того, что реакция и поведение огнеупорных материалов в условиях высокотемпературного окисления, создаваемых нагревом печи, заметно отличается от реакции и поведения в дуговой плазме, окислительную стойкость определяли в печах, использующих плазменную струю для обеспечения потока газа и тепла. Условия испытания устанавливали 300 Вт/см^2 и 400 Вт/см^2 для оценки перехода при окислении SiC от пассивного до активированного режима соответственно.

Было предложено многослойное покрытие, содержащее подложку, состоящую из кремнийсодержащего материала и защитное покрытие от воздействия окружающей среды, покрывающее подложку, и термобарьерное покрытие на защитном покрытии от воздействия окружающей среды. Термобарьерное покрытие содержит соединение, имеющее ромбоэдрическую фазу, в том числе оксид иттрия, стабилизированный оксидом циркония [29].

Керамическое покрытие в виде диборида циркония, карбида кремния, фосфата циркония и фосфата кремния также повышает стойкость углеродсодержащих соединений к окислению в высокотемпературных окислительных средах. Покрытие наносится при комнатной температуре с помощью щетки, валика, ракеля, пистолета-распылителя и пр., и отвердевает при комнатной температуре. Отвердевший материал образует защитную керамическую оболочку. Альтернативные модификации покрытия могут быть получены путем частичного замещения диборидом гафния, боридами или силицидами Ti, Ta, Cr, Nb, Ti, V, Re диборида циркония. Испытание на окисление при температуре от 1300 до 1600 °C в течение 2 часов и при 1900 °C в течение 5 минут показало эффективную защиту углеродного материала от окисления [30].

Также известен способ формирования слоя покрытия SiC или SiC/Si₃N₄ на графитовой подложке. Синтез слоя покрытия SiC на графитовой подложке осуществляется путем взаимодействия пара SiO и углерода (C) графита, а

формирование слоя покрытия SiC/Si₃N₄ осуществляют путем взаимодействия паров SiO, N₂ и C графита. Толщина слоя покрытия SiC зависит от пористости графитовой подложки, температуры реакции и времени выдержки. Контролируя температуру реакции, твердость покрытия SiC может быть увеличена в 10–15 раз по сравнению с твердостью графитовой подложки. Покрытие SiC/Si₃N₄ намного тоньше, чем покрытие SiC, и имеет более высокую поверхностную твердость. Испытания на термическое окисление показывают, что подложка с покрытием из SiC или SiC/Si₃N₄ демонстрирует улучшенную стойкость к окислению по голым подложкам. В частности, подложка с покрытием из SiC/Si₃N₄ обладает исключительной устойчивостью к термическому окислению. В качестве результатов также отмечают улучшение механических свойств, таких как твердость и износостойкость. Порошок кремния (Si) и порошок диоксида кремния (SiO₂) добавляют в высокотемпературную реакционную камеру, содержащую графитовый субстрат. Затем, подавая инертный газ и водород, высокотемпературную реакционную камеру нагревают при температуре 1400–1446 °С в течение 3...9 часов с образованием слоя SiC толщиной от 50 до 1000 мкм на поверхности графитовой подложки [31].

Существует метод создания самовосстанавливающейся углеродной структуры, устойчивой к окислению. На устойчивый к окислению углерод-углеродный композит, включающий множество графитовых волокон внутри графитированной матрицы, наносят вещество, содержащее бор и вещество, содержащее кремний. Нагревание композита в процессе эксплуатации до температуры растрескивания, приводит к взаимодействию бора и кремния с образованием боросиликатного герметика достаточно низкой вязкости для герметизации трещин в композите [32].

Предлагается также суспензия для создания защитных высокотемпературных антиокислительных покрытий на углеродных материалах, содержащая связующее — толуольный раствор органоиттрийоксаналюмоксансилоксана и наполнитель — смесь мелкодисперсных огнеупорных порошков Al₂O₃, Y₂O₃, SiO₂ при следующем

соотношении компонентов, мас. %: связующее (толуольный раствор органоиттрийоксаналюмоксансилоксана) 30–50, Al_2O_3 14–20, Y_2O_3 23–33, SiO_2 остальное до 100. Для уменьшения дефектности покрытие наносят в 3–5 слоев, с последующим пиролизом нанесенных защитных оксидных покрытий в засыпке порошка корунда в воздушной атмосфере при 1600 °С. Данный способ обеспечивает повышение термостойкости композитных материалов с покрытием в окислительной атмосфере выше 1500 °С [33].

Известен способ придания углерод/углеродному или графитоподобному материалу устойчивости к окислению в условиях высоких температур и агрессивного воздействия катализаторов окисления, представляющий собой волокнистый слой, полученный в результате контакта указанного материала с проникающим солевым раствором на основе фосфорной кислоты, который содержит ионы, образовавшиеся из комбинации следующих ингредиентов: 10–80 вес. % вода, 20–70 вес. % H_3PO_4 , 0–25 вес. % $\text{MnHPO}_4 \cdot 1,6 \text{H}_2\text{O}$, 0–30 вес. % $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, 0–2 вес. %, B_2O_3 , 0–10 вес. %, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ и 0,1–25 вес. % моно-, ди- или триосновного фосфата щелочного металла, включающий NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 (предпочтительно) или их смеси, причем раствор содержит, по меньшей мере, один ингредиент, выбранный из $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{MnHPO}_4 \cdot 1,6 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. После нанесения раствора материалы «отверждают» в инертной атмосфере при температурах от 500 до 900 °С, получая тугоплавкие нерастворимые соединения или смеси. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ можно заменить на AlNO_3 , так как при температуре отверждения $\text{AlNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ образует $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ [34].

Еще один вариант высокотемпературного покрытия предлагается по изобретению, относящемуся к авиационной промышленности, которое может быть использовано для защиты от окисления неметаллических материалов на основе карбидокремниевой матрицы и наполнителя из углеродного волокна. Технический результат изобретения: повышение антиокислительного действия углерод-керамических композиционных материалов при 1800 °С (таблица 1.2). Предложенное высокотемпературное покрытие содержит следующие компоненты

(таблица 1.1) в соотношении, мас.‰: кремний 6–9, бор 2,5, оксид гафния 63–68, борид гафния 8–12, пятиокись тантала 12–17 [35].

Таблица 1.1 - Сравнение составов предлагаемого покрытия и прототипа [35]

№ п/п	Покрытие	Si	B	HfO ₂	HfB ₂	Ta ₂ O ₅	MoSi ₂	Cr
1	Предлагаемое покрытие	6	2	68	12	12	-	-
2		7	3	65	9	16	-	-
3		8	5	64	11	12	-	-
4		9	3	63	8	17	-	-
5	Покрытие - прототип	17	4	-	-	-	71	8

Таблица 1.2 - Сравнение жаростойкости предлагаемого покрытия и прототипа [35]

№ п/п	Температура формирования, °С	Параметры испытаний образцов с покрытиями на жаростойкость		Убыль массы образцов с покрытиями после испытания, масс%	Внешний вид покрытий после испытаний (наличие дефектов)
		Температура, °С	Число циклов, 1 ц — 10 мин		
1	1350	1800	10	0,7	Микротрещина на поверхности
2	1370	1800	10	0,2	Дефектов нет
3	1350	1800	10	0,9	Микротрещина на торце
4	1370	1800	10	0,3	Дефектов нет
5	1300	1400	10	11,0	Разрушение покрытия

Существует следующий метод производства композитного покрытия. Композиционную подложку изготавливают путем нанесения на подложку из стекловолокна жидкой золь-гелевой композиции и затем спекания золь-геля для превращения ее в стекловидную фазу. Затем наносится полимерное покрытие. Золь-гелевые композиции содержат алкоксид металла, такой как тетраметоксисилан, изопропоксид титана, триметилборат и трибутилборат. В дополнение к алкоколяту металла золь-гель содержит воду, химически активную соль металла, если необходимо, такую как CuNO₃, Cu-ацетат Pd-ацетат, оказывающие каталитическое действие на затравку, и катализатор для реакции гелеобразования. Подходящие катализаторы включают азотную кислоту, соляную кислоту и уксусную кислоту. Золь-гели обычно получают с молярным отношением воды к силану от около 4:1 до около 20:1 и предпочтительно от

около 10:1 до около 5:1. Количество катализатора обычно составляет от около 0,0005 мол.% до около 0,008 мол.%, обычно около 0,004 мол.%.

Содержание оксида металла (например, SiO_2 , TiO_2 и V_2O_3) обычно находится на уровне от 3 до 10 мас.% соли металла и предпочтительно от около 5 до около 10 мас.% оксида металла в растворе этанола.

Золь-гели могут включать органический разбавитель, такой как спирт этанол, действующие в качестве растворителя для золь-геля.

Золь-гели могут также содержать органические пластификаторы, которые удаляются при воздействии повышенных температур, таких как те, которые доступны под торговым обозначением Benzoflex. Они могут включать в состав дибензоатные эфиры дипропиленгликоля или полиэтиленгликоля. Их содержание варьируется до примерно 20 объемных процентов, предпочтительное его содержание от 5 до 10 объемных процентов.

По типичной технологии золь диоксида кремния может быть приготовлен путем частичной полимеризации, например, тетраэтоксисилана, с использованием ультразвуковой мешалки при комнатной температуре в присутствии кислотного катализатора. Вязкость такого вещества обычно составляет от около 2 до около 20 сП при нормальной комнатной температуре.

Например, предпочтительное соотношение тетраэтоксисилана, воды и кислоты, такой как азотная кислота, составляет 70,9 / 28,8 / 0,3 объемных процентов соответственно.

Молярное отношение вода/тетраэтоксисилан равно 5/1. Предпочтительно использовать растворы 3%, 5% и 10% золь-гелей (проценты показывают содержание SiO_2 в г в 100 мл этанола). Получаемый таким образом золь кремнезема имеет рН 1,10 и вязкость 10 сП при комнатной температуре.

Этот диоксид кремния с низким рН остается стабильным в течение нескольких недель при хранении в закрытом контейнере. Срок хранения дополнительно может быть увеличен при хранении в холодильнике. Полученный таким образом золь-гель раствор может быть легирован небольшой концентрацией пиролизуемого пластификатора, такого как Benzoflux В-988 (производства Velsicol Co.), чтобы придать пластичность или уменьшить

хрупкость во время сушки. Присадки также могут быть использованы для получения органически модифицированных силикатов (например, ORMOSILS) для придания гибкости и снижения хрупкости в конечных тканях, обработанных золь-гелем. Например, раствор полидиметилсилоксана (PDMS) в небольших концентрациях можно использовать в качестве гиблизатора.

В типичном примере используется около 2,5 г ПДМС на 100 г кремнезема.

Золь-гелевые композиции могут включать соединение переходного металла, которое может быть в последствии активировано, например, путем термообработки, чтобы получить каталитические затравки для последующей стадии нанесения аддитивного покрытия. Соединение переходного металла обычно представляет собой соединение меди, палладия, ванадия, рутения, никеля, вольфрама и молибдена. Соединение переходного металла восстанавливают до металла химическим восстановителем, например, водородом. Таким образом, металлические ядра, генерируемые в процессе активации, обеспечивают каталитические свойства и улучшенную адгезию для последующего аддитивного металлического покрытия.

Медь может быть введена в гелевую систему в форме нитрата меди (II) или этоксида меди (II). Ацетилацетонат палладия (2,4-пентандион) может быть использован для введения палладия в золь-гель композицию. Обычно используются концентрации от около 5 до около 10 мас.% Cu и от около 0,02 до около 0,05% Pd.

Такие армированные стекловолокном медные композитные листы, имеющие низкий коэффициент теплового расширения, особенно полезны в качестве силовых сердечников при изготовлении многослойных несущих плат микросхем, имеющих как диэлектрические слои, так и сигнальный сердечник, а силовой сердечник соответствует коэффициенту теплового расширения. Следовательно, тепловое напряжение, возникающее во время термоциклирования, может быть минимизировано.

Настоящее изобретение обеспечивает изготовление многослойных композитных материалов, которые могут иметь два типа составляющих слоев: диэлектрические слои с низким коэффициентом теплового расширения (КТР),

которые будут действовать в качестве сигнальных слоев, или медные композитные слои с низким КТР [36].

В изобретении описан способ получения упрочняющего покрытия на пористых материалах, например, теплоизоляционных материалах, и может быть использовано в теплотехнической, энергетической, строительной и других отраслях промышленности. Сущность изобретения заключается в том, что на поверхность изделия наносят состав, содержащий, мас. %: оксид кремния 24,0–25,6; алюминий 14,4–16,0; 1–3%-ный водный раствор жидкого стекла. Раствор сушат сначала при комнатной температуре, а затем при 100–120 °С в течение 2–3 ч, после чего его обжигают путем нагрева до 650–750 °С. Полученное покрытие имеет хорошие характеристики (таблица 1.3) термо- и влагостойкости, пожаробезопасности, пыленепроницаемости, при ударе разрушается только вместе с изделием [37].

Таблица 1.3 — Параметры защитных покрытий по патенту [37]

Состав	Температура разрушения, °С	Пористость, %	Прочность на изгиб, кг/см ²	Плотность, г/см ³	Цикличность
ШВП 50:50 SiO ₂ :Al ₂ O ₃	1150–1200	85–90	4	0,25	-
Покрытие SiO ₂ :Al ₂ O ₃	1600–1700	5–10	18	2,1	Более 24

Следующий огнезащитный материал для покрытий содержит в мас.ч: тройной этилен-пропилен-диеновый каучук или бутадиен-нитрильный каучук 100 и окисленный графит со степенью расширения 50–400 25–150. Для его получения каучук подвергают вальцеванию, а затем смешивают в процессе вальцевания с окисленным графитом. В случае необходимости на стадии смешения добавляют вулканизирующий агент и после смешения дополнительно проводят вулканизацию при давлении 4–30 кг/см² и температуре 140–150 °С в течение 15–30 мин. Свойства материала: плотность 1130–1240 кг/м³, твердость по Шору 27–70; степень расширения при 300 °С 4,5–7,0 раз; предел огнестойкости согласно СТ СЭВ 1000-78 и СТ СЭВ 3974-83 45–60 [38].

Иной способ получения защитного покрытия включает приготовление шихты путем смешения исходных компонентов, содержащих кремний, борид циркония, бор при следующем соотношении компонентов, мас. %: Si — 65–75, ZrB_2 — 10–30, В — 10–30. Затем приготавливают шликер с добавлением органического связующего и наносят шликер на подложку. После чего осуществляют термообработку полученной заготовки в воздушной среде при температуре 650–1000 °С в течение 10–15 минут [39].

Предложена композиция для огнезащитного покрытия на основе интеркалированных соединений графита, которая содержит в мас. %: связующее — поливинилацетатная непластифицированная дисперсия (ПВА) 4,0–5,0, смола карбаминоформальдегидная КФ-Ж — 14,0–16,0; окислитель: — графит окисленный — 5,0–8,0; карбонизатор: — пентаэритрит — 18,0–28,0, — Na-карбоксиметилцеллюлоза — 0,8–1,5; наполнитель — диоксид титана — 1,7–3,0, — карбонат кальция — 2,4–3,5; отвердитель — полифосфат аммония 26,0–30,0, вспениватель — мочевина 2,8–4,8, вода остальное. Покрытие обеспечивает повышение механической прочности композиции, обладает достаточно прочным каркасом, хорошей адгезией к металлической поверхности, исключающей отслоение, образование трещин и сползание с вертикальной поверхности, является при этом экологически безвредной, экономичной и технологичной в производстве [40].

Для защиты кабельной продукции от высокотемпературных воздействий может быть использовано покрытие, содержащее дисперсии акриловых полимеров в воде, терморасширенный графит, окись магния, окись сурьмы (III), бораты, соли фосфорной кислоты, консервирующие и биоцидные добавки при следующем соотношении компонентов, мас. %: терморасширенный графит 10–30; окись магния 10–20; окись (III) сурьмы 5–10; бораты 5–10; соли фосфорной кислоты 10–35; дисперсии акриловых полимеров в воде 40–80; консервирующие и биоцидные добавки 1–3. Получаемое покрытие характеризуется повышенной огнестойкостью, эластичностью, водостойкостью и адгезией к различным типам оболочек кабелей [41].

Следующее огнезащитное покрытие содержит жидкое натриевое стекло в качестве связующего, коагулированное жидкое стекло в качестве гранулированного наполнителя и углеродные наночастицы, диспергированные в связующее и наполнитель, при соотношении компонентов, мас. %: коагулированное жидкое стекло — 12–50, углеродные наночастицы — 0.0001–0.1, жидкое натриевое стекло — остальное. Изобретение позволяет повысить теплозащитные свойства покрытия [42].

Высокотемпературное покрытие, относящееся к авиационной промышленности представлено в [43]. Оно может быть использовано для защиты от окисления неметаллических материалов на основе карбидокремниевой матрицы и наполнителя из углеродного волокна. Высокотемпературное покрытие содержит компоненты, мас. %: кремний 4–6, бор 2–4, оксид гафния 60–65, борид гафния 6–10, пятиокись тантала 10–15, а так же — силицид гафния 7–10 и борид кремния 2–4. Технический результат изобретения — повышение жаростойкости углерод-керамических композиционных материалов при температуре 2000 °С. Предлагаемое высокотемпературное покрытие — экологически чистое, пожаровзрывобезопасное.

В [44] предложен способ получения упрочняющего покрытия на огнеупорных материалах и шихта для его осуществления, который относится к области производства огнеупорных материалов, а именно к технологии получения оксидно-керамических покрытий на изделиях из легковесных пористых теплоизоляционных материалов, в частности пористых огнеупоров, и может быть использовано в строительстве, теплотехнике, энергетике. Способ включает приготовление шихты, содержащей оксид кремния и алюминий, нанесение на поверхность изделия шликерного состава, содержащего в качестве связующего жидкое стекло, сушку и нагрев заготовки до температуры обжига, при этом шихта дополнительно содержит в качестве модифицирующей добавки глину, бор аморфный, тетрафторборат калия или их смеси. Нагрев ведут до температуры 780–840 °С. Технический результат изобретения — улучшение эксплуатационных свойств изделий.

Чтобы обеспечить экологическую чистоту производства, снижение энергоемкости и трудоемкости операций ремонта в производственных условиях и повышение надежности работы деталей с покрытием в 1,5–2 раза, можно использовать покрытие, которое содержит, мас. %: SiO_2 20,0–36,5, B_2O_3 4,0–5,0, Al_2O_3 5,0–6,0, BaO 5,0–6,0, CaO 2,0–4,0, MgO 0,5–1,5, TiO_2 1,5–2,5, Cr_2O_3 15,0–17,0, Na_2O 2,0–3,5, P_2O_5 0,5–1,5, натриевое жидкое стекло 23,0–27,0 и минеральное комплексное соединение на основе SiO_2 5,0–6,0 химического состава, мас. %: SiO_2 56,25–58,05, Al_2O_3 34,3–35,1, CaO 1,0–1,2, MgO 1,0–1,1, K_2O 2,5–2,6, Na_2O 0,6–0,7, TiO_2 1,6–1,8, SO_3 0,15–0,25, Fe_2O_3 0,8–1,0, или другого, где вместо SiO_2 56,25–58,05 содержится SiO_2 35,25–40,05 и SiB_4 18,0–21,0. Покрытие формируется при комнатной температуре и обладает повышенной температуроустойчивостью и прочностью сцепления при температуре эксплуатации 600 °С [45].

В другой работе предлагается состав, содержащий борную кислоту, жидкое стекло и SiO_2 . Предлагаемая технология пропитки, представленная на рисунке 1.5, включает следующие действия: предварительный нагрев графита и изготовление покрывающей пасты. Поверхность графитового анода очищают, удаляя окисленные слои, а затем увеличивают площадь поверхности для повышения адгезивных свойств. Борную кислоту, кремнезем и жидкое стекло смешивают до получения однородной пасты без твердых частиц. Для удаления пузырей пасту оставляют на 24 часа. Покрытие наносят на графит и сушат в тени. В дальнейшем образец обжигают при температуре 80–100 °С в течение 24 часов. Затем производят трехстадийную термообработку следующим образом: образец выдерживают 30 минут при температуре 120 °С, затем 30 минут при 500 °С и завершают процесс выдержкой при дальнейшей температуре эксплуатации [46].

Лабораторные эксперименты позволяют сделать вывод об отсутствии различных характерных проблем, связанных с использованием покрытий подобного рода, в т.ч. трещинообразования, расплавления при температурах электролиза и пр., однако данные составы не исследовались в промышленном масштабе.

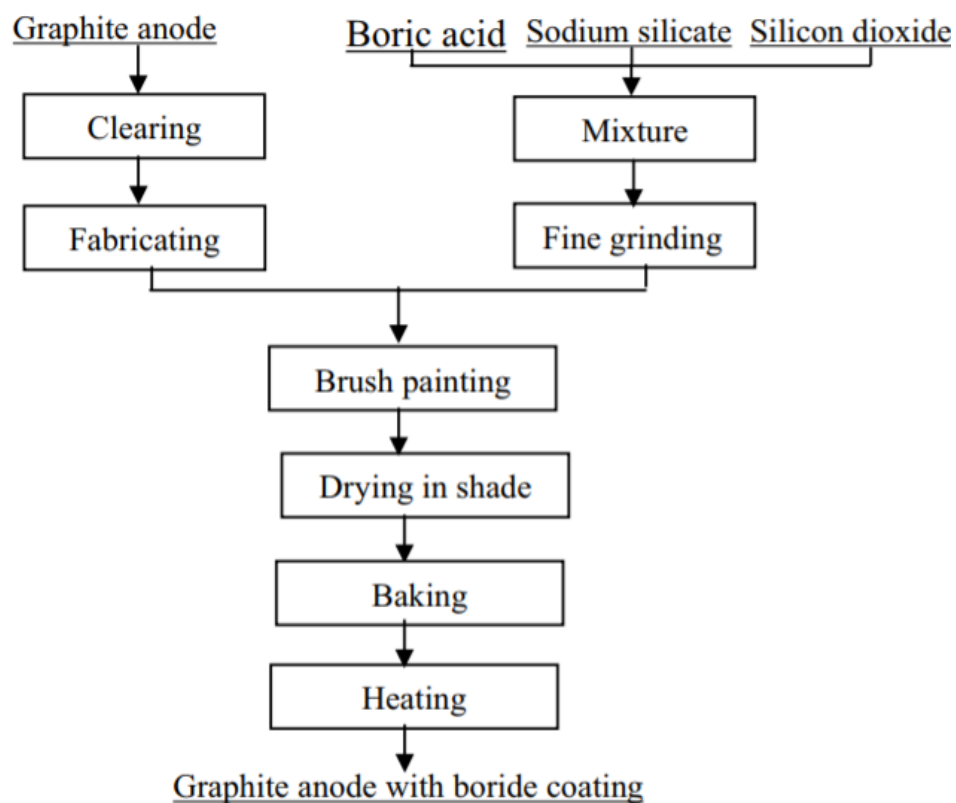


Рисунок 1.5 — Этапы формирования антиокислительного покрытия [46]

Известен метод создания покрытия углеродистого материала с улучшенной устойчивостью к высокотемпературному окислению. Получаемый материал содержит два слоя покрытия: промежуточное стекло и наружное огнеупорное покрытие на промежуточном покрытии. На поверхности углеродсодержащего формируют преобразованный пористый слой, образованный травлением и взаимодействием тела с газообразным оксидом бора. Полученный преобразованный слой содержит карбид бора — продукт реакции оксида бора и образца. Способ включает контактирование углеродного тела с оксидом бора при повышенной температуре, достаточной для того, чтобы вызвать реакцию между углеродным телом и оксидом бора, с дальнейшим образованием переработанного пористого слоя, который содержит прореагировавшие участки с образованным карбидом бора, что отражено на рисунке 1.6, а также дальнейшее нанесение промежуточного стеклообразующего покрытия [47].

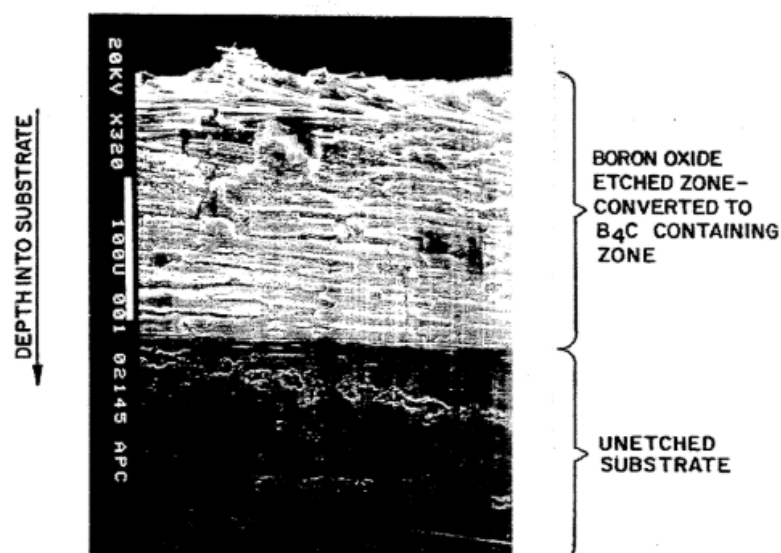


Рисунок 1.6 — Визуальное представление покрытия образца [47]

Стоит также отметить метод нанесения на графитированную основу электрода защитного двухслойного покрытия, первый слой которого выполнен из алюминия или его сплава, а второй — из электропроводного материала. Вторым слоем защитного покрытия выполнен из тугоплавкого электропроводного однородного или комбинированного материала, в качестве которого используют железо. Электрод с покрытием обрабатывают электрической дугой или плазменной горелкой [48].

По схожей технологии можно получить графитированный электрод с защитным покрытием (таблица 1.4), в частности для электродуговых и восстановительных печей. На углеродистую основу наносится защитное двухслойное плазменное полученное покрытие, первый слой которого выполнен из алюминия или его сплава, а второй — из электропроводного материала. Вторым слоем покрытия выполнен из меди, толщина покрытия составляет 0,2–1,5 мм, причем покрытие получают плазменным распылением проволоки. Первый слой защитного покрытия выполнен из алюминиевого сплава, который содержит 5–10% кремния. Техническим результатом является снижение напряжения в элементах конструкции электрода, повышение прочности сцепления покрытия с основой и за счет этого повышение качества графитированных электродов при существенном снижении затрат на их производство [49].

Таблица 1.4 — Параметры покрытия по способу [49]

№ п/п	Состав			Толщина покрытия, мм	Прочность сцепления покрытия с графитированной основой, МПа	Средний расход электрода на одну плавку, мм	Удельное сопротивление покрытия, Ом·мм ² /м	Другие характеристики покрытия
	I слой покрытия		II слой покрытия					
	Al, %	Si, %	Cu, %					
1	100	-	100 Fe	0,70	3,8	123,6	0,069	
2	100	-	100	0,70	6,3	103,2	0,058	
3	98	2	100	0,70	6,7	100,7	0,055	
4	95	5	100	0,70	8,2	91,2	0,040	
5	92	8	100	0,70	8,9	83,6	0,035	
6	90	10	100	0,70	8,4	98,1	0,045	
7	86	14	100	0,70	4,5	131,2	0,070	Появление трещин, технологические сложности получения покрытия
8	93	7	100	0,1	4,3	128,5	0,048	Сокращение цикла работы электрода
9	93	7	100	0,2	6,1	90,3	0,042	
10	93	7	100	0,75	7,2	86,1	0,036	
11	93	7	100	1,50	8,8	91,8	0,035	
12	93	7	100	1,70	4,7	120,6	0,036	Появление трещин

Повышение окислительной стойкости покрытия силицированием осуществляют также по следующей схеме. На углеродсодержащую основу приклеивают с помощью фенольной смолы или полимерного клея слой из терморасширенного графита. После затвердевания клеевого шва их совместно силицируют. В качестве углеродсодержащей основы используются углерод-углеродные или углерод-керамические композиционные материалы многомерного армирования или конструкционные графиты. В результате на поверхности изделия получают карбидокремниевое покрытие с наноразмерной шероховатостью [50].

Известно также защитное покрытие для силицированных углеродных материалов, включающее в мас. %: оксид гафния 90–98, 2–10 оксида одного из следующих элементов: лантан, неодим, железо, никель, кобальт. На образцы силицированного графита наносят органический раствор диметилформаида в

четырёххлористом углероде, содержащий гафний и один металл из группы: La, Nd, Fe, Co, Ni. После нанесения раствора изделие сушат при 100–120 °С и прокаливают при 800–1000 °С в атмосфере аргона. Получаемое покрытие полностью прогорает только при температурах 1800–1880 °С [51].

Известен состав для создания жаростойких, газо-влагозащитных покрытий на экранах и нагревателях электрических печей, а также для защиты графитовых тиглей для плавки цветных металлов и сплавов от окисления при нагреве на воздухе, включающий в мас. %: дисилицид молибдена — 40–50, оксид кремния — 41–47, оксид бора — 8–10, оксид алюминия — 1–3. Характеристики получаемого по данному способу покрытия приведены в таблица 1.5 [52].

Предложен способ получения защитных покрытий на изделиях с углеродсодержащей основой, который включает формирование на поверхности изделия шликерного покрытия на основе композиции, состоящей из смеси мелкодисперсных порошков углерода и инертного к кремнию наполнителя и полимерного связующего, нагрев изделия в парах кремния в замкнутом объеме реактора с последующей выдержкой и охлаждением. В качестве инертного к кремнию наполнителя используют SiC, и/или B₄C, и/или AlN, и/или их смеси с HfB₂, и/или ZrB₂, и/или TiB₂. Нагрев изделия в парах кремния проводят при давлении 1–36 мм рт.ст., 1–100 мм рт.ст., 1–250 мм рт.ст., 1–400 мм рт.ст., 1–550 мм рт.ст., 1–780 мм рт.ст. в среде аргона до температуры соответственно 1500–1550 °С, 1550–1600 °С, 1600–1650 °С, 1650–1700 °С, 1700–1750 °С, 1750–1800 °С с выдержкой в указанных интервалах температур и давлений в течение 1–3 часов, после чего охлаждают изделие в парах кремния [53].

Таблица 1.5 — Результаты сравнительного испытания покрытий различных составов и габаритов [52]

№ образца	Материал подложки	Размеры образцов, мм	Состав покрытия, вес. %				Режим испытания				Газопроницаемость при 20 °С/см ² ·мин	Потеря массы образца, %	Внешний вид покрытия
			MoSi ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	T-ра, °С	τ, мин	P, кгс/мм ³	Состав газ. потока			
1а	КУП-2БС	Ø80/ Ø350 l=500	40	10	3	47	-	-	10	Аргон	0,3	Остекловыванное покрытие, без трещин	
1б	КУП-2БС	Ø80/ Ø350 l=500	Состав по прототипу				-	-	3	Аргон	20	Покрытие имеет сетку трещин	
2а	УККМ	Ø30*8	40	10	3	47	1500-1500	10	0,06	Ионизированный в потоке плазмы воздух	0	0,9	Остеклованное покрытие, без трещин и пор
2б	УККМ	Ø30*8	50	8	1	41	1500-1550	10	0,06		0,02	2,4	
2в	УККМ	Ø30*8	45	9	2	44	1500-1550	10	0,06		0	1,7	
2г	УККМ	Ø30*8	Состав по прототипу				1500-1550	10	0,06		0	Покрытие расплавилось и унеслось, катастрофическое разрушение материала	

Известен способ обработки графитовых электродов магниевого электролизера, заключающийся в том, что обработку электродов ведут при наложении на графит анодного потенциала и осуществляют в две стадии последовательно: пропитка в расплаве метафосфатов, а затем обработка в расплаве хлоридов при наложении анодного потенциала. При использовании изобретения достигается следующий результат: повышение срока службы электродов, электролизера, снижение материальных и энергетических затрат при производстве магния и хлора [54].

Другой способ получения карбидокремниевого покрытия на углеграфитовых материалах относится к производству углеграфитовых материалов с карбидокремниевым покрытием, применяемым в цветной, черной металлургии, машиностроении, космической и авиационной технике, электронной и химической отраслях промышленности. Сущность изобретения заключается в том, что оно позволяет упростить процесс нанесения покрытия, при этом повысить их качество и жаростойкость. Для этого термообработку углеграфитовых материалов ведут в порошкообразном нитриде кремния в температурном интервале 1350–1900 °С в инертной атмосфере при остаточном давлении 10–350 мм рт.ст. в течение 1–2 ч. Покрытие обеспечивает возможность эксплуатации углеграфитового материала при температуре до 1780 °С, неравномерность покрытия по толщине снижается в 4–10 раз [55].

Таблица 1.6 — Параметры покрытия по способу [55]

Пример	Фазовый состав покрытия	Неравномерность покрытия по толщине, %	Жаростойкость, °С
1	SiC	3	1700
2	SiC	8	1780
3	SiC	5	1720

Известен способ получения защитных покрытий на изделиях с углеродсодержащей основой, обеспечивающий повышение жаростойкости, прочности и вязкости разрушения, а также стойкости покрытий к тепловому

удару, который включает формирование на поверхности изделия шликерного покрытия на основе композиции, состоящей из смеси нанодисперсных и ультрадисперсных порошков тугоплавких элементов и/или соединений, по крайней мере один из которых химически активен к кремнию и образует при взаимодействии с ним карбид кремния и/или тугоплавкие силициды, и/или тройные соединения, и временного связующего. Затем производят спекание шликерного покрытия в вакууме в парах кремния путем пропитки конденсатом его паров в интервале температур 1300–1450 °С при температуре паров кремния, превышающей температуру изделия на 10–50 °С, с последующим нагревом до температуры завершения реакций образования указанных выше соединений, при этом при меньшей температуре и меньшей разнице температур происходит пропитка наиболее мелких пор шликерного покрытия [56].

1.3.3 Повышение стойкости к высокотемпературному окислению электродного графита путем пропитки

Известен способ пропитки графитовой пудры. Графитовая пудра (100 меш) с площадью поверхности 2.3 м²/г массой 500 мг пропитывалась под разрежением составом с объемным содержанием, включающим 25% раствора фосфатов на основе спирта со следующим содержанием (сложные эфиры): трикрезилфосфат, трибутил-фосфат, триоктил-фосфат, трихлорэтилен-фосфат. Помимо сложных эфиров использовались также тритолуол-фосфит, триизооктил-фосфит. После пропитки проводилась сушка под тепловой лампой. Результаты для образца, в дальнейшем обработанного при температуре 400 °С, представлены на рисунке 1.7 [57].

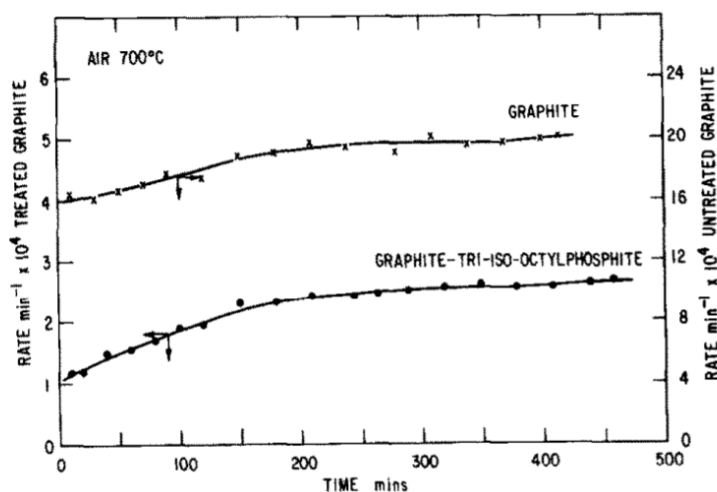


Рисунок 1.7 — Окисление необработанного и обработанного графитов. Зависимость скорости окисления на воздухе при 700 °С от времени [57]

Широкое распространение в качестве пропитки получили не только растворы фосфатов, но и борная кислота. Например, в качестве пропитки предлагается использование водного раствора борной кислоты (5%) с дальнейшей термообработкой образцов. В качестве результата отмечают повышение температуры начала окисления на 150 °С, а также улучшение механических свойств [58].

Пропиточные составы, содержащие борную кислоту, получили широкое распространение в промышленности. Для сравнительного анализа в качестве пропитывающих веществ применялись различные составы, в том числе: двухзамещенный фосфорнокислый аммоний, смесь буры с борной кислотой, сернокислый аммоний в смеси с двухзамещенным фосфорнокислым аммонием, буру, борную кислоту и другие соли. Окисляемость определяли в сравнении с непропитанными образцами. Показано, что исследованные вещества при температуре 700 °С и двухчасовой выдержке неодинаково защищают графит от окисления и разрушения [59]. Фосфаты тормозят реакцию окисления графита при температурах ниже 700...800 °С, по достижении этой температуры, наоборот, способствуют увеличению окисления [60].

Предлагают также способ защиты аморфного углерода или графита от окисления. Для его реализации используют пропиточный раствор следующего состава: гидрофосфат одного или нескольких соединений, выбранных в одной или

нескольких группах, образованных солями; оксиды и гидроксиды металла второй группы периодической системы; борная кислота и/или тетраборат натрия, декагидрат одного или нескольких соединений, выбранных из азотной кислоты, нитрита натрия и карбоната натрия [61].

Одним из основных преимуществ данных растворов является то, что они не используют хлористоводородную кислоту в качестве растворителя и обеспечивают относительно низкие концентрации фосфорной кислоты, что облегчает подготовку, обработку и применение растворов.

Предлагается способ обработки углеродного или графитового электрода, включающий контакт электрода с фосфатсодержащим соединением и галогенидсодержащим соединением. Обработанный электрод окисляется в меньшей степени и препятствует образованию непроводящей пленки между электродом и медным токоподводом, тем самым препятствуя образованию дуги между электродом и токоподводом при использовании в электродуговой печи [62].

В настоящее время установлено, что присутствие ионов галогенида в количестве от примерно 75 до примерно 300 ppm на поверхности обработанного фосфатом электрода, где электрод контактирует с медным токоподводом, минимизирует или предотвращает образование непроводящей пленки на токоподводе или между токоподводом и электродом и, таким образом, предотвращает образование дуги с последующим разрушением держателя электрода. На практике для достижения такого результата в состав раствора необходимо включать галогенид для защиты электрода от окисления.

Галоидсодержащее соединение обычно используют в количестве от примерно 1 мас.% и около 5 мас.%, более предпочтительно между 1,7 мас.% и около 3 вес. %, в расчете на общую массу композиции, защищающей от окисления. Количество фосфатсодержащего соединения, осажденного на поверхности и впитавшегося в электрод, находится между примерно 1 мас.% и около 7 мас.%, более предпочтительным является диапазон от 2 до 3 мас.%, в расчете на общий вес обрабатываемой части электрода.

Углеродный или графитовый электрод может быть обработан антиокислительным раствором, замедляющим окисление различными методами: например, нанесением на поверхность вручную, смачиванием изделия раствором или пропиткой в герметичной камере под давлением выше атмосферного, например, 100 фунтов на квадратный дюйм. Пропитка является предпочтительной, поскольку она помогает поддерживать физическую прочность электрода из-за присутствия фосфата во всем электроде.

После обработки электрода содержащим фосфат галогенидсодержащей композицией обработанный электрод нагревают до температуры от примерно 500°C до примерно 600°C в течение 1–3 часов для «отверждения» обработанного электрода.

Также углеграфитовый материал пропитывают смесью, содержащей гидрофосфат калия, гидрофосфат марганца, ортофосфорную кислоту и воду при массовом соотношении $(0,5-0,7):(2,0-2,8):(1,8-2,2):(10-50)$, соответственно. Сушат и термообработывают при подъеме температуры со скоростью $15-20^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до $650-700^{\circ}\text{C}$ с формированием $2,0-5,0\%$ мас. ультрафосфата в расчете на начальный вес материала. Высушенный материал охлаждают, пропитывают смесью фурфуролового спирта и фенолформальдегидной смолы в массовом соотношении, соответственно, $(8,0-9,0):(1,0-2,0)$, повторно термообработывают при подъеме температуры со скоростью $8-20^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до $280-350^{\circ}\text{C}$ до достижения содержания сухого остатка $0,5-5,0\%$ мас. Изобретение позволяет увеличить прочность при сжатии до $120-150$ МПа, снизить окислительные потери при прогреве при 600°C на воздухе до $0,1-0,25\%$ в час. Область длительной работоспособности $520-550^{\circ}\text{C}$ [63].

Согласно следующему способу пропитку проводят реагентами, содержащими кальций, алюминий и их оксиды, а также оксиды фосфора. Оксид фосфора является источником кислорода для получения соединений кальция алюминия. Реакцию проводят обычно в теплой водной среде, которая должна иметь кислотный pH. Кальцийсодержащий реагент может быть представлен одним веществом или их смесью из следующего списка: трикальцийфосфат,

монокальцийфосфат, пирофосфат кальция, дифосфат кальция, ортофосфат тетракальция, ортофосфат декакальция, диметафосфат кальция аммония, хлорид кальция, бромид кальция, фторид кальция, карбонат кальция, оксид кальция, алюминат кальция, нитрат кальция, ацетат кальция и кальций (элементный). Алюминийсодержащий реагент выбираются из следующего ряда: трехосновный фосфат алюминия, одноосновный фосфат алюминия, двухосновный фосфат алюминия, пирофосфат алюминия, метафосфат алюминия, хлорид алюминия, бромид алюминия, фторид алюминия, оксид алюминия, карбонат алюминия, нитрат алюминия, ацетат алюминия, алюминат кальция и металлический алюминий.

Реагент, содержащий оксид фосфора, может представлять собой одну или несколько кислородсодержащих фосфорных кислот (чаще ортофосфорную кислоту), ангидридов этих кислот и моно- и диаммониевых солей этих кислот. В одном способе получения пропитки оксиды кальция и алюминия взаимодействуют сначала с образованием алюмината кальция, который затем подвергают оксифосфатированию. Предпочтительным способом является реакция гидроксида кальция и гидроксида алюминия в водном растворе ортофосфорной кислоты, содержащем примерно 50–60 % раствора фосфорной кислоты. Кальций и алюминий образуют различные алюминаты кальция, которые могут изменяться только в отношении мольных соотношений двух оксидов или эквивалентных соединений.

Оксифосфатирование алюмината кальция может быть осуществлено путем нагревания кислотного водного раствора алюмината кальция и любого из указанных оксифосфоросодержащих реагентов. Оптимальным является мольное отношение оксида кальция к оксиду алюминия 1:1 в алюминате кальция, и отношение алюмината кальция к ангидриду кислоты ортофосфорной кислоты равное 0,26: 1.

Ортофосфорную кислоту можно использовать для подкисления воды и одновременного введения любого дополнительного фосфатирующего агента, который может понадобиться. Если нет недостатка в количестве оксифосфорного

реагента, для обеспечения кислотного рН могут использоваться другие кислоты, такие как серная кислота, хлористоводородная кислота, азотная кислота, уксусная кислота и т.п.

Как правило, небольшое повышение температуры раствора по сравнению с комнатной температурой (приблизительно на 24 °С) в определенной степени способствует желаемой реакции. Чтобы сократить время, требуемое для проведения процесса при таких относительно низких температурах, раствор можно нагревать до температуры в диапазоне от 100 до 105 °С.

Для улучшения стойкости к окислению углеродного или графитового тела необходимо только нанести часть предлагаемого импрегнанта на предпочтительную область образца. Наиболее удобным способом нанесения является распыление на поверхность защищаемого изделия или его выдержка под разрежением тела в нагретом растворе. После обработки раствором образец может быть высушен для удаления растворителя и осаждения желаемого импрегнанта.

Для тел большого объема предлагается следующий способ обработки: защищаемое изделие помещают в реактор, затем вводят туда же пропиточный раствор. Продолжительность обработки в реакторе может достигать 120 мин, после нее изделие сушат при температурах порядка 100 °С и обжигают до температуры 500 °С [64].

Известен следующий метод защиты пористого углеродсодержащего материала от окисления. Материал пропитывают водным раствором, содержащим стеклосодержащее фосфатное основание, затем сушат и подвергают термообработке с образованием внутренней защиты от окисления, состоящей из модифицированного основания из фосфатного стекла. Раствор формируют путем растворения в воде полифосфата, такого как метафосфат натрия, который может образовывать комплексы без образования осадка, а также, по крайней мере, одну соль цинка (нитрат цинка или сульфат цинка) [65].

При температурах не выше 1000 °С подходят для формирования защитных слоев стекла с низкой температурой плавления, то есть стекла с температурой

стеклования T_g не выше $500\text{ }^\circ\text{C}$. Поскольку эффективный диапазон эксплуатации стекла, составляет около $500\text{ }^\circ\text{C}$, значение T_g от 250 до $350\text{ }^\circ\text{C}$ может обеспечить защиту до примерно $750\text{ }^\circ\text{C}$ до $850\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как значение T_g от 450 до $500\text{ }^\circ\text{C}$ обеспечивает защиту до примерно $950\text{ }^\circ\text{C}$ до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Наиболее распространены стекла с низкой температурой стеклования, в частности на основе P_2O_5 . Кроме того, известно, что фосфаты также обладают антикаталитической активностью в отношении каталитического окисления углерода. Как следствие, стекла на основе фосфатных соединений могут противодействовать действию катализатора и самовосстанавливаться. При использовании пористых материалов эффективная защита от окисления достигается, когда защитный барьер фиксируется внутри пористого пространства материала, т.е. стенки пор, которые доступны снаружи (фактическая поверхность материала) им покрыты.

Термин «стеклосодержащее фосфатное основание» здесь означает как стекло на основе фосфата, так и композицию на основе фосфата, которая при плавлении ведет себя как стекло, но при котором кристаллическая фаза может появляться при охлаждении и/или во времени, что приводит к частичной девитрификации (образования стекла, содержащего кристаллические зерна).

Молярное соотношение между модифицирующими оксидами и образующими стекло оксидами, зависит от природы компонентов, содержащих стеклосодержащие основания, в частности модифицирующих оксидов, присутствующих в оксиде цинка. Системы $\text{ZnO} / \text{P}_2\text{O}_5$ предпочтительно использовать при молярном соотношении между ZnO и P_2O_5 больше единицы. Фактически скорость окисления уменьшается примерно в 100 раз, когда молярное отношение между ZnO и P_2O_5 переходит от значения, немного ниже единицы, к значению, несколько превышающему значение единицы. В системе, содержащей другие образующие и/или модифицирующие оксиды в дополнение к ZnO и P_2O_5 , минимальное значение молярного отношения между модифицирующими оксидами и образующимися оксидами может быть меньше единицы. Однако представляется предпочтительным, чтобы это соотношение составляло по меньшей мере 0,6 в любое время и еще лучше по меньшей мере 0,9.

Выбор водорастворимого фосфата необходим для того, чтобы обеспечить последующее растворение желаемого количества солей-прекурсоров модифицирующих оксидов, а также для получения высокой концентрации всех предшественников в растворе без ущерба для его стабильности. Фосфорная кислота для этого не подходит, так как она не может обеспечить стабильный раствор с требуемыми пропорциями и концентрациями модифицирующих солей-предшественников оксидов.

Для обеспечения растворения фосфатсодержащих соединений путем комплексообразования катионов выбирают полифосфат, в качестве которого может быть метафосфат натрия или триметафосфат натрия. Затем в раствор вводят соль-прекурсор для получения оксида цинка, в качестве которой предпочтительно использовать нитрат или сульфата цинка. Таким образом, можно получить полностью растворенный, стабильный пропитывающий раствор с высокой концентрацией прекурсоров для образования стеклосодержащего слоя, причем массовая доля этих предшественников в растворе больше или равна 50%.

Однако вязкость раствора должна быть достаточно низкой, чтобы обеспечить глубокую пропитку в материале, в частности, когда доступное открытое пористое пространство имеет небольшие размеры, как в случае твердых углеродных материалов, например, графитов или углеродсодержащих композитов. Вязкость обычно находится в диапазоне от 0,1 дПа·с до 10 дПа·с, предпочтительно в интервале от 0,1 дПа·с до 1 дПа. Стабильность раствора может быть улучшена при сохранении достаточно высокой кислотности, предпочтительно при рН менее 0,5. Эта кислотность достигается добавлением подходящих прекурсоров оксидов, например, дигидрофосфата калия, борной кислоты, фосфата аммония и пр., но без фосфорной кислоты. Чтобы улучшить стабильность к предшественникам можно добавить один или несколько органических стабилизирующих агентов, которые будут удалены во время окончательной термообработки. Примерами таких стабилизирующих агентов являются щавелевая кислота, винная кислота и лимонная кислота. К раствору добавляют другие предшественники в зависимости от желаемого состава

стеклосодержащего основания, например, оксиды, такие как: медь, кобальт, никель, железо, магний и/или оксиды свинца, предшественники оксида лития и/или калия, висмут, предшественники оксида алюминия и/или бора и предшественники ванадия и/или оксида титана. Чтобы получить желаемую долю ангидрида фосфора в стеклянном основании к раствору можно добавить предшественник этого оксида, например, фосфат аммония, но без фосфорной кислоты. Еще одна цель данного изобретения обеспечивается использованием пористого углеродсодержащего материала, снабженного внутренней защитой от окисления и каталитического окисления углерода, причем внутренняя защита образована слоем, закрепленным в пористом пространстве материала и образованным стекловидным фосфорсодержащим слоем, модифицированным как минимум оксидом цинка, при этом стекловидный защитный слой имеет следующий мольный состав:

От 20% до 50% P_2O_5 ;

От 10% до 30% ZnO ;

От 10% до 30% Na_2O ;

От 0 до 20% по меньшей мере одного оксида, выбранного из CuO , CoO , NiO , FeO , MgO и PbO ;

От 0 до 15% по меньшей мере одного оксида щелочного металла, выбранного из Li_2O и K_2O ;

От 0 до 15% по меньшей мере одного оксида, выбранного из Bi_2O_3 , Al_2O_3 и B_2O_3 ;

От 0 до 5% по меньшей мере одного оксида, выбранного из V_2O_5 и TiO_2 .

Как уже указывалось, присутствие модифицирующих оксидов в больших количествах в стекловидном слое является необходимым для получения требуемой жаростойкости. Соответственно, необходимо вводить относительно большое количество солей-прекурсоров модифицирующих оксидов. В предлагаемом способе это возможно за счет того, что сначала растворяют полифосфат в воде, который путем комплексообразования обеспечивает последующее растворение солей-предшественников, в частности солей цинка.

Требуемое содержание P_2O_5 также может быть обеспечено введением других фосфатов, таких как фосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$ или фосфат калия KH_2PO_4 , причем последний также способен поддерживать желаемую кислотность для стабильности раствора.

Прекурсорами V_2O_3 является, например, борная кислота H_3BO_3 , а для V_2O_3 может быть ванадат аммония NH_4VO_3 .

Прекурсорами для оксидов металлов, в частности ZnO и оксидов щелочных металлов, являются нитраты или сульфаты. Предпочтительный предшественник ZnO – нитрат цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Комбинация метафосфата натрия и нитрата цинка имеет особенность с точки зрения образования комплекса, который будет предотвращать образование катиона Zn^{2+} , получаемого при осаждении длинных цепей фосфата натрия.

Пропитку защищаемого материала проводят при комнатной температуре путем погружения материала в водный раствор прекурсоров, который имеет вязкость в диапазоне от 0,1 дПа·с до 10 дПа. После погружения защищаемого материала создают разрежение или избыточное давление, чтобы позволить раствору проникать в доступное пористое пространство материала. После пропитки материал высушивают и проводят термообработку для достижения стеклосодержащим раствором физико-химического равновесия. Для стеклосодержащих оснований, используемых в настоящем изобретении, термическую обработку проводят при температуре от примерно 350 °С до 950 °С. Термическую обработку предпочтительно проводят в нейтральной атмосфере, например, в азоте (N_2). Ее также можно проводить в реакционной атмосфере, например, азотсодержащей, в аммиаке, который может содержать дополнительный водород (NH_3+H_2); при этом азотирование стеклосодержащего основания может дополнительно повысить его устойчивость к коррозии влажностью.

Также графит защищают от окисления путем применения раствора, содержащего моноаммонийфосфат, ортофосфат цинка, фосфорную кислоту, борную кислоту, оксид меди, смачивающий агент [66].

Еще одно изобретение предложено для вермикулярной вспененной графитовой композиции, обладающей повышенной стойкостью к окислению. Такая композиция содержит смесь вермикулярного графита с содержанием от 0,5 до 10 мас.% в расчете на общую массу смеси оксида бора, или фосфора, или метабората, или фосфата, где указанная смесь была спрессована до плотности от 10 до 120 фунтов за кубический фут [67].

Как видно, зачастую в качестве пропиточных материалов используют водные растворы фосфатов, для долгосрочной защиты графита от окисления. Что целесообразно для температур эксплуатации пропитанных изделий в диапазоне до 700-900 °С [68].

1.4 Выводы по главе 1

Электролиз хлоридных расплавов является одним из основных способов получения первичного магния, при этом он превалирует в России, а разрушение анодов магниевых электролизеров является важной проблемой отрасли, для которой в настоящее время отсутствует единое общепризнанное решение.

Факторами, влияющими на скорость разрушения анодов магниевых электролизеров, являются их окисление кислородом воздуха, подсосываемого через неплотности конструкции, и абразивный износ нерастворимыми в электролите частицами MgO и MgOHCl, при этом вклад первого фактора значительно больше.

Синтетический графит может окисляться в трех кинетических режимах, лимитируемых: химической реакцией, а также внутренней или внешней диффузией. Для электродного графита кинетические режимы окисления в зависимости от условия протекания реакций в настоящее время не определены.

Структурными факторами, влияющими на скорость окисления изделий из синтетического графита, являются крупность его зерен, а также размер и общий объем открытых пор.

Основными способами снижения окисляемости изделий из искусственного графита являются пропитка их растворами антипиренов (содержащими фосфатные или боратные соединения) или создание на поверхности защитных слоев из них. Для объекта исследования более предпочтительным является пропитка, поскольку такой подход может обеспечить заполнение открытых пор, что приведет к повышению стойкости к окислению электрода на протяжении всего его срока службы, даже после разрушения поверхностных слоев.

ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ УСТОЙЧИВОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО ГРАФИТА К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ И ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ

2.1 Испытания электродного графита в условиях электролитического производства магния в лабораторном масштабе

2.1.1 Анализ существующего опыта разработки лабораторных электролитических ячеек для производства магния

Типовая лабораторная электролитическая ячейка для получения Mg, изображенная на рисунке 2.1, представляет собой тигель из термо- и коррозионно-стойких материалов (фарфор, кварц, алунд), установленный в электрической печи сопротивления, обеспечивающей заданный температурный режим электролиза, регулирование которого обеспечивается по показаниям термопары типа К, помещенной внутрь установки.

Электроды смонтированы на подвижном штативе, допускающем их вертикальное перемещение, а также изменение межполюсного расстояния. Анод выполнен из графита, катод — из стали. Электродные пространства разделены керамической перегородкой. Источником тока является выпрямительное устройство с измерительными приборами, установленными на выходе (вольтметр, амперметр) [69].

Очевидным недостатком подобной конструкции для решения поставленной задачи являются недостаточные размеры электродов и объем электролита, а также отсутствие перемешивания электролита, что не позволит получить адекватные данные об износе анода.

На рисунке 2.2 показана электролизная установка(а) и электродная сборка(б), которые помещены в алюминиевый тигель, расположенный в более широком сосуде из нержавеющей стали. Алюминиевая оболочка на вершине тигля предотвращает попадание продуктов коррозии из стального сосуда в

электролит. Крышка электролизера герметизирует вершину внешнего сосуда для предотвращения доступа воздуха или влаги в ячейку.

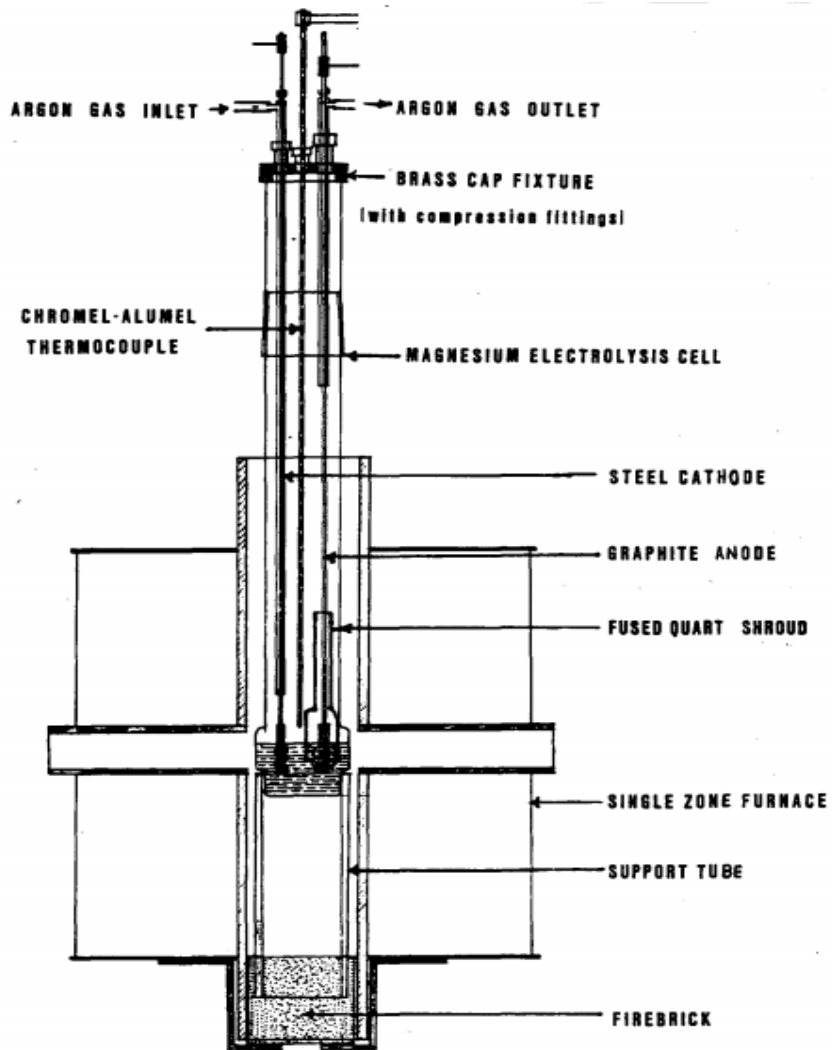


Рисунок 2.1 — Лабораторная электролитическая ячейка для получения Mg [69]

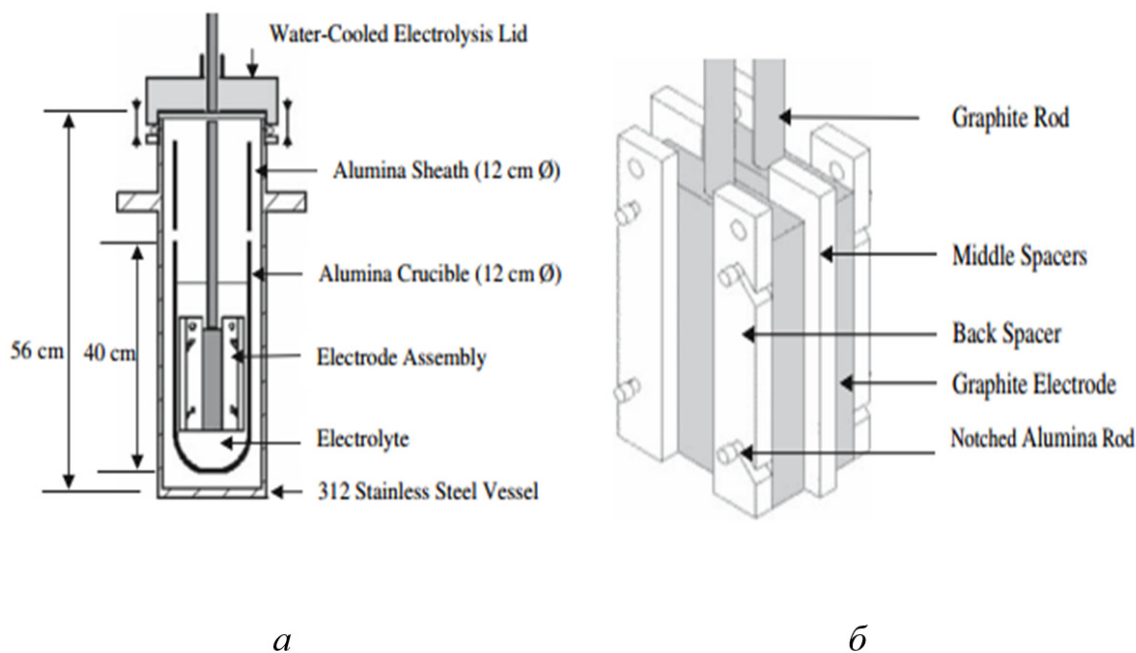


Рисунок 2.2 — Электролизная установка (а) и электродная сборка (б) [70]

Недостаток данной конструкции — не предусмотрена циркуляция воздуха в реакционной зоне, которая позволила бы воспроизводить подсосы воздуха на промышленных электролизерах.

2.1.2 Разработка конструкции лабораторной ячейки для испытания графитированных электродов в условиях электролитического производства магния

Разработана лабораторная электролитическая ячейка, технические параметры которой приведены в таблице 2.1, представлена на рисунках 2.3 и 2.4. Она состоит из корпуса 19, внутри которого находится графитовый тигель 6 с расплавом электролита 7, в который помещается исследуемый образец 8, соединенный посредством резьбового соединения с валом верхнеприводной мешалки 17, приводящей анод во вращение. Для поддержания температуры электролитическая ячейка помещается в печь, которая состоит из корпуса 1 и нагревательных стержней 2. Температура контролируется при помощи термопары типа «К», помещенной в соответствующий штуцер 4, опущенный в расплав электролита 7, и корректируется посредством терморегулятора 10. Постоянный

ток подводится от источника 14 на вал посредством соединения 16 и отводится от металлического кольца 5, охватывающего тигель 6. Между кольцом 5 и корпусом ячейки, как и между корпусами печи и ячейки проложен слой электроизоляции 3. Разрежение в ячейке создается посредством вакуум-линии и контролируется вакуумметром 12. Образующийся в ходе электролиза хлор абсорбируется в поглотительном растворе 13, находящемся в герметичной емкости 20. Для герметизации ячейки и обеспечения вращения вала предусмотрен диэлектрический подшипник скольжения 15, установленный на конце втулки со змеевиком водяного охлаждения 18 [71].

Образцы графитированных электродов имеют следующие геометрические размеры: высота H – 120 мм, диаметр D – 45 мм. Образец помещается в расплав электролита на $2/3$ высоты. Плотность тока составляла $0,3 \text{ А/см}^2$. Использовали электролит следующего состава: $\text{NaCl} \sim 40\%$, $\text{KCl} \sim \text{около } 40\%$, $\text{MgCl}_2 \sim 9 - 18\%$, CaF_2 - не менее $0,2\%$ по F иону. Скорость вращения образца – 4 оборота в секунду. Температура – $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

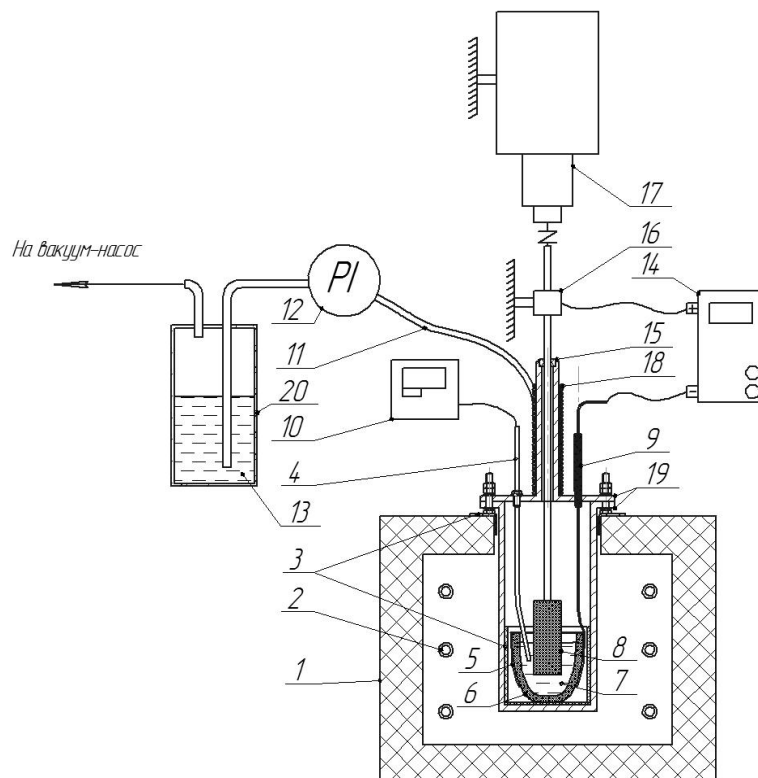
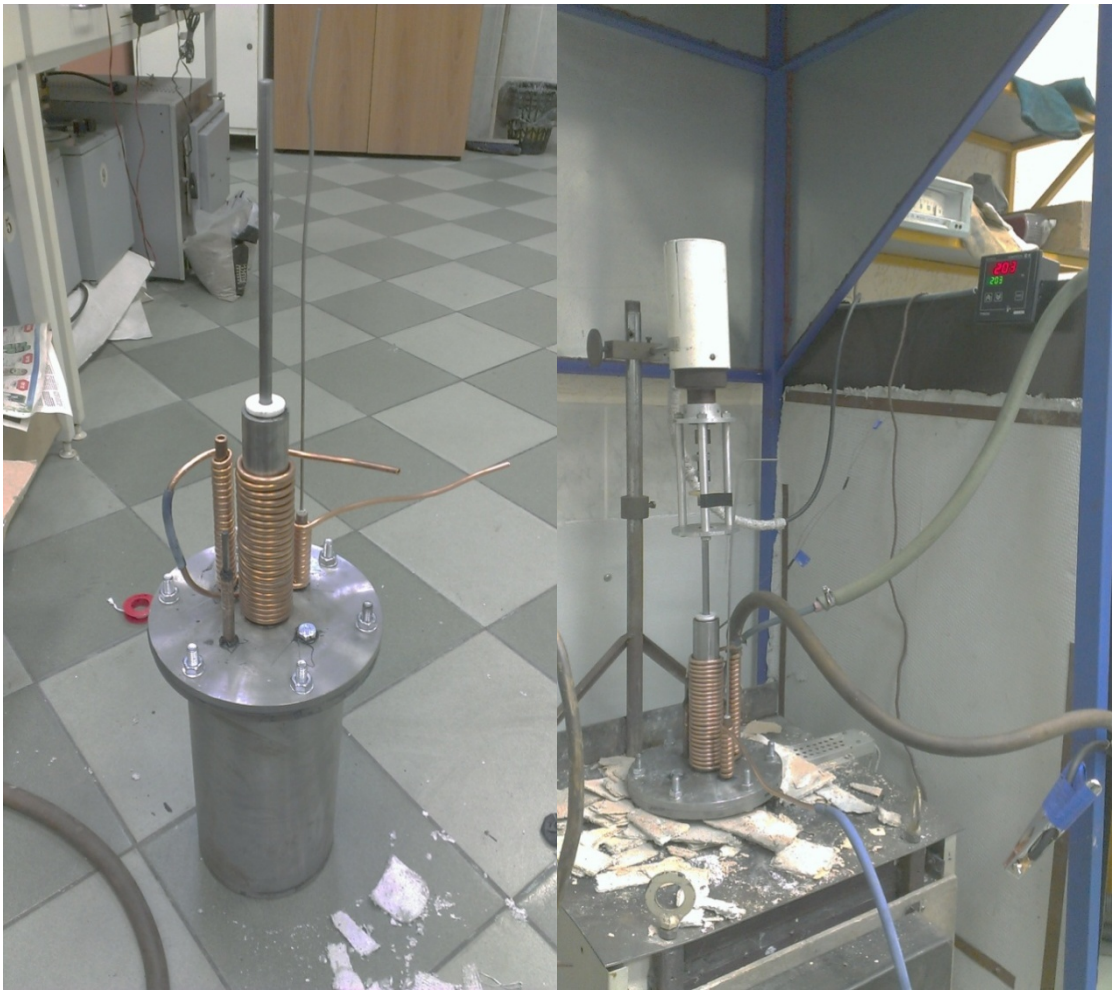


Рисунок 2.3 — Схема лабораторного электролизера для оценки стойкости графита ЭГП в условиях процесса электролитического получения Mg

Таблица 2.1 — Технические параметры лабораторного электролизера

Габаритные размеры ДхШхВ, мм	500x1000x1500
Скорость вращения образца, об/мин	≥300
Температурный интервал, °С	20..800
Время бесперебойной работы, ч	≥12
Абсолютное давление в рабочем режиме, Па	700
Нагрузка постоянного тока, А	≥40
Анодная плотность тока, А/см ²	≥0,3



а

б

Рисунок 2.4 — Электролитическая ячейка: а — в сборе; б — в работе

2.2 Методика проведения комплексного термического анализа исследуемых материалов

Условия анализа

Образец для комплексного термического анализа представляет собой диск диаметром 4–5 мм и высотой до 1,5 мм, для более равномерного нагрева. Данный

анализ проводили при нагревании со скоростью 20°C в минуту в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 см^3 в минуту) в интервале от 40 до $1300(1450)^{\circ}\text{C}$.

Эксперимент был выполнен на установке синхронного термического анализа STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа «TG + DSC». Для анализа продуктов разложения был использован квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C той же фирмы, позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц.

При анализе производилось одновременное определение изменений массы образца в % от величины навески (кривая TG) и изменений энтальпии, сопровождающих термические трансформации, в милливаттах на миллиграмм (кривая DSC), а также кривые изменения величин ионных токов (кривые IC), обусловленных различными массами ионов продуктах термического разложения.

Перед термическими анализами и после них исследуемая таблетка фотографировались с помощью микроскопа типа МПБ-2 при $24\times$ кратном увеличении.

Анализ раствора проводили на таблетке инертного порошка оксида алюминия, отпрессованного из порошка Al_2O_3 , который дополнительно растерт в агатовой ступке. Прессование в стальной пресс-форме проводилось при давлении порядка 4 кг на мм^2 . Таблетка из пресс-формы была переносилась в открытый алундовый тигель и взвешивалась на аналитических весах с точностью $\pm 0,01\text{ мг}$, затем на поверхность таблетки помещалась капля исследуемого раствора, которая впитывалась в тело таблетки в течение 1–2 минут.

Таким образом, получалась система, в которой пропиточный раствор находился в межзерновом пространстве компактированной системы (таблетка) твердого, инертного в термическом и химическом отношении порошка. Такая система хорошо моделирует поведение твердо-жидкостной системы, практически

полностью воспроизводя условия термической обработки и последующей эксплуатации пропитанных образцов жаростойких графитов.

2.3 Метод испытания электродного графита на устойчивость в окислительных высокотемпературных средах

2.3.1 Разработка установки для оценки устойчивости электродного графита к высокотемпературному окислению в постоянном потоке воздуха

Создан лабораторный стенд термогравиметрического анализа образцов электродного графита, позволяющий оценивать стойкость различных материалов к окислению в токе воздуха [72]. В соответствии с рисунком 2.5 исследуемый образец 1 подвешивается к плечу рычага 5 и помещается в муфельную печь 2. На другое плечо рычага подвешивается противовес 4, который устанавливается на весы 6, показания которых фиксируются с заданным интервалом посредством устройства 9 и, с помощью модуля ввода 8 регистрируются на персональном компьютере 10. Контроль температуры в печи осуществляется при помощи термопары 3, поддержание — посредством терморегулятора 7.

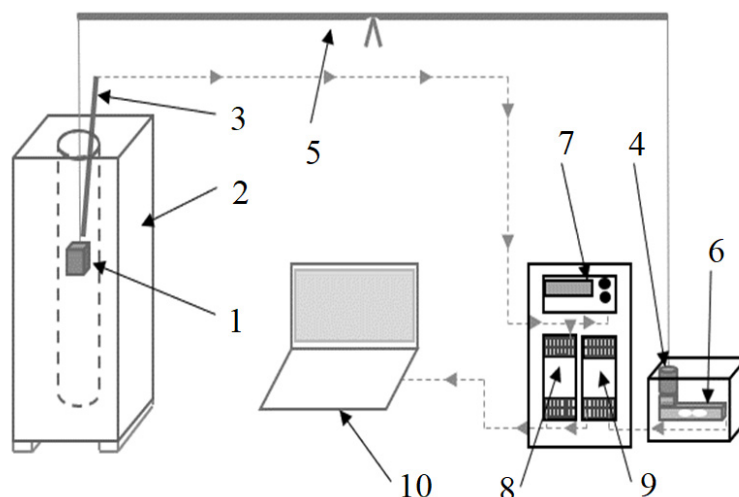


Рисунок 2.5 — Установка для определения условий сушки и скорости окисления образцов: 1 — испытуемый образец; 2 — электропечь сопротивления; 3 — термопара; 4 — противовес; 5 — двуплечий рычаг (коромысло); 6 — весовой датчик; 7 — терморегулятор; 8 — модуль ввода аналоговых сигналов; 9 — модуль ввода сигналов тензодатчика; 10 — ноутбук для сбора данных

На рисунке 2.6 представлена работающая установка для термогравиметрического анализа образцов графитированных анодов и пример изображения с web камеры для последующей ручной или автоматической обработки с целью получения кривой потери массы образцом. Технические параметры отражены в таблице 2.2.

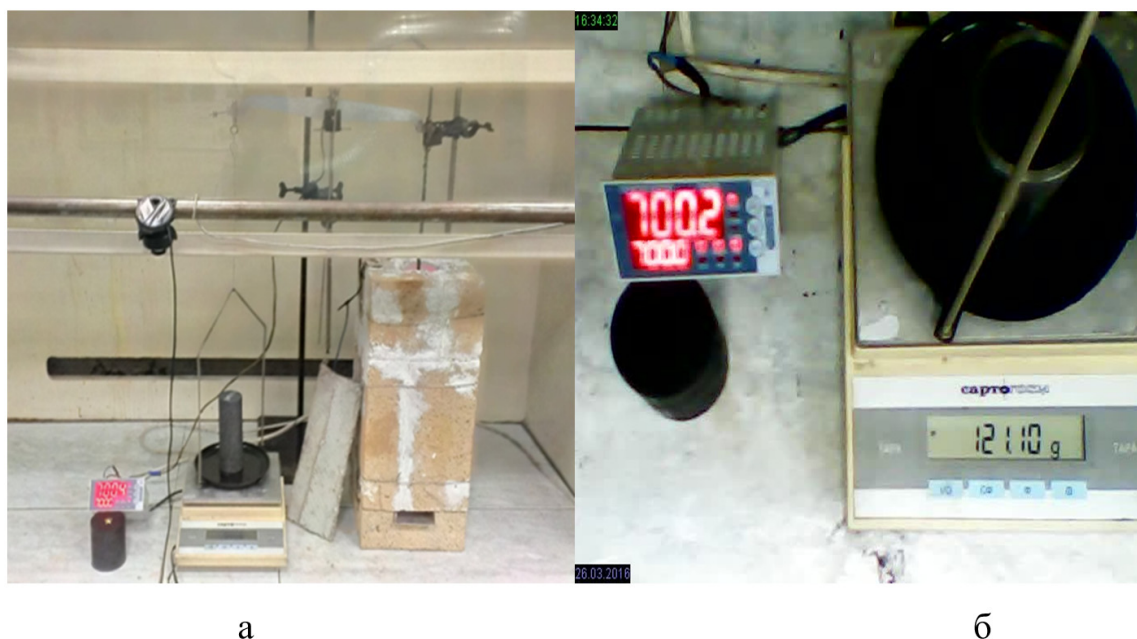


Рисунок 2.6 — Установка термогравиметрического анализа (а); Пример изображения с web-камеры для последующей обработки (б)

Таблица 2.2 — Технические параметры лабораторной установки изотермогравиметрического анализа

Габаритные размеры Д×Ш×В, мм	600×400×700
Точность контроля массы, г	0,01
Температурный диапазон, °С	20–1000
Периодичность фиксации данных, раз/мин	Не реже 2
Время выхода на рабочий режим, мин	≤20

2.3.2 Разработка методики оценки стойкости электродного графита к окислению в высокотемпературных условиях

В работе разработана методика оценки стойкости, которая включает в себя следующие действия:

1. Подготовить для анализа образцы тестируемых анодов правильной геометрической формы, например, цилиндрической, для которой:

- диаметр не менее 40 мм;
- высота должна не менее чем в 2 раза превосходить диаметр.

2. Для обеспечения достаточно надежного крепления и контакта тестируемых образцов рекомендуется использовать резьбовое соединение.

3. Перед запуском и началом тестовых испытаний необходимо удостовериться в исправности и работоспособности установки термогравиметрического анализа изображенной на рисунке 2.6, проверив вертикальную муфельную печь с устройством регулирования температуры, равноплечий рычаг (коромысло весов), наличие небольшого преобладания массы противовеса над массой исследуемого образца, весы, и устройство автоматической регистрации показаний весов.

4. Тестируемый образец взвешивается с той же точностью и частотой, с которой осуществляется измерение массы весами, входящими в комплект установки, затем помещается в установку для термогравиметрического анализа, при этом на регуляторе устанавливается заданная температура для испытания образца (графитированные аноды для получения магния электролитическим способом рекомендуется испытывать при 700 °С), установка запускается в работу. При этом показания массы регистрируют с интервалом не более 5 мин.

5. В течении опыта 480 минут данные, полученные с устройства регистрации обрабатываются вручную или автоматически через заданные интервалы, и суммируются в конечном итоге.

6. По полученным экспериментальным данным строится интервальная и общая графическая зависимость выработки образца от времени эксперимента, где износ образца определяется по формуле (2.1):

$$BO = \frac{m_1 - (m_3 - m_2)}{m_1} \cdot 100, \% \quad (2.1)$$

где m_1 — масса образца до начала опыта, г;

m_2 — показания весов с установленным противовесом до начала опыта, г;

m_3 — показания весов в текущий момент, г.

Величина общего износа образца анода определяется как $I = 100 - BO$.

7. В случае если образец сгорает равномерно, и при этом не наблюдается «межзеренная пористость» и разрушения по поверхности зерен (рисунок 2.7 а), «раскрытие пор» или скругление торцов (рисунок 2.7 б, в), то возможно определить текущее состояние анода и скорость его износа. Для этого необходимо проводить дополнительно 3 опыта до получения огарков со степенью износа 80, 60 и 40% от исходного образца.

8. После извлечения образцов (огарков) измеряется их диаметр по верхней и нижней части (измерения проводят штангенциркулем, при отступлении от торца образца 3-5 мм), и рассчитывается площадь поверхности огарка по формуле (2.2):

$$S = \pi(HR + Hr + R^2 + r^2), \text{ см}^2, \quad (2.2)$$

где π — 3,141;

H — высота огарка, см;

R — радиус образца около верхнего торца, см;

r — радиус образца около нижнего торца, см;

9. При помощи Microsoft Excel строится линейная аппроксимирующая зависимость площади поверхности огарка (S_x) от его массы.

Скорость износа для каждого временного интервала опыта между двумя измерениями определяется по следующей формуле (2.3):

$$v = \frac{(BO_{x2} - BO_{x1}) \cdot m_1}{\tau_x \cdot S_x}, \text{ г/(мин} \cdot \text{см}^2), \quad (2.3)$$

где BO_{x2} — величина огарка на момент окончания интервала, %;

BO_{x1} — величина огарка на момент начала интервала, %;

m_1 — масса образца до начала опыта, г;

τ_x — продолжительность опыта, мин;

S_x — площадь поверхности огарка на момент окончания опыта.

При регистрации скорости износа образцов для интервала менее 5 мин, изменением поверхности образца для интервала τ_x можно пренебречь.

Примечания

1. Характер и степень износа образца анода при проведении сравнительных лабораторных испытаний определяется временным интервалом и условиями эксплуатации при постоянстве степени коррозионного и механического износа.

2. Исходные образцы анодов, не прошедшие предварительную пропитку и температурное упрочнение (тест на жаропрочность), при сгорании имеют потерю массы 18–20% через 180 минут после начала опыта.

3. В случае если образец в ходе испытания не показывает положительной динамики по убыли массы, эксперимент может быть прекращен через 480 минут с начала испытания

4. Локальные разрушения образцов и износ анодов, схожие с поведением анодов Содерберга [73], набивной массы [74] и катодных блоков [75], приводят к образованию различных типов дефектов, затрудняющих определение площади поверхности огарка отражены на рисунке 2.7.



а

б

в

Рисунок 2.7 — Примеры дефектов поверхности анодов: а — межзеренная пористость, б — образование конуса, в — скругление торцов

2.3.3 Метод сравнительного серийного анализа устойчивости образцов электродного графита к высокотемпературному окислению

Для сравнительного испытания на окислительную стойкость сразу нескольких пропитанных образцов использовался метод, позволяющий существенно ускорить оценку качества пропитки, в особенности для укрупненных образцов.

Высушенные образцы оценивали на жаростойкость, подвергая окислительному обжигу в печи. Для проведения окислительного обжига использовали шахтную печь сопротивления с силитовыми стержнями в качестве нагревательных элементов. Образцы известных геометрических размеров и массы завешивали по центру печи в три ряда по высоте с помощью специальной конструкции, схема и фото которой представлены на рисунке 2.8. Маркировали образцы следующим образом — $X(Y)$, где X — номер партии образцов, загружаемой в печь, Y — позиция в печи. Нумерация позиций в печи использовалась сквозная от верхнего ряда к нижнему, от лаборанта, т.е. ближайший образец в верхнем ряду — №1, дальний в нижнем ряду — №12. При испытании на жаростойкость кубиков, выпиленных из больших образцов, в позиции 5 и 8 завешивали непропитанные образцы в качестве «свидетелей». Температурный режим был следующий: нагрев до 800 °С в течение одного часа, затем изотермическая выдержка в течение 5 часов, после чего охлаждение до 300 °С. Сверху печь на время опыта закрывали изоляционным материалом, т.е. свежий воздух внутрь рабочей зоны мог поступать только за счет подсосов через конструктивные неплотности.

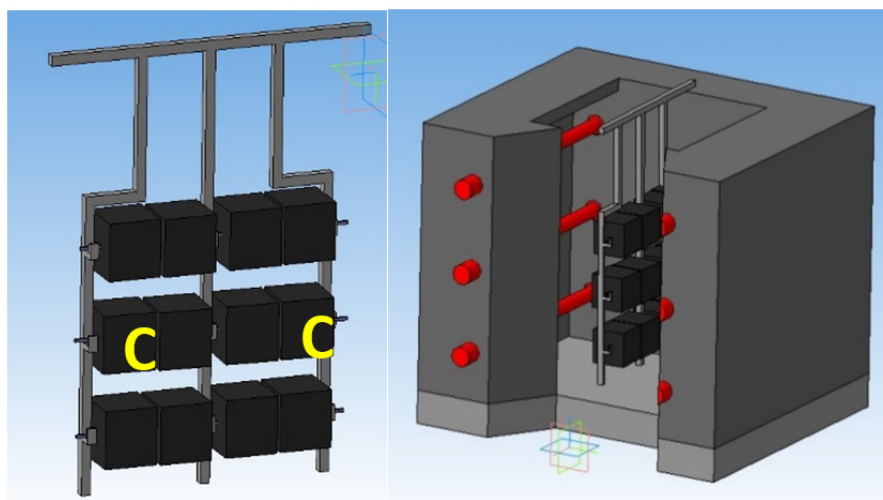
*а**б*

Рисунок 2.8 — Схема зашивания образцов на подвесе (а) и в печи (б)

Образцов размерами 50*50*50мм было подготовлено и испытано 3 партии по 12 штук. Образцы электродного графита 150*150*250мм пропитывались и сушились по технологии, описанной в разделе 2.4.5. Суммарное время пропитки составляло 6 часов, сушки — 5 часов. После пропитки и сушки от пропитанной части образцов отпиливали две пластины толщиной 50мм, которые затем нарезали на кубики 50*50*50 мм, которые оценивали на жаростойкость по методу, описанному выше. Выпиленные кубики маркировались от нижней пластины к верхней, по пластине — сверху вниз слева направо, таким образом, образцам, у которых 3 стороны находились в контакте с раствором, присваивались номера 1, 3, 7 и 9; 2 стороны — 2, 4, 6, 10, 12, 16 и 18; 1 сторона — 5, 11, 13, 15 и 17; 0 сторон — 14.

2.4 Методика обработки образцов электродного графита для повышения их окислительной стойкости в высокотемпературных средах

2.4.1 Выбор ПАВа для повышения смачиваемости графита пропиточными растворами

Для изучения влияния концентрации ПАВ в пропиточном растворе на смачиваемость и пропитываемость электродных блоков были приготовлены растворы с известной концентрацией ПАВ (1%, 2 %, 3%, 5 %, 7%, 9%, 11%, 13%, 15%). После этого от каждого раствора отбиралась проба 0,2-0,3 мл, которая помещалась на поверхность электродного блока (50*50*100 мм). После нанесения засекалось время и велась фотосъемка с помощью веб-камеры, которая с заданной периодичностью делала фотоснимок капли раствора на поверхности графитового блока. Поскольку визуальная оценка величины краевого угла достаточно субъективна, оценивали время впитывания раствора в образец.

2.4.2 Методы анализа характеристик пропитки образцов электродного графита

Оценка возможности проникновения пропиточного раствора в образец выше линии погружения

Пропитка образцов графита происходит под вакуумом, в процессе пропитки блок графита подвешивался к верхней крышке автоклава так, что половина образца была погружена в раствор. Поскольку в автоклаве на протяжении всей пропитки поддерживается разрежение, была выдвинута гипотеза, что за счет этого раствор может подниматься в верхнюю часть образца, которая не погружена в раствор. Таким образом, целью данного эксперимента было качественное и количественное определение концентрации ионов Al и Zn в непогруженной в пропиточный раствор части.

Методика выполнения эксперимента

Исходный пропитанный образец, аналогичный представленному на рисунке 2.9, разрезался на две половины (по линии пропитки). От пропитанной части образца отрезалась пластина толщиной не более 3 мм. От «сухой» (непропитанной) части образца отрезалось 4 пластины толщиной не более 3 мм (все пластины нумеровались, начиная от центра исходного образца). Схема резки и нумерация пластин представлена на рисунках 2.10 и 2.11.



Рисунок 2.9 — Образец графита, пропитанный наполовину (П1Б)

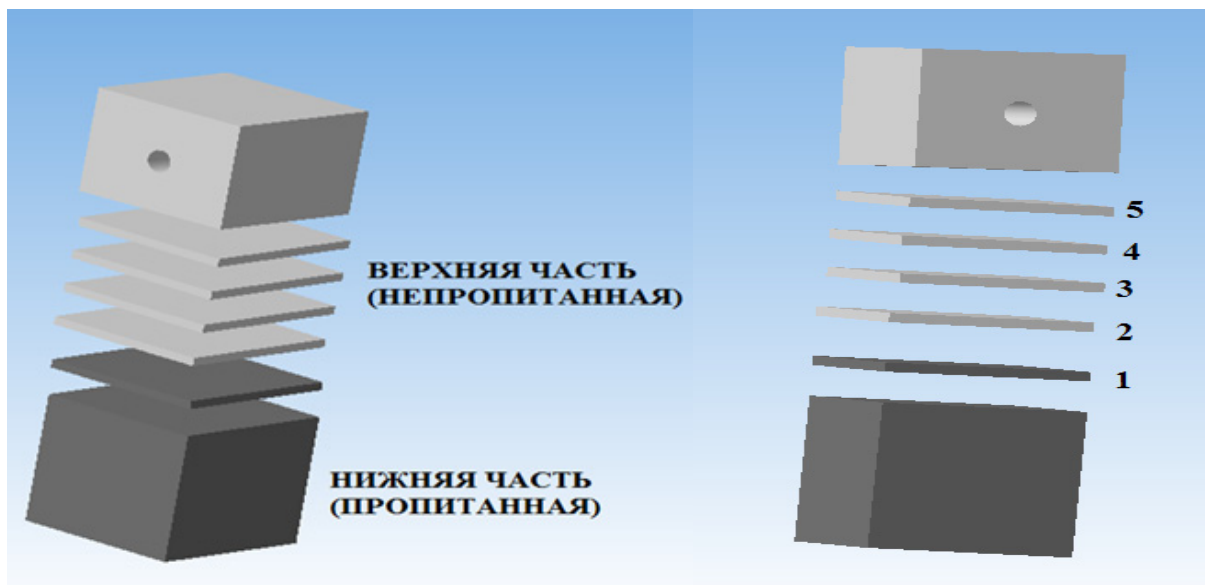


Рисунок 2.10 — Схема резки образца и нумерация пластин

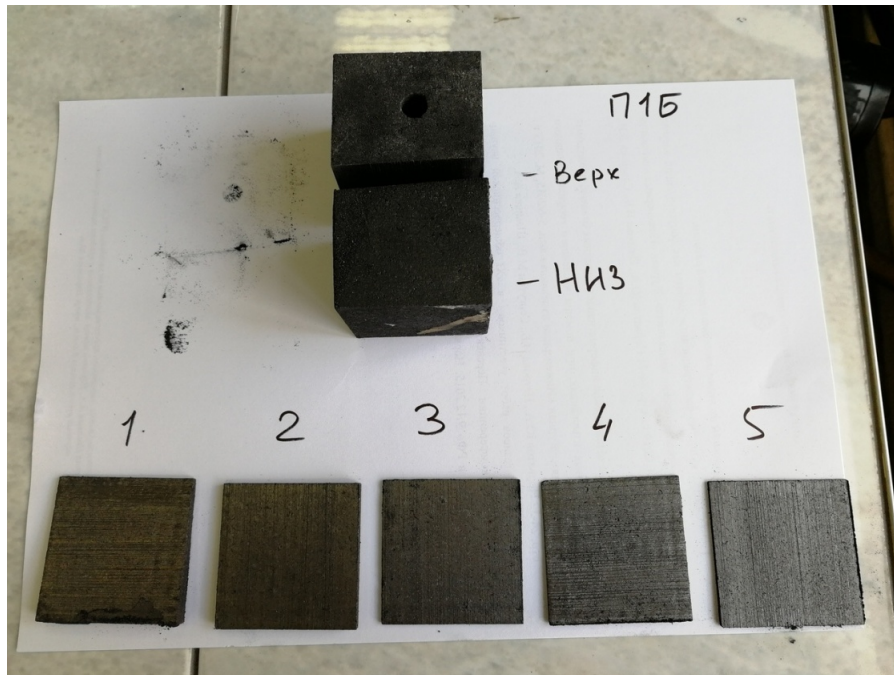


Рисунок 2.11 — Распиленный образец

После резки блока пропитанного графита каждая пластина измельчалась вручную, измельченная пластина помещалась в термостойкий стакан объемом 200 мл, как показано на рисунке 2.12. Далее в стакан добавлялось 15 мл дистиллированной воды. Стакан устанавливался на электроплиту, содержимое кипятилось в течение 5 минут. Далее полученный раствор переливался в стакан на 50 мл, откуда бралась проба на анализ ионов Zn и Al.



Рисунок 2.12 — Подготовка пластины к выщелачиванию

Оценка глубины проникновения раствора

В процессе пропитки графитового блока фосфатный пропиточный раствор проникает вглубь образца. Для оценки глубины проникновения были измерены концентрации ионов Zn и Al по глубине пропитанного образца.

Подготовка образца для эксперимента

В данном эксперименте исследованию подвергался образец размерами 150·150·250, пропитанный под вакуумом в течение 3 часов. Образец был погружен в раствор на 60 %.

На пропитанной части с левой стороны образца, по центру пропитанной части (от края был сделан отступ 75 мм) образца была выбрана точка отбора проб сверловкой.

От внешних граней к центру образца по высоте просверливались отверстия определенной глубины. Были последовательно отобраны 5 проб с глубины с глубины от поверхности образца до центра (75 мм) с шагом 15 мм. Схема сверления представлена на рисунке 2.13.

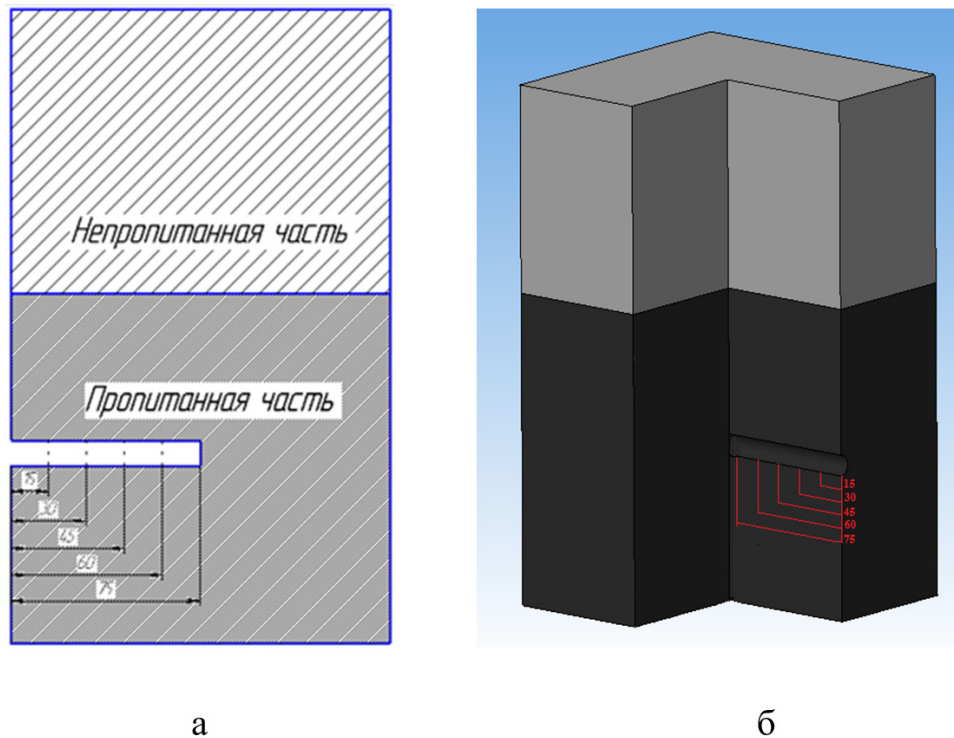


Рисунок 2.13 — Схема сверления пропитанного блока размером 150·150·250 мм, а — схема сверления; б — 3-D модель сверления

Выщелачивание полученного графитового порошка

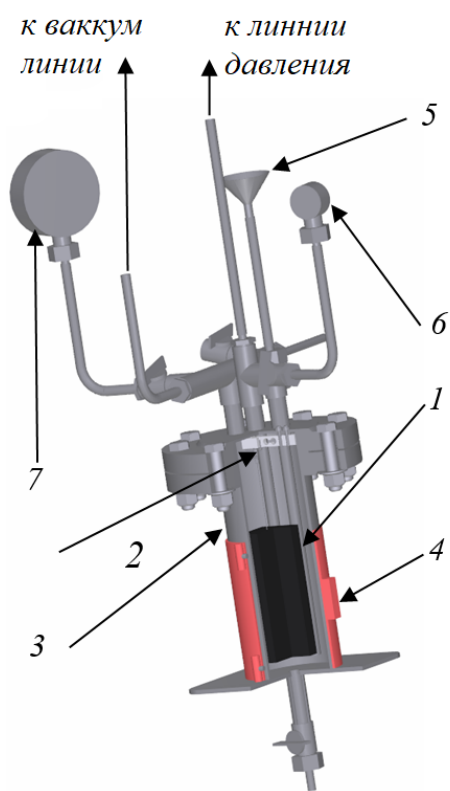
Полученный графитовый порошок подвергался выщелачиванию водой с целью перевода ионов Zn и Al в водную фазу. Бралось 0,5 грамма порошка на 10 мл воды, которые помещались в термостойкий стакан. Полученную смесь кипятили на плитке (рисунок 2.14) в течение 10 минут. Прокипяченная смесь фильтровалась на бумажном фильтре, полученный фильтрат направлялся на количественное определение ионов Zn и Al (раздел 2.6.1).



Рисунок 2.14 — Выщелачивание полученного графитового порошка

2.4.3 Разработка установки для пропитки образцов электродного графита

Для проведения опытов по определению оптимальных технологических параметров пропитки образцов электродного графита была создана приборная база, которая включает в себя стенд по изучению условий пропитки, изображенный на рисунках 2.15, 2.16 и 2.17, и двухсекционный сушильный шкаф, описанный в разделе 2.4.4.



а

б

Рисунок 2.15 — Модель (а) и фото (б) автоклавной установки для исследования оптимальных условий пропитки образцов электродного графита: 1 — исследуемый образец, 2 — тензодатчик, 3 — автоклав, 4 — нагревательное устройство, 5 — воронка для заливки раствора, 6 — манометр, 7 — вакуумметр

Конструкция включает в себя линию подачи давления, линию для вакуумирования рабочего объема, а также линию подачи раствора в автоклав. Материал — нержавеющая сталь.

Для повышения производительности, автоклавы в количестве 4 штук объединены в стенд и подключены к вакуум-насосу и компрессору через коллекторы. Схема стенда и его внешний вид показаны на рисунках 2.16 и 2.17.

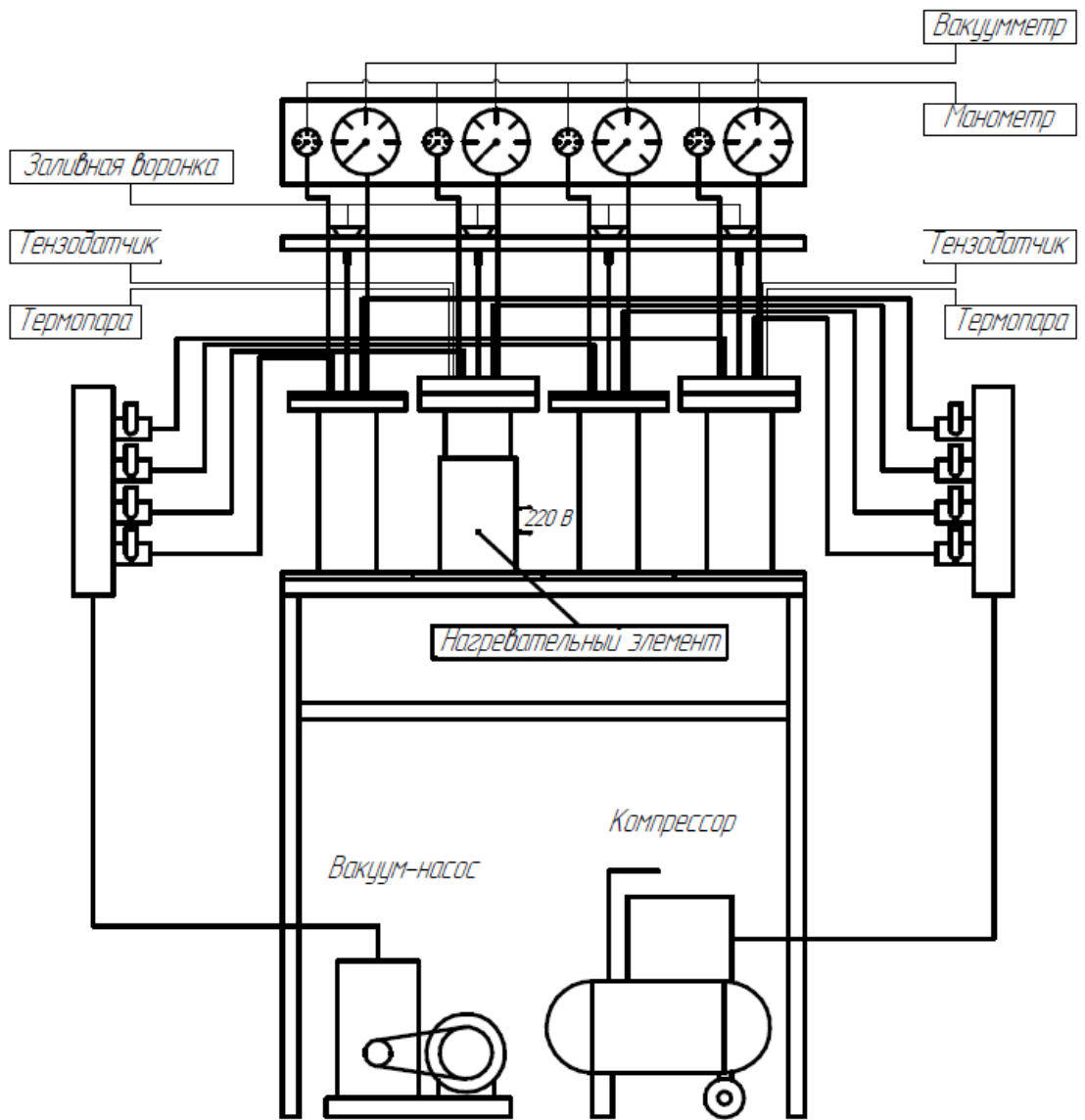


Рисунок 2.16 — Схема стенда по изучению оптимальных условий пропитки



Рисунок 2.17 — Стенд для определения оптимальных условий пропитки (1 и 3 слева автоклавы упрощенной конструкции, 2 и 4 — доработанные, при этом 2 снабжен нагревательным устройством)

Образцы электродного графита размерами 150•150•250 мм пропитывались в автоклаве, схема и фото которого представлены на рисунке 2.18. Образец подвешивался в автоклаве на весовой датчик, с помощью которого снималась кривая прибавления массы. Сначала образец подвергали предварительному вакуумированию, после чего заливали в автоклав подогретый до 45 °С пропиточный раствор и пропитывали при различных условиях, поддерживая температуру. Диапазоны варьирования параметров представлены в таблице 2.3. Выбор максимального значения временных интервалов выдержки образцов обусловлен следующими соображениями: как процесс дегазации в ходе предварительной выдержки, так и пропитки после заливки раствора может лимитироваться диффузией, в таком случае время процесса при укрупнении

образцов увеличиваться пропорциональная квадрату изменения линейных размеров.

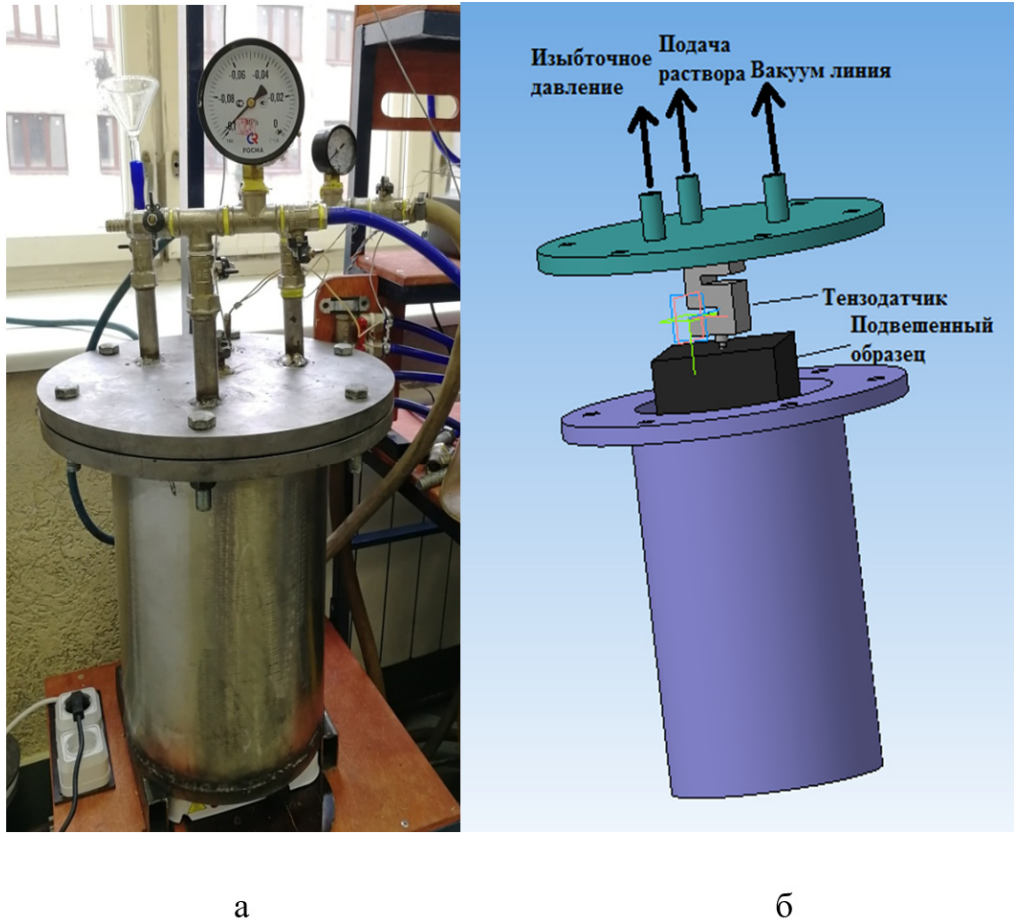


Рисунок 2.18 — Фото (а) и схема (б) автоклава для пропитки больших образцов

Таблица 2.3 — Основные параметры пропитки больших образцов

Температура пропитки, °С	Давление предварительного вакуумирования	Продолжительность предварительного вакуумирования, ч	Избыточное давление в процессе пропитки, ати	Время пропитки, ч
45	0,5±0,5кПа	1–12	0–4	2–12

2.4.4 Сушка образцов электродного графита после пропитки

После пропитки образцы необходимо правильно высушить. При этом целесообразно разделить операции сушки, в ходе которой удаляется влага и последующей прокалки, в ходе которой происходит окончательное формирование структуры жаростойкого покрытия. Для изучения оптимальных условий сушки в

диапазоне до 200 °С был собран двухсекционный сушильный шкаф, изображенный на рисунке 2.20, модель которого представлена на рисунке 2.19. Для нагрева используются инфракрасные нагреватели мощностью 500Вт по 2 шт на секцию, расположенные в поперечных торцах сушильной камеры. Управление осуществляется с помощью одноканального программного ПИД регулятора ОВЕН ТРМ 251, позволяющего задавать сложные ступенчатые программы нагрева и выдержки образцов.

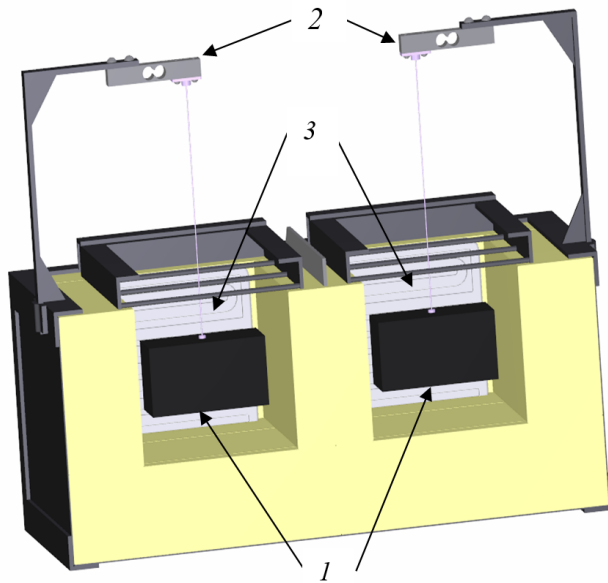


Рисунок 2.19 — Модель двухсекционного сушильного шкафа для термообработки образцов пропитанного графита: 1 — испытуемые образцы, 2 — тензодатчики, 3 — нагревательный элемент

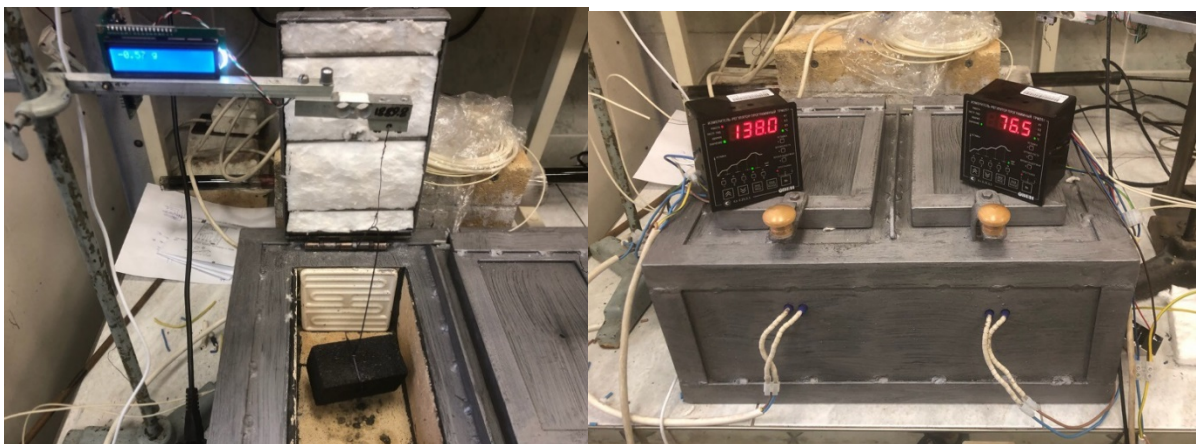


Рисунок 2.20 — Фотографии двухсекционного сушильного шкафа для термообработки образцов пропитанного графита

Укрупненные образцы (150•150•250 мм) после пропитки подвергались ступенчатой сушке с изотермической выдержкой при температурах 100 и 150 °С. Сушка проводилась в печи сопротивления, представленной на рисунке 2.21.



Рисунок 2.21 — Фото печи для сушки образцов электродного графита

Сушка проводилась по следующей схеме:

- Нагрев от 20 до 150 °С в течение 40-60 минут;
- Выдержка на 150 °С в течение 60-120 минут;
- Нагрев от 150 до 600 °С в течение 30-60 минут.

2.4.5 Подготовка укрупненных образцов к анализу на окислительную стойкость в высокотемпературных условиях

После пропитки и сушки пропитанные образцы подвергались обжигу при температуре 800 °С. Из больших образцов вырезались маленькие кубы (50•50•50 мм), которые в дальнейшем прокаливались при температуре 800 °С.

Распил большого пропитанного образца графита (150•150•250 мм) производился для того, чтобы разделить его на равные кубы (стороной 50 мм). От образца бралось 4 куба: из центра образца (0 пропитанных сторон), куб с 1ой пропитанной стороной, 2мя пропитанными сторонами и 3мя пропитанными сторонами. Исходный образец графита представлен на рисунке 2.22.



Рисунок 2.22 — Исходный пропитанный образец

Изначально от пропитанной части по длине отрезалось две пластины толщиной 50 мм, что отражено на рисунке 2.23.

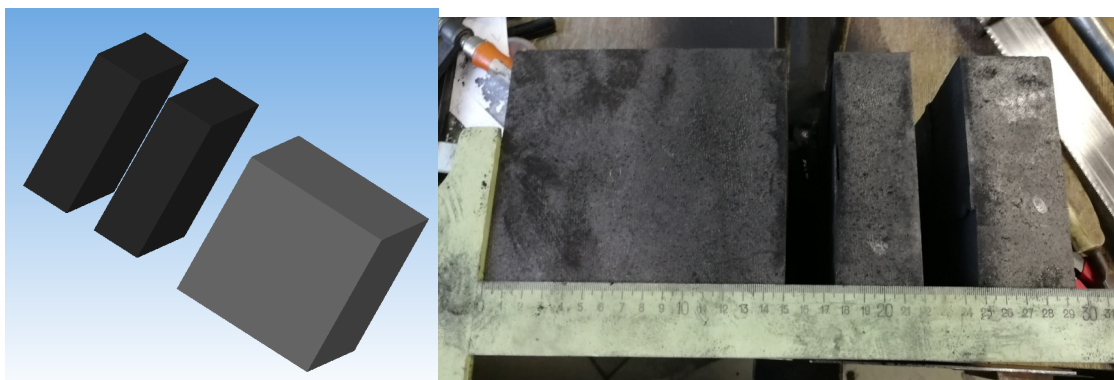


Рисунок 2.23 — Схема распила большого пропитанного образца

Далее от нижней пластины отрезалась полоса шириной 50 мм, которая в дальнейшем разделялась на 3 равных куба (стороной 50 мм). Соответственно, центральный куб имел две пропитанные стороны, крайние по 3 пропитанные стороны. Схема распила представлена на рисунке 2.24.

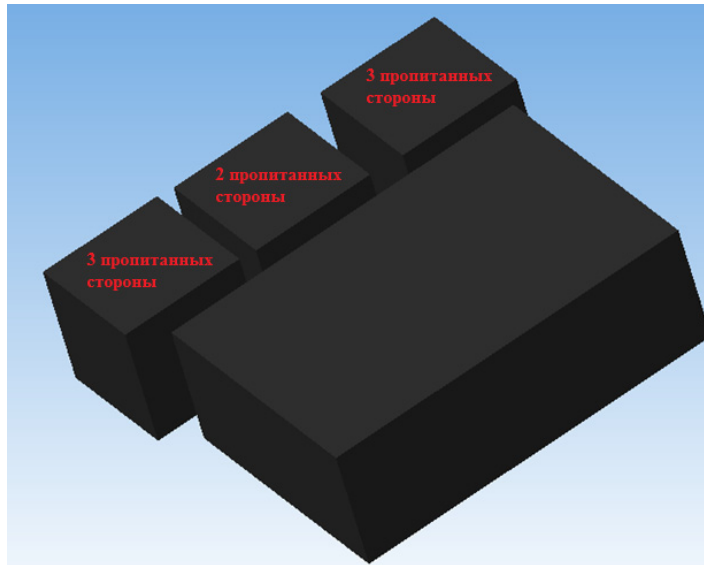


Рисунок 2.24 — Распил 1ой пластины(нижней)

Вторая отпиленная пластина обрабатывалась практически также, как и первая. В данном случае необходимо было вырезать центральную полосу, которая также разделялась на 3 куба. Центральный куб имел 0 пропитанных сторон. Крайние — 1 пропитанную сторону. Схема распила представлена на рисунке 2.25. Общая схема распила представлена на рисунке 2.26.

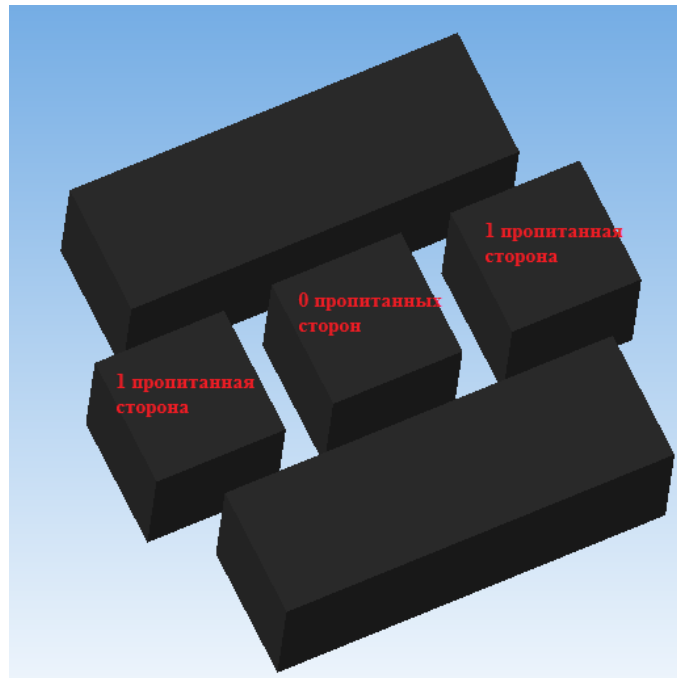


Рисунок 2.25– Распил 2ой пластины (средней)

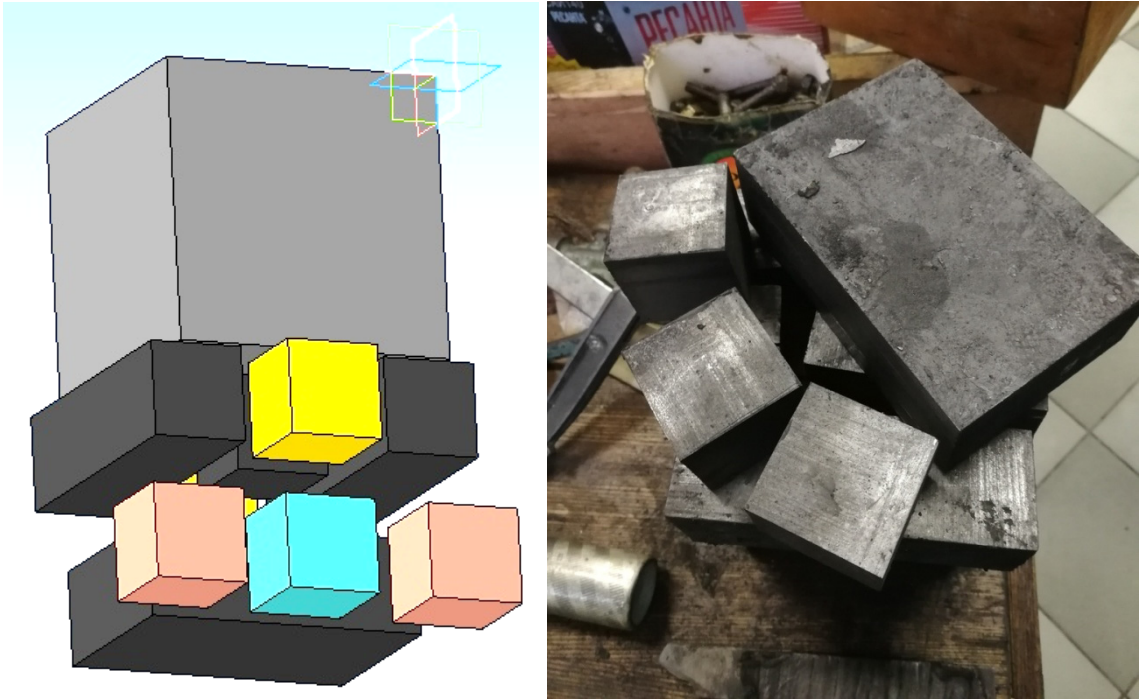


Рисунок 2.26 — Схема распила образца и количество сторон, находящихся в контакте с раствором в процессе пропитки: желтый — 1, бирюзовый — 2, розовый — 3

Параметры эксперимента по оценке жаростойкости

Оценка жаростойкости образцов электродного графита, вырезанных из укрупнённого блока, проводилась в печи сопротивления согласно методу, описанному в разделе 2.3.3. настоящей работы. Образцы подвешивались внутри печи на нихромовую проволоку, как это показано на рисунке 2.27.

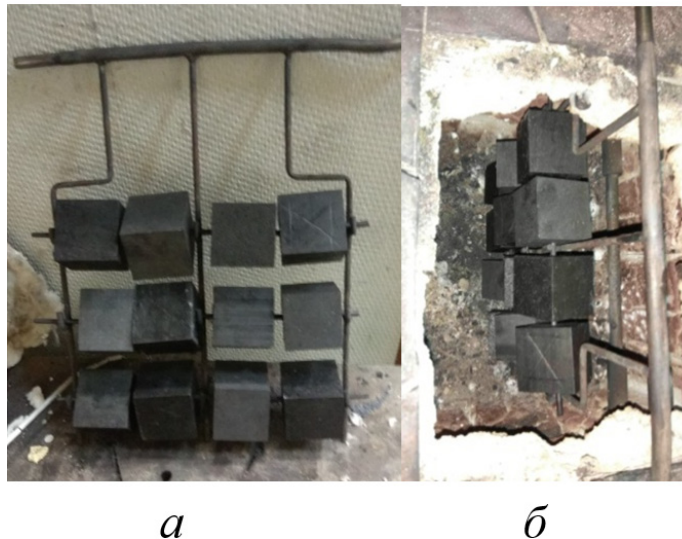


Рисунок 2.27 — Подвешенные на подвесе (а) и в печи (б) образцы

Образцы находились в печи в течение 8 часов (3 часа нагрева + 5 часов выдержки).

2.5 Методы анализа структуры образующихся на электродном графите покрытий

Для выяснения природы образующихся фаз на различных этапах формирования покрытия применялся рентгенофазовый анализ (РФА).

Суть анализа состоит в том, что при облучении поверхности рентгеновскими лучами, когерентно рассеянные лучи интерферируют между собой, при этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка исследуемого образца, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения. Дифракционную картину образца получают путём последовательного перемещения счётчика в процессе измерения и регистрации попавшей в него энергии излучения за определённый интервал времени. Само же определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме.

В стеклоуглеродный тигель помещали несколько мл рабочей смеси растворов дигидрофосфатов алюминия и цинка, раствор был высушивали при температуре 200 °С, до образования прозрачной твердой пленки. Полученную пленку анализировали на приборе для проведения РФА. Затем вновь нагревали до 600 °С и выдерживали в течение 30 мин, до образования твердой фазы темного цвета с ярко выраженной кристаллической структурой. Идентификация образовавшихся кристаллических фаз проводилась по стандартному алгоритму с использованием базы данных по межплоскостным расстояниям ASTM.

2.6 Методы анализа основных компонентов пропиточного раствора

2.6.1 Контроль содержания катионов Zn^{2+} , Al^{3+} в пропиточном растворе

Для контроля содержания Al^{3+} и Zn^{2+} в пропиточном растворе была разработана следующая методика.

Реактивы и оборудование:

- раствор сульфата цинка 0,1 Н (3,27 г ионов Zn на 1 литр);
- раствора трилона Б 0,1 Н, приготовленный из ампулы со стандарт-титром;
- раствор серной кислоты 10%;
- индикатор эриохром черный Т, растертый с поваренной солью, в пропорции 1:5;
- раствор NaF насыщенный;
- раствор аммиака 15 %, водный;
- колба для приготовления растворов на 50мл;
- колба коническая для титрования;
- плитка электрическая для нагрева растворов;
- титровальная бюретка на 25–50 мл;
- аналитические пипетки на 1, 3, 5 и 10 мл.

Ход определения*Определение условного титра сульфата цинка по трилону Б*

Отобрать в коническую колбу для титрования аликвоту приготовленного из стандарт-титра раствора трилона Б объемом 10 мл, добавить к ней 10 мл раствора аммиака 15%.

Добавить на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т. Раствор после этого приобретает голубую окраску (рисунок 2.28 б).

Оттитровать раствором сульфата цинка до перехода окраски из голубой в красно-фиолетовую (рисунок 2.28 в), записать количество титранта, пошедшее на титрование $V_{Zn/Tr}$, мл.

Определить титр раствора сульфата цинка по раствору трилона Б по следующей формуле (2.4):

$$N_{ZnSO_4} = 0,1 \frac{10}{V_{Zn/Tr}}, \text{ Н.} \quad (2.4)$$

Определение Al и Zn в исходном растворе

Отобрать 5 мл исходного раствора, предварительно тщательно его перемешав, перенести их в колбу для приготовления раствора на 50 мл, долить дистиллированной воды до риски, перемешать.

Отобрать две аликвоты разбавленного раствора объемом 3 мл каждая и перенести их в конические колбы для титрования. Прилить в колбы по 20 мл трилона Б и по 3 мл серной кислоты 10%.

Поставить колбы с анализируемыми растворами на электрическую плитку и довести до кипения под крышкой. Снять колбы и охладить до комнатной температуры.

К охлажденным растворам добавить на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т. Растворы должны приобрести красно-фиолетовую окраску (рисунок 2.28 а). Добавить к анализируемым растворам 10 мл раствора аммиака 15%. Растворы должны приобрести голубую окраску (рисунок 2.28 б).

Растворы оттитровать сульфатом цинка до перехода окраски в красно-фиолетовую (рисунок 2.28 в), записать объемы растворов, пошедших на титрование V_1 , мл.

К растворам в колбах прилить по 20 мл насыщенного раствора NaF, поставить колбы на электроплитку, довести растворы до кипения, после чего охладить до комнатной температуры. Окраска растворов должна смениться на голубую (рисунок 2.28 г).

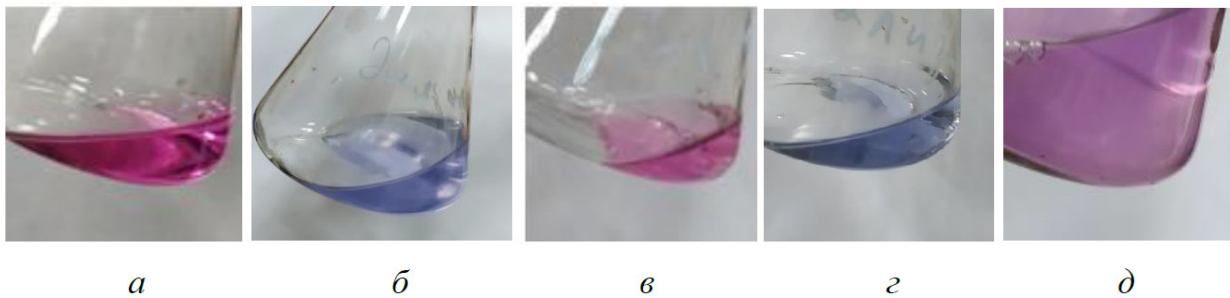


Рисунок 2.28 — Цветовые переходы в ходе анализа: а — при добавлении к аликвоте индикатора после кипячения ее с серной кислотой и трилоном Б, б — при добавлении аммиака, в — после первого титрования, г — после кипячения с NaF, д — после второго титрования

Охлажденные растворы повторно оттитровать раствором сульфата цинка до перехода окраски в красно-фиолетовую (рисунок 2.28 д), записать объемы растворов, пошедших на титрование V_2 , мл.

Обработка результатов измерений

Сопоставить объемы растворов сульфата цинка, пошедших на первое и второе титрование для двух параллельно анализируемых аликвот. Если расхождение равно или превышает 0,3 мл и 0,2 мл для первого и второго титрования соответственно, анализ необходимо провести повторно.

Определить объем трилона Б, вступившего в реакцию с ионами цинка и алюминия, по следующей формуле (2.5):

$$V_{\text{ТрБ Сум}} = 20 - \frac{V_1 N_{\text{ZnSO}_4}}{0,1}, \text{ мл} \quad (2.5)$$

где 20 — объем трилона Б, приливаемого в колбу, мл;

V_1 — объем раствора сульфата цинка, пошедший на 1-ое титрование, мл;

N_{ZnSO_4} — титр раствора сульфата цинка по трилону Б, определенный ранее, н;

0,1 — концентрация трилона Б, н.

Определить объем трилона Б, вступившего в реакцию с ионами алюминия, по следующей формуле (2.6):

$$V_{\text{ТрБ Al}} = \frac{V_2 N_{\text{ZnSO}_4}}{0,1}, \text{ мл} \quad (2.6)$$

где V_2 — объем, пошедший на 2-ое титрование, мл;

N_{ZnSO_4} — титр раствора сульфата цинка по трилону Б, определенный ранее, н;

0,1 — концентрация трилона Б, н.

Вычислить объем трилона Б, вступившего в реакцию с ионами цинка, по формуле (2.7):

$$V_{\text{ТрБ Zn}} = V_{\text{ТрБ Сум}} - V_{\text{ТрБ Al}}, \text{ мл} \quad (2.7)$$

Вычислить концентрацию ионов цинка в исходном растворе по следующей формуле (2.8):

$$C_{Zn} = \frac{0,1V_{TrB Zn}}{3} \cdot 32,7 \cdot 10, \text{ г/л} \quad (2.8)$$

где $V_{TrB Zn}$ — объем трилона Б, прореагировавшего с ионами цинка, мл;

0,1 — концентрация трилона б, н;

3 — объем аликвоты исходного раствора, мл;

32,7 — молярная масса эквивалента цинка, г/моль;

10 — кратность разбавления пробы исходного раствора.

Определить концентрацию ионов алюминия в исходном растворе по формуле (2.9):

$$C_{Al} = \frac{0,1V_{TrB Al}}{3} \cdot 9 \cdot 10, \text{ г/л} \quad (2.9)$$

где $V_{TrB Al}$ — объем трилона-Б, прореагировавшего с ионами алюминия, мл;

0,1 — концентрация трилона б, н, 3 — объем аликвоты, мл;

9 — молярная масса одного эквивалента Al, г/моль;

10 — кратность разбавления пробы исходного раствора.

За итоговые концентрации Al и Zn принимают среднее значение результатов двух анализов, выполнявшихся параллельно.

2.6.2 Контроль содержания анионов $(PO_4)^{3-}$ в пропиточном растворе

Реактивы и оборудование:

- Раствор молибдата аммония, 10 %;
- Раствор аскорбиновой кислоты, 10 % (хранить в темном месте, в случае пожелтения приготовить свежий);
- Раствор серной кислоты, 10 %;
- Спектрофотометр с регулируемой длиной волны (600–800 нм) с кварцевыми кюветами толщиной 1–2 см.

Ход определения

1 мл исходного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и доливают водой до метки и перемешивают. Затем 10 мл разбавленного раствора (1:100) помещают в колбу на 100 мл и доливают водой до метки. Конечное разбавление исходного раствора 1:1000. 1 мл разбавленного в 1000 раз раствора из колбы переносят в мерную колбу на 100 мл. Добавляют 1 мл раствора серной кислоты, доводят до кипения, охлаждают и приливают 1 мл раствора молибдата аммония. Наблюдается желтое окрашивание. К образовавшемуся раствору приливают 1 мл раствора аскорбиновой кислоты (восстановитель). После перемешивания раствор окрашивается в сине-зеленый цвет. Колбу доливают водой до метки и оставляют на 1 час для формирования стабильной окраски.

Раствор сравнения готовится с теми же количествами реактивов за исключением пробы. Стадию кипячения можно исключить.

Через 1 час после приготовления раствора измеряется оптическая плотность (или процент пропускания) анализируемого раствора относительно раствора сравнения. Длина волны 750 нм. Пример спектра поглощения раствора известной концентрации представлен в таблице 2.4.

Калибровочный график строят по серии растворов фосфат-иона с известными концентрациями (С). Для этого готовят общий раствор фосфат-ионов (путем растворения любого фосфата известного состава) с концентрацией 0.5 мг/л. В ряд одинаковых мерных колб отбирают 1, 2,.....5 мл этого раствора и проводят пробоподготовку по вышеописанной схеме. Определяют оптическую плотность растворов относительно холостой пробы и строят график в координатах D-С.

Таблица 2.4 — Спектр поглощения для $C_{PO_4(2-)} = 0,127$ г/л

λ ; нм	D
603	0,087
651	0,106
702	0,120
750	0,126
800	0,130
852	0,128

Зависимость должна быть линейной и проходить через начало координат ($D=0$ при $C=0$). После обработки данных калибровки по методу наименьших квадратов

Получают зависимость вида: $D=K \times C + A$.

Коэффициент корреляции должен быть не менее 0.98, а погрешность свободного члена превосходить по модулю свободный член линейной регрессии. Если на графике наблюдается выход на насыщение, нужно либо разбавить исходный раствор фосфата (при $D_{\max} > 1$), либо увеличить объем прибавляемого молибдата ($D_{\max} < 1$).

Обработка полученных результатов

Расчет концентрации фосфора в определяемом растворе проводят по формуле (2.10):

$$C_x = 1000 * \frac{D_x}{K} * \frac{v_1}{V} \quad (2.10)$$

где D_x — оптическая плотность исследуемого раствора;

K — коэффициент чувствительности, рассчитанный по калибровочному графику;

v_1 — объем раствора окрашенного комплекса (в нашем случае 100 мл);

V — объем аликвоты исходного раствора (в нашем случае 1 мл).

Концентрация получается в тех же единицах, что и концентрация стандартного раствора.

2.6.3 Контроль содержания ПАВ в пропиточном растворе

Поскольку изопропиловый спирт легко летуч, был предложен метод оценки его содержания в растворе, основываясь на изменении пропитывающей способности раствора.

Для этого была собрана установка, представленная на рисунке 2.29.

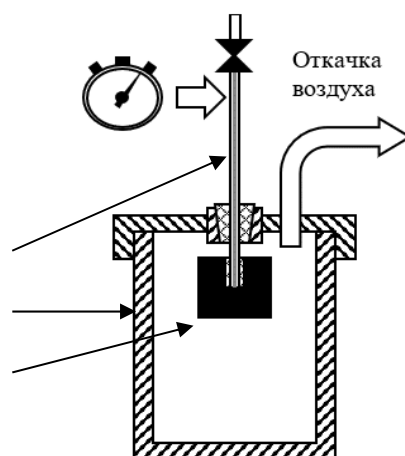


Рисунок 2.29 — Схема установки для контроля содержания ПАВ, где 1 – трубка с пробой раствора, 2 – герметичный сосуд, 3 – образец графита

Образец электродного графита размерами 50*50*50 мм засверливался по центру любой из граней до середины, в отверстие вставлялась стандартная пипетка на 5мл с ценой деления 0,1 мл с отпиленным носиком. Пипетка в отверстии фиксировалась с помощью уплотнительного резинового кольца. Образец помещался в вакуумную камеру, при этом пипетка выводилась наружу, где на нее устанавливали кран, поверх которого также была установлена специальная емкость для раствора.

Опыт проводился следующим образом. После подготовки образца и вакуумной камеры, образец предварительно дегазировали в течение 20 минут под разряжением 0,09 Мпа. Затем необходимое количество раствора заливалось в емкость, убирались пузыри воздуха из системы трубок и шлангов, после чего открывали кран и включали секундомер по которому фиксировали снижение уровня раствора на каждое деление шкалы.

2.6.4 Контроль концентрации взвешенных частиц графита в пропиточном растворе

Для контроля концентрации взвешенных частиц использовали фотометрический метод.

Снятие спектра поглощения и построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика было приготовлено 5 растворов с концентрацией взвешенных частиц 0,1 г/л; 0,25 г/л; 0,5 г/л; 0,75 г/л; 1 г/л.

Примеры спектра поглощения для некоторых концентраций приведены на рисунках 2.30 и 2.31, и в таблицах 2.5, 2.6 и 2.7.

Методика приготовления растворов

Перед измерением концентрации взвешенных частиц раствор кипятили до полного растворения осадка фосфата алюминия (если это необходимо). Далее в раствор добавляли определенное количество измельченного графита (крупность 50 — 80 мкм). Раствор перемешивали.

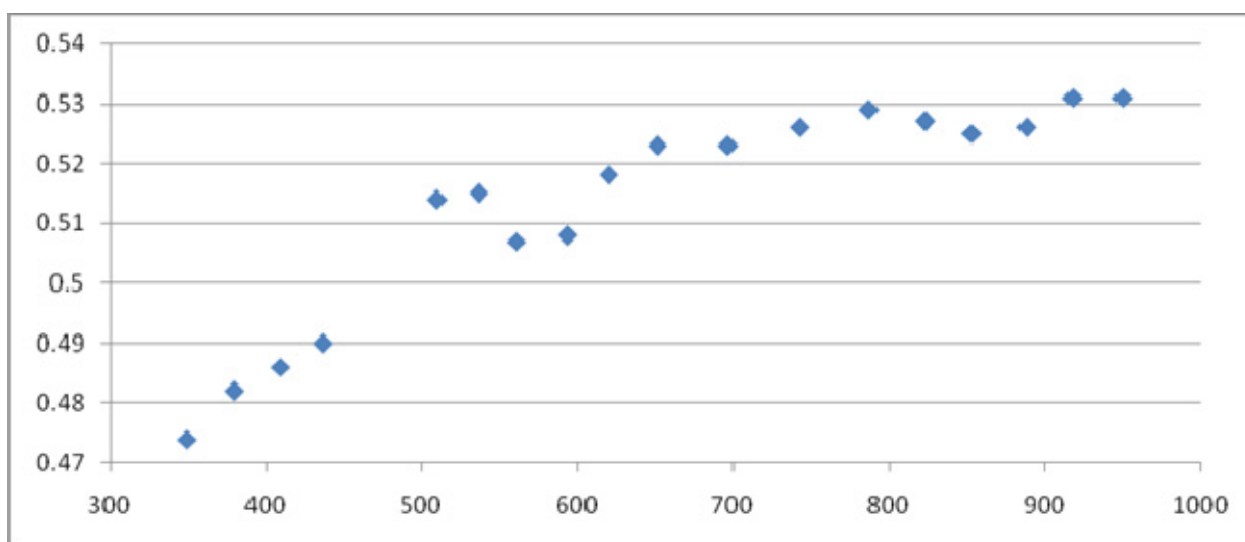


Рисунок 2.30 — Спектр поглощения для раствора с концентрацией взвешенных частиц графита 1 г/л

Таблица 2.5 — Спектр поглощения в видимой области для раствора с концентрацией взвешенных частиц графита 1 г/л

λ; нм	D
350	0,474
380	0,482
410	0,486
437	0,49
510	0,514
537	0,515
561	0,507
594	0,508
620	0,523
651	0,522
697	0,521
743	0,526
787	0,529
823	0,527
823	0,527
853	0,525
888	0,526
918	0,531
950	0,531

Таблица 2.6 — Спектр поглощения для раствора с концентрацией взвешенных частиц графита 0,1 г/л

λ; нм	D
350	0,031
380	0,032
410	0,034
537	0,036
594	0,038
620	0,038
651	0,034
697	0,034
743	0,034
787	0,034
823	0,035
853	0,034
918	0,033

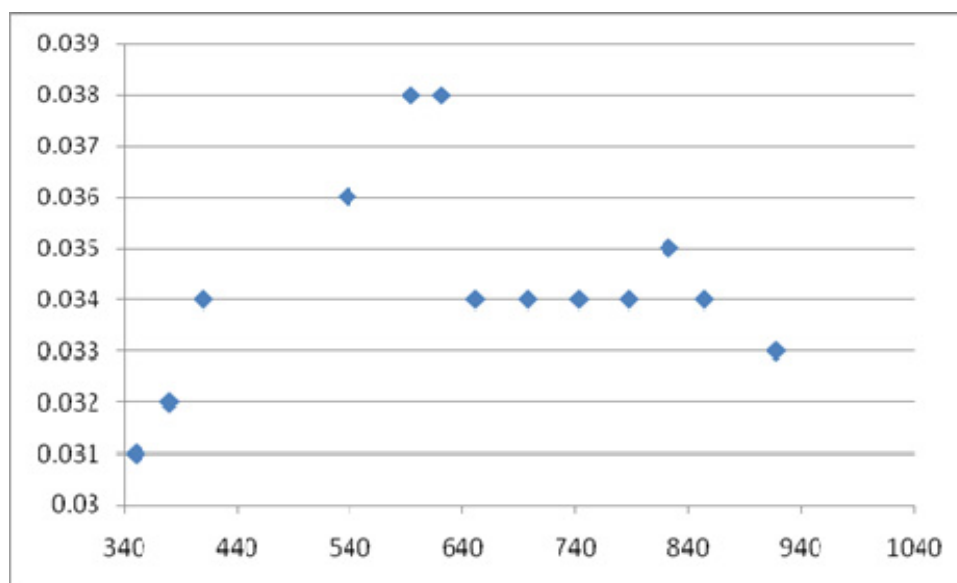


Рисунок 2.31 — Спектр поглощения для раствора с концентрацией взвешенных частиц графита 0,1 г/л

Таблица 2.7 — Спектр поглощения для раствора с концентрацией взвешенных частиц графита 0,75 г/л

λ ; нм	D
350	0,47
510	0,505
620	0,515
787	0,518
918	0,527

Для построения калибровочного графика были выбраны следующие длины волн: 510 нм, 620 нм, 918 нм. Для длин волн 510 нм и 620 нм, данные отражены в таблицах 2.8 и 2.9, а также на рисунках 2.32 и 2.33.

Таблица 2.8 — Калибровочный график 510 нм

C; г/л	D
0,1	0,034
0,25	0,107
0,5	0,242
0,75	0,4
1	0,508

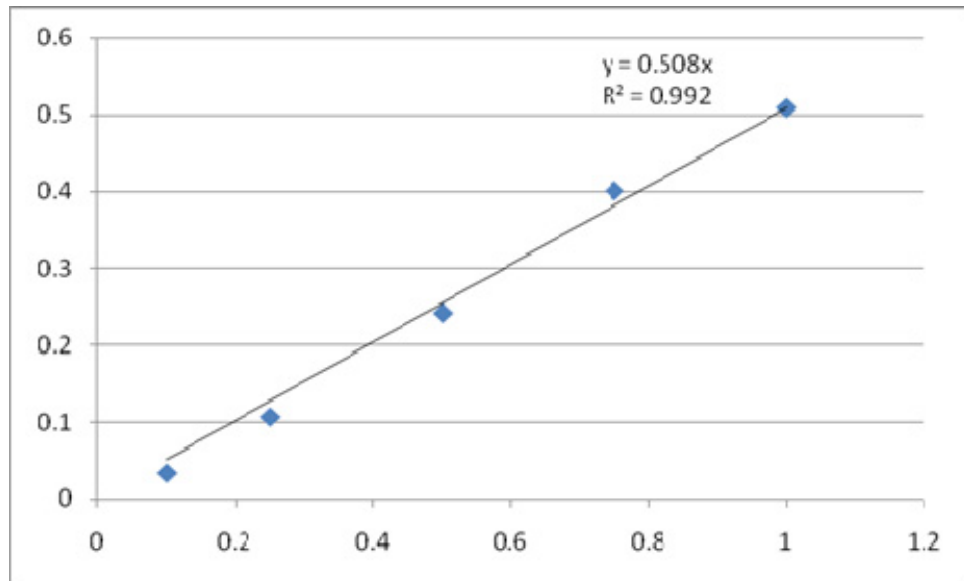


Рисунок 2.32 — Калибровочный график при длине волны 510 нм

Таблица 2.9 — Калибровочный график при длине волны 620 нм

C; г/л	D
0,1	0,037
0,25	0,124
0,5	0,277
0,75	0,413
1	0,516

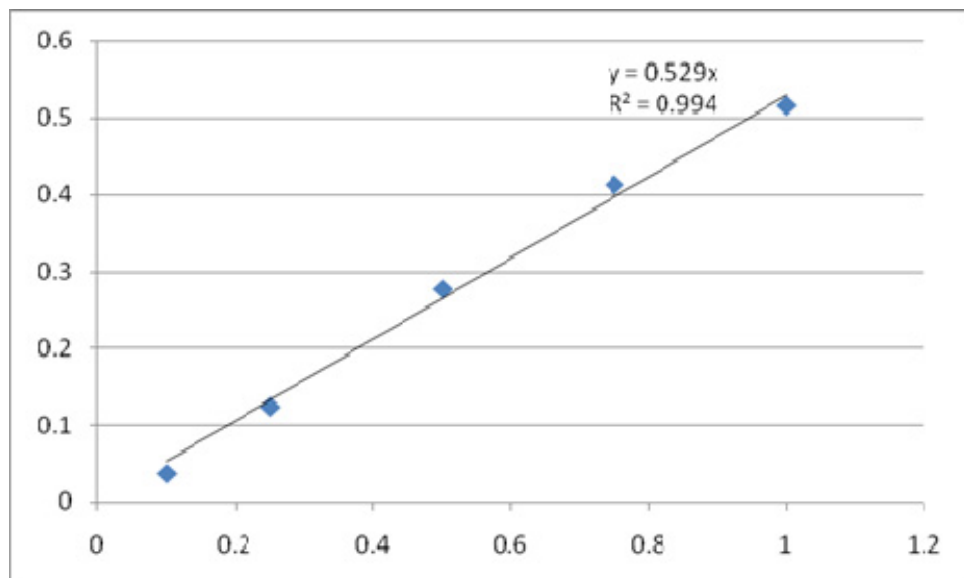


Рисунок 2.33 — Калибровочный график на 620 нм

Методика проведения анализа

Отбирается проба пропиточного раствора после очередного цикла пропитывания объемом 20–50 мл;

При наличии белой взвеси фосфатов алюминия пробу необходимо прокипятить до полного растворения белого осадка (взвеси);

Раствором сравнения выступает свежий пропиточный раствор (при наличии белой взвеси в свежем пропиточном растворе необходимо также его прокипятить);

Длина волны для измерений — 610 нм.

На этой длине волны определяют оптическую плотность (D) раствора относительно раствора сравнения.

Рассчитывают массовую долю графита по формуле (2.11):

$$X=D/A, \quad (2.11)$$

где A — угловой коэффициент калибровочного графика (среднее значение оптической плотности стандартного раствора при концентрации 1 г/л).

2.6.5 Методика проведения лабораторных испытаний по сгущению

Целью исследований по сгущению являлось определение основных технологических данного процесса:

- тип флокулянта и его расход;
- чистота слива сгустителя.

Для того чтобы определить, какой реагент и в каких количествах обеспечит получение наилучших результатов при сгущении, применялся метод испытания в мерных цилиндрах. Для данного метода с целью определения скорости оседания взвешенных твердых частиц требуется мерный цилиндр, плунжер для перемешивания, секундомер и лабораторно-химическая посуда для дозирования испытываемого реагента. Пробу пульпы помещают в цилиндрический сосуд, добавляют реагент и несколько раз перемешивают при помощи плунжера. После перемешивания цилиндрический сосуд устанавливают вертикально и наблюдают

за выделением из суспензии фракции оседающих твердых частиц. Продолжительность процесса оседания и содержание твердых частиц регистрируют и полученные данные заносят в таблицы или отображают на графике. После проверки действия коагулянтов и флокулянтов при различных дозировках и сравнения скоростей осаждения выбирают те реагенты, которые обеспечивают наибольший эффект.

В процессе отстаивания в цилиндре начинает происходить расслаивание суспензии и начинают появляться границы (сначала размытые, а потом четко оформленные) между зонами осветленного раствора (зона А), свободного осаждения (зона В), стесненного осаждения (зона С), уплотнения осадка (зона D) (рисунок 2.34 б, в, г). Наблюдение за осаждением прекращают тогда, когда положение границы зон А и D не меняется в течении 20–30 минут [76].

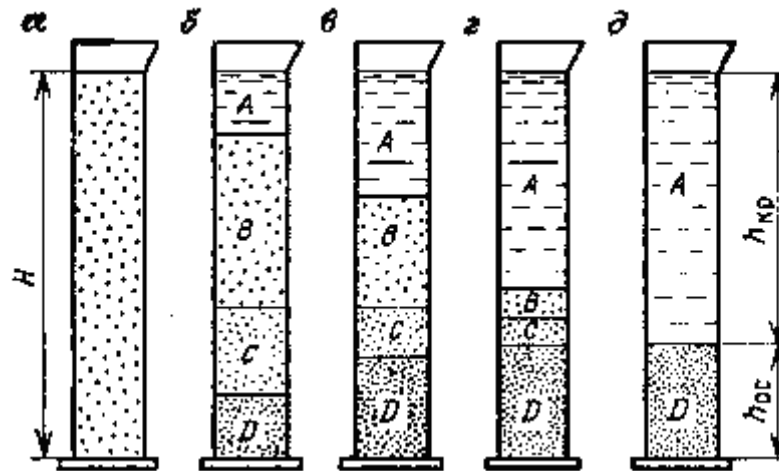


Рисунок 2.34 — Стадии сгущения пульпы

Оценка эффективности процесса сгущения осуществляется на основе сравнения скорости осаждения твердого, а также визуальной оценке чистоты слива. Для дальнейших исследований выбирается реагент, применение которого обеспечивало наименьшее время осаждения.

2.7 Выводы по главе 2

Для испытания образцов электродного графита в условиях электролитического производства первичного магния в лабораторном масштабе разработана установка, основными параметрами которой, коррелирующими с промышленными условиями, являются: температура и состав электролита, анодная плотность тока, скорость движения электролита (моделируемая за счет вращения анода).

Комплексный термический анализ (КТА) позволяет оценить температуру начала окисления электродного графита, однако, из-за особенностей пробоподготовки не учитывает при этом морфологию и пористость реальных объектов и не может быть применен для оценки скорости окисления электродов. Кроме того, применение КТА позволяет произвести оценку физико-химических превращений, происходящих с компонентами пропиточных растворов при их нагревании, на основе которой может быть разработан график термообработки электродов.

Способы оценки скорости окисления электродных материалов на основе углерода существенно отличаются по конструктивному исполнению и условиям проведения испытаний, при этом для сравнительных испытаний образцов наиболее существенным фактором является воспроизведение температуры при наличии постоянного потока воздуха.

Использование разработанной методики для количественной оценки скорости окисления образцов электродного графита марки НР (ЭГП), основанной на оценке угла наклона линейного участка кинетической кривой окисления образцов, с учетом того, что зависимость площади поверхности огарка от его массы так же носит линейный характер, обеспечивает получение воспроизводимых достоверных результатов.

Для оценки содержания ионов в пропиточном растворе выбранного состава, включающем дигидрофосфаты алюминия, цинка и орфтофосфорную кислоту, могут быть использованы: метод обратного титрования с Трилоном-Б для

определения содержания Al^{3+} и Zn^{2+} и фотометрический метод с молибдатом аммония – PO_4^{3-} .

Для оценки высоты (при частичном погружении образцов) и глубины проникновения раствора в образец электродного графита может быть использована сверловка на заданную глубину или нарезание образца на тонкие пластины выше линии погружения с последующим выщелачиванием в горячей воде и определением концентрации ионов методом обратного титрования и фотометрией.

Поскольку устойчивость к окислению образцов электродного графита, отобранных с поверхностных слоев пропитываемого изделия и находившихся в непосредственном контакте с пропиточным раствором, и отобранных из внутренней части изделия, существенно отличается, то для оценки повышения устойчивости к окислению образцов размером $150 \times 150 \times 250$ мм, после пропитки по всей их глубине, от них необходимо отрезать пластины толщиной 50 мм, каждую из которых разрезать далее на 9 одинаковых образцов кубической формы и оценивать их скорость окисления по отдельности.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО ГРАФИТА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СРЕДАХ

3.1 Анализ свойств пропиточных растворов

3.1.1 Приготовление пропиточного раствора и его параметры

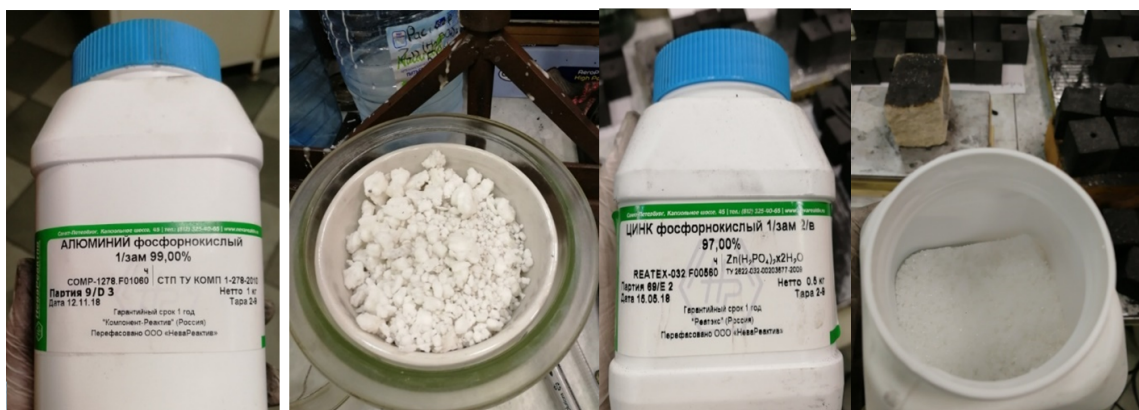
Приготовление раствора

Ключевой задачей данного этапа работы являлось определение возможности приготовления раствора и оценка эффективности его применения.

Исходные реагенты

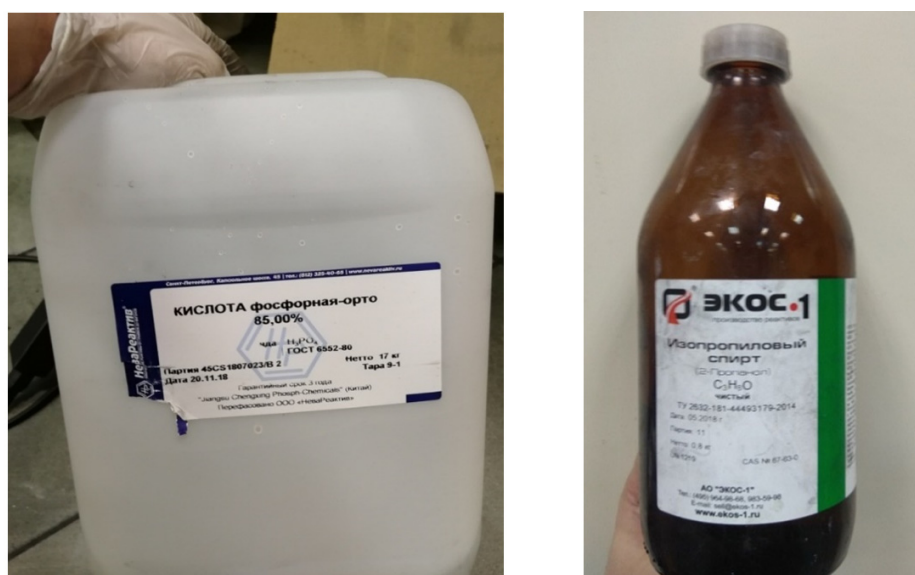
В качестве исходных реагентов для приготовления раствора использовали:

1. Алюминий фосфорнокислый однозамещенный $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ марки «Ч» с концентрацией основного вещества 99% (рисунок 3.1 а и б).
2. Цинк фосфорнокислый однозамещенный $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «Ч» с концентрацией основного вещества 98% (рисунок 3.1 в и г).
3. Ортофосфорная кислота (водный раствор) H_3PO_4 марки «ЧДА» с концентрацией основного вещества 85% водный раствор (рисунок 3.2 а).
4. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ спирт изопропиловый «Чистый» с концентрацией основного вещества 99,5% (рисунок 3.2 б).
5. Вода дистиллированная.



а б в г

Рисунок 3.1 — Дигидрофосфат алюминия (а и б) и цинка (в и г)



а б

Рисунок 3.2 — Ортофосфорная кислота (85 %) (а) и изопропиловый спирт (б)

Методика приготовления раствора

Раствор готовился в расчете на 1 л. Необходимые массы дигидрофосфатов вычислялись по следующей формуле (3.1):

$$m_{\text{соли}} = \frac{C\left(\frac{\text{г}}{\text{л}}\right) \cdot V(\text{л})}{C_{\text{Me в соли}}(\%) \cdot \omega} \cdot 100; \quad (3.1)$$

где C (г/л) — необходимая концентрация иона Me в растворе в г/л;

$V(\text{л})$ — объем раствора в литрах;

$C_{\text{Me в соли}}$ — процентная концентрация Me в соли;

ω — массовое содержание соли (%).

Поскольку измеренное количество фосфат иона представляло собой сумму фосфат ионов из солей и фосфорной кислоты, то для вычисления необходимой концентрации фосфорной кислоты сначала необходимо было посчитать фосфат ион, связанный с кислотой. Вычисление проводилось по следующей формуле (3.2) (расчет проводился на 1 л раствора):

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{PO}_4_{\text{изм}}} - (m_{\text{PO}_4_{\text{Zn}}} + m_{\text{PO}_4_{\text{Al}}})}{M_{\text{PO}_4} \cdot \omega} \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4}; \quad (3.2)$$

где $m_{\text{PO}_4_{\text{изм}}}$ — измеренная масса фосфат иона на 1 литр раствора;

$m_{\text{PO}_4_{\text{Zn}}}$ — масса фосфат иона в дигидрофосфате цинка (г);

$m_{\text{PO}_4_{\text{Al}}}$ — масса фосфат иона в дигидрофосфате алюминия (г);

M_{PO_4} — молярная масса фосфат иона (г/моль);

$M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ — молярная масса фосфорной кислоты (г/моль).

Поскольку расчет велся на 1 литр раствора, то вычисленная масса представляла собой концентрацию в г/л. Конечная необходимая масса фосфорной кислоты вычислялась по формуле (3.3):

$$m_{\text{соли}} = \frac{C \left(\frac{\text{г}}{\text{л}}\right) \cdot V(\text{л})}{\omega} \cdot 100; \quad (3.3)$$

где C (г/л) — необходимая концентрация кислоты в растворе в г/л;

$V(\text{л})$ — объем раствора в литрах;

ω — массовое содержание кислоты (%).

Реагенты с учетом их чистоты брали в следующем соотношении:

Цинк фосфорнокислый 1-замещенный 2-водный $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 26,44 мас.%;

Алюминий фосфорнокислый 1-замещенный $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 8,11 мас.%;

Ортофосфорная кислота 85 мас.% H_3PO_4 13,65 мас.%;

Вода 51,8 мас.%;

Изопропанол +3 об.% сверху.

Алюминий фосфорнокислый вследствие высокой гигроскопичности предварительно прокаливали до постоянной массы и измельчали вручную в ступке. В производственных условиях можно растворять его сразу в водном растворе ортофосфорной кислоты, предварительно оценив в лаборатории содержание в нем влаги и пересчитав необходимое для приготовления раствора количество воды.

Сначала исходные компоненты смешивали в указанных соотношениях и растворяли при постоянном перемешивании и подогреве до 70 °С, добавив 300мл воды. После полного растворения солей, полученный раствор разбавляли дистиллированной водой до требуемой плотности, которую контролировали ареометром. После достижения требуемой плотности (1,56 г/см³), долив воды прекращали и далее вели разбавление заранее приготовленным раствором ортофосфорной кислоты такой же плотности. В полученный раствор доливали 31,1 мл/л изопропилового спирта.

В качестве одного из основных качественных параметров помимо концентраций основных компонентов, плотности, контролировали также поверхностное натяжение.

Измерение плотности раствора осуществлялось двумя способами: на аналитических весах с использованием мерного цилиндра на 50мл и с помощью ареометра.

Измерение концентрации основных компонентов (ионов цинка, алюминия и фосфат иона) осуществлялось по методикам, описанным в разделе 2.6.1 и 2.6.2 данной работы. Параметры раствора занесены в таблицу 3.1.

Таблица 3.1– Параметры полученного раствора

Параметр	Значение
C _{Al} , г/л	10,47
C _{Zn} , г/л	91,36
C _{PO4} , г/л	538
ρ, г/см ³	1,56
Поверхностное натяжение (без изопропанола)	67,44
Поверхностное натяжение (3% изопропанола)	47,9
pH (1%)	2,2

3.1.2 Анализ превращений при нагреве растворов

Результаты испытаний пропиточного раствора и их обсуждение

Масса таблетки составила 20,85 мг, диаметр 5,05 мм и высота порядка 0,7 мм. Масса капли исследуемого раствора составила 10,57 мг.

На рисунке 3.3 представлены кривые TG, DSC, IC (массы 18 и 44) и DTG, полученные при нагревании образца пропиточного раствора, нанесенного на таблетку из Al_2O_3 , в интервале от 40 до 450°C со скоростью 20°C в минуту.

На кривой TG образца имеются три ступени потерь массы. Первая ступень в интервале от 40 до 137°C составляет 17,83% от массы жидкости и характеризуется максимумом скорости разложения (кривые DTG) при 81°C. Этому интервалу на кривых DSC соответствует сильный эндотермический эффект, здесь происходит удаление воды, что подтверждается максимумом для присутствия 18 массы в продуктах разложения.

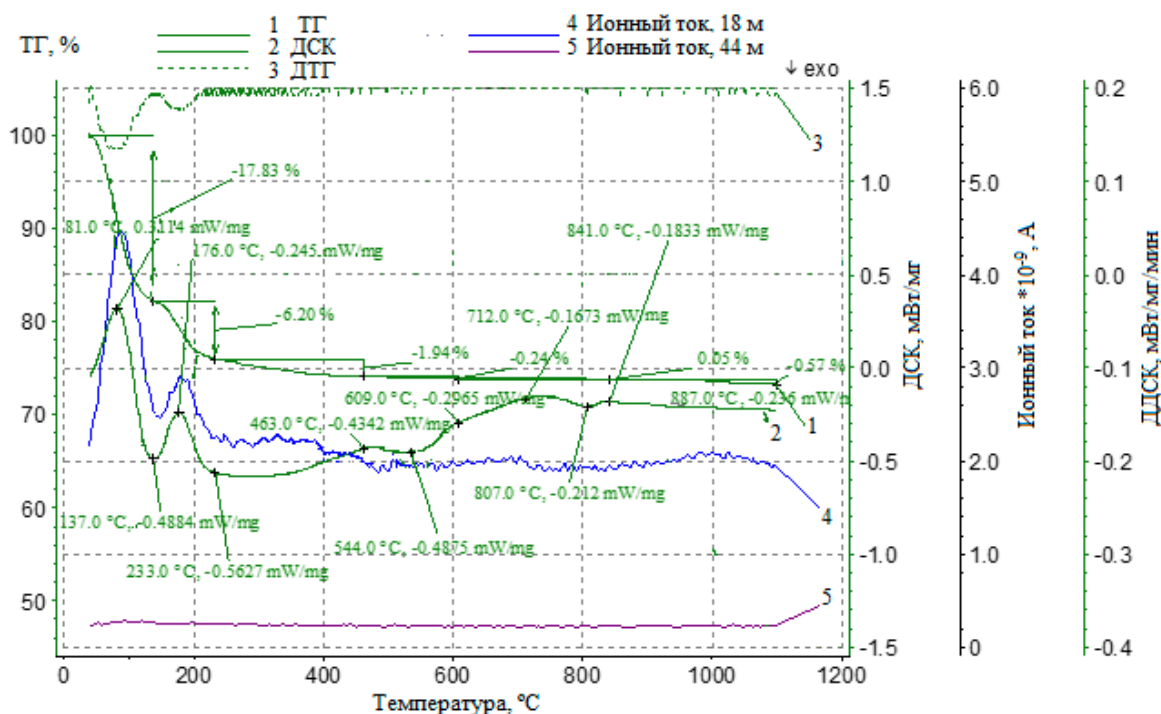
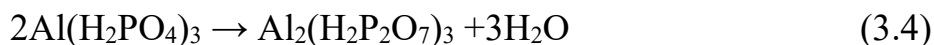


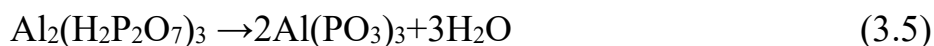
Рисунок 3.3 — Кривые TG(1), DSC(2), IC (массы 18 и 44) (4 и 5 соответственно) и DTG(3), полученные при нагревании образца пропиточного раствора в интервале от 40 до 450 °C со скоростью 20 °C в минуту

Второй этап потерь массы в интервале от 137 до 233 °С составляет 6,20% и также сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 176 °С, здесь имеет место второй пик для 18 массы на кривой ионного тока.

На данной стадии происходит переход алюминия в дигидропирофосфатную форму по реакции (3.4).



Третья ступень потерь в интервале от 233 до 463 °С носит практически монотонный характер и не сопровождается существенными тепловыми эффектами, потери составляют 1,94%. Вероятнее всего на данном этапе происходит переход дигидропирофосфата алюминия в метафосфат по реакции (3.5). Подтверждением этого является пологий пик для 18 массы на кривой ионного тока.



При дальнейшем нагревании потерь практически нет, лишь после 841 °С удаляется 0,57% массы. Судя по слабому росту 18 массы — это удаляется вода.

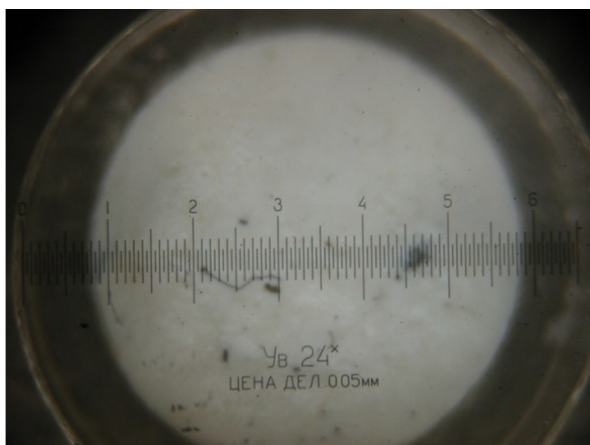
В интервале от 463 до 609 °С на кривой DSC имеется четкий экзотермический эффект, который сопровождается потерей всего 0,24% массы, и нет значимых всплесков для 18 и 44 масс, что говорит об отсутствии процессов горения. По виду этого экзотермического пика можно говорить о переходе метафосфата алюминия из D в B и из B в A модификацию при дальнейшем нагреве в интервале от 712 до 841 °С, на котором наблюдается более слабый экзотермический пик без изменений массы.

Кристаллическая структура метафосфата цинка образуется в интервале от 463 до 609 °С, что подтверждается результатами рентгеновской дифрактометрии, которая выполнялась для остатков пропиточного раствора после длительной сушки при температурах 200 и 600 °С (раздел 3.1.3).

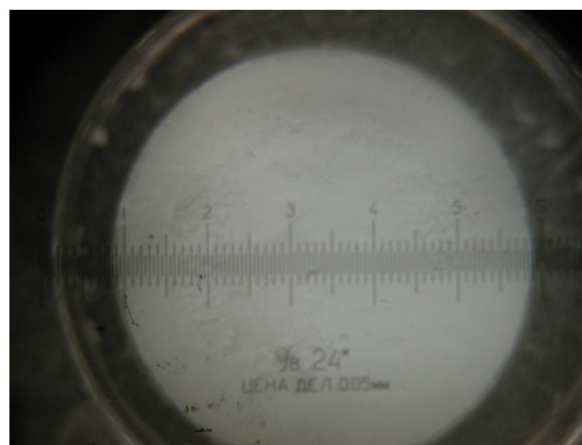
В интервале от 841 до 1100 °С значимых потерь массы нет — 0,57 % , но есть слабый рост 18 массы, то есть, выделяется вода.

Таким образом, при термической обработке таблетки инертного оксида алюминия, обработанного пропиточным раствором, первоначально в две ступени выделяется вода, затем, в интервале от 463 до 609 °С происходит кристаллизация, которая сопровождается выделением тепла без заметных изменений массы.

Очень небольшой пик увеличения содержания углекислого газа с максимумом около 95°С обусловлен выделением паров воды, которые резко увеличивают эффект ионизации всех газов присутствующих в промывающем пространстве печи воздухе, в том числе и углекислого газа, то есть, этот пик не связан с горением.



а



б

Рисунок 3.4 — Микрофотографии таблетки Al_2O_3 , обработанной пропиточным раствором, до (а) и после (б) нагрева до 1100°С при 24×кратном увеличении

На рисунке 3.4 представлены микрофотографии таблетки Al_2O_3 , обработанного пропиточным раствором, до (а) и после (б) нагрева до 1100°С при 24×кратном увеличении. Интересно отметить, что размеры таблеток после обжига меняются очень слабо, с 5,10 до 5,05 мм так же, как для таблетки из чистого оксида алюминия.

Результаты испытаний пропитанного образца и их обсуждение

Для анализа был представлен образец, имеющий следующие параметры: диаметр 4 мм и высотой 1,3 мм., масса 34,15 мг. На рисунке 3.5 представлены кривые TG, DSC, IC (массы 18, 28, 32 и 44) и DTG, полученные при нагревании

таблетки, вырезанной из образца пропитанного графита в интервале от 40 до 1450 °C со скоростью 20 °C в минуту.

На кривой TG имеется 4 ступени потери массы: в интервале от 125 до 301 °C теряется 1,32% от массы образца; от 301 до 715 °C уходит 0,44%; далее скорость потерь резко увеличивается, и они составляют 92,72% с 715 до 1371 °C, после чего происходит незначительная потеря масса — 0,19% до температуры окончания опыта.

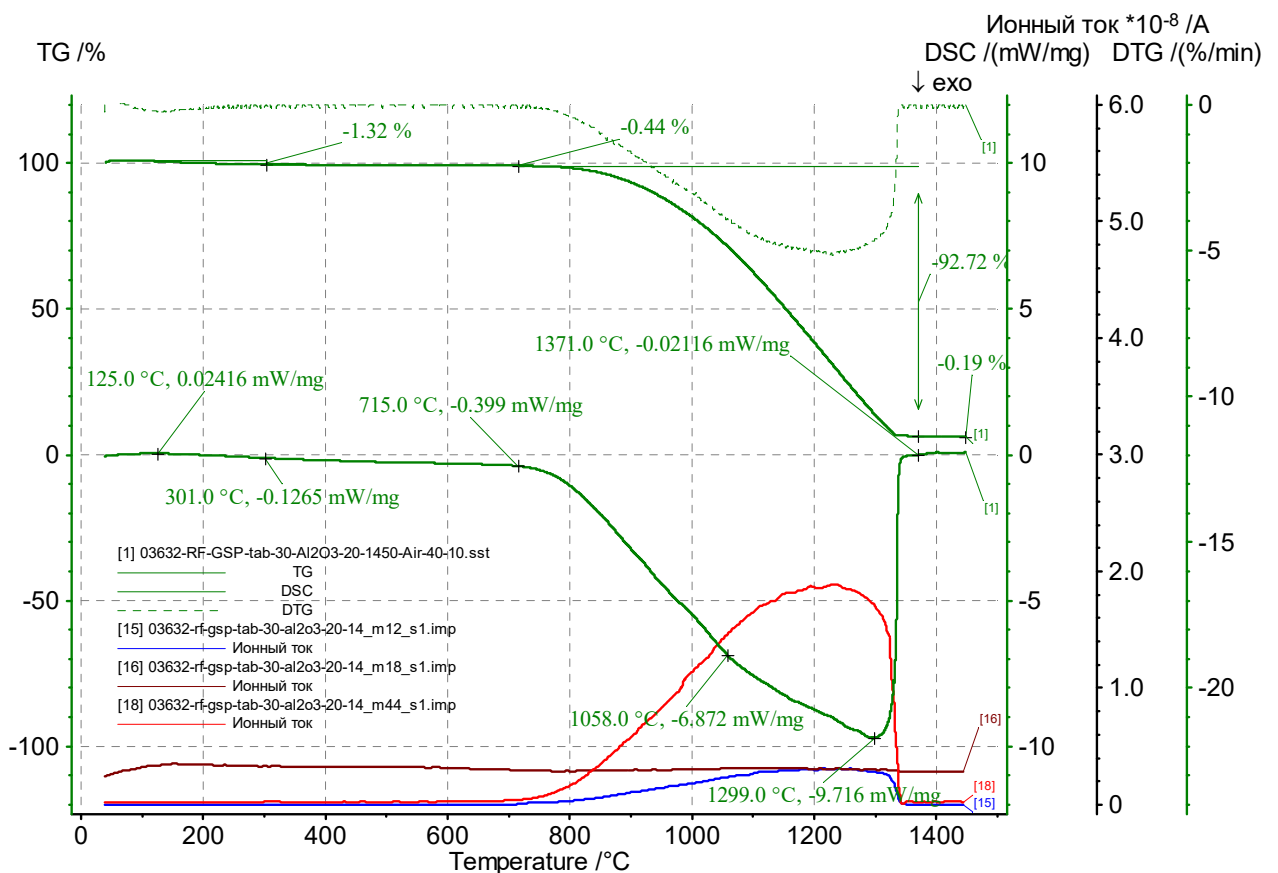


Рисунок 3.5 — Кривые TG, DSC, IC (массы 18, 28, 32 и 44) и DTG, полученные при нагревании пропитанного образца в интервале от 40 до 1450 °C со скоростью 20 °C в минуту

Первые две ступени потери массы сопровождаются незначительным ростом на кривой для 18 массы, при этом первая потеря масса обусловлена удалением влаги, о чем свидетельствует эндотермический эффект на кривой DSC, а вторая ступень, тепловой эффект для которой отрицательный, может быть связана либо с переходом дигидрофосфатов в метафосфаты.

Интенсивная потеря массы после 715 °С, сопровождающаяся ростом на кривых для 12 и 44 масс свидетельствует о том, что на данном этапе сгорает основная масса графита, при этом характер кривых DSC и DTG свидетельствует об ограниченности доступной для окисления площади графита. Жаростойкая пропитка играет роль своеобразной мембраны, затрудняющей доступ воздуха к реакционной площади.

Интересно отметить, что остаточная масса 5,33 % коррелирует с процентом привеса исходного образца после его пропитки и просушки, что подтверждает высокую термическую устойчивость покрытий на основе цинк-алюмофосфатных стекол.

3.1.3 Исследование структуры пропиточного раствора, образующейся после его сушки

Как показал рентгенофазовый анализ, пленка из раствора, образующаяся при температуре 200 °С является полностью рентгеноаморфной. Твердая фаза темного цвета, образуемая при дальнейшем нагревании образца до 600°С с выдерживанием в течении 30 мин, имела ярко выраженную кристаллическую структуру. На рисунке 3.6 показаны дифрактограммы обоих образцов. Идентификация образовавшихся кристаллических фаз проводилась по стандартному алгоритму с использованием базы данных по межплоскостным расстояниям ASTM, результаты чего отражены на рисунке 3.7. Состав раствора после прокаливании приведен в таблице 3.2.

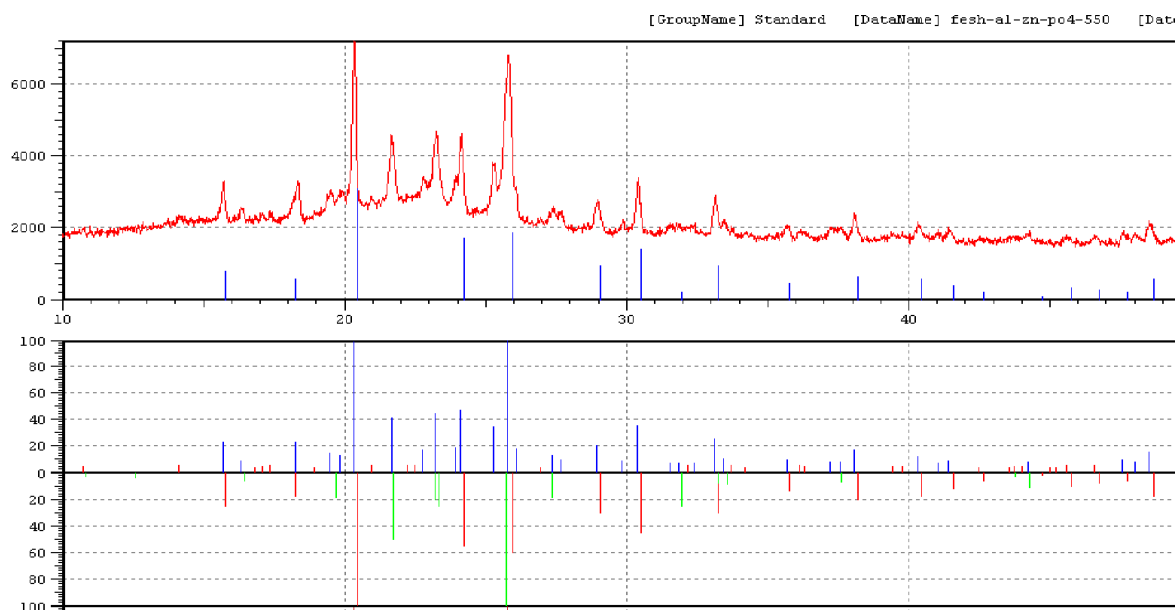


Рисунок 3.6– Дифрактограмма остатка рабочего раствора после прокаливания при 550 °С. как и ранее штрихами показаны рефлексы идентифицированных фаз, а сплошной красной линией — дифрактограмма образца.

No	Card	Chemical Formula	Chemical Name	Mineral Name	L	d	I	R	Dx	WT%	S.G.
1:30-1488		Zn(PO ₃) ₂	Zinc Phosphate		0.647(11/17)	0.845	-----	0.547			
2:13-0430		Al(PO ₃) ₃	Aluminum Phosphate		0.564(22/39)	0.694	-----	0.392	2.71		I-43d

Рисунок 3.7 — Идентификация образовавшихся кристаллических фаз

Можно видеть, что покрытие представлено двумя фазами — метафосфатами алюминия и цинка. Таким образом, при 550 °С протекают реакции дегидратации:

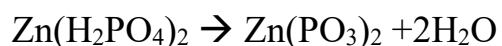


Таблица 3.2 — Состав покрытия после прокаливания при 550 °С

Аналитическая форма	Масс %
P ₂ O ₅	66.8366
ZnO	27.0120
Al ₂ O ₃	5.7817
SiO ₂	0.3697

3.2 Исследование оптимальных условий пропитки образцов

3.2.1 Обоснование целесообразности использования и выбор ПАВ

В [77] показано, что добавление ПАВ обеспечивает возможность впитывания раствора в поры образца, чего без ПАВ не происходит. Оценивалась целесообразность применения следующих ПАВов: глидол, tamol, ОП-10, изопропанол.

Изопропиловый спирт

Для исследования влияния концентрации изопропилового спирта в пропиточном растворе на смачиваемость и пропитываемость электродных блоков были приготовлены растворы следующих концентраций: 1 %, 2 %, 3 %, 5 %, 7 %, 9 %, 11 %, 13 %, 15 %. Следует отметить, что растворы с концентрацией от 3 до 15 % впитывались в образец. Растворы с концентрацией 1% и 2 % не впитались за полчаса, при этом все растворы растеклись по поверхности. Ниже представлены описания опытов с растворами, содержащими 15 %, 5 %, 3 % и 1 % изопропилового спирта.

Раствор, содержащий 15 % изопропилового спирта, как показано на рисунке 3.8, после нанесения на поверхность моментально растекся, время полного впитывания составило 130 секунд.



а

б

в

Рисунок 3.8 — Капля раствора, содержащего 15 % изопропилового спирта, после нанесения на поверхность графита а — начало, б — через 2 секунды, в — через 5 секунд

На рисунке 3.9 изображен раствор, содержащий 5 % изопропилового спирта, после нанесения на поверхность растеклась в течение 40 секунд, время полного впитывания составило 903 секунды.



Рисунок 3.9 — Капля раствора, содержащего 5 % изопропилового спирта, после нанесения на поверхность графита. а — начало, б — через 60 секунд

Раствор, содержащий 1 % изопропилового спирта, после нанесения на поверхность медленно растекся в течение 3 минут, однако за полчаса так и не впитался. Фото капли раствора, содержащего 1 % изопропилового спирта, представлено на рисунке 3.10.

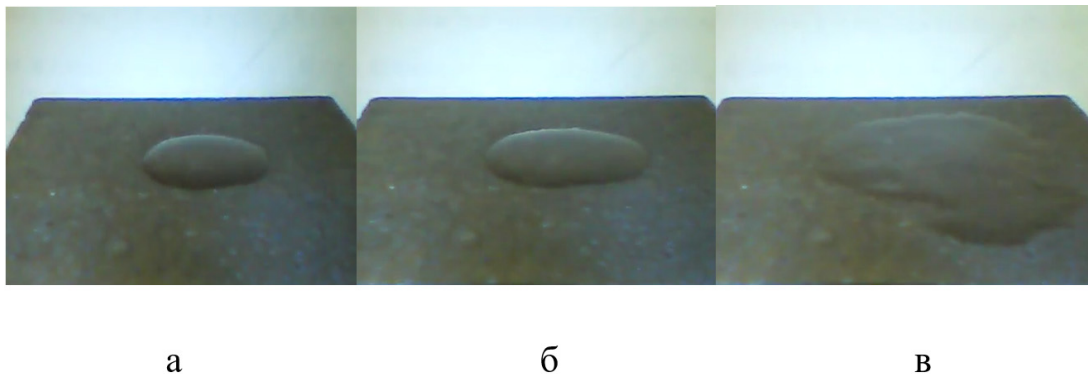


Рисунок 3.10 — Капля раствора, содержащего 1 % изопропилового спирта, после нанесения на поверхность графита. А — начало, Б — через 60 секунд, В — через 180 секунд

На следующем рисунке 3.11 представлена зависимость времени впитывания пропиточного раствора в графит от концентрации изопропилового спирта.

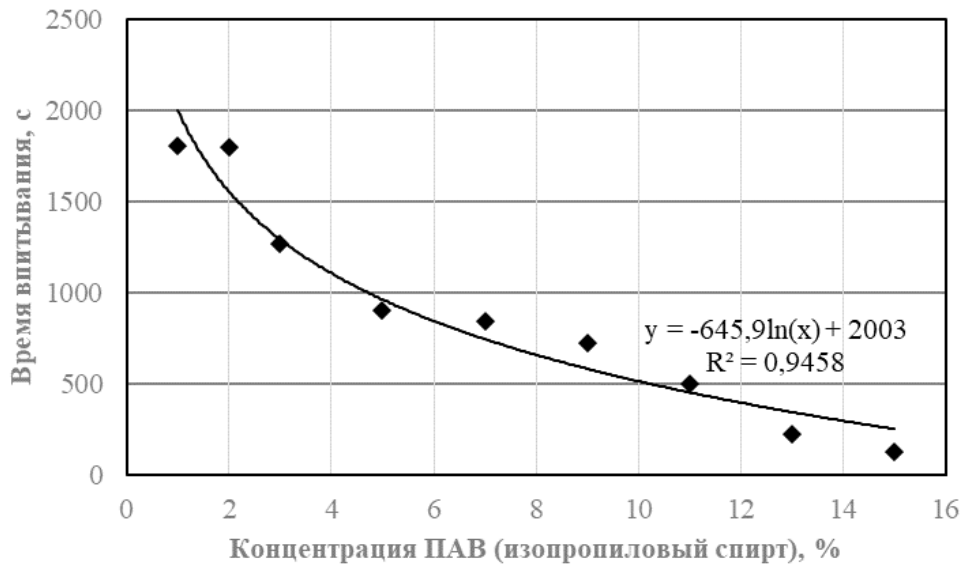


Рисунок 3.11 — Зависимость времени впитывания раствора в образец от концентрации изопропилового спирта в пропиточном растворе

Глидол

Для исследования влияния концентрации глидола в пропиточном растворе на смачиваемость и пропитываемость электродных блоков были приготовлены растворы следующих концентраций: 1 %, 2 %, 3 %, 5 %, 7 %, 9 %, 11 %, 13 %, 15 %.

Следует отметить, что добавление глидола резко снижает поверхностное натяжение раствора, ввиду чего капля сразу после нанесения растекается по поверхности. Такой эффект наблюдался при любых концентрациях глидола в пропиточном растворе. Однако время впитывания раствора в образец увеличивалось при уменьшении концентрации. Для наглядности ниже приведены описание и фото растворов с концентрацией 15 % и 1 %.

Раствор, содержащий 15 % глидола и изображенный на рисунке 3.12, после нанесения на поверхность моментально растекся, время полного впитывания составило 63 секунды.



Рисунок 3.12 — Капля раствора, содержащего 15 % глидола, после нанесения на поверхность графита

Раствор на рисунке 3.13, содержащий 1 % глидола, после нанесения на поверхность моментально растекая, время полного впитывания составило 635 секунд.



Рисунок 3.13 — Капля раствора, содержащего 1 % глидола, после нанесения на поверхность графита

На рисунке 3.14 представлена зависимость времени впитывания пропиточного раствора в поверхность графитового образца в зависимости от концентрации глидола.

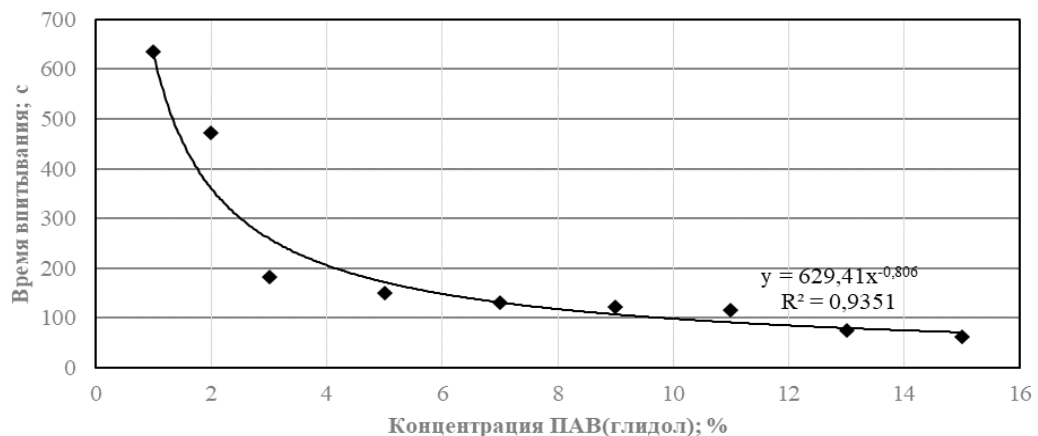


Рисунок 3.14 — Зависимость времени впитывания раствора от концентрации глидола

Tamol

ПАВ Tamol представляет собой порошок желтого цвета, хорошо растворимый в воде. Для исследования влияния ПАВ Tamol на пропитываемость образцов графита был приготовлен 50 % раствор Tamol. Который затем добавлялся в пробы в количестве: 1 %, 2 %, 3 %, 5 %, 7 %, 9 %, 11 %, 13 %, 15 %.

Следует отметить, что при низких концентрациях Tamol в пропиточном растворе, капля практически не растекалась. Эксперименты на каждой концентрации велись по 30 минут. При низких концентрациях видимых изменений не было. Однако с помощью веб-камеры удалось зафиксировать изменение краевого угла смачивания.

На рисунках 3.15, 3.16 и 3.17 изображены капли раствора с содержанием Tamol концентраций 15, 5 и 1 % соответственно.

Раствор, содержащий 15 % Tamol, после нанесения на поверхность медленно растекался в течение 30 минут. Раствор, содержащий 5 % Tamol, также после нанесения на поверхность медленно растекался в течение 30 минут. Раствор, содержащий 1 % Tamol, после нанесения на поверхность не растекался. В течение 30 минут изменений практически не было



а

б

Рисунок 3.15 — Капля раствора, содержащего 15 % Tamol после нанесения на поверхность графита. а — в начале опыта; б — в конце



Рисунок 3.16 — Капля раствора, содержащего 5 % Тамол после нанесения на поверхность графита. а — в начале опыта; б — в конце



Рисунок 3.17 — Капля раствора, содержащего 1 % Тамол после нанесения на поверхность графита. а — в начале опыта; б — в конце

ОП-10

Для исследования влияния концентрации ПАВа ОП-10 в пропиточном растворе на пропитываемость электродных блоков были приготовлены растворы следующих концентраций: 1 %, 2 %, 3 %, 5 %, 7 %, 9 %, 11 %, 13 %, 15 %, 20 %.

При высоких концентрациях ОП-10 в пропиточном растворе капля сразу же растекалась по поверхности. При низких – капля также растекалась, но дольше. Ниже представлено описание наиболее наглядных опытов с концентрациями 20 %, 3 % и 1 %, отраженные, соответственно, на рисунках 3.18, 3.19 и 3.20.

Раствор, содержащий 20 % ОП-10, после нанесения на поверхность моментально растекался, время полного впитывания составило 134 секунды.



а

б

Рисунок 3.18 — Капля раствора, содержащего 20 % ОП-10 после нанесения на поверхность графита. а — в начале опыта; б — через 20 секунд

Раствор, содержащий 3 % ОП-10, после нанесения на поверхность моментально растекся, время полного впитывания составило 63 секунды.

Раствор, содержащий 1 % ОП-10, после нанесения на поверхность моментально растекся, время полного впитывания составило 127 секунд.

На рисунке 3.21 представлена зависимость времени впитывания пропиточного раствора от концентрации ОП-10 оп в нем. Примечательно то, что кривая имеет пик при концентрации в 3 %.



а

б

Рисунок 3.19 — Капля раствора, содержащего 3 % Triton после нанесения на поверхность графита. а — в начале опыта; б — через 20 секунд



Рисунок 3.20 — Капля раствора, содержащего 1 % Triton после нанесения на поверхность графита. а — в начале опыта; б — через 20 секунд

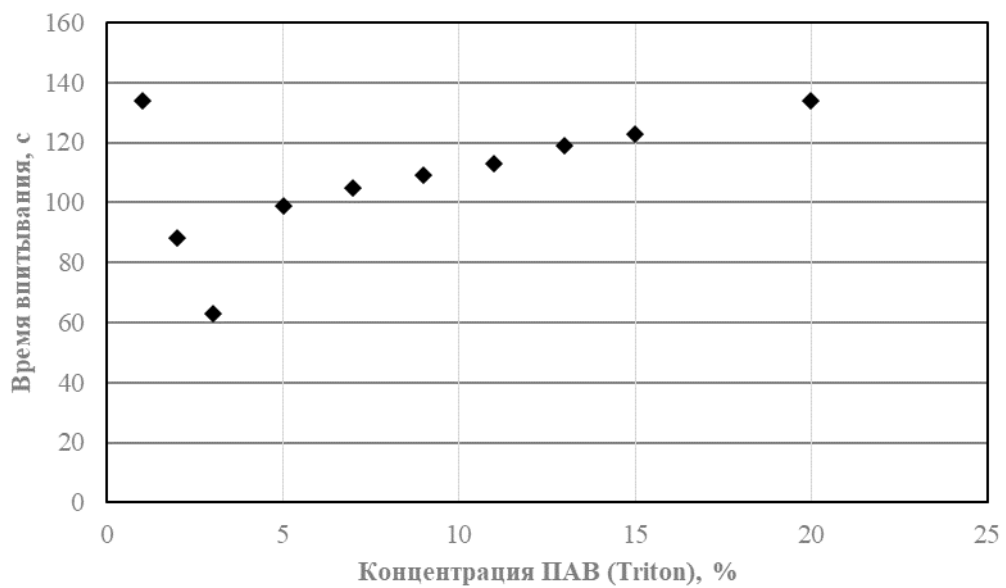


Рисунок 3.21 — Зависимость времени впитывания пропиточного раствора в образец от концентрации Triton

Глицерин

Анализировалось влияние добавки глицерина в раствор на смачиваемость им графита. На рисунке 3.22 представлены фото капли раствора, содержащего 15 % глицерина.

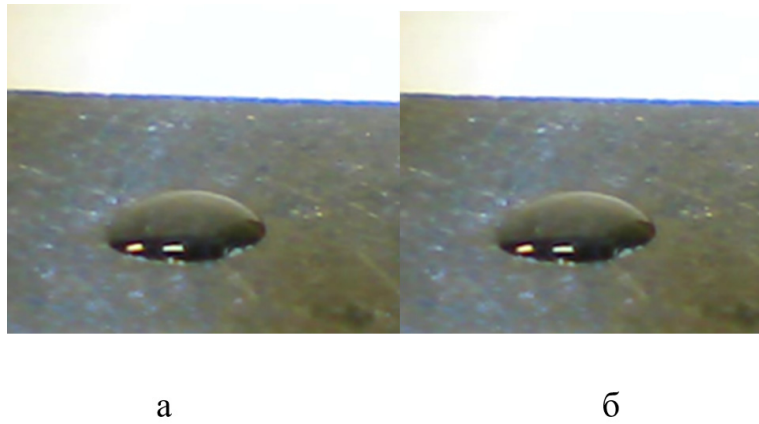


Рисунок 3.22 — Капля раствора, содержащего 15 % глицерина после нанесения на поверхность графита. а — в начале опыта; б — через 30 минут

За пол часа наблюдений никаких видимых изменений с каплей раствора на поверхности графитового образца не произошло, краевой угол близок к 90° , из чего можно сделать вывод, что применение глицерина в качестве ПАВ бессмысленно.

Измерение поверхностного натяжения растворов при добавлении различного количества ПАВов

Необходимо учитывать, что поскольку при выбранном методе пропитки графита под вакуумом, проникновение раствора внутрь образца определяется капиллярными силами, то высоту подъема жидкости в порах можно оценивать по классической формуле Жюрена (3.6):

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r(\rho - \rho_0)g}, \quad (3.6)$$

где ρ — плотность жидкости;

ρ_0 — плотность газовой фазы;

θ — краевой угол смачивания;

g — ускорение свободного падения;

σ — поверхностное натяжение.

Очевидно, что максимальн пропитки можно будет достичь при минимуме краевого угла и максимуме поверхностного натяжения, при этом второй из этих параметров будет оказывать намного более существенное влияние на результат.

Поэтому, помимо повышения смачиваемости, ПАВы также не должны существенно снижать величину поверхностного натяжения

Таблица 3.3 — Величины поверхностного натяжения пропиточного раствора при добавлении различного количества ПАВов

Содержание ПАВ, %	ПАВ			
	Glydol	Tamol	ОП-10	Изопропанол
1	29,19	48,15	30,81	58,55
2	28,95	46,81	30,94	53,32
3	-	46,39	30,95	48,73
5	-	46,09	30,72	43,40
7	-	45,98	30,68	37,83
9	-	45,90	30,59	36,19
11	-	46,01	30,85	33,39
13	-	45,94	30,72	30,75
15	-	44,59	30,76	30,32

Как указано в таблице 3.3, наиболее высокие значения поверхностного натяжения пропиточного раствора соответствуют всему диапазону концентраций Tamol'a и изопропилового спирта до 3%. Следует отметить, что хоть при использовании Tamol раствор не впитывается полностью в образец и краевой угол больше 0° , тем не менее это не сказывается существенно на глубину проникновения раствора в поры, поскольку \cos углов меньше 15° незначительно отличается от 1.

С учетом проведенных исследований наиболее целесообразным представляется использование добавки 3% изопропилового спирта к пропиточному раствору в качестве ПАВ.

Результаты эксперимента по оценки содержания ПАВ в пропиточном растворе

Для оценки принципиальной возможности применения данного метода были проведены опыты на чистом растворе, и на растворах с добавлением 1, 3% изопропанола и 0,5, 1,5% Tamol. Результаты, что представлены на рисунке 3.23 свидетельствует о существенном различии скорости впитывания, при этом

зависимость носит практически линейный характер, поэтому ее можно при необходимости оценивать по двум точкам. Чистый раствор не впитывался в образец в ходе эксперимента



Рисунок 3.23 — Результаты опытов по определению скорости впитывания пропиточных растворов с различными концентрациями

Данный метод будет обладать высокой чувствительностью к качеству графита, квалификации лаборанта, глубине вакуума и множеству других параметров поэтому перед пропиткой каждой партии целесообразно проводить калибровку.

Пропитка образцов растворами с различными ПАВами

Были проведены тестовые опыты по оценке величины «мокрых» привесов на образцах 50*50*50мм при пропитке раствором с использованием различных ПАВ. Результаты, приведенные в таблице 3.4, подтверждают высказанное ранее предположение о том, что максимальному привесу будет соответствовать минимум краевого угла при максимуме поверхностного натяжения, а изопропанол является оптимальным ПАВом.

Таблица 3.4 — Значения «мокрых» привесов на образцах 50*50*50мм после пропитки раствором с различными ПАВами

	Изопропанол 3%	Глидол 3%	Tamol 3 %	ОП-10 3%
Привес, %	5,50	3,73	4,54	4,08

3.2.2 Определение оптимальных условий пропитки модельных образцов

Эксперименты на образцах 50x50x25мм

На данном этапе оценивали влияние различных параметров на пропитку образцов электродного графита размером 50×50×25мм. Варьировали температуру и время выдержки при сушке, избыточное давление/глубину вакуумирования после заливки раствора, как отражено в таблицах 3.5 и 3.6.

Время предварительного вакуумирования и пропитывания для всех образцов было равно 1 часу.

Образцы М1 и М2, изображенный на рисунке 3.24, при сушке пенились, что может свидетельствовать о слишком большой скорости нагрева.

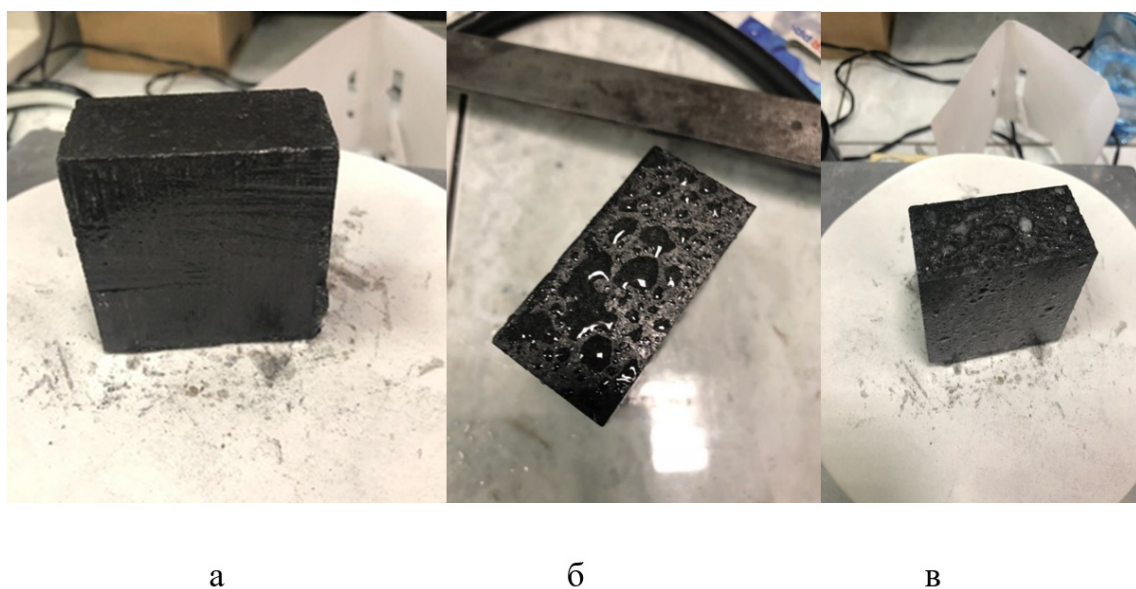


Рисунок 3.24 — Образец М2 после пропитки (а), в процессе сушки (б), после сушки (в)

На поверхности образца М3 после прокалки остались следы раствора, что свидетельствует о слишком высокой скорости нагрева, в ходе которого пропиточный раствор вытекал из пор. Остаточный сухой привес составил 2,36%.

Образец М4 при сушке выделял капли влаги без следов пропиточного раствора, что может свидетельствовать о том, что такой режим сушки является более подходящим. Остаточный сухой привес составил 2,23%.

Масса сухого привеса для образца М5 после 90°С 3,84г (5,75%), после 150 градусов 3,2г (4,79%), а после прокалки 2,22г (3,3 %). Масса сухого привеса для

образца М6 после 100°С 3,25г (5,75%), после 150 градусов 2,89г (5,04%), а после прокалки 2,22г (4,4%).

Масса сухого привеса для образца М7 после 90°С 3,54г (5,87%), после 150 градусов 2,99г (4,96%), а после прокалки 2,04г (3,38%). Масса сухого привеса для образца М8 после 100°С 3,42г (5,4%), после 150 градусов 3,05г (5,14%), а после прокалки 2,15г (3,4%).

Опыты по оптимизации режимов пропитки также проводились на образцах 50×50×50 мм. В качестве ключевого критерия пропитки следующего ряда опытов, отраженных в таблице 3.6, принят массовый привес. Эффективность пропитки оценивали по формуле (3.7), показывающей полноту заполнения пор образца раствором:

$$E = \text{Привес (\%)} / (\text{Пористость (\%)} \cdot 0,74), \quad (3.7)$$

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

По результатам экспериментов определены оптимальные условия пропитки: выдержка в растворе с температурой 45 °С на протяжении 40 мин после предварительного вакуумирования в течение не менее 20 мин.

Увеличение температуры свыше 45 °С приводит к снижению достигаемых значений привеса по причине повышения интенсивности испарения изопропанола из раствора, вследствие чего снижалась и смачиваемость графита раствором. С учетом того, что до 20 % пор в искусственных графитах такого типа — закрытые, а для расчета эффективности пропитки использовали величину общей пористости, достигнутое значение эффективности в 75,3 % соответствует заполнению 90–95 % открытых пор в исследуемых образцах. Соответственно, качество пропитки в таких условиях может быть признано удовлетворительным [78].

Таблица 3.5 — Пропитывание и сушка модельных образцов (50•50•25)

Образец	Начальная масса, г	Масса после пропитки, г	Масса после сушки, г	Итоговая масса, г	Температура сушки, °С	Время сушки, мин	Температура прокалки, °С	Условия пропитки (в — вакуум, д — давление)	Р _{изб} , ати	Примечание
М1	108,3	115,53	112,45	111,75	120	60	600	В		Пенился при сушке
М2	108,92	117,05	112,4	111,6	110	60	600	В		Пенился при сушке
М3	108,23	114,07	111,09	110,38	100	20	600	В		Следы раствора на поверхности после прокалки
М4	107,96	114,2	110,97	110,45	100/150	20/15	600	В		Выделение влаги без следов раствора
М5	113,07	119,75	116,27	115,29	90/150	50/30	650	В		
М6	98,32	104,05	101,21	100,54	100/150	50/30	650	В		
М7	102,17	108,2	105,16	104,21	90/150	50/30	650	Д	5	
М8	108,2	114,53	111,25	110,35	100/150	50/30	650	Д	5	

Таблица 3.6 — Определение оптимальных условий пропитки

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

Одновременная пропитка нескольких образцов

Для оценки воспроизводимости оптимальных условий пропитки проводили испытания на образцах 50*50*50мм при их совместной обработке. Образцы в количестве 12 штук после предварительного взвешивания и измерения пропитывали одновременно, как показано на рисунке 3.25, по отработанной ранее методике. Параметры процессов пропитки и сушки указаны в таблице 3.7.

Таблица 3.5 — Параметры пропитки и сушки образцов 50*50*50мм

Пропитка			Сушка			
Время вакуумирования; мин	Время пропитки; мин	Температура пропитки; °С	(20 → 100) °С	Выдержка 100 °С	(100 → 150) °С	Выдержка 150 °С
60	60	45	30	40	30	40



Рисунок 3.25 — Загрузка образцов 50*50*50мм на пропитку

После пропитки измерялась масса пропитанных образцов, вычислялся привес по массе и в процентах. Далее пропитанные образцы просушивались в печи, после чего охлаждались и снова взвешивались. Высушенные образцы оценивали на жаростойкость, подвергая окислительному обжигу в печи (таблица 3.15).

3.2.3 Определение оптимальных условий пропитки укрупненных образцов

Результаты экспериментов по пропитке и сушке

Пропитка образцов проводилась в различных режимах с варьированием времени предварительного вакуумирования, времени выдержки в растворе, давления при выдержке, чередованием давления и вакуума, что отражено в таблице 3.8.

Сушка всех образцов проводилась по ступенчатой схеме с изотермической выдержкой при температуре 150 °С.

Образец 1 предварительно вакуумировали в течение 1 часа, далее его пропитывали под вакуумом 12 часов. Фото образца после пропитки и сушки представлены на рисунке 3.26. Образец в автоклаве был погружен в раствор примерно на 60 %.

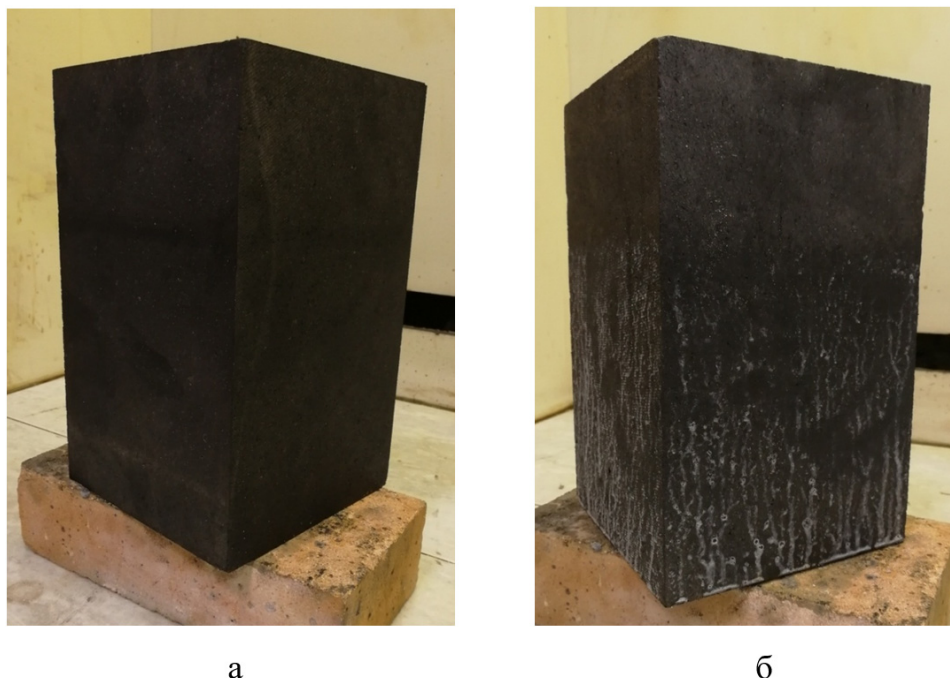


Рисунок 3.26 — Фото образца 1 после пропитки (а) и сушки (б)

Образец 11 предварительно вакуумировали в течение 3 часов, после заливки раствора дважды чередовали вакуум и давление 4 ати. В процессе пропитки и сушки были сняты кривые изменения массы, представленные на рисунках 3.29 и 3.30. Два резких скачка кривой на рисунке 3.29 соответствуют вакуумированию образца. По кривой видно, что фактическая прибавка массы после подачи избыточного давления во второй раз не наблюдалась. Образец был погружен в раствор примерно на 50 %.

Образец 14 представляет собой повторную пропитку образца 10.

Получение экспериментальных кинетических кривых пропитки и сушки укрупненных образцов

Снятие кинетических кривых с помощью тензодатчика, помещенного под крышку автоклава, сопряжено с рядом трудностей. Чувствительный элемент датчиков такого типа может значительно реагировать на изменение давления в реакторе, поэтому абсолютные значения изменения массы, полученные с их

помощью, нельзя оценивать прямо. Однако, зная массу образца до и после пропитки, можно полученные в ходе эксперимента значения нормировать на величину реального привеса. Также на приведенных ниже графиках сглажены скачкообразные изменения показаний датчика, которым не соответствуют реальные изменения массы образцов. Кроме того, необходимость выведения электрического кабеля, передающего сигнал с тензодатчика, сказывается на герметичности установки, из-за чего приходится периодически поддерживать заданное давление, что так же приводит к появлению скачков на кривой.

Необходимо отметить, что при заливке пропиточного раствора в автоклав после предварительного вакуумирования, показания тензодатчика существенно изменяются, поскольку на образец начинает действовать выталкивающая сила. Величина привеса существенно меньше (в 20–25 раз) скачка показаний датчика, поэтому целесообразно рассматривать только ту часть кинетической кривой, которая отражает характер реальных изменений массы образцы уже после заливки раствора, т.е., начиная со 180 минуты.

Ниже приведены типовые кривые изменения массы образцов в ходе пропитки в различных условиях: пропитка под вакуумом, пропитка под давлением и циклирование вакуума-давления, а также типовая кривая сушки образцов. Результаты для наглядности нормированы и сглажены, оси ограничены диапазоном реального изменения массы образцов.

Таблица 3.6 — Пропитывание укрупненных образцов (150•150•250)

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Кажущаяся плотность, 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	1,77	1,76	1,76	1,77
Пористость, %	15,4	15,2	15,6	15,1	15,2	15,4	15,1	15,2	15,1	15,5	14,9	15,16	15,21	15,37	15,25	15,4
Продолжительность предварительной выдержки под вакуумом, мин	30	60	90	120	150	180	360	180	180	180	180	180	180	720	180	180
Время насыщения, мин	95	124	135	163	176	177	191	191	209	195	181	200	-	-	-	120
Уровень ватерлинии	153	158	158	150	148	155	143	158	138	143	150	147	151	147	153	152
Привес в пересчете на погруженную в раствор часть, %	2,68	3,32	3,87	4,36	4,84	5,07	5,16	5,46	5,68	5,57	5,08	5,45	5,32	5,24	5,42	2,75
Время сушки на 150 °С	55	71	80	93	99	111	109	114	124	119	105	114	108	106	112	92
Сухой привес, %	1,25	1,55	1,93	2,09	2,30	2,51	2,55	2,54	2,67	2,63	2,37	2,56	2,38	2,54	2,65	1,16
Эффективность пропитки, %	24	30	34	39	43	44	46	49	51	49	46	49	48	47	49	25

Режимы пропитки:

Образцы 1-12 – вакуум, 13 – давление-вакуум-давление, (по 1ч. на каждую стадию), 14 – вакуум-давление-вакуум-давление (по 1ч. на каждую стадию), 15 – вакуум-давление-вакуум-давление (по 0,5ч. на каждую стадию), 16 – повторная пропитка образца 1

Кинетическая кривая пропитки под давлением

Типичная кривая прибавки массы, снятая в ходе пропитки образца №12, представлена на рисунке 3.27. Данный образец пропитывался под избыточным давлением после предварительного вакуумирования. Реальная прибавка массы наблюдается в течение первых трех часов, далее значения возрастают незначительно. Полученные значения с очень высокой степенью достоверности могут быть аппроксимированы полиномом второй степени.

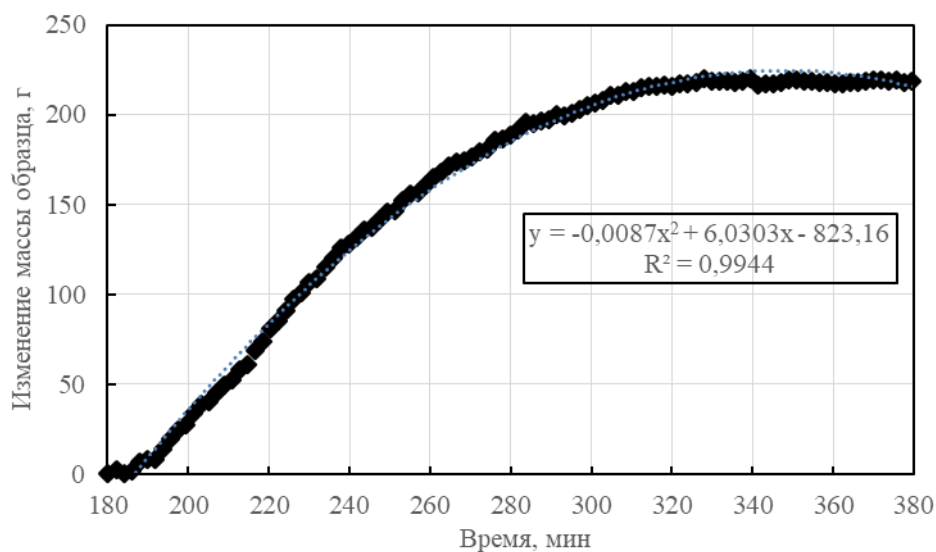


Рисунок 3.27 — Кинетическая кривая пропитки образца 12

Кинетическая кривая пропитки под вакуумом

Кривая прибавки массы, снятая в ходе пропитки образца №13, представлена на рисунке 3.28. Данный образец пропитывался под избыточным давлением после предварительного вакуумирования. Реальная прибавка массы наблюдается в течение первых трех часов, далее значения возрастают незначительно. Полученные значения с высокой степенью достоверности могут быть аппроксимированы полиномом второй степени. Характер изменения значений очень похож как в случае пропитки под вакуумом, так и в случае пропитки под давлением. Величины полученного привеса, в целом, тоже сопоставимы. Основная прибавка массы наблюдается в течение первых 2,5–3ч, дальше значения изменяются незначительно.

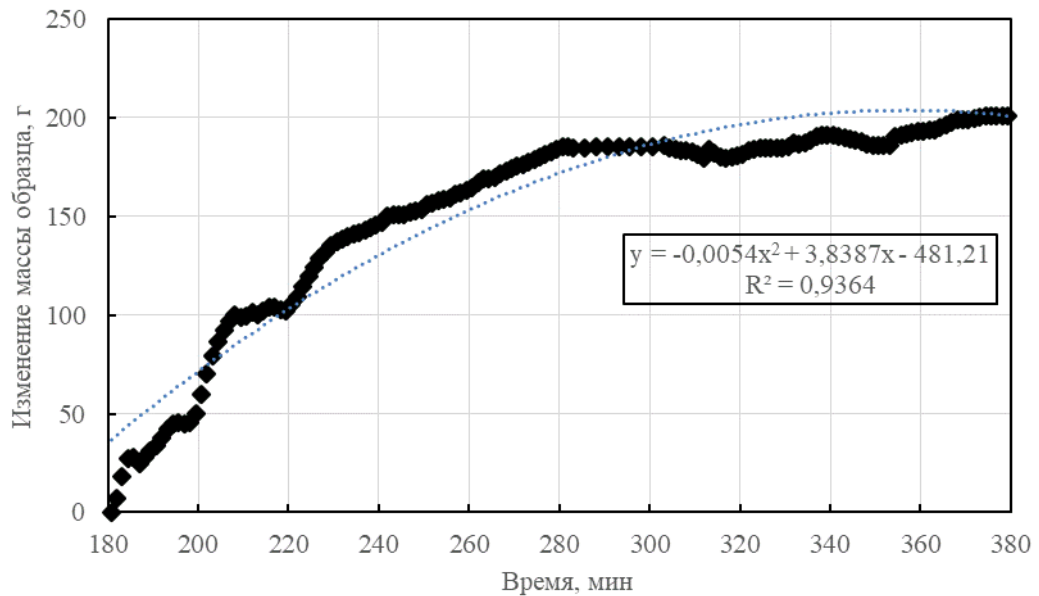


Рисунок 3.28 — Кинетическая кривая пропитки образца 13

Кривая прибавки массы, показанная на рисунке 3.28 имеет типовой характер для подобного типа пропитки. Следует отметить, что с учетом поведения датчиков данного типа, абсолютные значения оценивать затруднительно, однако, принципиальный интерес представляет характер изменения зависимости в различные временные интервалы. Первое скачкообразное изменение массы вызвано заливкой раствора в автоклав, следующие три существенно меньшие скачки — дополнительная откачка воздуха, необходимость которой была обусловлена негерметичностью автоклава. Можно сделать вывод, что незначительная прибавка массы продолжается в течение 3 часов после заливки раствора.

Кинетическая кривая пропитки при циклировании вакуума и избыточного давления

В качестве одного из возможных способов повышения полноты пропитки рассматривался метод циклирования вакуума и избыточного давления в ходе процесса. На маленьких образцах, пропитка которых выполнялась в рамках первого этапа данной работы, предполагаемая эффективность этого метода не нашла подтверждения. На больших образцах такой опыт проводился дважды с различным временем на каждую стадию: 0,5 или 1 час. На рисунке 3.29

приведены результаты измерения массы образца 11, в ходе пропитки с чередованием стадий в следующем порядке: «Вакуум»→«Давление»→«Вакуум»→«Давление», с продолжительностью каждой стадии 0,5 ч. Отрицательные значения в интервале от 180 до 197 мин, а также снижающиеся значения в интервале 249 — 251 мин., как было сказано выше, не отражают реального изменения массы, а происходят по причине деформации чувствительной части датчика при подаче избыточного давления. Можно отметить, что в данном опыте существенное влияние на привес оказывает именно пропитка под давлением. Вероятно, ее короткая продолжительность сказывается низким итоговым привесом, поскольку образец 9, пропитываемый аналогично, но с продолжительностью каждой стадии 1 ч, показал существенно более высокое значение привеса, не превышающее, однако, величину привеса при пропитке просто под вакуумом. Поэтому можно сделать вывод, что циклирование избыточного давления и вакуума не дает какого-либо существенного положительного эффекта.

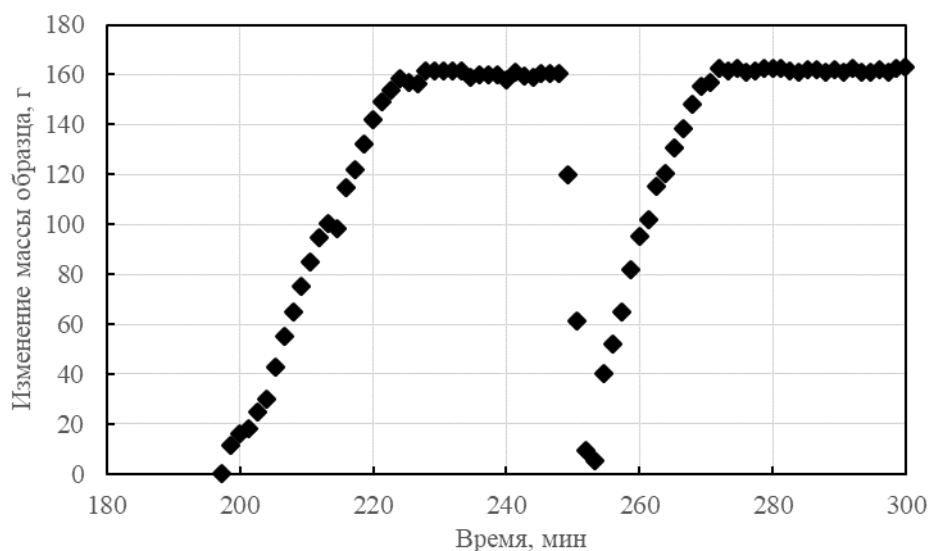


Рисунок 3.29 — Кривая пропитки образца 11

Кинетическая кривая сушки образца

На рисунке 3.30 приведены результаты измерения изменения массы образца в ходе сушки. Полученная зависимость носит типовой характер, поскольку все образцы сушились по одному режиму. В пользу выбранного режима говорит то,

что средняя потеря массы незначительно превышала количество воды во впитавшемся растворе. Целесообразность выбора температур для изотермических выдержек было обоснована на образцах 50×50×50 мм на предыдущем этапе и. Температуры и скорость нагрева подбирались исходя из соображений, что процесс испарения раствора должен превалировать над термическим расширением раствора в порах. На рисунке 3.30 в ходе первой изотермической выдержки потеря массы выходит практически на горизонтальную прямую, что говорит о достаточной продолжительности данного этапа

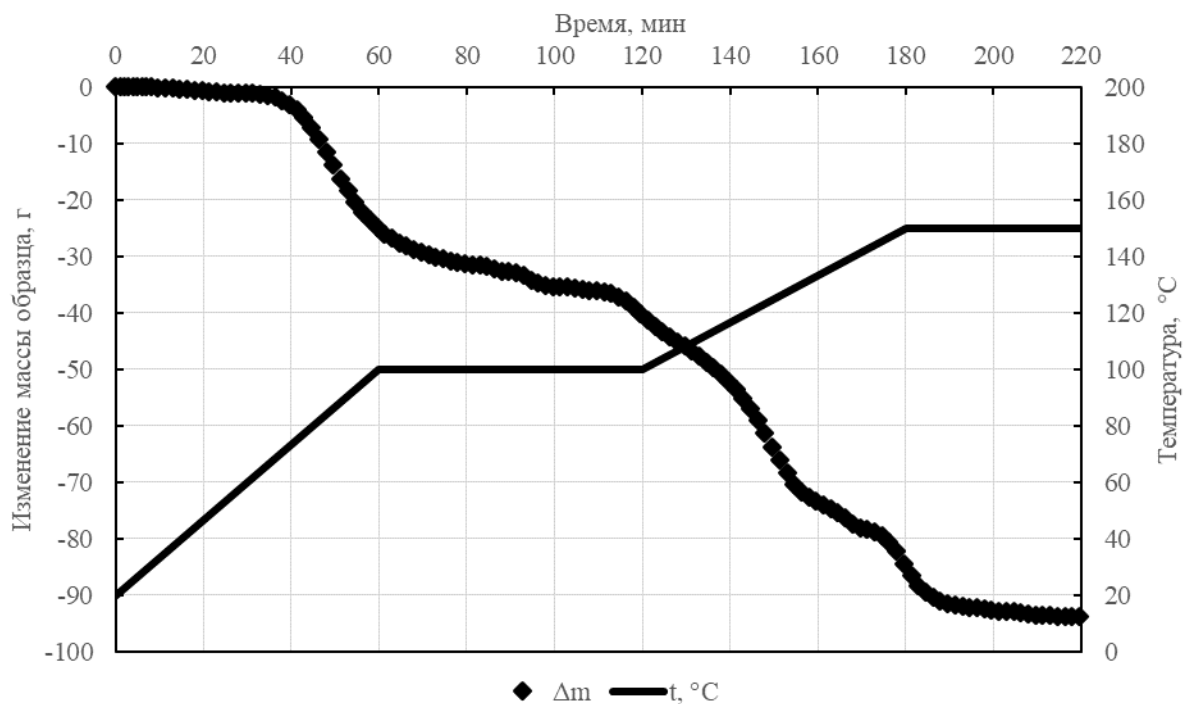


Рисунок 3.30 — Кинетическая кривая сушки образца 11

3.2.4 Оценка глубины проникновения пропиточного раствора на укрупненных образцах

В результате проведенного исследования было выяснено, что в процессе половинчатой пропитки под вакуумом раствор выше линии пропитки поднимается не более чем на 5 мм вверх, что также показано в таблице 3.9.

Таблица 3.7 — Результаты эксперимента на определение концентрации пропиточного раствора по высоте образца

№ пластины	C _{Zn} , г/л	C _{Al} , г/л	Примечание
1	0,912	0,127	Пропитанная пластина
2	0,325	0,072	1й срез после линии пропитки (0 мм от линии, толщина 3 мм)
3	0,542	0,0303	2й срез после линии пропитки (3 мм от линии, толщина 3 мм)
4	0	0	3й срез после линии пропитки (6 мм от линии, толщина 3 мм)
5	0	0	4й срез после линии пропитки (9 мм от линии, толщина 3 мм)

Для оценки изменения кажущейся плотности отдельных зон образец 7 распилили после пропитки на кубы с гранью 50 мм (куб с 3мя пропитанными сторонами, с 2мя, с одной и центральный куб, не контактирующий с раствором в процессе пропитки). Плотность исходного графита составляла 1,75 г/см³. Результаты анализа на изменение кажущейся плотности представлены в таблице 3.10. Эффективность пропитки можно также оценить по данным таблицы 3.11.

Таблица 3.8 — Результаты измерения кажущейся плотности отдельных зон

Образец	Масса, г	Объем, см	Плотность, г/см	Изменение кажущейся лотности полсе пропитки, %
3 стороны	226,78	125	1,814	3,66
2 стороны	224,36	124,95	1,796	2,63
1 сторона	221,28	124,95	1,771	1,2
0 сторон (центр)	228,87	129,85	1,763	0,74

Таблица 3.9 — Результаты исследования концентрации ионов Zn и Al анализа растворов после выщелачивания графитового порошка, взятого с разной глубины образца

Глубина; мм	Боковое отверстие		
	C _{Zn} ; г/л	C _{Al} ; г/л	C _{Zn} / C _{Al}
15	1,426	0,275	5,18545455
30	0,721	0,114	6,3245614
45	0,543	0,097	5,59793814
60	0,286	0,076	3,76315789
75	0,045	0,052	0,86538462

3.3 Исследование оптимальных условий сушки образцов после пропитки

3.3.1 Определение оптимальных условий сушки модельных образцов

Кинетика процесса высушивания пропитанных графитных блоков

Для определения оптимальных условий сушки пропитанных блоков был выполнен ряд экспериментов по измерению скорости испарения воды из образцов пропитанного графита при разных температурах. Для этого свежeproпитанный образец подвешивался внутри печи, а потеря массы измерялась тензиометрическим датчиком с частотой 0.25 Гц. В экспериментах использовались графитовые блоки в форме прямоугольного параллелепипеда размерами 50x50x50 мм.

Результаты представлялись в виде табличной зависимости в координатах «время от начала сушки» - «потеря массы». В таблице 3.12 представлен типичный вид такой таблицы на участке 100–200 с.

Для превращения таких зависимостей в классические кинетические кривые величину потери массы нужно нормировать на предельно достигнутое значение. В случае представленных данных оно составило 3.24 г. Также необходимо устранить из рассмотрения участки кривой, содержащие резкие скачки массы. Такого рода скачки не отражают действительных изменений массы графита и возникают в результате случайных вибраций. Это характерно для тензиометрических измерений.

Первичная зависимость и конечная кинетическая кривая после нормировки и сглаживания представлены на рисунках 3.31 и 3.32 соответственно.

Таблица 3.10 — Линейный участок зависимости потери массы графитового блока при сушке при 100 °С

Время, с	Потеря масс, г
100	0.59
104	0.62
108	0.58
112	0.62
116	0.67
120	0.65
124	0.68
128	0.79
132	0.77
136	0.74
140	0.74
144	0.78
148	0.94
152	0.88
156	1
160	0.93
164	1
168	0.97
172	0.95

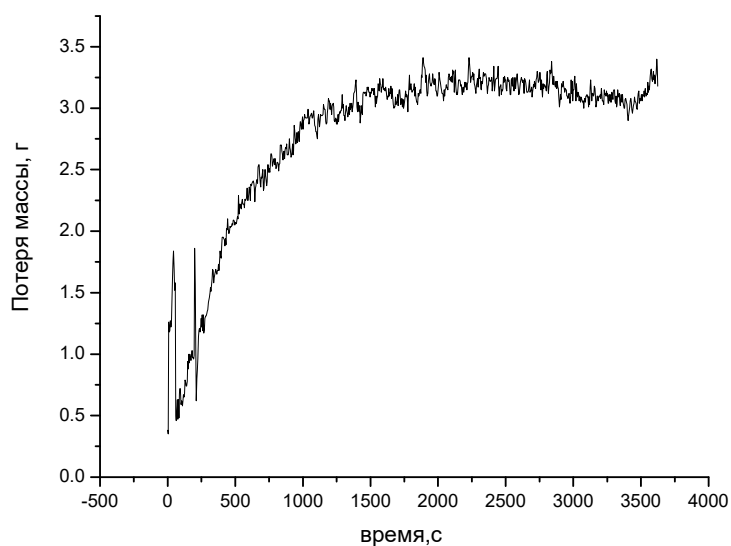


Рисунок 3.31 — Первичные данные по потере массы образца при сушке 100 °С

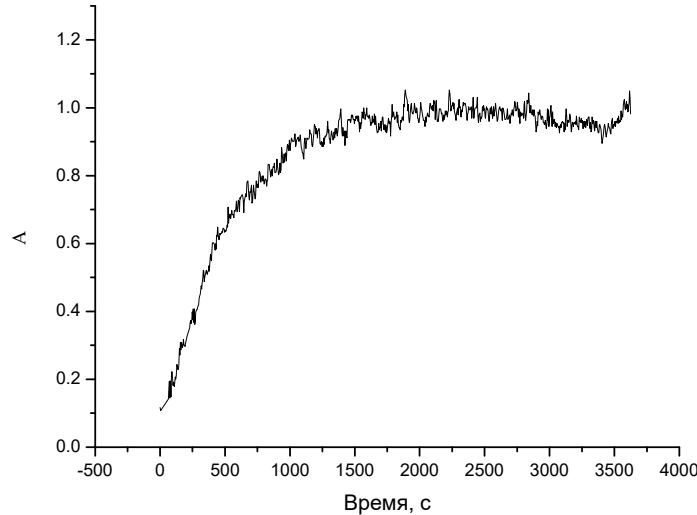


Рисунок 3.32 — данные по потере массы образца при сушке, после удаления «отскоков» и нормировки

Уже из несглаженного графика (рисунок 3.31) видно, что процесс сушки занимает не более 2000 с при указанных условиях. При этом 95% воды удаляется в течении первых 1000 с. Постепенное уменьшение потери массы после 2000 с можно объяснить несовершенством измерительной процедуры.

Обработку полученных данных проводили по трем наиболее известным кинетическим моделям, представленным в таблице 3.13.

Таблица 3.11 — Модели для описания кинетики сушки

№	Название модели	Уравнение модели	Линеаризованные координаты
1	Модель равномерно сжимающейся сферы	$\alpha = 1 - (1 - kt)^3$	$t, 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
2	Модель Яндера	$\alpha = 1 - (1 - \sqrt{kt})^3$	$t, (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
3	Модель Авраами-Ерофеева	$\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$	$\ln(t), \ln(-\ln(1 - \alpha))$

На рисунках 3.33, 3.34 и 3.35 представлены данные о кинетике сушки в линеаризованных координатах, в соответствии с таблицей 3.13.

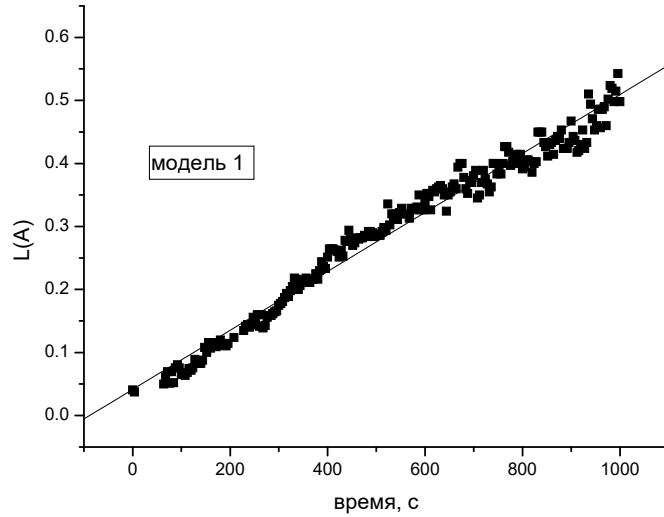


Рисунок 3.33 — Экспериментальные данные в линеаризованных координатах уравнения равномерно сжимающейся сферы. Корреляционное уравнение ($L(A)=0.04+4.68 \cdot 10^{-4} \cdot t$, $R=0.988$)

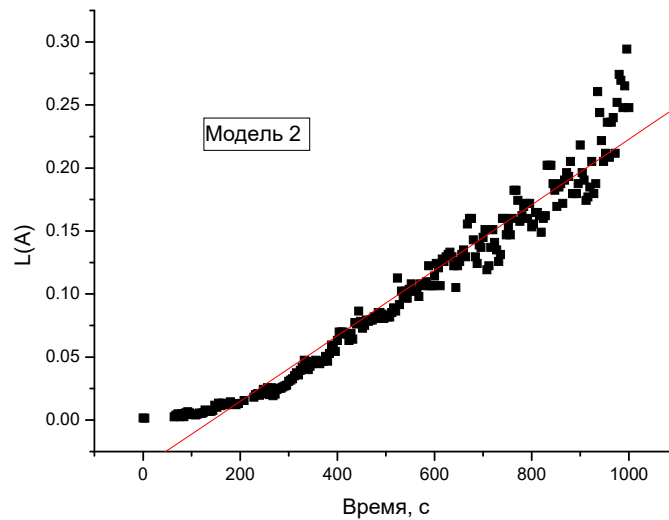


Рисунок 3.34 — Экспериментальные данные в линеаризованных координатах уравнения Яндера. Корреляционное уравнение ($L(A)=-0.04+2.60 \cdot 10^{-4} \cdot t$, $R=0.978$)

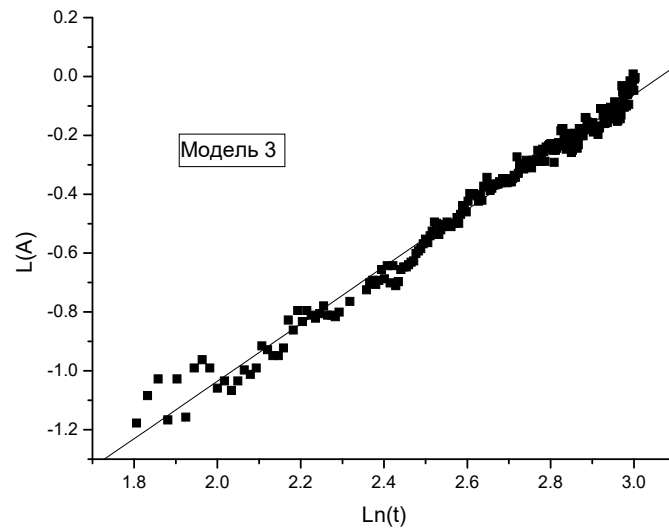


Рисунок 3.35 — Экспериментальные данные в линеаризованных координатах уравнения Аврами-Ерофеева. Корреляционное уравнение ($L(A) = -2.98 + 0.973 \cdot \ln(t)$, $R = 0.993$)

Среди представленных моделей наихудшим образом экспериментальные данные описывает модель Яндера. Это видно по значительным отклонениям от линейности на начальном участке кривой. Модель Аврами-Ерофеева прекрасно описывает результаты измерений, но рассчитанный показатель степени $n = \exp(0.973) = 2.65$ трудно объяснить с точки зрения физической сути процесса. Наиболее подходящими и по качеству интерполяции, и по физическому смыслу полученных величин являются линеаризованные координаты уравнения равномерно сжимающейся сферы. Если принять эту модель, то процесс сушки лимитируется скоростью теплопередачи и скорость смещения границы раствор-твердое вглубь образца практически постоянна. Время полного высыхания равно обратной величине углового коэффициента корреляционного уравнения $T = 1 / (4.68 \cdot 10^{-4}) = 2137$ с или 35.5 мин.

3.3.2 Определение оптимальных условий сушки укрупненных образцов

Кинетическая кривая сушки образца

На рисунке 3.36 приведены результаты измерения изменения массы образца в ходе сушки. Полученная зависимость носит типовой характер, поскольку все образцы сушились по одному режиму. В пользу выбранного режима говорит то, что средняя потеря массы незначительно превышала количество воды во впитавшемся растворе. Целесообразность выбора температур для изотермических выдержек была обоснована ранее по результатам выполненного комплексного термического анализа раствора. Температуры и скорость нагрева подбирались исходя из соображений, что процесс испарения раствора должен превалировать над термическим расширением раствора в порах. На рисунке 3.36 в ходе первой изотермической выдержки потеря массы выходит практически на горизонтальную прямую, что говорит о достаточной продолжительности данного этапа.

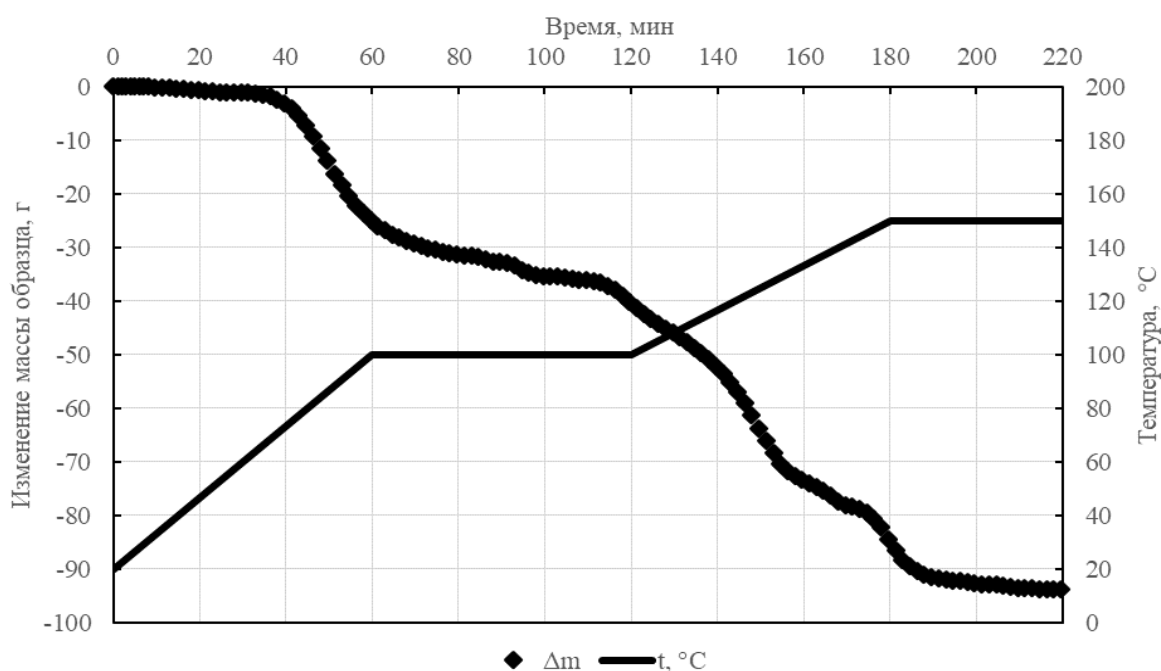


Рисунок 3.36 — Кинетическая кривая сушки образца 11

Выбор кинетической модели процесса сушки пропитанных графитовых образцов 150·150·250 мм

Для определения оптимальных условий сушки пропитанных блоков был выполнен ряд экспериментов по измерению скорости испарения воды из образцов пропитанного графита при разных температурах. Для этого свежeproпитанный образец подвешивался внутри печи, потеря массы измерялась тензометрическим датчиком с частотой 0,25 Гц.

Для исследования была взята кривая сушки образца 11 (рисунок 3.36), который сушился по следующей схеме:

- Нагрев от 0 °С до 100 °С за 60 минут;
- Выдержка на 100 °С в течение 60 минут;
- Нагрев от 100 °С до 150 °С за 60 минут;
- Выдержка на 150 °С в течение 60 минут;

Образец в процессе сушки потерял 95 граммов от первоначальной массы.

Данная кривая обрабатывалась по подходящим по литературным данным кинетическим моделям, как и для модельных образцов, представленным в предшествующем разделе в таблице 3.13.

Из рисунка 3.36 видно, что процесс сушки интенсивно начинается примерно на 40 минуте. На данном этапе заканчивается нагрев образца до 100 °С начинается изотермическая выдержка. Медленная потеря массы до этого объясняется медленным прогревом образца. До 95 % воды удаляется в течение последующих 130 минут. После резкого скачка кривая выравнивается после 180 минут. Таким образом, интенсивная потеря массы происходит в интервале между 60 и 180 минутами. Данный интервал обрабатывался по наиболее подходящим кинетическим моделям, представленным в таблице 3.13.

На рисунках 3.37, 3.38 и 3.39 представлены данные о кинетике сушки в линеаризованных координатах таблицы 3.13.

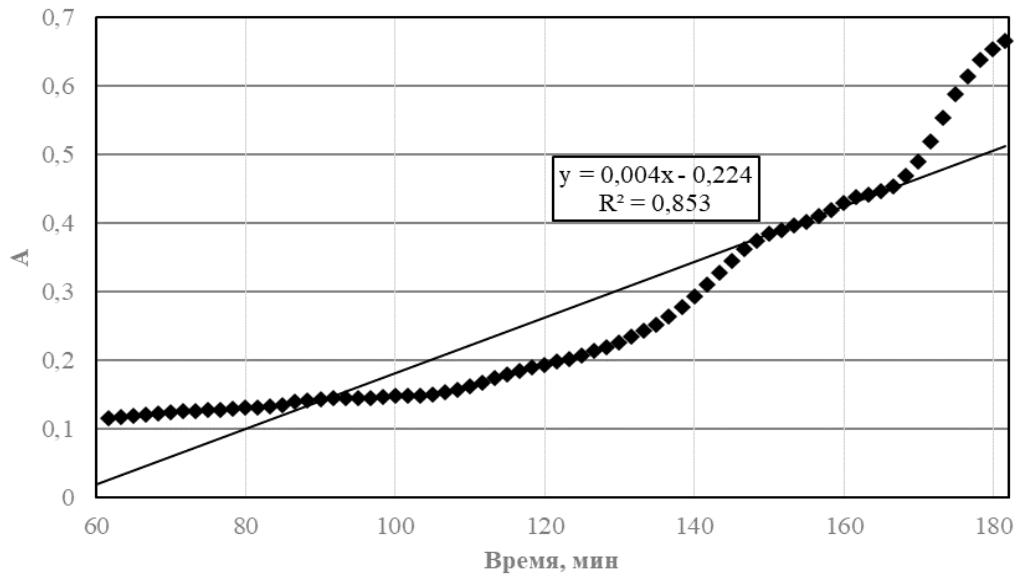


Рисунок 3.37 — Экспериментальные данные в линеаризованных координатах уравнения равномерно сжимающейся сферы

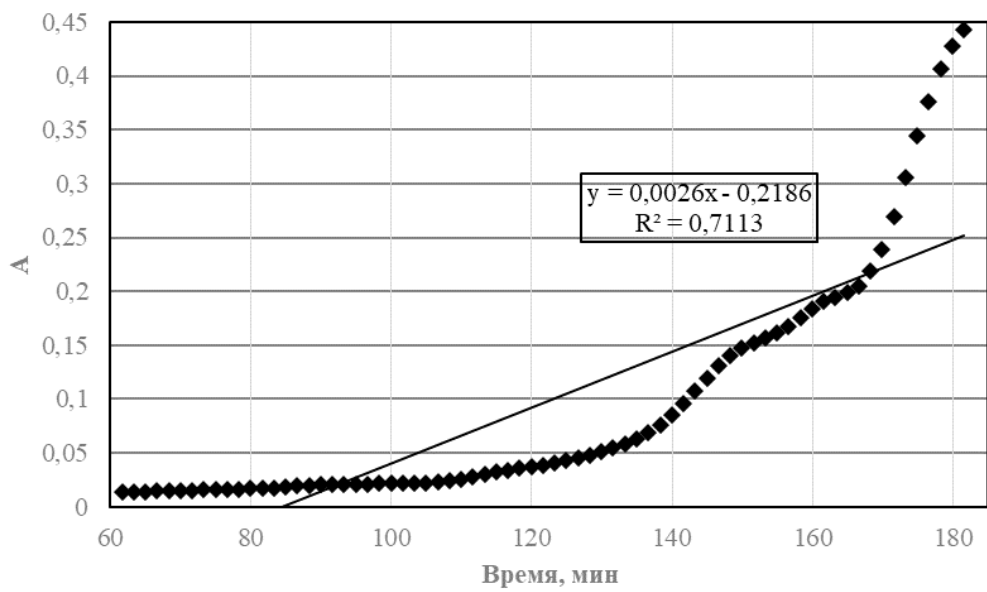


Рисунок 3.38 — Экспериментальные данные в линеаризованных координатах уравнения Яндера

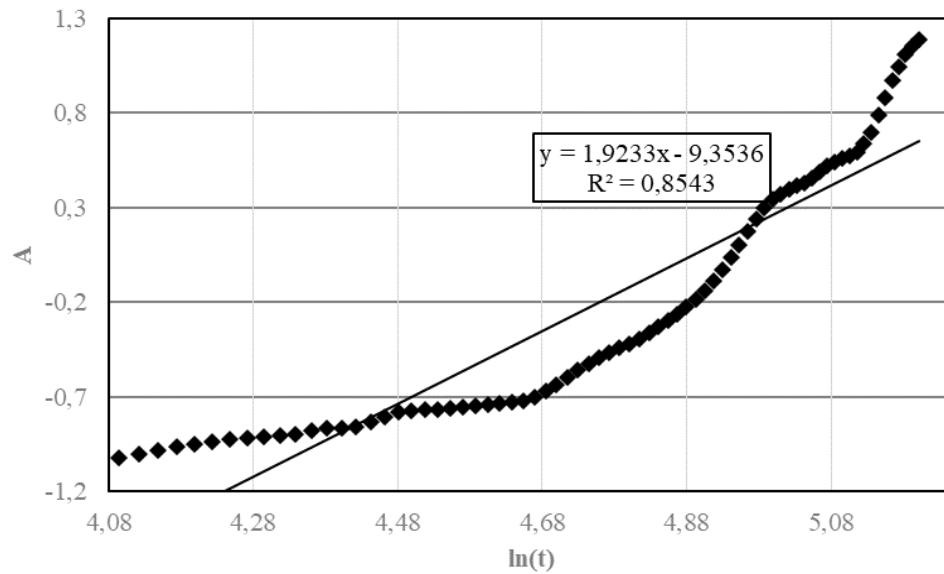


Рисунок 3.39 — Экспериментальные данные в линеаризованных координатах уравнения Аврами-Ерофеева

Среди представленных моделей наихудшим образом экспериментальные данные описывает модель Яндера. Наиболее подходящими и по качеству интерполяции и по физическому смыслу полученных величин являются линеаризованные координаты уравнения равномерно сжимающейся сферы. Процесс сушки как и для модельных образцов лимитируется скоростью теплопередачи и скоростью смещения границы раствор-твердое вглубь образца практически постоянна.

3.4 Исследования окислительной стойкости электродного графита

3.4.1 Исследование стойкости к окислению исходного электродного графита с помощью разработанной установки

Испытание анодов марки ЭГП в лабораторной электролитической ячейке

Выполнили 3 опыта по определению устойчивости анодов на основе графитированного электродного материала марки ЭГП. Испытания проводились на цилиндрических образцах графитированных электродов марки ЭГП следующих геометрических размеров: высота H — 120 мм, диаметр D — 45 мм.

Образец помещался в расплав электролита на $2/3$ высоты. Плотность тока составляла $0,3 \text{ A/cm}^2$. Электролит имел следующий состав: $\text{NaCl} \sim 40\%$, $\text{KCl} \sim$ около 40% , $\text{MgCl}_2 \sim 9 - 18\%$, CaF_2 — не менее $0,2\%$ по F иону. Скорость вращения образца — 4 оборота в секунду. Температура — $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Образец, показанный на рисунке 3.40, после испытаний на протяжении 12 ч. продемонстрировал небольшую прибыль массы, связанную с намерзанием электролита. При помощи штангенциркуля определили диаметр образца после опыта с точностью $0,1 \text{ мм}$. Измерения проводили в 3 точках: отступая 5 мм от торцов и в середине образца. Геометрические размеры образца в ходе опыта сохранились неизменными.

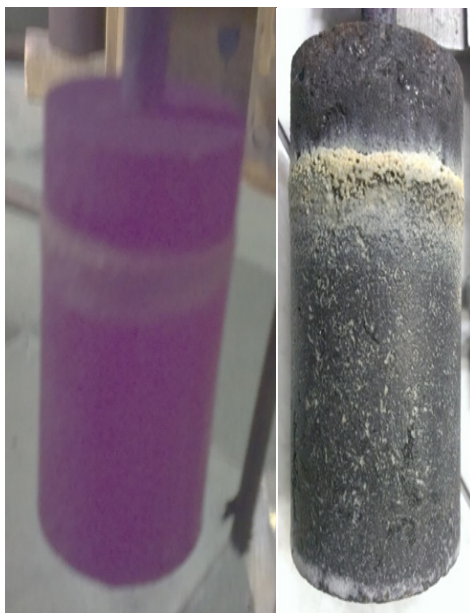


Рисунок 3.40 — Тестируемый образец анода после 12 часовой выдержки в электролите

Очевидно, 12 часов недостаточно для получения значимых результатов, позволяющих судить о характере разрушения образцов графитированных электродов, используемых в качестве анодов. Увеличение продолжительности опыта приведет к существенному увеличению трудоемкости и не обеспечит гарантированное получение адекватных результатов. Кислорода, подсасываемого с воздухом через конструктивные элементы, недостаточно для окисления непогруженной в электролит части образца.

Термогравиметрический анализ образцов ЭГП в изотермических условиях

Была проведена серия из 15 опытов на разработанной установке для определения закономерностей в потере массы исследуемым материалом. Изотермическая выдержка осуществлялась при температуре 700 °С, соответствующей верхнему пределу температурного интервала эксплуатации графитированных электродов в качестве анодов при производстве Mg электролитическим способом.

На всех кривых, представленных на рисунке 3.41 в начальный период, наблюдается некий «выпуклый» участок различной протяженности, после которого характер кривой для различных образцов идентичен. Наличие данного участка может быть обусловлено рядом таких факторов как: саморазогрев образца; слишком быстрый выход на режим; испарение влаги с поверхностных пор [21].

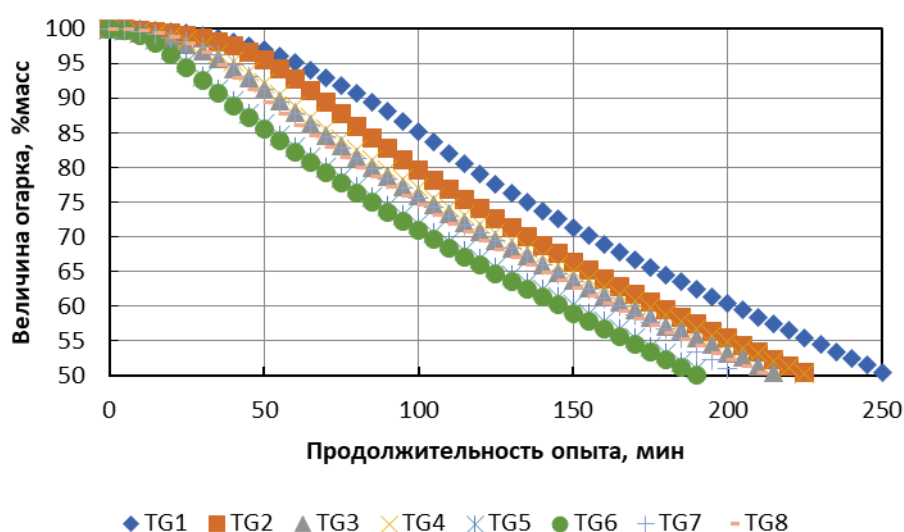


Рисунок 3.41 — Результаты термогравиметрического анализа в изотермических условиях для 8 образцов до величины огарка 50% масс.

Итоговую потерю массы за фиксированный временной промежуток нельзя использовать в качестве критерия реакционной способности образцов анодов, так как различная протяженность начального участка обусловит большую погрешность. В качестве критерия оценки целесообразно использовать скорость

потери массы на идентичных участках после выгорания не менее 20% масс. испытуемого образца.

Оценка корреляции между величиной огарка и площадью поверхности образца

Для определения скорости потери массы образцами, необходимо определить как в ходе эксперимента изменяется их поверхность. Исследуемые образцы анодов на основе графита электродного марки ЭГП сгорают равномерно, без «выделения» зерен наполнителя, как показано на рисунке 3.42, что позволяет предположить линейный характер зависимости площади поверхности от величины огарка.

Для подтверждения данной гипотезы при помощи штангенциркуля измерили размеры каждого образца с точностью 0,1 мм. Каждое измерение повторяли 3 раза, диаметр определяли в середине образца и на краях, отступая от торцов ~5 мм. Результаты измерений представлены в таблице 3.14. По полученным данным построили графическую зависимость, изображенную на рисунке 3.43, и средствами Microsoft Excel определили аппроксимирующую зависимость линейного типа, по которой можно определять площадь поверхности огарка в любой момент времени в ходе термогравиметрического анализа [21].

Таблица 3.12 — Геометрические размеры огарков анодов после испытаний

№	Величина огарка, % масс	Диаметр, мм			Высота, мм	
		Низ	Центр	Верх	С резьбой	Без резьбы
1	51,43	33,5	34,1	34,5	114	111,2
2	34,70	28,3	29,4	30,75	110	108,375
3	21,97	26,2	26,1	26,1	105	105
4	52,90	33	34,45	35,25	113,7	112,5
5	66,64	36,75	37,6	38	116,75	115,5
6	61,27	35,1	36,55	38	114	112,55
7	71,75	38,25	39,75	40,25	114,25	113,75
8	76,99	39,3	40,25	40,95	117,6	116,05
9	75,00	38,75	39,35	40,2	117,9	116,45

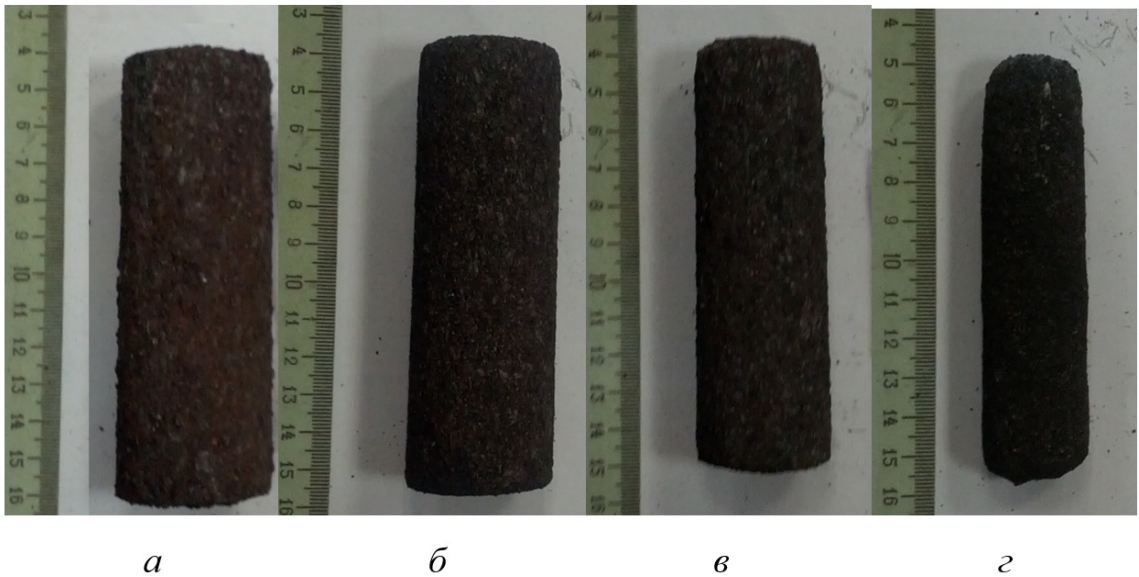


Рисунок 3.42 — Исследуемые образцы после опыта, величина огарка, %масс:

а — 76, б — 67, в — 54, г — 28

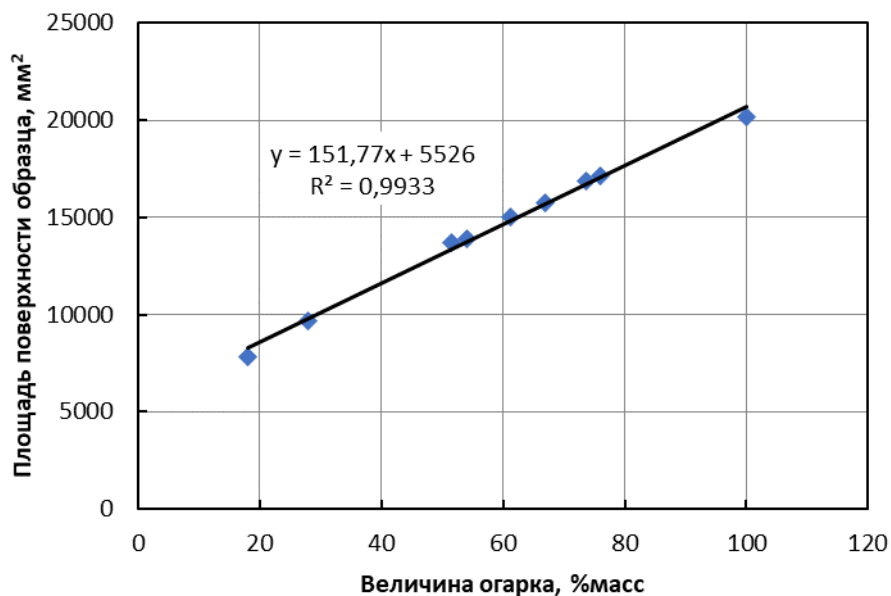


Рисунок 3.43 — Корреляционная зависимость между величиной огарка и площадью поверхности образца

Определение скорости потери массы для исследуемых образцов

С учетом корреляционного уравнения для определения площади поверхности огарка, полученного в предыдущем разделе, были рассчитаны скорости потери массы образцами и получены кинетические кривые, 5 из которых приведены на рисунке 3.44. Результаты подтверждают гипотезу об идентичности характера кривых TG на втором этапе, поскольку на данных участках для всех

образцов скорость потери массы представляет линейную зависимость угол наклона которой стремится к «0», а значение скорости потери массы составляет порядка $0,0045 \text{ г}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$ [21].

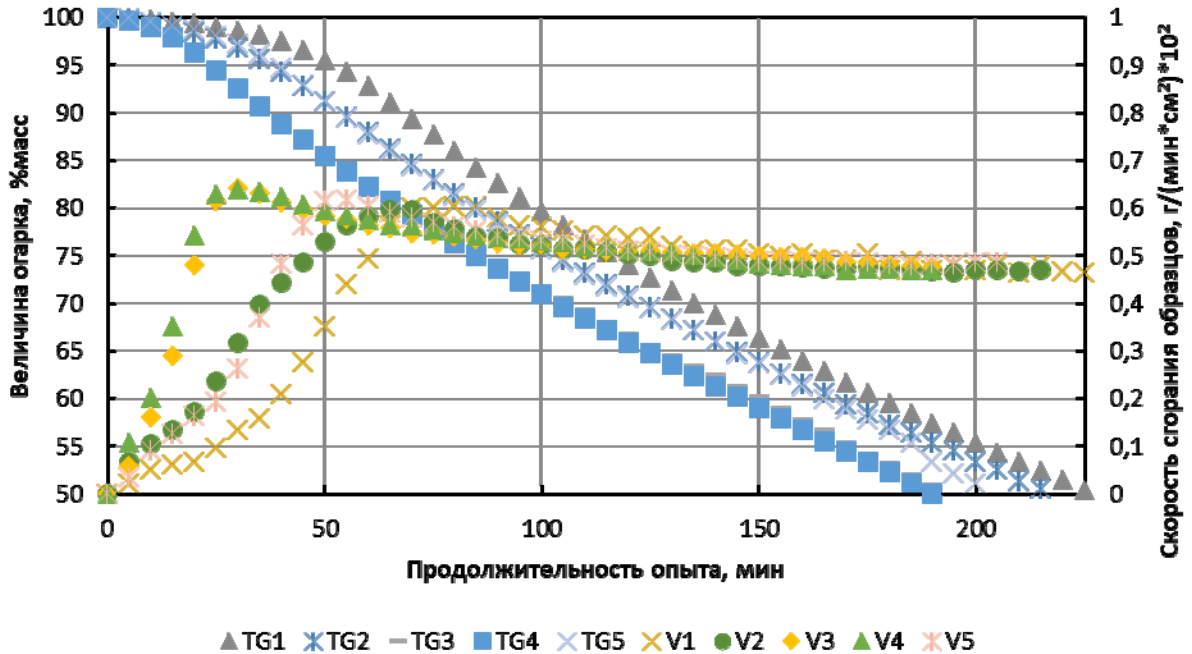


Рисунок 3.44 — Результаты определения скорости потери массы образцами электродного графита ЭГП

Оценка результатов определения скорости потери массы исследуемыми образцами

Для сравнения поведения образцов использовалась функция «T-test for independent samples» программного пакета STATISTICA. Рассматривались идентичные участки кинетических кривых 8 образцов. По результатам данного анализа можно сделать вывод, что результаты, полученные при оценке скорости потери массы исследуемых образцов после выгорания 20% масс, сопоставимы и воспроизводимы, что отражено в таблице 3.15.

Таблица 3.13 — Результаты T-test для кинетических кривых потери массы исследуемыми образцами

	Среднее значение выборки 1	Среднее значение выборки 2	Значение критерия Стьюдента	Число степеней свободы	p	Объем 1 выборки	Объем 2 выборки	Стандартное отклонение первой выборки	Стандартное отклонение второй выборки	Значение критерия Фишера	p уровень значимости t-критерия
V2 vs. V3	0,005045	0,004783	1,72709	28	0,09517	15	15	0,000202	0,000551	7,45934	0,000577
V3 vs. V4	0,004783	0,004632	1,01384	28	0,31934	15	15	0,000551	0,000168	10,74704	0,00007
V2 vs. V5	0,005045	0,005124	-0,51617	28	0,609791	15	15	0,000202	0,00056	7,71126	0,000479
V2 vs. V6	0,005045	0,005188	-1,8745	28	0,071329	15	15	0,000202	0,000217	1,16052	0,784506
V2 vs. V7	0,005045	0,005365	-0,91069	28	0,37023	15	15	0,000202	0,001346	44,48358	0
V3 vs. V5	0,004783	0,005124	-1,68082	28	0,103923	15	15	0,000551	0,00056	1,03377	0,951328
V3 vs. V7	0,004783	0,005365	-1,54917	28	0,132571	15	15	0,000551	0,001346	5,96347	0,001941
V3 vs. V8	0,004783	0,004771	0,07761	28	0,938689	15	15	0,000551	0,000165	11,20975	0,000054
V6 vs. V5	0,005188	0,005124	0,41356	28	0,682345	15	15	0,000217	0,00056	6,64469	0,001089
V6 vs. V7	0,005188	0,005365	-0,50127	28	0,620101	15	15	0,000217	0,001346	38,33087	0
V7 vs. V5	0,005365	0,005124	0,63926	28	0,527849	15	15	0,001346	0,00056	5,76865	0,00231
V7 vs. V8	0,005365	0,004771	1,69457	28	0,101253	15	15	0,001346	0,000165	66,84901	0

3.4.2 Исследование устойчивости к окислению пропитанных модельных образцов

На рисунке 3.45 приведены результаты испытаний пропитанного образца на окисление в токе воздуха при 700 °С.

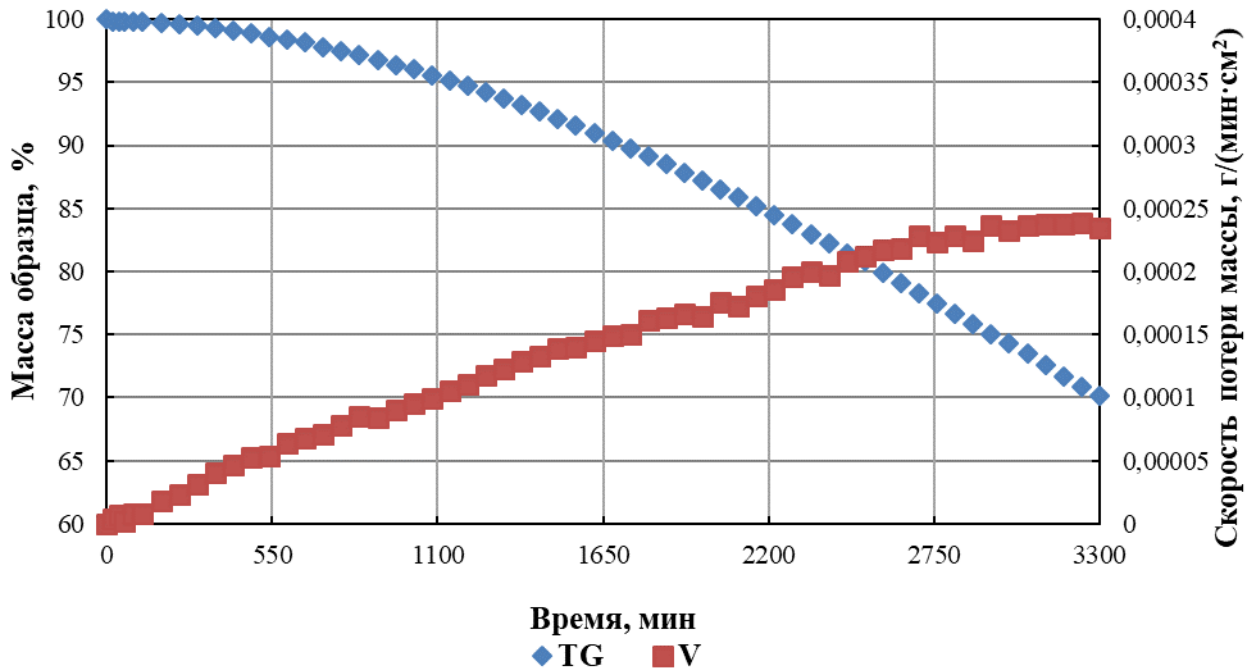


Рисунок 3.45 — Результаты длительных испытаний пропитанного образца в изотермических условиях

Скорость потери массы для пропитанного образца равномерно возрастала на протяжении 3000мин, после чего стабилизировалась на значении $\sim 0,00024$ г/(мин·см²). Итоговая потеря массы за 3300 минут составила 29,9%. Результаты испытаний пропитанных модельных образцов приведены в таблицах 3.16 и 3.17.

Таблица 3.14 — Результаты для образцов графита, пропитанных раствором

Объем выборки	12
Плотность графита, г/см ³	1,755
СКО плотности, г/см ³	0,009
Мокрый привес, мас.%	8,2
СКО м. привеса, мас.%	0,8
Сухой привес, мас.%	2,7
СКО с. привеса	0,2
Потеря массы (800°С, 5 ч), %	2,9
СКО потери массы, %	0,8

Таблица 3.15 — Результаты обработки и испытаний 12 образцов 50*50*50, пропитанных раствором

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Среднее
длина, мм	44,85	50,25	44,70	50,68	51,25	45,00	50,40	45,50	50,80	50,50	50,50	47,25	
ширина, мм	49,25	46,75	48,85	50,75	49,85	49,75	50,75	50,00	50,25	50,00	46,95	45,70	
высота, мм	48,60	51,50	49,25	49,65	47,65	50,00	50,00	51,95	50,75	47,85	49,50	49,25	
масса, г	185,88	209,44	186,72	223,78	211,78	193,15	221,68	206,86	226,30	210,61	204,26	183,51	
диаметр отверстия, мм	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	5,50	
длина отверстия, мм	44,85	50,25	44,70	50,68	51,25	45,00	50,40	45,50	50,80	50,50	50,50	47,25	
объем, см ³	106,29	119,79	106,48	126,50	120,52	110,87	126,69	117,11	128,34	119,62	116,16	105,22	
Дк, г/см ³	1,75	1,75	1,75	1,77	1,76	1,74	1,75	1,77	1,76	1,76	1,76	1,74	1,76
масса после пропитки, г	201,86	226,92	197,57	241,98	227,88	208,25	241,48	222,16	243,06	228,25	220,94	198,98	
привес, %масс	8,6	8,35	7,85	8,13	7,5	7,82	8,93	7,68	7,71	8,38	8,17	8,43	8,186364
масса после сушки, г	191,07	214,23	191,23	229,70	218,04	198,18	227,84	211,95	232,49	216,55	210,40	188,20	
привес после сушки, г	5,19	4,79	4,51	5,92	6,26	5,03	6,16	5,09	6,19	5,94	6,14	4,69	5,49
привес после сушки, %масс	2,79	2,29	2,42	2,65	2,96	2,60	2,78	2,46	2,74	2,82	3,01	2,56	2,67
Дк после сушки, г/см ³	1,80	1,79	1,80	1,82	1,81	1,79	1,80	1,81	1,81	1,81	1,81	1,79	1,80
масса после окислительного обжига, г	185,38	206,26	187,22	224,76	208,37	191,2	223,45	206,8	223,98	210,34	205,48	184,05	
потеря массы после обжига, %	2,98	3,72	2,10	2,15	4,43	3,52	1,93	2,43	3,66	2,87	2,34	2,21	2,86
Загрузка на обжиг (порция/позиция)	1(2)	1(1)	1(7)	1(12)	2(2)	2(1)	2(7)	2(12)	3(2)	3(1)	3(7)	3(12)	

3.4.3 Исследование устойчивости к окислению отдельных частей укрупненных образцов

Для оценки жаростойкости по глубине образцов 150×150×250 мм были выбраны образцы 5-12 из таблицы 3.8. Их сокращенные характеристики приведены в таблице 3.18.

Данные образцы подготавливались так как описано в разделе 2.4.5 и испытывались по методике, описанной в разделе 2.3.3. Полученные результаты приведены в таблице 3.19. Также представлены данные по окислению частей образцов 6, 8 и 10, отраженные в таблицах 3.20, 3.21 и 3.22 соответственно.

Таблица 3.16 — Результаты экспериментов по пропитке образцов 150*150*250мм

№ опыта	5	6	7	8	9	10	11	12
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78
Пористость, %	15,2	15,4	15,1	15,2	15,1	15,5	14,9	15,16
Продолжительность предварительной выдержки под вакуумом, мин	150	180	360	180	180	180	180	180
Время насыщения, мин	176	177	191	191	209	195	181	200
Уровень ватерлинии	148	155	143	158	138	143	150	147
Привес в пересчете на погруженную в раствор часть, %	4,84	5,07	5,16	5,46	5,68	5,57	5,08	5,45
Время сушки на 150 °С	99	111	109	114	124	119	105	114
Сухой привес, %	2,3	2,51	2,55	2,54	2,67	2,63	2,37	2,56
Эффективность пропитки, %	43	44	46	49	51	49	46	49

Таблица 3.17 — Обобщенные результаты оценки жаростойкости пропитанных 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

Таблица 3.18 — Результаты испытаний на жаростойкость пропитанного образца №6

№ пп	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Количество сторон	3	2	3	2	1	2	3	2	3	2	1	2	1	0	1	2	1	2
m, г	212,93	207,5	219,38	211,12	202,82	216,82	219,52	211,09	220,89	207,24	195,39	198,78	210,32	190,35	194,61	236,25	217,26	237,61
a, мм	49,4	47,1	50	48,15	48,35	48,3	49,25	47,6	50,25	49,25	48,55	46,55	50,1	48,5	48,5	51,9	51,9	53,1
b, мм	49,4	49,1	49,15	49,5	47,05	49,4	49,75	50	49,7	47,6	47,8	47,95	47,1	46,75	46,5	50,75	50,25	50,45
c, мм	48,65	49,75	49,5	49,45	49,85	50,45	49,6	49,65	49	49,5	47	49,8	49,65	47,95	48,95	49,9	47,2	49,75
длина отверстия, мм	49,4	47,1	50	48,15	48,35	48,3	49,25	47,6	50,25	49,25	48,55	46,55	50,1	48,5	48,5	51,9	51,9	53,1
d отверстия, мм	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Dк, г/см ³	1,79	1,80	1,80	1,79	1,79	1,80	1,81	1,79	1,80	1,79	1,79	1,79	1,79	1,75	1,76	1,80	1,76	1,78
Загрузка на обжиг (порция/позиция)	4(4)		3(4)	3(3)	4(3)	4(7)	4(11)				4(5)	3(12)	3(11)	3(7)		4(12)		
масса после обжига, г	188,44		196,64	197,65	185,56	204,05	208,08				166,32	181,87	189,36	168,79		219,19		
потеря массы в ходе обжига, г	24,49		22,74	13,47	17,26	12,77	11,44				29,07	16,91	20,96	21,56		17,06		
потеря массы в ходе обжига, %	11,50		10,37	6,38	8,51	5,89	5,21				14,88	8,51	9,97	11,33		7,22		

Таблица 3.19 — Результаты испытаний на жаростойкость пропитанного образца №8

№ пп	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Количество сторон	3	2	3	2	1	2	3	2	3	2	1	2	1	0	1	2	1	2
m, г	211,64	217,62	201,18	209,31	195,96	209,54	218,12	213,63	207	199,8	201,2	201,97	196,14	194,56	202,78	202,07	207,76	186,01
a, мм	49,9	48,5	49,45	48,3	46,5	49,1	51,5	48,25	49,9	48,85	47,5	47,75	49,35	46,5	47,45	49	46,95	47,3
b, мм	48,95	50,6	48,5	50	49,9	49,6	48,55	49,6	48,85	47,25	49,25	49,6	47,8	47,75	49,55	47,25	48,85	48,45
c, мм	49,25	49,7	47,8	48,9	47,5	48,9	49,6	51	48,75	49	48,5	49,1	49,45	49,25	48,8	48,8	50,85	46,5
длина отверстия, мм	49,9	48,5	49,45	48,3	46,5	49,1	51,5	48,25	49,9	48,85	47,5	47,75	49,35	46,5	47,45	49	46,95	47,3
d отверстия, мм	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Дк, г/см ³	1,76	1,78	1,75	1,77	1,78	1,76	1,76	1,75	1,74	1,77	1,77	1,74	1,68	1,78	1,77	1,79	1,78	1,75
Загрузка на обжиг (порция/позиция)			5(4)			5(3)				5(12)				5(7)	5(11)			
масса после обжига, г			184,28			181,74				185,8				174,91	182,26			
потеря массы в ходе обжига, г			16,9			27,8				14				19,65	20,52			
потеря массы в ходе обжига, %			8,40			13,27				7,01				10,10	10,12			

Таблица 3.20 — Результаты испытаний на жаростойкость пропитанного образца №10

№ пп	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Количество сторон	3	2	3	2	1	2	3	2	3	2	1	2	1	0	1	2	1	2
m, г	214,27	208,26	221,14	206,65	202	210,75	217,47	213,98	222,47	231,76	211,67	226,32	228,08	205,16	214,46	236,01	215,34	224,79
a, мм	49,4	48,275	48,85	48,1	48,2	48,025	48,5	48,525	51	50,18	51,375	50,3	48,125	48,25	47,625	51,2	46,335	50,725
b, мм	49,275	49,25	49,425	48,675	47,95	48,4	49,275	50,9	49,625	51,1	50,275	49,975	51,475	46,025	50,7	49,775	52,2	50,425
c, мм	48,325	48,65	50,125	48,9	48,5	50	50,475	47,975	48,475	50,25	45,875	50,225	51,125	52,05	49,425	51,75	49,775	49,225
длина отверстия, мм	49,4	48,275	48,85	48,1	48,2	48,025	48,5	48,525	51	50,18	51,375	50,3	48,125	48,25	47,625	51,2	46,335	50,725
d отверстия, мм	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Дк, г/см ³	1,82	1,80	1,83	1,80	1,80	1,81	1,80	1,81	1,81	1,80	1,79	1,79	1,80	1,77	1,80	1,79	1,79	1,78
Загрузка на обжиг (порция/позиция)	6(1)	6(6)	7(4)	7(3)	7(11)			7(12)	6(10)			6(9)	6(2)	7(7)				
масса после обжига, г	201,29	200,94	205,16	188,9	186,23			196,2	210,43			197,48	202,43	186,6				
потеря массы в ходе обжига, г	12,98	7,32	15,98	17,75	15,77			17,78	12,04			28,84	25,65	18,56				
потеря массы в ходе обжига, %	6,06	3,51	7,23	8,59	7,81			8,31	5,41			12,74	11,25	9,05				

3.5 Определение эксплуатационных показателей пропиточного раствора

3.5.1 Исследование возможности циклирования пропиточного раствора

Циклируемость раствора — один из ключевых технологических параметров, поэтому было принято решение его исследовать. Оценивали данный параметр на образцах размером 50*50*50мм, пропитывали их по методу, описанному в разделе 3.2.1. Раствор не обновляли в течение 15 циклов, как видно из таблицы 3.23, отклонения привесов и отношения концентраций Zn/Al после каждого опыта не превышают 5% и обусловлены погрешностью самого метода.

Таблица 3.21 — Результаты циклирования раствора на образцах 50*50*50 мм

№	Привес, %	Отклонение от среднего привеса, %	C Zn, г/л	C Al, г/л	C Zn/C Al	Отклонение от среднего соотношения C Zn/C Al, %
МЦС1	5,91	1,86	104,32	23,82	4,38	2,18
МЦС2	5,76	0,72	105,42	22,83	4,62	3,13
МЦС3	5,57	3,91	106,45	24,29	4,38	2,12
МЦС4	5,65	2,62	110,70	23,67	4,68	4,46
МЦС5	5,94	2,43	106,12	22,65	4,69	4,64
МЦС6	5,72	1,42	106,45	23,82	4,47	0,19
МЦС7	5,87	1,28	104,32	22,93	4,55	1,61
МЦС8	5,52	4,85	105,38	24,71	4,26	4,75
МЦС9	5,88	1,36	107,24	24,52	4,37	2,32
МЦС10	5,93	2,29	106,75	23,51	4,54	1,41
МЦС11	5,61	3,19	104,32	24,43	4,27	4,63
МЦС12	5,98	3,14	102,19	23,87	4,28	4,38
МЦС13	5,92	2,06	103,25	22,93	4,50	0,57
МЦС14	5,93	2,29	106,45	23,82	4,47	0,19
МЦС15	5,71	1,48	105,38	22,43	4,70	4,93

3.5.2 Исследование возможности очистки пропиточного раствора от взвешенных примесей графита

Базовый тест на сгущение.

Для проведения базового опыта по сгущению был приготовлен рабочий раствор с концентрацией твердой 50 г/л. Раствор поместили в мерный цилиндр объемов 250 мл. тщательно перемешали при помощи плунжера и производили наблюдения в течении 1 часа.

Без добавления флокулянтов и коагулянтов осаждение не наблюдалось, что отражено на рисунке 3.46.



Рисунок 3.46 — Базовый тест на сгущение без применения флокулянтов и коагулянтов

Сгущение с применением флокулянтов

Был проведён подбор наиболее эффективного флокулянта, а также его оптимальной дозы. В таблице 3.24 указаны марки сравниваемых флокулянтов.

Таблица 3.22 — Характеристика использованных марок флокулянтов и коагулянта

№	Марка	Характеристика	Концентрация рабочего раствора флокулянта
1	Polypacs PDM	Органический катионный коагулянт с очень высокой плотностью заряда; бесцветная или светло-жёлтая жидкость	-
2	PolyramA-CS	Анионный флокулянт высоко молекулярный с высокой плотностью заряда; белый гранулированный порошок, полностью растворимый в воде	0,05%
3	PolyramAF-ML	Флокулянт; белый гранулированный порошок	0,05%
4	PolyramA-EZ	Флокулянт; белый гранулированный порошок	0,05%
5	Polyram A-SG	Флокулянт; белый гранулированный порошок	0,05%
6	Polyram AF-MH	Флокулянт; белый гранулированный порошок	0,05%
7	Polyram A-WZ	Флокулянт; белый гранулированный порошок	0,05%
8	Polyram A-DL	Флокулянт; белый гранулированный порошок	0,05%
9	Polyram A-CV	Анионный флокулянт средне молекулярный с низкой плотностью заряда; белый гранулированный порошок, полностью растворимый в воде	0,05%

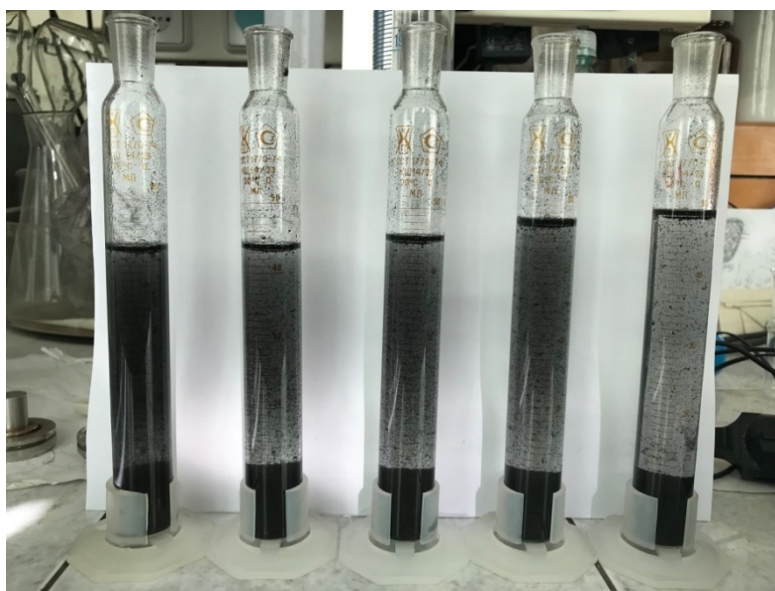


Рисунок 3.47 — Результат использования флокулянта PolyramA-CS спустя 1 час

В результате тестирования визуально определено, что для всех концентраций флокулянта наблюдается эффективное флокулообразование и высокая скорость осаждения твердой фазы пульпы. Типовой результат испытания

показан на рисунке 3.47. Для получения более чистого слива необходимо увеличить продолжительность отстаивания. Во всех случаях получен слабо мутный осветлённый слой, однако прозрачность раствора увеличивается с повышением концентрации флокулянта в растворе. Результаты теста на сгущение сведены в таблицу 3.25, а также на рисунке 3.48 представлены наиболее перспективные.

Таблица 3.23 — Результаты теста на сгущение с использованием флокулянтов различных марок и коагулянта

№	Марка	Зона осветлённого раствора, мл				
		$m_{\phi} = 2$ мл	$m_{\phi} = 4$ мл	$m_{\phi} = 6$ мл	$m_{\phi} = 8$ мл	$m_{\phi} = 10$ мл
1	PolyрамА-CS	33	36	37	39	40
2	PolyрамAF-ML	33	36	37	39	42
3	PolyрамА-EZ	31	32	35	36	38
4	Polyрам А-SG	32	34	36	38	39
5	Polyрам AF-MH	28	32	35	37	40
6	Polyрам А-WZ	31	35	36	37	40
7	Polyрам А-DL	31	34	37	37	39
8	Polyрам А-CV	н/р	н/р	36	40	42

н/р — не различается

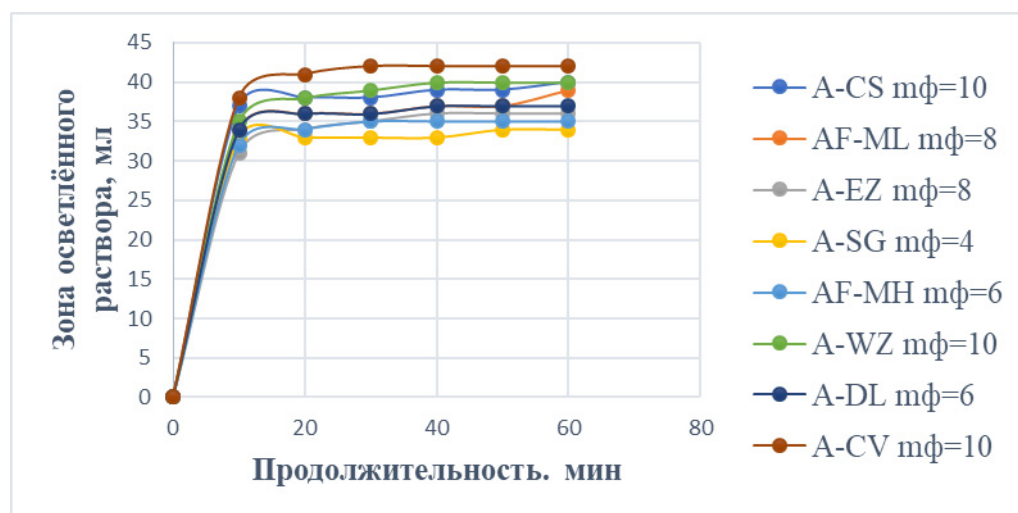


Рисунок 3.48 — Кривые сгущения для наиболее перспективных флокулянтов

Проведение опытов по фильтрации

Тестовый опыт по фильтрации. Для определения скорости фильтрации в зависимости от толщины образующегося осадка на поверхности фильтра, проводились эксперименты с использованием проб пульпы разного объема от 50

до 250 мл с шагом в 50 мл. Для каждого объёма фиксировалось время фильтрации. Результаты опытов представлены на рисунке 3.49.

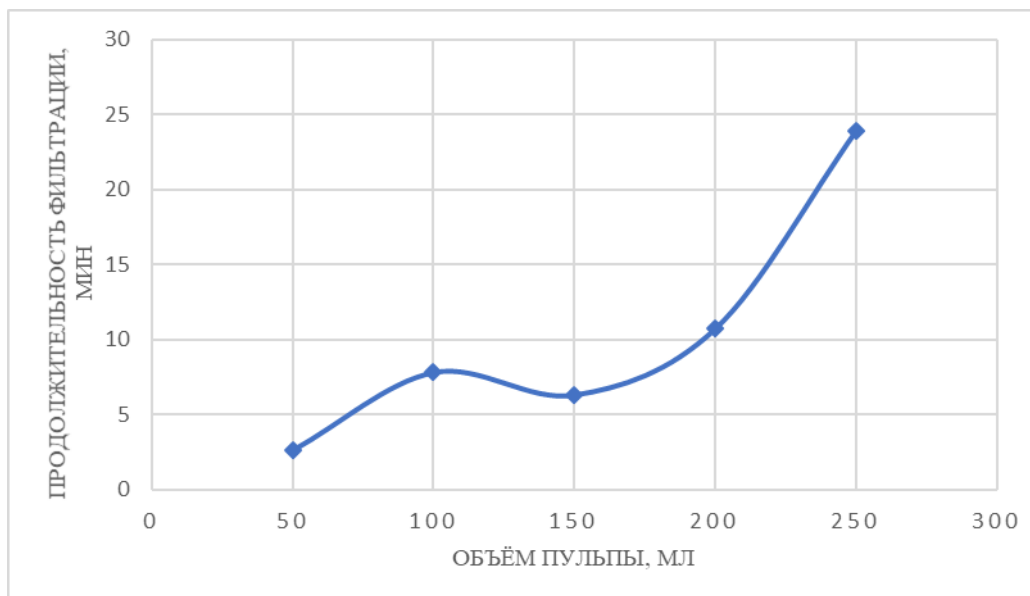


Рисунок 3.49 — Зависимость продолжительности фильтрации от объёма пульпы

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при минимальном слое осадка на поверхности фильтра удельная скорость фильтрации составляет $0,24 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$, с увеличением слоя осадка скорость фильтрации уменьшается в два раза и равна $0,12 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность очистки пропиточного раствора методом сгущения представленной пульпы. По результатам сравнительного тестирования 8 типов флокулянтов выбраны наиболее перспективные для дальнейших исследований с точки зрения скорости сгущения и чистоты осветленного слоя. Предварительный расход флокулянта составляет $0,5\text{--}1,0 \text{ кг}$ на 1 т твердого.

3.6 Выводы по главе 3

Конечная структура покрытия, определения методом рентгеновской дифракции, представляет собой кристаллическую смесь метафосфатов алюминия и цинка.

Исследование пропиточного раствора выбранного состава методом комплексного термического анализа показало, что конечная температура термообработки образцов электродного графита после их пропитки должна быть

не менее 550 °С, что обеспечит образование кристаллической структуры метафосфата алюминия через дигидропирофосфатную форму.

Для смачиваемости образцов электродного графита пропиточным раствором целесообразно в качестве ПАВ использовать изопропиловый спирт в количестве 2 мас.%, что обеспечивает наиболее глубокое проникновение раствора в открытые поры образцов.

Достижение максимальных привесов после пропитки образцов обеспечивается пропиткой 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.

Термообработку пропитанных образцов целесообразно вести в 2 этапа на первом 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 не менее 550 °С. Кинетика сушки образцов достоверно описывается по уравнению равномерно сжимающейся сферы.

Укрупнение масштаба эксперимента до образцов, размеры которых сопоставимы с промышленными анодами магниевых электролизеров показало, что несмотря на снижение общей эффективности пропитки, поскольку даже для образцов, вырезанных из центра пропитанного блока, стороны которых не находились в непосредственном контакте с пропиточным раствором, достигается двукратное повышение устойчивости к окислению.

Пропиточный раствор при промышленном применении разработанной технологии может быть использован многократно, при условии восполнения его потери на пропитку и поддержании концентрации основных компонентов на постоянном уровне.

Для очистки оборотного раствора от накапливающихся примесей, в виде взвеси тонкодисперсного графита, эффективно может быть использовано сгущение с применением флокулянтов с последующей фильтрацией.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ГРАФИТИРОВАННЫХ АНОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

4.1 Описание технологического процесса получения устойчивого к окислению электродного графита с использованием разработанной аппаратурно-технологической схемы

Если принять объём годового производства магния за 40 тысяч тонн, то при расходе графита 25 кг/т Mg, получим годовой расход графита 1000 тонн.

Т. о. минимальная производительность линии пропитки, для обеспечения восполнения израсходованного графита, составляет 1 тыс. тонн в год.

На участке получения жаростойкого графита осуществляется ряд технологических операций, обеспечивающих пропитку электродных графитовых блоков раствором дигидрофосфатов цинка и алюминия для повышения жаростойкости, а именно:

1. Приготовление пропиточного раствора.
2. Пропитка электродных графитовых блоков в автоклаве.
3. Очистка пропиточного раствора после пропитки от графитовой взвеси и механических примесей.
4. Сушка и прокалка пропитанных электродных блоков.

Технологический расчет производственного цеха по пропитке электродного блока велся исходя из следующих параметров:

Производительность (тонн пропитанных блоков в год) = 1000 т/год;

Геометрические параметры графитовых блоков: 150*330*2200 мм;

Кажущаяся плотность графитовых блоков $\rho_{\text{граф.блока}}$ = 1,75 г/см³.

Объем, который занимает один графитовый блок, рассчитывается по формуле (4.1):

$$V_{\text{граф.блока}} = 150 \text{ мм} \cdot 330 \text{ мм} \cdot 2200 \text{ мм} = 108900000 \text{ мм}^3 (108\,900 \text{ см}^3); \quad (4.1)$$

Масса графитового блока определяется по формуле (4.2):

$$m_{\text{граф.блока}} = V_{\text{граф.блока}} \cdot \rho_{\text{граф.блока}} = 108\,900 \text{ см}^3 \cdot 1,75 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} = 190,6 \text{ кг}; \quad (4.2)$$

Таким образом, при массе одного блока 190,6 кг производительность завода по блокам равна примерно 5250 блоков в год или 15 блоков в сутки.

Процесс пропитки складывается из следующих этапов:

Пропитка под вакуумом в течение 6 часов (3 часа предварительного вакуумирования + 3 часа пропитки под вакуумом);

Сушка в течение 5 часов при температурах 100 °С и 150 °С;

Прокалка при температуре 600 °С в течение 2 часов.

Итого общее время составляет 14 часов, с учетом времени, затраченного на перемещение заготовок.

Таким образом, для обеспечения нужной производительности участка необходимо пропитывать 15 блоков в сутки. Для ведения вышеописанных процессов может быть предложена схема, приведенная на рисунке 4.1 и включающая в себя компоненты из таблицы 4.1.

Приготовление пропиточного раствора

Приготовление пропиточного раствора осуществляется в баке Е-5, в котором предусмотрено перемешивание и нагрев до 45 С. Управление температурным режимом осуществляется клапаном на линии с горячей водой, который регулируется по сигналу с датчика ТТ1-5. Необходимый объем раствора поддерживается по сигналу с датчика уровня LI-5, корректировка химического состава — с датчика АТ1-5. Приготовление свежего пропиточного раствора осуществляется 1–2 раза в 7 суток в соотношении 2 объема дигидрофосфата цинка на 1 объем дигидрофосфата алюминия и 3 % ПАВ. В случае снижения концентрации фосфорной кислоты в растворе или отдельных компонентов, выявленного по результатам лабораторных анализов, состав раствора в баке Е-5 может корректироваться путем добавления отдельных компонентов из баков Е-1..Е-4.

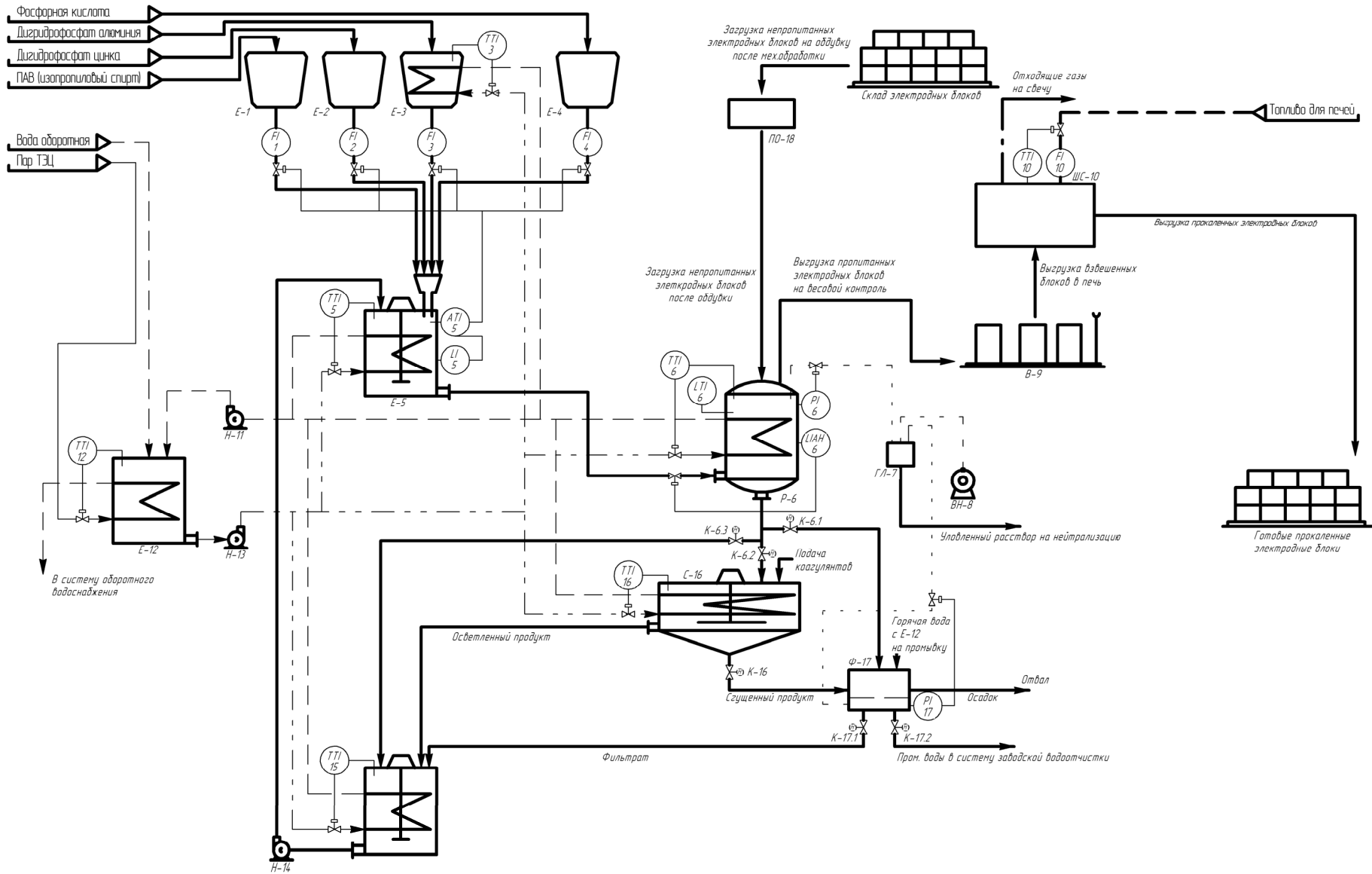


Рисунок 4.1 — Принципиальная аппаратурно-технологическая схема установки получения жаростойкого графита

Таблица 4.1 — Экспликация основного и вспомогательного оборудования установки получения жаростойкого графита

№ позиции	Наименование
Е-1	Бак ПАВ (изопропиловый спирт)
Е-2	Бак раствора дигидрофосфата цинка
Е-3	Бак (с нагревом) раствора дигидрофосфата алюминия
Е-4	Бак раствора фосфорной кислоты
Е-5	Бак для приготовления пропиточного раствора (с нагревом и перемешиванием)
Р-6	Реактор(автоклав) для пропитки образцов (с нагревом)
ГЛ-7	Ресивер для сбора уловленного раствора
ВН-8	Вакуумный насос
В-9	Весы для взвешивания пропитанных блоков
ШС-10	Печь для сушки и прокалки образцов
Н-11	Насос
Е-12	Бак для подогрева воды (с нагревом)
Н-13	Насос
Н-14	Насос
Н-15	Насос
Е-16	Бак для сбора раствора после пропитки (с нагревом и перемешиванием)
С-17	Сгуститель (с нагревом и перемешиванием)
Ф-18	Фильтр
Н-19	Насос
ПО-20	Пункт обдувки непропитанных образцов после обдувки

Изопропиловый спирт (поверхностно-активное вещество для смачивания поверхности графита) поступает самотеком из бака Е-1 в количестве 3 % от общего количества растворов дигидрофосфата алюминия и цинка. Управление потоком осуществляется клапаном, который регулируется по сигналу с датчиков FI-1 и АТИ-5.

Раствор дигидрофосфата цинка поступает самотеком из бака Е-2. Управление потоком осуществляется клапаном, который регулируется по сигналу с датчика FI-2.

Раствор дигидрофосфата алюминия поступает самотеком из бака Е-3. Управление потоком осуществляется клапаном, который регулируется по сигналу с датчиков FI-3 и АТИ-5. В баке Е-3 предусмотрен нагрев до 60 °С для предотвращения разложения дигидрофосфата алюминия. Управление температурным режимом осуществляется клапаном на линии с горячей водой, который регулируется по сигналу с датчика ТТИ-3.

Раствор фосфорной кислоты поступает самотеком из бака Е-4. Управление потоком осуществляется клапаном, который регулируется по сигналу с датчиков FI-1 и АТИ-5.

Пропитка электродных графитовых блоков в автоклаве

Пропитка электродных графитовых блоков осуществляется в автоклаве Р-6, в котором предусмотрен нагрев до 45 °С.

Электродные графитовые блоки со склада поступают на пункт обдувки ПО-18 после механической обработки, затем после обдувки загружаются в автоклав Р-6. В автоклаве Р-6 с помощью вакуумного насоса ВН-8 через ресивер ГЛ-7 создается разрежение как для предварительной дегазации образца, так и для создания разрежения в ходе пропитки. Пропиточный раствор из бака Е-5 самотеком поступает в автоклав. Регулировка разрежения давления в автоклаве осуществляется по сигналу с датчика PI-6, управление температурным режимом осуществляется клапаном на линии с горячей водой, который регулируется по сигналу с датчика ТТИ-6, контроль за уровнем раствора в автоклаве по сигналу с датчика LTI-6. Кроме того в автоклаве Р-6 предусмотрен сигнальный датчик рабочего уровня раствора LIАН-6, по достижению которого подается сигнал на отсекку клапана на линии подачи раствора из Е-5.

Уловленный ресивером ГЛ-7 пропиточный раствор самотеком поступает на нейтрализацию.

Очистка пропиточного раствора

Раствор после пропитки из автоклава Р-6 поступает в зависимости от содержания графитовой взвеси либо на предварительное сгущение в сгуститель С-16 с последующей фильтрацией, либо сразу в нутч-фильтр Ф-17.

При высоком содержании графитовой взвеси раствор после пропитки из автоклава Р-6 самотеком поступает в сгуститель С-16, в котором предусмотрен нагрев до температуры 45 °С и перемешивание. Управление подачей раствора из автоклава Р-6 в сгуститель С-16 осуществляется с помощью ручного шарового крана К-6.2. Управление температурным режимом осуществляется клапаном на линии с горячей водой, который регулируется по сигналу с датчика ТТИ-16. Осветленный продукт поступает в промежуточный бак Е-15, в котором предусмотрен нагрев до 45 °С и перемешивание. Управление температурным режимом в баке Е-15 осуществляется клапаном на линии с горячей водой, который регулируется по сигналу с датчика ТТИ-15. Сгущенный продукт подается в нутч-фильтр Ф-17, который подключен к вакуумному насосу ВН-8 через ресивер ГЛ-7. Слив сгущенного продукта из сгустителя С-16 в нутч-фильтр Ф-17 контролируется ручным шаровым краном К-16. В нутч-фильтр подается горячая вода на промывку осадка из Е-13, промывные воды отправляются в систему заводской водоочистки. Контроль давления в нутч-фильтре Ф-19 осуществляется с помощью датчика РИ-17. После промывки осадок отправляется в отвал, а фильтрат в промежуточный бак Е-15. Слив фильтрата контролируется ручным шаровым краном К-17.1, слив промывных вод — ручным шаровым краном К-17.2.

При низком содержании графитовой взвеси в растворе после пропитки раствор из автоклава Р-6 самотеком поступает в нутч-фильтр Ф-17. Слив раствора из автоклава Р-6 контролируется ручным шаровым краном К-6.1. Полученный фильтрат самотеком поступает в бак Е-15. Осадок промывается горячей водой в отвал. Слив фильтрата контролируется ручным шаровым краном К-17.1.

Сушка и прокалки пропитанных электродных блоков

Пропитанные электродные блоки выгружаются из автоклава Р-6 на весовой контроль В-9, где определяются основные параметры привеса. В случае неудовлетворительного результата пропитки блоки повторно направляются на повторную пропитку в автоклав Р-6.

В случае удовлетворительного привеса пропитанные электродные блоки направляются в топливную печь ШС-10 для сушки и последующей прокалики. Регулировка и контроль температуры в сушильной печи ШС-10 осуществляется по сигналам с датчиков ТТ1-10 и FI-10. Отходящие газы из печи ШС-10 направляются на свечу.

После прокалики прокаленные электродные блоки направляются на склад.

Обогрев основной технологической аппаратуры

Поддержание повышенной температуры в Е-3, Е-5, Е-15, Р-6, С-16 отапливаются горячей водой через змеевики. Горячая вода поступает из бака Е-12, в котором она подогревается паром через змеевик. Конденсат из змеевиков бака Е-12 после поступает в систему оборотного водоснабжения. Контроль и регулировка температуры в баке Е-12 осуществляется по сигналу с датчика ТТ1-12.

Горячая вода из Е-12 с помощью насоса Н-14 поступает в коллектор, через который осуществляется подача горячей воды в аппараты: Е-3, Е-5, Р-6, С-16, Е-15. Далее холодная вода из аппаратов Е-3, Е-5, Р-6, С-16, Е-15 с помощью насоса Н-12 обратно поступает в бак Е-12 для начала нового цикла отопления.

4.2 Оценка экономической эффективности от внедрения разработанного способа

Комплекс проведенных исследований позволил разработать контуры технологии, которая обеспечивает получение электродного графита с высокой долгосрочной жаростойкостью. Полученные результаты показывают, как минимум, двукратное снижение скорости окисления графитированных электродов по всему сечению брусьев. Повышение жаростойкости анодов электролизеров для получения магния позволит увеличить интервал между капитальными ремонтами агрегатов, также сохранение сечения электродов обеспечит поддержание выхода по энергии на высоком уровне, что в итоге снизит себестоимость производимого металла.

Экономическая эффективность разработанной технологии пропитки электродного графита водным раствором дигидрофосфатов алюминия и цинка обусловлена простотой эксплуатации предложенного оборудования и технологических решений, а также высокой оборачиваемостью пропиточного раствора.

Исходные данные для оценки затрат:

Количество производимого в России магния — 40 тыс. тонн в год.

Расход графита — 25 кг на 1 т произведенного магния, или 1000 тонн в год.

Массогабаритные характеристики пропитываемых электродов:

- длина/ширина/высота — 330/150/2200 мм;
- кажущаяся плотность — 1,75 г / см²;
- масса — 190,6 кг.

Т. о. в рамках графика плановой замены анодов, необходимо пропитывать 1000 тонн в год, или 15 штук в день. Для расчета количества компонентов, приведенного в таблице 4.2, было принято:

- пропитке подвергается половина высоты электрода;
- привес после пропитки 8,3 % (на пропитанную часть).

Таблица 4.2 — Оценка годового расхода на компоненты раствора

Наименование	% массовый	Требуемое кол-во, т/год	Стоимость, тыс. руб/т	Стоимость тыс. руб
Al(H ₂ PO ₄) ₃	7,95	3,30	75	247,44
Zn(H ₂ PO ₄) ₂ +2H ₂ O	25,92	10,76	173	1860,93
H ₃ PO ₄ (85%)	13,38	5,55	55	305,40
Изопропанол	1,97	0,82	81	66,22
Вода	50,78	21,07	0,007	0,15
Флокулянт	(0,05)	0,042	75	0,12
			Сумма	2480,26

Затраты электроэнергии оценены сильно упрощенно, приняв во внимание только самые крупные, на сушку и прокалку блоков, не учитывая такие как: насосное оборудование, мешалки, подъемное оборудование. Требуемое

количество энергии для выпаривания воды $E_{вод}$ и нагрева блока до температуры прокаливания $E_{граф}$ находим по формулам (4.3) и (4.4):

$$E_{вод} = \left(4200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot (100^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) + 2,26 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \right) \cdot 21,07 \cdot 10^3 \text{ кг} \\ = 5,47 \cdot 10^{10} \text{ Дж}; \quad (4.3)$$

$$E_{граф} = 750 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot (600^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) \cdot 10^6 \text{ кг} = 4,35 \cdot 10^{11} \text{ Дж}. \quad (4.4)$$

Если принять КПД нагревательных устройств за 80% и выразить в кВт·ч, получим уравнение (4.5):

$$E_{общ} = \frac{E_{граф} + E_{вод}}{0,8 \cdot 3,6 \cdot 10^6} = 1,7 \cdot 10^5 \text{ кВт} \cdot \text{ч}. \quad (4.5)$$

При стоимости 1 кВт·ч электроэнергии 5 рублей, затраты на нагрев составят 850 тыс. руб. Сопутствующие и неучтенные затраты примем примерно равными затратам на реагенты и подогрев. Т. о. ежегодные затраты на осуществление пропитки оцениваются в 6,7 млн. рублей, без учета амортизации оборудования общей оценочной стоимостью 42,175 млн. рублей, указанного в таблице 4.3.

При стоимости электродного графита около 110 тыс. рублей за тонну, ежегодно расходуется графита на 110 млн. рублей. Оценочное снижение затрат, без учета инфляции и тому подобных факторов, при продлении срока службы анодов в 1,5 раза и амортизации оборудования в течение трех лет, в соответствии с уравнениями (4.6) – первые 3 года и (4.7) – последующие, составляет:

$$110 - \left(\frac{110}{1,5} + \frac{42,175}{3} + 6,7 \right) = 15,9 \frac{\text{млн.руб}}{\text{год}}; \quad (4.6)$$

$$110 - \left(\frac{110}{1,5} + 6,7 \right) = 29,97 \frac{\text{млн.руб}}{\text{год}}. \quad (4.7)$$

Также следует отметить, что выбранное оборудование, при круглосуточном использовании с одновременным пропитыванием одной партии и сушки другой, позволяет обрабатывать до 3750 тонн в год.

Таблица 4.3 — Стоимость оборудования

№	Наименование	Кол-во	Характеристики	Стоимость единицы оборудования, тыс. руб.	Итого, тыс. руб.	Примечания
1	Вакуумная камера для пропитки	2	Размеры: диаметр 1500 мм, высота 3000 мм Остаточное давление не более 50мбар Температура 55 °С Исполнение — нержавеющая сталь (AISI 304)	630	1260	Стоимость подсчитана как за чан из нержавеющей стали объемом 5 м ³ , возможно требуется применения повышающего коэффициента
2	Емкость с перемешиванием	2	Объем 10 м ³ Температура 55 °С Исполнение — нержавеющая сталь (AISI 304)	13050	26100	
3	Емкость с перемешиванием	1	Объем 2 м ³ Исполнение — нержавеющая сталь (AISI 304)	705	705	
4	Емкость	2	Объем 4 м ³ Исполнение — нержавеющая сталь (AISI 304)	550	1100	
5	Емкость с подогревом	1	Объем 3 м ³ Температура 55 °С Исполнение — нержавеющая сталь (AISI 304)	645	645	
6	Сушильная печь	1	Рабочая камера не менее 3000*1800*1500 мм Температура до 600 °С	3255	3255	
7	Весы	1	Предел взвешивания 1,5т Погрешность не более 10кг	30	30	
8	Вакуум-насос	1	Остаточное давление не более 50 мбар Производительность не менее 70 м ³ /ч	7800	7800	Комплектная поставка
9	Нутч-фильтр	1	Площадь фильтрации не менее 0,5 м ² Исполнение — нержавеющая сталь (AISI 304)			
10	Насос	1	Производительность до 12 м ³ /ч	590	590	
11	Насос	2	Производительность до 5 м ³ /ч	345	690	
					42175	

4.3 Выводы по главе 4

Для промышленной эксплуатации разработанной технологии, ее аппаратно-технологическое оформление должно включать следующие узлы: емкостные аппараты для приготовления и дозирования компонентов пропиточного раствора, вакуумную камеру для пропитки электродов с вакуумной системой, весовой контроль, сушильную камеру для термообработки электродов после пропитки с системой очистки отходящих газов, сгуститель и нутч-фильтр для периодической очистки оборотного пропиточного раствора.

Предварительная технико-экономическая оценка разработанной технологии показала достижение эффекта в размере 15,9 млн. руб / год, в течение первых трех лет, и 29,97 млн. руб / год, в последующие годы.

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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ASTM — American Society for Testing and Materials;

DSC — дифференциальная сканирующая калориметрия (differential scanning calorimetry);

DTG — дифференциальная термогравиметрия (Derivative Thermogravimetry);

IC — ионный ток (ion current);

TG — термогравиметрия (Thermogravimetry);

КЛТР — коэффициент линейного термического расширения;

КТА — комплексный термический анализ;

ПАВ — поверхностно-активное вещество;

РФА (XRF) — рентгенофазовый анализ;

СКО — среднеквадратическое отклонение;

ЭДС — электродвижущая сила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бричкин, В. Н. Металлургия легких металлов. Производство алюминия и магния: Лабораторный практикум / В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков; Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет). – Санкт-Петербург, 2005. – 88 с. – ISBN 5-94211-229-0
2. Ветюков, М. М. Электрометаллургия алюминия и магния / М. М. Ветюков, А. М. Цыплаков, С. Н. Школьников. – Москва : Metallurgia, 1987. – 320 с.
3. Лебедев, В. И. Металлургия магния: учеб. пособие / В. И. Лебедев, В. И. Седых. – Иркутск: ИрГТУ, 2010. – 176 с.
4. Щеголев, В. И. Электролитическое получение магния. – Москва: Изд. дом «Руда и Металлы», 2002. – 366 с.
5. Николаев, И. В. Металлургия легких металлов: учебник для вузов/ И. В. Николаев, В. И. Москвитин, Б. А. Фомин // Москва : Интермет Инжиниринг, 2005. – 416 с.
6. Стефанюк, С. Л. Металлургия магния и других легких металлов / С. Л. Стефанюк. – Москва: Metallurgia, 1985. – 200 с.
7. Язев, В. Д. Создание электролизера для производства магния / В. Д. Язев. – Березники : «Графикс», 2007. – 715 с.
8. Kim, E. S. Experimental Study on the Oxidation of Nuclear Graphite and Development of an Oxidation Model / H. C. NO, E. S. Kim. – DOI 10.1016/j.jnucmat.2005.10.015 // J. Nucl. Materials. 2006. – V. 349, Nos. 1–2. – P. 182–194.
9. Локшин, М. З. Актуальные проблемы производства и переработки магния / М. З. Локшин, Г. С. Макаров // Цветные металлы. 2006. – № 5. – С. 46.
10. Фещенко, Р. Ю. Анализ механизма процесса окисления графита на основе литературных данных / Р. Ю. Фещенко // 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. 123–126.

11. 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. Матыльский. – DOI 10.21285/1814-3520-2021-3-380-390 // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 380–390.

12. El-Genk, M. S. Comparison of Oxidation Model Predictions with Gasification Data of IG-110, IG-430 and NBG-25 Nuclear Graphite / M. S. El-Genk, J.-M. P. Tournier // J. Nucl. Materials. 2012. – V.420, Nos. 1–3. – P. 141–158.

13. Blanchard, A. Irradiation Damage in Graphite Due to Fast Neutrons in Fission and Fusion Systems // IAEA-TECDOC-1154. 2003. P. 207–213.

14. Badenhorst, H. Modelling of Natural Graphite Oxidation Using Thermal Analysis Techniques / H. Badenhorst, B. Rand, W. Focke // J. Therm. Analysis and Calorimetry. 2010. V.99, No. 1. P. 211–228.

15. Lasithiotakisa, M. Application of an Independent Parallel Reactions Model on the Annealing Kinetics of BEPO Irradiated Graphite / M. Lasithiotakisa, B. J. Marsden, T. J. Marrow // J. Nucl. Materials. – 2012. – V. 427. – P. 95–109.

16. Li H. An Analytical Study on the Irradiation-Induced Stresses in Nuclear Graphite Moderator Bricks / H. Li, A. S. L. Fok, B. J. Marsden // J. Nucl. Materials. – 2008. – V. 372. – P. 164–170.

17. Lee, J. J. Oxidation Rate of Nuclear-Grade Graphite NBG-18 in the Kinetic Regime for VHTR Air Ingress Accident Scenarios / J. J. Lee, K. G. Tushar, K. L. Sudarshan // J. Nucl. Materials. – 2013. – V. 438, Nos. 1–3. – P. 77–87.

18. Wichner, R. P. Penetration Depth and Transient Oxidation of Graphite by Oxygen and Water Vapor / R. P. Wichner, T. D. Burchell, C. I. Contescu // *J. Nucl. Materials.* – 2009. – V. 393, No. 3. – P. 518–521.
19. Badenhorst H. Comparative Analysis of Graphite Oxidation Behavior Based on Microstructure / H. Badenhorst, W. Focke // *J. Nucl. Materials.* – 2013. – V. 442. – P. 75–82.
20. Smith, R. E. Determining the Acute Oxidation Behavior of Several Nuclear Graphite Grades / R. E. Smith, J. J. Kane, W. E. Windes. – DOI 10.1016/j.jnucmat.2020.152648 // *Journal of Nuclear Materials.* – 2021. – V. 545.
21. 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.
22. Theodosiou, A. Thermal oxidation of nuclear graphite: A large scale waste treatment option / A. Theodosiou, A. N. Jones, B. J. Marsden // *Plos one.* – 2017. – Т. 12. – No 8. – e0182860.
23. Ткаченко, Л. А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов / Л. А. Ткаченко, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин // *Неорганические материалы.* 2012. – т.48. – №3. – С. 261–271
24. Bacos, M. P. Carbon–Carbon Composites: Oxidation Behavior and Coatings Protection // *J. Phys. IV.* 1993. V. 3. P. 1895–1903
25. Fuller, J. New directions for the air force ceramics basic research program // *The 1st EChem Workshop on Electrosynthesis of High Temperature Materials from Non-Aqueous Media & Related Topics.* – 2002. – С. 5–32.
26. Сыркин, В. Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. – Москва : Наука, 2000. – С. 63–64.

27. Bouix, J. Reactive chemical vapor deposition (RCVD) as a method for coating carbon fibre with carbides / J. Bouix, C. Vincent, H. Vincent, R. Favre. – DOI 10.1557/PROC-168-305 //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1989. – Т. 168.

28. Патент № 5750450 А США, МПК С04В 35/58. Ablation resistant zirconium and hafnium ceramics : № 723,484 : заявл. 30.09.1996 : опубл. 12.05.1998 / Bull J., White M. J., Kaufman L. ; заявитель The united States of America as represented by the Administrator of the National Aeronautics and Space Administration. Washington D.C. – 8 с.

29. Патент № 20060121293 А1 США, МПК В32В 15/04, В32В 9/00. Thermal barrier coating/environmental barrier coating system for a ceramic-matrix composite (CMC) article to improve high temperature capability: № 11/006,292 : заявл. 06.12.2004 : опубл. 29.04.2008 / Boutwell B., Spitsberg I., Govern C., Nagaraj B. – 13 с.

30. Патент № 6632762 В1 США, МПК С04В 35/565, С04В 35/58. Oxidation resistant coating for carbon: № 09/987,493 : заявл. 15.11.2001 : опубл. 14.10.2003 / Zaykoski J. A., Talmy I. G., Ashkenazi K. J.; заявитель The United States of America as represented by the Secretary of the Navy, Washington, DC (US)

31. Патент № 101224816 В1 Южная Корея, МПК С04В 41/87, С04В 35/14, С04В 35/522, С04В 35/565, С04В 41/5059, Y10Т 428/26. Synthetic method for anti-oxidation ceramic coatings on graphite substrates: заявл. 28.02.2008, опубл. 21.01.2013 / Jung J. U., Myoung S. W., Kang J. H., Kim J. P.

32. Патент № 4599256 А США, МПК В32В 5/12, Self-healing oxidation-resistant carbon structure: № 598,117 : заявл. 29.02.1982, опубл. 08.07.1986 / Vasilos T. ; заявитель Avco Corporation, Wilmington, Mass. – 7 с.

33. Патент № 2529685 С1 Российская Федерация, МПК С04В 41/87. Керамическая суспензия для создания защитных высокотемпературных антиокислительных покрытий на углеродных материалах : № 2013137184/03 : заявл. 08.08.2013 : опубл. 27.09.2014 / Щербакова Г. И., Варфоломеев М. С.,

Кривцова Н. С. [и др.] ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений" (ФГУП "ГНИИХТЭОС").

34. Патент № 2240991 С2 Российская Федерация, МПК С04В 41/86, С04В 35/52, С04В 35/80. Углерод-углеродный композиционный материал и способ повышения его стойкости к окислению : № 2002123225/03 : заявл. 14.02.2001 : опубл. 27.11.2004 / Уолкер Т. Б., Букер Л. А. ; заявитель ХОНЕЙВЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ ИНК.

35. Патент № 2189368 С2 Российская Федерация, МПК С04В 41/87, С04В 35/00, С04В 41/50. Высокотемпературное покрытие : № 2000130626/03 : заявл. 07.12.2000 : опубл. 20.09.2002 / Солнцев С. С., Исаева Н. В., Ермакова Г. В. ; заявитель Государственное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов".

36. Патент № 07123151 В2 Япония, МПК С03С 25/26 Method of manufacturing a composite substrate: № US07/680,363 : заявл. 31.01.1992 : опубл. 25.12.1995 / Markovich V. R., Mukherjee S. P., Schaffer R. R., Seraphim D. P.

37. Патент № 2049763 С1 Российская Федерация, МПК С04В 41/87. Способ получения упрочняющего покрытия на пористых материалах : № 5023777/33 : заявл. 23.01.1992 : опубл. 10.12.1995 / Мальцев В. М., Бутакова Э. А., Корсун С. Д. [и др.].

38. Патент № 2103314 С1 Российская Федерация, МПК С09К 21/14. Огнезащитный материал для покрытий и способ его получения : № 95114853/04 : заявл. 05.09.1995 : опубл. 27.01.1998 / Годунов И. А., Авдеев В. В., Кузнецов Н. Г. [и др.] ; заявитель Акционерное общество закрытого типа "Гравионикс".

39. Патент № 2471751 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/58. Способ получения защитного покрытия и состав шихты для защитного покрытия : № 2011129440/03 : заявл. 06.07.2011 : опубл. 10.01.2013 /

Баньковская И. Б., Коловертнов Д. В., Васильева И. А. ; заявитель Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН).

40. Патент № 2265632 С1 Российская Федерация, МПК С09D 5/18. Композиция для огнезащитного покрытия : № 2004126125/04 : заявл. 26.08.2004 : опубл. 10.12.2005 / Сечина Г. Ю., Чернышова С. В., Кустов В. Г. [и др.] ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие (ФГУП) "Пермский завод им. С.М. Кирова".

41. Патент № 2272057 С1 Российская Федерация, МПК С09D 133/00, С09D 5/18, С09К 21/14. Состав для получения огнезащитных покрытий : № 2004125101/04 : заявл. 18.08.2004 : опубл. 20.03.2006 / Назаренко В. А., Костиков С. В., Симаков С. Ф., Андреев С. В. ; заявитель Закрытое акционерное общество научно-производственное предприятие "Спецэнерготехника".

42. Патент № 2490290 С2 Российская Федерация, МПК С09D 1/02, С09D 5/18, В82В 1/00. Огнезащитное покрытие : № 2011147378/05 : заявл. 23.11.2011 : опубл. 20.08.2013 / Чунтомова Н. С. ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Промышленная инновационная компания".

43. Патент № 2253638 С1 Российская Федерация, МПК С04В 41/87, С04В 35/00. Высокотемпературное покрытие : № 2003131296/03 : заявл. 28.10.2003 : опубл. 10.06.2005 / Солнцев С. С., Исаева Н. В., Ермакова Г. В., Максимов В. И. ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" (ФГУП "ВИАМ").

44. Патент № 2137733 С1 Российская Федерация, МПК С04В 41/87, С04В 35/65, С04В 41/50. Способ получения упрочняющего покрытия на огнеупорных материалах : № 97100572/03 : заявл. 15.01.1997 : опубл. 20.09.1999 / Мальцев В. М., Уваров Л. А., Владимиров В. С. [и др.] ;

заявитель Акционерное общество закрытого типа "Диагностика аварийных ситуаций".

45. Патент № 2255076 С1 Российская Федерация, МПК С04В 41/87, С04В 35/00. Жаростойкое покрытие : № 2003134249/03 : заявл. 26.11.2003 : опубл. 27.06.2005 / Солнцев С. С., Исаева Н. В., Швагирева В. В., Соловьева Г. А. ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" (ФГУП "ВИАМ").

46. Zeng, G. Oxidation resistivity of boride coating of graphite anode sample / G. Zeng, G. Xie, D. Yang [et al.]. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2005.05.053 // Materials chemistry and physics. – 2006. – Т. 95. – №. 1. – С. 183–187.

47. Патент № 1334569 А США, МПК С04В 41/87. Oxidation resistant carbon and method for making same: № 131,480 : заявл. 27.09.1989 : опубл. 28.02.1995 / Holzl A. R., Magnotta V. L., Dyer P. N., Withers H. P. ; заявитель Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa. – 8 с.

48. Патент № 4136823 С2 Германия, МПК Н05В 7/085 Kohlenstoffelektrode fuer lichtbogenofen und verfahren zum herstellen einer solchen kohlenstoffelektrode: заявл. 08.11.1991 : опубл. 14.09.2000 / Wojilov A., Zaprianov A., Penev P., Velev V. ; заявитель CONTECH С CONRADTY TECHNIKA CO

49. Патент № 2193294 С1 Российская Федерация, МПК Н05В 7/085, С23С 4/06. Графитированный электрод с защитным покрытием : № 2001129111/06 : заявл. 30.10.2001 : опубл. 20.11.2002 / Русев Г. М., Киселев С. М., Овсяников В. В., Галюк Н. Ф..

50. Патент № 2613220 С1 Российская Федерация, МПК С04В 41/87, С04В 35/52. Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой для эксплуатации в высокоскоростных струях окислителя : № 2015155982 : заявл. 25.12.2015 : опубл. 15.03.2017 / Колесников С. А., Ярцев Д. В., Бубненко И. А., Кошелев

Ю. И. ; заявитель Акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит".

51. Авторское свидетельство № 1787982 А1 СССР, МПК С04В 35/52, С04В 41/52. Защитное покрытие для силицированных углеродных материалов и способ нанесения покрытий на силицированные углеродные материалы : № 4871506 : заявл. 16.10.1990 : опубл. 15.01.1993 / Селезнев В. П., Кравецкий Г. А., Филиппов Д. Г. [и др.] ; заявитель МОСКОВСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА.

52. Патент № 2069208 С1 Российская Федерация, МПК С04В 41/45. Состав для нанесения защитного покрытия на углеродные изделия : № 5067264/33 : заявл. 13.08.1992 : опубл. 20.11.1996 / Антонова Е. А., Горбатова Г. Н., Сазонова М. В. [и др.] ; заявитель Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова.

53. Патент № 2458888 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/52. Способ получения защитных покрытий на изделиях с углеродсодержащей основой : № 2011109404/03 : заявл. 11.03.2011 : опубл. 20.08.2012 / Бушуев В. М., Ларькова Е. В., Бушуев М. В., Воробьев А. С.

54. Патент № 2128242 С1 Российская Федерация, МПК С25В 11/14. Способ обработки графитовых электродов магниевого электролизера : № 96109729/25 : заявл. 14.05.1996 : опубл. 27.03.1999 / Колесников В. А., Донских П. А., Кашкаров И. А. ; заявитель Открытое акционерное общество "АВИСМА титано-магниевый комбинат".

55. Патент № 2053210 С1 Российская Федерация, МПК С04В 35/52, С04В 41/50, С04В 41/87. Способ получения карбидокремниевого покрытия на углеграфитовых материалах : № 92003866/33 : заявл. 05.11.1992 : опубл. 27.01.1996 / Тимофеев А. Н., Коцуг Е. Е., Репников Н. Н. [и др.] ; заявитель Научно-производственное объединение "Композит".

56. Патент № 2560461 С1 Российская Федерация, МПК С04В 41/87, С04В 35/573. Способ получения защитных покрытий на изделиях с

углеродсодержащей основой : № 2014124889/03 : заявл. 18.06.2014 : опубл. 20.08.2015 / Синани И. Л., Бушуев В. М., Бушуев М. В. ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Пермский национальный исследовательский политехнический университет".

57. McKee, D. W. The inhibition of graphite oxidation by phosphorus additives / D. W. McKee, C. L. Spiro, E. J. Lamby. – DOI10.1016/0008-6223(84)90172-6 //Carbon. – 1984. – Т. 22. – №. 3. – С. 285–290.

58. Savchenko, D. V Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation / D. V. Savchenko, A. A. Serdan, V. A. Morozov [et al.]. – DOI 10.1016/S1872-5805(12)60001-8 // Xinxing Tan Cailiao. – 2012. – Vol. 27. – No 1. – P. 12-18.

59. Мысяк, Е. С. К вопросу снижения окисления графита. Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции (пропитка бором) / Е. С. Мысяк, М. В. Литвинов // 1975. – №7. – С. 3–9

60. Кабанова, Т. В. Комбинированные методы снижения окисляемости графитов / Т. В. Кабанова, Б. Ш. Дыскина // Инновационные процессы в научной среде : сборник статей международной научно-практической конференции: в 4 частях, Новосибирск, 08 декабря 2016 года. – Новосибирск: Общество с ограниченной ответственностью "ОМЕГА САЙНС", 2016. – С. 45-48.

61. Патент № 3881039 А США, МПК С04В 41/009. Process for the treatment of amorphous carbon or graphite manufactured articles, for the purpose of improving their resistance to oxidation, solutions suitable for attaining such purpose and resulting product: № 390,196 : заявл. 22.01.1971 : опубл. 29.04.1975/ Baldieri F., Borgianni C.

62. Патент № 4726995 А США, МПК С04В 41/009. Oxidation retarded graphite or carbon electrode and method for producing the electrode: № 797,671 :

заявл. 13.11.1985 : опубл. 23.02.1988 / Chiu C. C. ; заявитель Union Carbide Corporation, Danbury, Conn.

63. Патент № 2252191 С1 Российская Федерация, МПК С01В 31/02, С04В 35/52. Способ защиты углеграфитового материала от окисления : № 2004107240/15 : заявл. 12.03.2004 : опубл. 20.05.2005 / Елисеев Ю. С., Поклад В. А., Шутов А. Н. [и др.] ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие "Московское машиностроительное производственное предприятие "САЛЮТ" (ФГУП "ММПП "САЛЮТ").

64. Патент № 3510347 А США, МПК С04В 41/009. Oxidation resistant carbon: № 394,058 : заявл. 02.09.1964 : опубл. 05.05.1970 / Strater H. H.

65. Патент № 5714244 А США, МПК С04В 41/009. Method for protecting a porous carbon-containing material from oxidation, and material obtained thereby: № 564,133 : заявл. 05.04.1995 : опубл. 03.02.1998/ Delaval R., Palavit G., Laxague M., Thebault J. – заявл. 05.04.1995, опубл. 03.02.1998

66. Патент № 4439491 А США, МПК С04В 41/009. Oxidation retardant for graphite: № 442,651 : заявл. 18.11.1982 : опубл. 27.03.1984 / Wilson W. F.

67. Патент № 3719608 А США, МПК С04В 35/536. Oxidation resistant graphite composition: № 775,097 : заявл. 12.11.1968 : опубл. 06.03.1973 / Olstowski F.

68. 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.

69. Sadoway, D. R. Transport phenomena in improved electrochemical cell design for the production of magnesium // Applied science division. – 1983. – 43р.

70. Rubenstein, J. Wear Testing of Inert Anodes for Magnesium Electrolyzers /J. Rubenstein, B. Davis // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2007. – V. 38 – № 2. – P. 193–201.

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

72. **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. – С. 263

73. 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.

74. Фещенко, Р. Ю. Анализ причин расслоения набивных частей подин 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: Общество с ограниченной ответственностью «Актуальность.РФ», 2017. – С. 121–123.

75. 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: Общество с ограниченной ответственностью «Актуальность.РФ», 2017. – С. 124–126.

76. Бауман, А. В. Сгущение и водооборот. Комплексные решения и «НОУ-ХАУ». – 2013. – 29 с.

77. 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.

78. 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.