

На правах рукописи

Ерохина Ольга Олеговна



**ПОВЫШЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ
ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧЕЙ**

*Специальность 2.6.2. Metallургия чёрных,
цветных и редких металлов*

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

Санкт-Петербург – 2024

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Фещенко Роман Юрьевич

Официальные оппоненты:

Немчинова Нина Владимировна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра «Металлургия цветных металлов», заведующий кафедрой;

Савченков Сергей Анатольевич

кандидат технических наук, общество с ограниченной ответственностью «Газпромнефть Научно-технический центр», управление по работе с интеллектуальной собственностью, блок новых технологий, руководитель направления.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится **25 декабря 2024 г. в 13:00** на заседании диссертационного совета ГУ.5 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1171а**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 25 октября 2024 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



НИКОЛАЕВА
Надежда Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Изделия из искусственного графита повсеместно распространены в металлургической промышленности, что связано со свойствами данного материала, в том числе высокой электропроводностью, инертностью по отношению к различным агрессивным химическим средам, высокой прочностью и другими. Производство искусственного графита включает стадию электротермической обработки, на которой происходит упорядочиванием структуры сырьевых материалов (кокса и пека). Сырьевые материалы, а также технологические режимы в значительной степени влияют на целевые параметры углеграфитовой продукции.

Применимость искусственного графита определяется агрегатами, в которых используется изделия из него. Значимой проблемой при эксплуатации графитизированных электродов в дуговых печах является их низкая стойкость к окислению кислородом воздуха при повышенных температурах, что приводит к повышению экономических издержек вследствие постепенного уменьшения их диаметра в ходе эксплуатации, и последующего обламывания.

На текущий момент разрабатываются способы повышения окислительной стойкости искусственного графита в смежных отраслях промышленности, в том числе в машиностроении, ядерной энергетике и пр., однако их использование зачастую ограничивается спецификой конкретных технологических процессов.

Существует необходимость в разработке принципиально новых решений, связанных с производством графитизированных электродов дуговых сталеплавильных печей с повышенной окислительной стойкостью с учетом специфики ведения процессов в данном типе агрегатов: повышенными температурами по длине эксплуатируемых электродов (до 1500 °С), турбулентным движением газовой фазы и другими.

Степень разработанности темы исследования

Решением задачи повышения устойчивости к окислению графитизированных 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 Бажин В.Ю., Еремин Р.Н., Янко Э.А., Габдулхаков Р.Р., Фещенко Р.Ю., Рудко В.А., Швецов А.А., Макаров Н.А., Немчинова Н.В., Могадам Х.А., Кашин Д.С., Семченко Г.Д., Апалькова Г.Д., Вавилова А.Т. и др.

Изучением жаростойких покрытий и механизмов их окисления, а также получением карбидов занимались Сизяков В.М., Баньковская И.Б., Воитович Р.В., Рой Дж., Эрвин Дж.Г., Штейнбрук М., Ким Е.С., Пол Р.М.

Выделяют два подхода, используемых для повышения окислительной стойкости углеродсодержащих изделий: корректировка технологии производства электродов, в том числе изменение технологических режимов, улучшение характеристик сырьевых материалов и изменение состава; формирование защитных покрытий. Принципиально можно выделить два типа защитных покрытий: сплошные стеклообразные и карбидные (силицирование как частный пример). Стеклообразные покрытия в основном содержат боратные или фосфатные соединения, использование которых негативно влияет на качество производимых в электродуговых печах металлов. Доказанная эффективность использования стеклообразных покрытий относится к температурному диапазону до 1000 °С, при более высоких температурах, характерных для электродуговых печей, происходит интенсивное разрушение слоя. Нанесение карбидных покрытий характеризуется большими экономическими издержками, однако изделия со сформированным карбидным слоем успешно применяются в агрессивных условиях, что также позволит исключить негативный эффект подшихтовки металла загрязняющими веществами. Разрабатываются решения, в которых достигается формирование карбидов на поверхности углеродсодержащих изделий за счет нагрева джоулевым теплом, что может быть

осуществлено непосредственно в процессе их эксплуатации для удешевления их получения.

Предмет исследования: графитированные электроды электродуговых печей.

Объект исследования: окислительная стойкость графитированных электродов.

Цель работы – Разработка и научное обоснование технологии обработки графитизированных электродов, обеспечивающей повышение их устойчивости к высокотемпературному окислению в кислородсодержащей среде электродуговых печей.

Идея работы: повышение окислительной стойкости электродов электродуговых печей может быть достигнуто за счет формирования защитного покрытия при использовании смеси карбидообразующих оксидов и каменноугольного пека.

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

1. Анализом актуальной научно-технической литературы и проведение патентного исследования по заданной тематике.

2. Разработкой способа оценки механизма окисления электродного графита и установки для его реализации.

3. Определением механизмов окисления электродного графита.

4. Подбором оптимальных методов повышения окислительной стойкости графитизированных электродов с учетом специфики технологических процессов, реализуемых в электродуговых печах.

5. Разработкой методов повышения окислительной стойкости электродного графита в лабораторных условиях.

6. Разработкой методики проведения экспериментов для физического моделирования электродуговых процессов, а также устройства для ее реализации.

7. Разработкой и реализацией плана экспериментов лабораторного масштаба с дальнейшей оценкой окислительной стойкости получаемых изделий.

8. Систематизацией и анализом полученных данных для подбора оптимального способа повышения жаростойкости графитизированных электродов электродуговых печей.

9. Разработкой рекомендаций по внедрению предложенных решений в условиях действующих производств.

10. Оценкой экономической эффективности разработанного метода повышения окислительной стойкости электродного графита.

Научная новизна работы:

1. Определен механизм окисления электродного графита в условиях эксплуатации в электродуговых печах. Проведены сравнения между электродами разных марок.

2. Установлено, что взаимодействие между оксидом хрома и углеродсодержащими материалами, в том числе электродным графитом или каменноугольным пеком, может проходить при температуре 1400 °С с образованием карбида хрома.

3. Установлена положительная корреляция повышения устойчивости электродного графита к высокотемпературному окислению при формировании защитного покрытия, содержащего в себе карбидообразующие оксиды.

4. Определено, что при прохождении через электрод электрического тока, на его поверхности происходят реакции образования карбидов из карбидообразующих оксидов, в результате чего формируется сплошное защитное покрытие.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов по пункту:

23. Материало- и энергосбережение при получении металлов и сплавов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Разработана совокупность технических решений, позволяющая получить электроды дуговых печей с повышенной устойчивостью к окислению, эффективность которых подтверждена на представительных образцах в модельных условиях (патент РФ № 2788294, Способ защиты графитированных электродов от высокотемпературного окисления).

2. Разработана методика и установка для оценки скорости окисления графитизированных электродов, обеспечивающая получение представительных результатов.

3. Практические результаты работы могут быть реализованы на предприятиях производства углеграфитовых электродов, а также на заводах, эксплуатирующих электродуговые печи, в том числе на металлургических предприятиях производства стали и ферросплавов, кремния. Результаты диссертационного исследования использованы в ООО «Ставстрой» (Акт о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации от 10.09.2024).

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», «Металлургия черных металлов».

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

На защиту выносятся следующие положения:

1. Окисление электродов электродуговых печей до 800 °С характеризуется выгоранием связующего и выкрашиванием наполнителя, в температурном диапазоне от 800 до 1100 °С окисление проходит в смешанном режиме.

2. Повышение устойчивости к высокотемпературному окислению графитизированных электродов электродуговых печей более чем в 1,5 раза обеспечивается формированием на их доступной

поверхности защитного слоя посредством нанесения смеси, содержащей до 30 мас.% оксидов (кремния, хрома, титана) и от 70 мас.% каменноугольного пека, и дальнейшим высокотемпературным обжигом с изотермической выдержкой при температурах выше температуры карбонизации пека (от 700 °С до 1300 °С) для формирования сплошного покрытия.

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 доказывается с позиций современной теории металлургических процессов и практики осуществления аналогичных процессов, статистической значимостью факторов, использованных в экспериментальных исследованиях, применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались на Российских и международных научных конференциях: Всероссийская (национальная) научная конференция «Фундаментальные и прикладные исследования. Актуальные проблемы и достижения», Гуманитарный национальный исследовательский институт «Нацразвитие», Санкт-Петербург, 11 декабря 2021; Международная научная конференция «Высокие технологии и инновации в науке», Гуманитарный национальный исследовательский институт «Нацразвитие», Санкт-Петербург, 28 мая 2022 (2 доклада).

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

Публикации по работе. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 4 печатных работах, в том числе в 1 статье – в издании 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 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка, содержит 123 страницы машинописного текста, 54 рисунка, 10 таблиц, список литературы из 181 наименования и 2 приложения на 2 страницах.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность сотрудникам кафедры металлургии Горного университета, в том числе заведующему кафедрой металлургии, д.т.н., профессору Бажину В.Ю., сотрудникам научного центра Проблем переработки минеральных ресурсов и генеральному директору ООО «СтавСтрой» Тихонову А.С. за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе представлены результаты анализа проблематики окисления электродов электродуговых печей, способов повышения окислительной стойкости, механизмов формирования карбидов и каталитической графитизации углеродсодержащих материалов.

Во второй главе представлены результаты теоретических исследований термодинамических превращений в системах типа $MeO - C$ и моделирования распределения тепла при джоулевым нагреве образцов электродного графита.

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

В четвертой главе описаны результаты проведения экспериментальных исследований в лабораторных условиях на модельных образцах, которые включали апробацию разработанных методик, исследование механизма формирования защитных покрытий на поверхности образцов и окисление в высокотемпературных условиях, подбор оптимальных технологических приемов и режимов обработки образцов графита для достижения их максимальной устойчивости к окислению в токе воздуха.

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

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Окисление электродов электродуговых печей до 800 °С характеризуется выгоранием связующего и выкрашиванием наполнителя, в температурном диапазоне от 800 до 1100 °С окисление проходит в смешанном режиме.

Механизмы окисления графитизированных изделий варьируются в зависимости от температуры эксплуатации, состава шихты и технологии производства искусственного графита. Предложенные в литературе решения по оценке кинетики окисления не позволяют учитывать специфику электродных изделий, в том числе зачастую используются образцы меньшего размера или же спрессованные таблетки из предварительно измельченных материалов, что исключает влияние пористости, морфологии поверхности, размера зерна на процесс окисления. Температуры проведения экспериментов зачастую также не соответствуют средним значениям, характерным для электродов в ходе электродуговых процессов.

Для оценки кинетики окисления электродного графита в условиях, моделирующих их эксплуатацию в металлургических процессах на представительных образцах, была разработана установка, представленная на рисунке 1. Методика проведения экспериментов включала нагрев образцов от комнатной температуры до заданной при постоянных или варьируемых расходах воздуха в

диапазоне от 0,5 м³/ч до 2,5 м³/ч. Типовой результат обработки полученных экспериментальных данных представлен на рисунке 2.

При проведении эксперимента исследовались образцы кубической формы с длинной стороны, равной 40 мм. Их внешний вид фиксировался до и после на фотоаппарат для оценки профиля окисления.

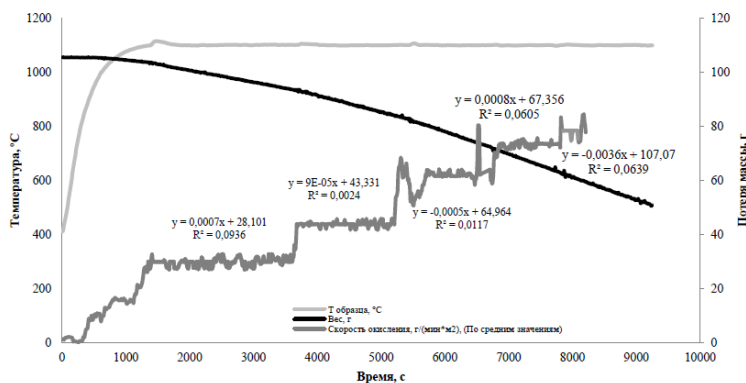


Рисунок 2 – Пример обработки результатов термогравиметрического анализа для образца электродного графита марки UHP

На рисунке 3 приведены зависимость расчетных констант скоростей окисления образцов от температуры в обратных логарифмических «Аррениусовских» координатах для различных марок графита. По углу наклона аппроксимирующей прямой были рассчитаны энергии активации данного процесса, которые составили: 28,45 кДж/моль для графита, марки UHP; 22,91 кДж/моль для графита марки HP, 20,12 кДж/моль для графита марки SHP.

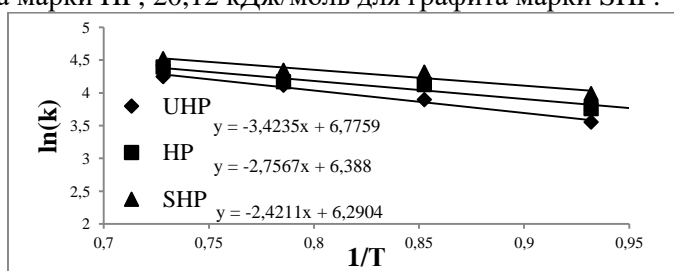


Рисунок 3 - Зависимость расчетных скоростей окисления образцов электродного графита в «Аррениусовских» координатах

Окисление графита в температурном диапазоне от 800 до 1100 °С, в наибольшей степени характерном для электродуговых печей, описывается смешанным режимом. В случае с более низкими температурами (в том числе 700 °С) превалирует иной механизм, что обуславливается интенсивным расходом графитизированного связующего, структура которого более дефектна относительно первичного наполнителя. Для таких образцов в большей степени характерно выкрашивание зерен наполнителя (рисунок 4б), в то время как образцы, окисленные в более высокотемпературных условиях, имеют более равномерное расхождение.



Рисунок 4 – Образец графита: *а* – до окисления, после окисления при *б* – 700 °С, *в* – 1100 °С

Исходя из найденных скоростей окисления, был произведен пересчет с кубической формы образца на цилиндрическую для температуры 1100 °С (средняя температура по длине электрода).

Для моделирования изменения сечения электрода во времени может использоваться формула 1.

$$d = \frac{62,309e^{-4 \cdot 10^{-4} T}}{5,5983 \cdot 10^2} \cdot 2 \sqrt{\frac{m}{\rho}} \pi h, \quad (1)$$

где d – диаметр электрода в м, h – высота рассматриваемого участка в м, T – время в ч, m – масса в кг, ρ – плотность в кг/м³. Предполагается, что наиболее оптимальным значением h является высота, равная половине высоты электрода, так как для данного участка характерен устоявшийся температурный режим от 1000 °С до 1200 °С. Данный участок вносит значительный вклад в расхождение электрода, ввиду того, что в случае интенсификации окисления, дальнейшее повышение реактивной площади приведет как к значительному ускорению процесса окисления, а также повысит вероятность обламывания электрода.

Предложенная модель может использоваться для прогнозирования срока службы электрода, менеджмента закупок и сравнения качества электрода исходя из практического времени его эксплуатации.

2. Повышение устойчивости к высокотемпературному окислению графитизированных электродов электродуговых печей более чем в 1,5 раза обеспечивается формированием на их доступной поверхности защитного слоя посредством нанесения смеси, содержащей до 30 мас.% оксидов (кремния, хрома, титана) и от 70 мас.% каменноугольного пека, и дальнейшим высокотемпературным обжигом с изотермической выдержкой при температурах выше температуры карбонизации пека (от 700 °С до 1300 °С) для формирования сплошного покрытия.

Расходование электродов связано в первую очередь с площадью доступной поверхности, наиболее эффективным способом повышения окислительной стойкости в заданных температурах и при учете исследованных кинетических режимов является формирование защитного покрытия.

При производстве электродов с целью минимизации пористости изделий после обжига принято проводить пропитку каменноугольным пеком. Данный процесс включает в себя нагрев каменноугольного пека до жидкофазного состояния в автоклавах, пропитку электродов и дальнейший высокотемпературный обжиг, позволяющий удалить летучие и закоксовать пек на поверхности изделия. Несмотря на последующую графитизацию, каменноугольный пек (как покрытия, так и связующего) вносит значительный вклад в окисление электрода при температурах до 800 °С, что обуславливается несовершенствами структуры графита каменноугольного пека.

Стадия пропитки электродов имеет потенциал для модернизации с целью последующего формирования защитных покрытий для электродов электродуговых печей, что обуславливается универсальностью каменноугольного пека в качестве связующего и его сродством с поверхностью электрода. Формирование защитного покрытия целесообразно проводить после этапа графитизации электрода, при этом в качестве стойких к

окислению компонентов предлагается использовать оксиды кремния, титана, хрома.

Подбор компонентов проводился из следующих предпосылок: доступность, потенциальное влияние на расплав, возможность образования стойких к окислению карбидов. Последнее было ключевым фактором, обусловленным высокой стойкостью карбидов к окислению, их сродством с поверхностью и электропроводностью. Для каждого из выбранных оксидов проводились исследования на спекаемость с каменноугольным пеком и формирование сплошного покрытия (рисунок 5).

Спекание проводилось при нагреве образцов до температуры 700 °С с последующей выдержкой 1ч. Подбор температуры обуславливался выходом критической массы летучих из образцов пека (в среднем порядка 550 °С). Стойкость к механическому воздействию оценивалась на основании 50 итераций трения наждачной бумагой P100. Окислительная стойкость оценивалась на основании сравнения массы до и после окисления образцов при температуре 1000 °С в токе воздуха. В качестве образца сравнения использовался образец каменноугольного пека без добавления карбидообразующих оксидов (рисунок 6).

Для оксидов характерно различное поведение в ходе спекания с каменноугольным пеком. Так, в случае с оксидами кремния и титана, наблюдается высокая степень спекаемости, частицы оксида равномерно распределяются по образцу. В случае с оксидом хрома, при избыточном его содержании (более 30 мас.%) наблюдается формирование оксидной пленки по поверхности образца. Схожее поведение характерно и для оксидов кремния и титана, однако там формирование рыхлого оксидного покрытия характерно для более высокого содержания (от 70-80 мас.%).

В случае содержания от 30 мас.% до 70-80 мас.% оксидов кремния и/или титана наблюдалось интенсивное окисление образцов, связанное с уносом частиц оксидов воздушной массой в ходе окисления, а также ввиду растрескивания.

Исходя из полученных данных, наибольшей сплошностью, механической и окислительными стойкостями обладали образцы, содержащие до 30 мас.% выбранных оксидов.

Оценка окислительной стойкости велась при температуре 1100 °С при использовании различных методик: как при помещении образцов в незакрытую печь с постоянным доступом кислорода воздуха к образцу, так и при использовании разработанной установки. Исходя из полученных результатов, скорость окисления образцов, покрытых оксидами металлов в среднем ниже в 1,5 раза, чем для непокрытых образцов (рисунки 7-8, таблица 1).

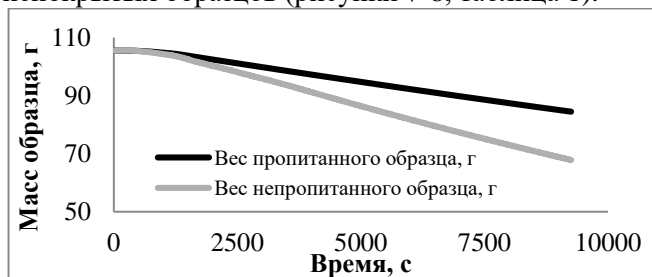


Рисунок 7 – Сравнение потери массы пропитанных и непропитанных образцов при температуре 1100 °С, состав покрытия 70 мас.% каменноугольного пека и 30 мас.% Cr₂O₃



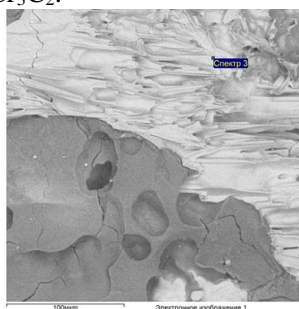
Рисунок 8 – Образцы электродного графита марки УНР после окисления при температуре 1100 °С, слева – непокрытый образец, справа – покрытый, состав покрытия 30 мас.% Cr₂O₃, остальное - пек

Одной из предпосылок исследования покрытий, содержащих оксиды хрома, титана и кремния являлась их способность формировать карбиды в условиях карботермического восстановления. Так, стадия образования карбида кремния в ходе получения металлического кремния, характерна для температур свыше 1500 °С. Для оксида титана ожидаемая температура образования карбида предполагается свыше 1400 °С. Теоретические температуры образования карбидов хрома составляют порядка 1080 °С. При этом исходя из литературных источников, для порошкообразных образцов характерно образование карбидов при

температурах свыше 1100 °С (в зависимости от условий, в том числе от давления, предварительной механической активации и др.).

С целью определения практической температуры образования карбидов хрома исследовались навески с различными восстановителями (графитом и различными марками сажи), смеси нагревались до 1100 °С или 1200 °С и выдерживались в течении 2 часов. Вовлечение различных восстановителей было связано с возможностью улучшить механические свойства электродов при добавлении данных компонентов в состав (в том числе прочность). Спекаемость для таких образцов не наблюдалась (рисунок 9), как и карбидная фаза (рисунок 10).

С целью получения карбида хрома проводились исследования в дуге для образцов содержащих 50 мас.% оксида кремния и оксида хрома, остальное – каменноугольный пек марки СТП. Максимальная температура для эксперимента составляла 1400 °С, время выдержки 10 мин. Для образца проводились рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия (рисунок 11). Из полученных данных можно судить о наличии двух карбидных фаз: Cr_7C_3 , Cr_3C_2 .



Элемент	Весовой %
C	16.45
O	3.61
Si	1.00
Cr	78.94

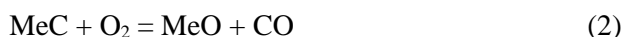
Рисунок 11 – Микрофотографии и состав образца

В случае эксплуатации электродов в электродуговых печах частицы оксидов покрытия будут нагреваться за счет Джоулева тепла, выделяющегося ввиду их низкой электропроводности. Проводилось моделирование в Ansys графитовой подложки, содержащей сферообразную частицу оксида. Наблюдался локальный перегрев в области нахождения нетокопроводящей частицы, максимальная температура в случае с оксидом хрома составляла

1530 °С, что является достаточным для образования карбида. Подобные локальные перегревы будут кратковременным явлением, что обуславливается последующим формированием токопроводящего карбида.

Карбидные покрытия широко применимы в промышленности с целью повышения окислительной стойкости углеродистых материалов, что обуславливается сродством к поверхности углеродсодержащих материалов и их значительной окислительной стойкостью. Так, графит, покрытый карбидом кремния, т.е. силицированный, может использоваться при 1600 °С.

Механизм окисления карбидов может быть описан посредством следующей упрощенной модели (2).



При этом наиболее стойкими к высокотемпературному окислению являются карбиды кремния, титана и хрома, применимость которых зависит от процесса, для которого используются графитизированные электроды.

Технологическая схема формирования защитного покрытия при использовании оксидов хрома, титана, кремния представлена на рисунке 12, за основу взята технология пропитки электродов каменноугольным пеком. Предлагаемое решение отличается низкими экономическими затратами, что обуславливается возможностью реорганизации существующих переделов производства электродного графита, при этом стоимости каменноугольного пека и карбидообразующих оксидов являются эквивалентными. Экономический эффект для предприятий черной металлургии характеризуется снижением расходования дорогостоящих электродов, а также минимизацией выбросов парниковых газов. Повышение окислительной стойкости электрода в 1,5 раза приведет к снижению себестоимости изделия на 2,1 \$ на тонну производимого металла. Таким образом, ожидаемое снижение себестоимости стали может составлять до 0,5% исходя из оценки расходования электрода. Дополнительными факторами, влияющими на себестоимость передела, будут также снижение затрат на замену электродов и уменьшение вероятности его обламывания в ходе технологического процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предлагается новое решение по повышению окислительной стойкости графитизированных электродов электродуговых печей, позволяющее снизить расходование электродов в 1,5 раза.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Электродуговые печи нашли широкое применение при производстве стали, ферросплавов, кремния. Расходование электродов из-за окисления является одной из основных статей расхода данного технологического процесса, а также характеризуется негативным влиянием на экологию за счет образования парниковых газов.

2. Окисление графита в условиях эксплуатации в электродуговых печах описывается смешанным режимом в температурном диапазоне 800 °С – 1100 °С. При более низких температурах образец окисляется неравномерно, интенсивно выгорает первичное связующее, для которого характерно большее число дефектов структуры.

3. Для защиты от высокотемпературного окисления применяются два подхода: формирование защитных стеклообразных покрытий, содержащих фосфаты или бораты; образование карбидного слоя. Второй метод позволяет добиться большей устойчивости к агрессивным условиям, однако промышленная реализация нанесения данного типа покрытий характеризуется значительными экономическими затратами. Формирование защитных карбидных покрытий с использованием смеси каменноугольного пека и карбидообразующих оксидов позволяет снизить экономические издержки благодаря снижению температуры формирования устойчивого к механическому воздействию покрытия и дальнейшего образования карбидов в условиях эксплуатации изделия.

4. Для графитизированных электродов марки УНР определены оптимальные режимы формирования защитного покрытия на поверхности, включающие пропитку смесью среднетемпературного пека и до 30 мас.% одного или нескольких

оксидов (хрома, кремния, титана), предварительно нагретой до 160 °С, дальнейший нагрев до 300 °С в автоклаве и последующую выдержку в закрытом реакторе 2 ч при избыточном давлении 5,5 атм при температуре 300 °С и термообработку в коксовой пересыпке со скоростью нагрева 2,5 °С/мин и выдержку при температуре 1250 °С на протяжении 2 ч.

5. Эффективность разработанного решения подтверждена оценкой окислительной стойкости образцов с нанесенными оксидами в высокотемпературных условиях.

6. Доказано дальнейшее формирование карбидной фазы в условиях эксплуатации электродов в электродуговых печах.

7. Внедрение разработанного решения позволяет снизить себестоимость стали на 0,5% благодаря нанесению покрытий на поверхность электродов.

8. Разработанный способ получения жаростойких графитизированных электродов обладает технологической гибкостью и при необходимости может быть использован для нанесения покрытий с другим составом.

Направлением дальнейшего развития темы может быть исследование применимости разработанных покрытий для углеграфитовых изделий, эксплуатируемых в иных металлургических агрегатах, в том числе в электролизерах производства алюминия и магния.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

1. 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 // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2021. – Т. 25. – №. 3 (158). – С. 380-390. DOI: 10.21285/1814-3520-2021-3-380-390. ВАК № 361 ред. 27.01.2021 г.

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

2. Feshchenko, R.Y. Improvement of oxidation resistance of arc furnace graphite electrodes / R.Y.Feshchenko, **О.О. Erokhina**, I.O. Litavrin, S.V. Ryaboshuk // *Chernye Metally*. – 2023. – № 7. – pp. 31-36. (Фещенко, Р.Ю. Повышение окислительной стойкости электродов электродуговых печей / Р.Ю. Фещенко, **О.О. Ерохина**, И.О. Литаврин, С.В. Рябошук // *Черные металлы*. – 2023. – № 7. – С. 31-36)

3. Feshchenko, R.Y. Analysis of the anode paste charge composition / R.Y. Feshchenko, E.A. Feshchenko, R.N. Eremin, **О.О. Erokhina**, V.M. Dydin // *Metallurgist*. – 2020. – n. 64. – pp. 615-622. DOI: 10.1007/s11015-020-01037-1

4. Feshchenko, R.Y. Improvement of oxidation resistance of graphite blocks for the electrolytic production of magnesium by impregnation with phosphate solutions. Part 2 / R.Y. Feshchenko, R.N. Eremin, **О.О. Erokhina**, V.G. Povarov // *Tsvetnye Metally*. – 2022. – № 1. – pp. 24–29. (Фещенко, Р.Ю. Повышение окислительной стойкости графитированных блоков для электролитического производства магния методом пропитки фосфатными растворами. Часть 2 / Р.Ю. Фещенко, Р.Н. Еремин, **О.О. Ерохина**, В.Г. Поваров // *Цветные металлы*. – 2022. – № 1. – С. 24–29)

Патенты:

5. Патент № 2788294 Российская Федерация, МПК С25В 11/04 (2006.01). Способ защиты графитированных электродов от высокотемпературного окисления: №2022117444: заявл. 28.06.2022, опубл. 17.01.2023/ **О.О. Ерохина**, Р.Ю. Фещенко, Н.А. Пирогова, Р.Н. Еремин; заявитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – 9 с.

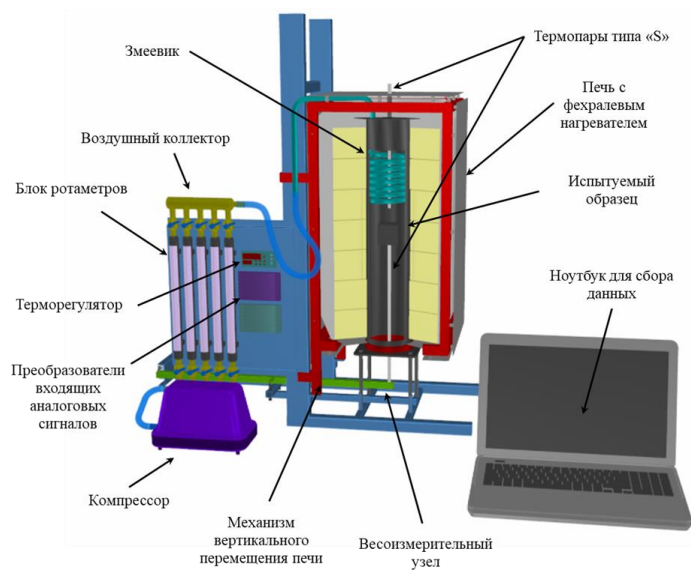


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментального стенда по оценке скорости окисления образцов графитизированных электродов



Рисунок 6 – Оценка спексаемости смесей, стойкости к механическому воздействию и окислению, где П – пек, С – SiO₂, X - Cr₂O₃, Ж – FeO₂



Cr₂O₃ = 50 мас.%,
пек = 50 мас.%

Cr₂O₃ = 30 мас.%,
SiO₂ = 20 мас.%,
пек = 50 мас.%

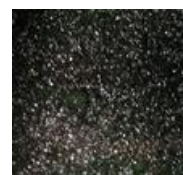
SiO₂ = 30 мас.%,
пек = 70 мас.%

низкая степень спексаемости

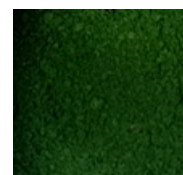
средняя степень спексаемости

высокая степень спексаемости

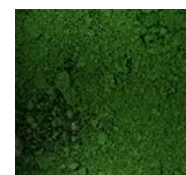
Рисунок 5 – Фотографии смесей, характеризующихся различным поведением при повышенных температурах



Восстановитель: графит
Гл-1
Температура: 1100 °С

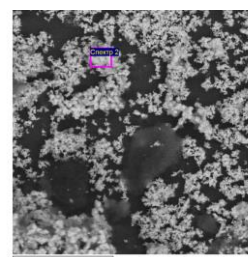


Восстановитель: сажа
П-514
Температура: 1100 °С



Восстановитель: сажа
П-705
Температура: 1200 °С

Рисунок 9 – Фотографии смесей, характеризующихся различной степенью спексаемости



Элемент	Весовой %
C	8.70
Cr	46.60
O	44.70
Итого	100.00

Рисунок 10 – Микрофотографии и состав образца технического углерода П-514 и оксида хрома, нагретого при 1100 °С, карбидная фаза отсутствует

Таблица 1 – Данные по потерям массы кубических образцов с ребром 50 мм, окисляемых в печи при температуре 1100 °С на протяжении 5 часов

Состав смеси, % масс				Δм после испытаний, %
Пек СТП	TiO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	
100	0	0	0	35,6
80	20	0	0	22,5
80	0	20	0	22,2
80	0	0	20	20,1
70	0	30	0	17,9
70	0	0	30	14,5
70	20	10	0	17,7
70	10	20	0	18,9
70	15	15	0	18,2
70	0	20	10	18,3
70	0	10	20	17,9
70	0	15	15	19,0
70	20	0	10	20,1
70	10	0	20	18,7
70	15	0	15	19,6
70	10	10	10	16,6

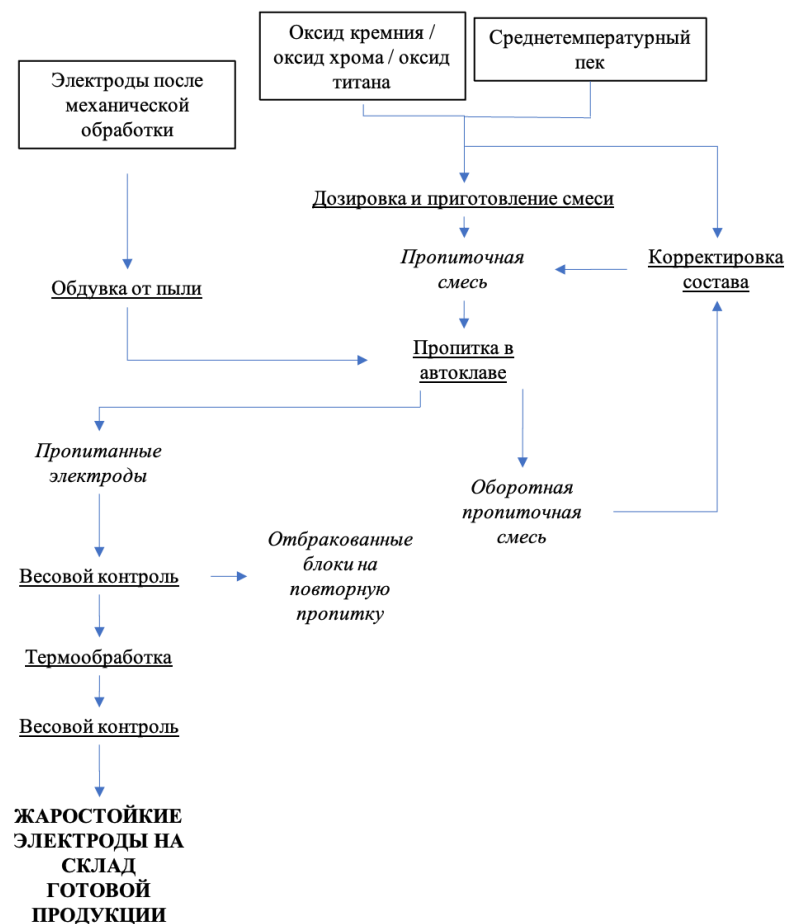


Рисунок 12 – Технологическая схема формирования защитного покрытия на поверхности электрода