

УДК 620.197.7:66.092-977
DOI 10.17073/0021-3438-2015-3-16-21

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПРЕГНИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ОБОЖЖЕННЫХ АНОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

© 2015 г. **С.М. Мерков, А.В. Алексеев, Э.Р. Клишпонт,
В.К. Милинчук, Ю.А. Лайнер, Е.Н. Самойлов**

Обнинский институт атомной энергетики – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (ИАТЭ НИЯУ МИФИ)

Институт металлургии и материаловедения (ИМЕТ) им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 12.09.13 г., доработана 31.10.13 г., подписана в печать 11.11.13 г.

Приведены результаты исследований процесса импрегнирования (пропитывания) органическими соединениями образцов готовых обожженных анодов, перспективных для алюминиевых электролизеров. Разработана методика проведения данного процесса, включающая предварительное вакуумирование, последующее насыщение образцов органическими соединениями под избыточным внешним давлением и, далее, высокотемпературный пиролиз в расплаве свинец–висмут. Установлено, что разработанный метод модифицирования позволяет увеличить коррозионную стойкость обожженных анодов.

Ключевые слова: обожженные аноды, коррозионная стойкость, алюминиевый электролизер, импрегнирование.

The results of the investigation into the impregnation (saturation) of the samples of ready roasted anodes promising for aluminum electrolyzers by organic compounds are presented. A procedure of performing this process including the preliminary evacuation, subsequent saturation of the samples with organic compounds under the excess external pressure, and further, high-temperature pyrolysis in the lead–bismuth melt is developed. It is established that the developed modification method allows one to increase the corrosion stability of roasted anodes.

Keywords: roasted anodes, corrosion stability, aluminum electrolyzer, impregnation

Введение

По масштабам производства и потребления алюминий занимает первое место среди других металлов, производимых цветной металлургией [1, 2]. Основным способом промышленного производства металлического алюминия технической чистоты является электролиз криолитоглиноземных рас-

плавов, где используются электролизеры с предварительно обожженными или самообжигающимися анодами. Применение обожженных анодов (ОА) более предпочтительно из-за отсутствия выбросов смолистых веществ и меньшего расхода электроэнергии [1, 3, 4]. Кроме того, в числе основных до-

*Мерков С.М. – вед. инженер ИАТЭ НИЯУ МИФИ (249040, Калужская обл., г. Обнинск, Студгородок, 1).
E-mail: merkovsm@rambler.ru.*

*Алексеев А.В. – зав. лабораторией «Управление инновационными проектами» ИАТЭ НИЯУ МИФИ.
E-mail: aav@iate.obninsk.ru.*

*Клишпонт Э.Р. – канд. хим. наук, доцент кафедры общей и специальной химии ИАТЭ НИЯУ МИФИ.
E-mail: kedward314@gmail.com.*

Милинчук В.К. – докт. хим. наук, зав. той же кафедрой. Тел.: (48439) 350-34. E-mail: milinchuk@iate.obninsk.ru.

Лайнер Ю.А. – докт. техн. наук, проф., зав. лабораторией физикохимии и технологии алюминия ИМЕТ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 49). Тел.: (499) 135-62-56. E-mail: lainer4@yandex.ru.

Самойлов Е.Н. – ст. науч. сотр. той же лаборатории ИМЕТ РАН. Тел.: (499) 135-94-82.

стоинств электролизеров с ОА — возможность увеличения силы тока, что в сочетании с указанными преимуществами делает их использование наиболее перспективным.

При электролизе криолитоглиноземных расплавов общий расход электродов состоит из следующих статей: окисление поверхности — от 55 до 75 %; распыление в дуге — от 15 до 25 %; огарки и обломки электродов — от 10 до 20 %. До 70 % расхода анодов приходится на период расплавления твердой шихты и время перерыва между плавками. На расход анодов влияет также междучастичная пористость ОА, которая образуется при спекании анодов и зависит от толщины и состава связующей матрицы. Наиболее перспективная конструкция электролизеров с обожженными анодами позволяет увеличить единичную мощность агрегата, снизить удельный расход электроэнергии постоянного тока на электролиз, получить более чистый металл, улучшить санитарно-гигиенические условия труда и уменьшить выбросы вредных веществ в атмосферу [5–7]. Технично-экономические показатели процесса электролитического получения алюминия во многом определяются качеством обожженных анодов. По разным источникам, затраты на ОА в себестоимости алюминия достигают ~25 % [1].

Таким образом, снижение расхода анода является актуальной проблемой алюминиевой промышленности, над решением которой работают сотрудники ИАТЭ НИЯУ МИФИ и ИМЕТ РАН [8]. Повышение коррозионной стойкости готовых ОА, определяющей их расход при эксплуатации, связывают прежде всего с уменьшением пористости анодов, а также с увеличением устойчивости к окислению углеродистого материала. С целью повышения качества и коррозионной стойкости анодов нами проводятся исследования процесса импрегнирования (пропитывания) в готовые образцы ОА органических соединений, которые должны заполнить капилляры и поры твердой углеродной матрицы анода, снизить пористость и повысить истинную плотность анодов. Последующий высокотемпературный пиролиз, например в расплаве Pb–Bi-эвтектики, импрегнированных органических веществ в ОА должен обеспечить получение низкопористой плотной углерод-графитовой матрицы с повышенной механической прочностью и устойчивостью к окислению в токе кислорода и углекислого газа.

В настоящей статье изложены некоторые результаты исследований процесса импрегнирования ор-

ганических соединений на примере синтетических смол различного типа в готовые ОА.

Методика эксперимента

Исследования процесса импрегнирования готовых образцов ОА органическими соединениями проводили с использованием лабораторной установки, созданной на кафедре общей и специальной химии ИАТЭ НИЯУ МИФИ. Ее общий вид представлен на рис. 1, схематичное изображение — на рис. 2.

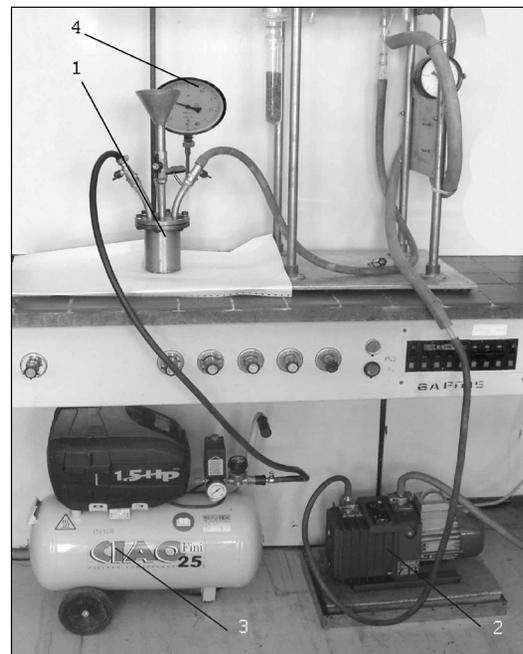


Рис. 1. Общий вид лабораторной установки для импрегнирования обожженных анодов органическими соединениями
1 — реакционный сосуд; 2 — вакуумный насос марки R 02; 3 — компрессор марки CLAO 25; 4 — моновакуумметр

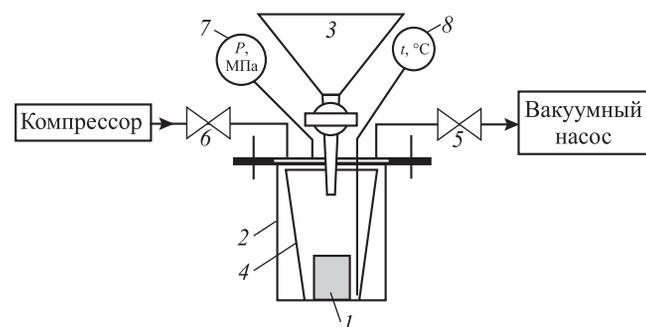


Рис. 2. Схема установки для импрегнирования готовых образцов обожженных анодов органическими соединениями

1 — образец обожженного анода; 2 — реакционный сосуд; 3 — воронка с краном; 4 — полипропиленовый стакан; 5 — вакуумный кран; 6 — кран сжатого воздуха; 7 — моновакуумметр; 8 — термометр

Основным узлом установки (см. рис. 2) является реакционный сосуд 2 с внутренним диаметром 76 мм и высотой 100 мм из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, в котором размещен полипропиленовый стакан 4 диаметром 70 мм и высотой 96 мм для проведения процесса импрегнации органическим веществом образца анода 1. Крышка сосуда 2 соединяется с корпусом болтовыми соединениями и уплотняется тефлоновой прокладкой.

На крышке установлена воронка с краном 3 для подачи импрегнирующего вещества внутрь полипропиленового стакана 4, когда он находится под разрежением. Также имеются кран вакуумный 5, кран линии сжатого воздуха 6, стальной канал для размещения термопары 8. Контроль давления и разрежения ведется с помощью моновакуумметра 7. Разрежение в реакционном сосуде осуществляется с помощью форвакуумного насоса. Сжатый воздух подается в реакционный сосуд 2 от воздушного компрессора марки CLAO 25.

Процесс импрегнирования готовых ОА органическими веществами состоял из нескольких этапов. Сначала образцы из анодов марки АБ-0 в виде параллелепипеда (размеры сторон 30×36 мм) или цилиндра (высота 40 мм, диаметр 36 мм) подвергали сушке для удаления влаги (при $t = 120\text{--}145\text{ }^{\circ}\text{C}$), а затем вакуумировали для удаления воздуха из пор образцов, так как влага и воздух замедляют процесс пропитки. Затем последовательно проводили следующие операции: вакуумирование реакционного сосуда в течение заданного промежутка времени; заливка импрегнирующего органического вещества в стакан с образцом; выдержка реакционного сосуда с полностью залитым образцом под давлением при комнатной температуре в течение определенного времени; извлечение образца из реакционного сосуда и его сушка в вытяжном шкафу на воздухе при комнатной температуре и нормальном давлении в течение ~120 ч. Образцы, импрегнированные термореактивными смолами, подвергались термической обработке при $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч.

В качестве импрегнирующих органических жидкостей использовали следующие композиции и смолы: 5, 10 и 20 %-ные растворы битума (марка «Битум нефтяной строительный брикетированный БН 90/10», СТО 05747181-007-2007) в гексане (марка «Гексан для хроматографии С₆Н₁₄ ОСЧ»); композиции марки «Силор-Ультра», разработанные и представленные Новосибирским филиалом «НТЦ Р.А. Веселовского».

Оценку коррозионной стойкости лабораторных образцов модифицированных обожженных анодов при электролизе в криолитоглиноземном расплаве проводили с помощью лабораторной установки ИМЕТ РАН. Ее принципиальная схема представлена на рис. 3.

Для определения удельного расхода анодов фиксировали физические характеристики испытуемых образцов во время и после опытов — массу, геометрические размеры и их изменение [9]. Постоянными параметрами при испытаниях являлись температура (960 °С), анодная плотность тока (0,8 А/см²) и продолжительность опыта (180 мин).

Исследования коррозионной стойкости модифицированных обожженных анодов к агрессивным действиям высокой температуры, криолитоглиноземного расплава и атомарного кислорода в процессе электролитического получения первичного алюминия осуществляли на лабораторной установке в следующем порядке. Приготавливали и загружали в электролитическую ячейку шихту необходимого состава, состоящую их фтористых солей и глинозема. Устанавливали температуру разогрева электрической печи 960 °С, поддерживаемую постоянной в течение всего времени опыта. Контроль температуры расплава проводили с помощью автоматического терморегулятора ТП 403. При помощи подвижного

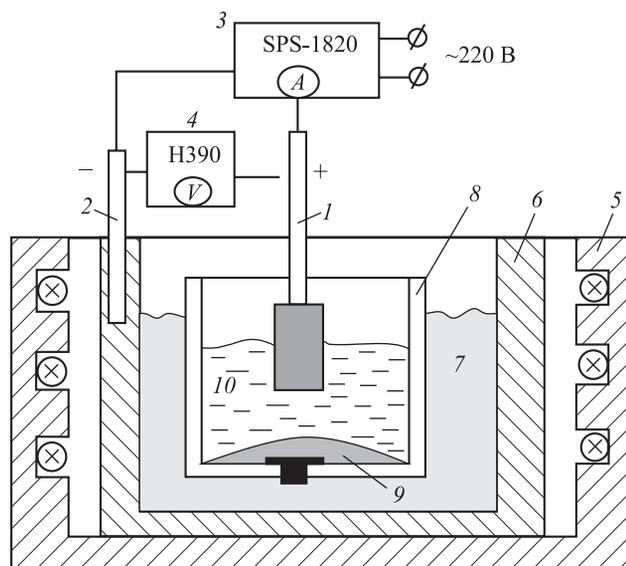


Рис. 3. Схема лабораторного электролизера

1 — анод, 2 — катодный токоподвод, 3 — источник постоянного тока; 4 — регистратор напряжения на ячейке; 5 — печь сопротивления; 6 — металлический стакан; 7 — графитовая крошка; 8 — электроизолирующая вставка; 9 — катодный алюминий; 10 — электролит

штока в криолитоглиноземный расплав помещали исследуемые образцы обожженных анодов на глубину 1 см и подавали на ячейку напряжение. Посредством источника постоянного тока SPS-1820 устанавливали его необходимую величину. При заметном изменении (в ходе визуального осмотра) геометрических размеров части анода, подвергшегося электрической коррозии, подачу напряжения на ячейку прекращали. После остывания образца рассчитывали удельный расход (УР) модифицированного анода, который оценивали по изменению его массы в ходе опыта и количеству прошедшего через анод электричества: $УР = (m_0 - m)/(I\tau)$, где m_0 и m — начальная и конечная масса образца, г; I — сила тока на ячейке, А; τ — продолжительность опыта, ч.

Результаты и их обсуждение

Обожженные аноды высокого качества должны отвечать следующим требованиям: высокие механическая прочность, электропроводность и теплопроводность, низкая разрушаемость, минимальное выделение летучих веществ, малое содержание зольных примесей и серы, инертность по отношению к электролиту, термостойкость. Основные причины снижения качества и рабочего ресурса ОА — это сгорание, растрескивание, нарушение контактов с подводными электродами. Поэтому цель импрегнирования органических соединений с последующим их пиролизом заключается в придании ОА способности противостоять деструктивным факторам внешнего воздействия среды алюминиевого электролизера, т.е. в повышении их коррозионной стойкости.

Движущей силой процесса пропитки твердого тела органическим веществом является работа адгезии:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\theta),$$

где W_a — скорость пропитки, σ — поверхностное натяжение, θ — краевой угол смачивания.

Скорость пропитки увеличивается с ростом поверхностного натяжения и снижением вязкости жидкости [10, 11]. Поскольку с повышением температуры вязкость уменьшается более интенсивно, чем поверхностное натяжение, нагрев жидкости интенсифицирует ее миграцию в капиллярно-пористое тело. В зависимости от свойств органической жидкости пропитка анода проводится при различных

температурных режимах. Так, высоковязкие органические жидкости перед пропиткой обезвоживаются и нагреваются до $t = 130\text{--}180$ °С в течение 6—10 ч; пропитка осуществляется при таких же температурах и продолжается 8—16 ч в реакционном сосуде с предварительным вакуумированием и последующим выдерживанием при высоком давлении. При пропитке происходит вытеснение воздуха и пара из пор и капилляров твердых анодов, хотя часть их все же остается в узких и тупиковых порах. Повышение давления влияет на скорость процесса пропитки, а вакуумирование существенно его интенсифицирует. Сочетание вакуумирования и автоклавной обработки позволяет уменьшить требуемую продолжительность пропитки анода. Важным в методе импрегнирования является сочетание характера поровой структуры твердого тела и свойств пропитываемой жидкости [12]. При высокой ее вязкости мелкие поры и тонкие капилляры не заполняются, что уменьшает эффективность процесса. В случае использования высокоподвижной жидкости наблюдается ее вытекание из крупных пор, что снижает степень заполнения поровой структуры и ухудшает свойства изделия. Исходя из этих представлений было отдано предпочтение синтетическим органическим смолам с высоким поверхностным натяжением и низкой вязкостью, наиболее хорошо смачивающим поверхности пор и капилляров ОА.

Эксперименты по импрегнированию готовых образцов ОА выбранными органическими соединениями проводили в специально изготовленном устройстве (автоклаве) (см. рис. 2), обеспечивающем необходимые термо- и гидродинамические условия для проведения процесса импрегнирования. Для этого предварительно осуществляли подбор параметров внешнего воздействия на образцы в автоклаве: длительность вакуумирования, температурный режим, величина избыточного давления, продолжительность импрегнирования, количество вводимого в образец органического соединения, необходимого для пропитки всего массива твердого анода, состав газовой среды. Органические соединения в ОА могут находиться в жидком, вязком или твердом состояниях. В результате проведения процедуры импрегнирования пропиточные жидкости должны заполнить от 60 до 80 % пустот пор и капилляров, обеспечивая тем самым получение высокоплотной структуры ОА.

Импрегнированные образцы ОА были исследованы по следующим параметрам: кажущаяся

Таблица 1

Плотность и пористость образцов обожженных анодов, импрегнированных органическими веществами

Номер образца	Импрегнирующие органические соединения	Плотность, г/см ³		Общая пористость, %	Уд. электросопротивление, мкОм·м	Газопроницаемость, нПм	Прочность на сжатие, кгс/см ²
		кажущаяся	истинная				
Исходный	—	1,62±0,01	1,98±0,01	20,5±0,6	52±1	1,3±0,1	403±10
1	Состав «Силор-Ультра УТКМ»	1,74	1,78	2,3	50	0,5	408
2	Состав «Силор-Ультра ХС»	1,75	1,77	2,2	50	0,5	410
3	Состав «Силор-Ультра КМ»	1,75	1,77	2,4	49	0,5	412
4	Состав «Силор-Ультра У»	1,76	1,78	2,3	48	0,6	409
5	5 %-ный раствор битума в гексане	1,62	1,94	14,3	50	1,2	403
6	20 %-ный раствор битума в гексане	1,68	1,97	18,2	51	1,1	405
7	Состав «Силор-Ультра УТКМ»	1,74	1,78	2,2	50	0,5	408
8	Состав «Силор-Ультра ХС»	1,74	1,78	2,3	48	0,5	409
9	Состав «Силор-Ультра КМ»	1,74	1,77	2,2	49	0,5	410
10	5 %-ный раствор битума в гексане + + состав «Силор-Ультра У»	1,74	1,93	3,7	49	0,5	412
11	5 %-ный раствор битума в гексане + + состав «Силор-Ультра КМ»	1,73	1,94	4,2	48	0,6	410
12	5 %-ный раствор битума в гексане	1,63	1,93	15,7	50	1,2	405
13	Состав «Силор-Ультра У»	1,74	1,78	2,1	50	0,5	410
14	10 %-ный раствор битума в гексане + + состав «Силор-Ультра КМ»	1,74	1,80	3,3	49	0,5	410
15	10 %-ный раствор битума в гексане + + состав «Силор-Ультра У»	1,71	1,79	4,5	48	0,6	408
16	10 %-ный раствор битума в гексане	1,65	1,94	18,9	51	1,2	407

Таблица 2

Результаты исследования образцов обожженных анодов

Образец	Размер, мм		m ₀ , г	m, г	I, А	УР, г/(А·ч)
	диаметр	высота				
Исходный	30,0	47,5	45,7	38,0	7,0	0,33
Импрегнированный составом:						
Силор-Ультра КМ	30,0	47,5	52,2	47,3	7,0	0,217
Силор-Ультра ХС	28,1	37,0	34,1	28,6	6,6	0,278
Силор-Ультра У	28,2	38,0	36,8	30,2	6,6	0,333
Силор-Ультра УТКМ	30,1	40,0	55,7	47,5	7,0	0,364
5 %-ный раствор битума в гексане	30,0	40,0	51,6	42,8	7,0	0,391

плотность, истинная плотность, общая, открытая и закрытая пористость, водопоглощение по методикам «Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения. ГОСТ 2211-65 (ИСО 5018-83)» и «Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.

ГОСТ 2409-95 (ИСО 5017-88)». Результаты изучения исходных и импрегнированных различными видами импрегнантов образцов ОА с последующим пиролизом в свинцово-висмутовом расплаве при температуре около 1000 °С представлены в табл. 1. Видно, что кажущаяся плотность образцов увели-

чивается на 5–7 %, а истинная плотность уменьшается на ~10 %. Из этого следует, что при импрегнировании действительно происходит заполнение пор ОА органическими веществами с плотностью, меньшей плотности графита (~2,0 г/см³). Этот вывод подтверждается также исследованиями общей и открытой пористости импрегнированных образцов ОА, которые снижаются в 4–10 раз.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при импрегнировании такими органическими соединениями, как композиции марок «Силор-Ультра УТКМ», «Силор-Ультра ХС», «Силор-Ультра КМ» и «Силор-Ультра У», существенно снижается пористость и повышается плотность ОА.

Из результатов испытаний коррозионной стойкости лабораторных образцов модифицированных обожженных анодов в криолитоглиноземных расплавах при электролизе (табл. 2) следует, что наиболее стойкими оказались образцы, импрегнированные составом «Силор-Ультра КМ» с удельным расходом УР = 0,217 г/(А·ч) и составом «Силор-Ультра ХС» с УР = 0,278 г/(А·ч), которые показали меньший расход материала анода по сравнению с исходным образцом, не подвергнутым импрегнации и пиролизу.

Наибольший расход материала анода был у образцов ОА, импрегнированных составом «Силор-Ультра УТКМ» и 5 %-ным раствором битума в гексане.

Заключение

В основе повышения коррозионной стойкости ОА лежат физико-химические процессы, протекающие при импрегнировании твердого тела органическими веществами с последующим их высокотемпературным пиролизом, главным из которых является заполнение пор и капилляров анода органическими соединениями, приводящее к увеличению плотности ОА и дополнительному сопротивлению механическому и окислительному разрушению органической связующей и углеродграфитового материала, повышению плотности контактов между компонентами композиции за счет адгезионных и химических сил взаимодействия, «залечиванию» дефектов структуры и предотвращению распространения микротрещин в твердой матрице. Разработанный способ модифицирования ОА и результаты исследований их коррозионной стойкости позволяют сделать заключение об эффективности и перспективности данного метода.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 14.515.11.0016).

Литература

1. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2001.
2. Лайнер Ю.А. Перспективные способы получения алюминия и соединений на его основе // Технол. легких сплавов. 2010. № 1. С. 55–66.
3. Буркат В.С., Дукарев В.А. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия. М., СПб.: Любавич, 2005.
4. Пат. 2155826 (РФ). Способ защиты анодов алюминиевого электролизера от окисления / В.И. Королев. 2000.
5. Дюру Ж.Ж. Новая технология для снижения окисления анода в электролизерах Эру-Холла // Алюминий Сибири-97: Сб. докл. междунар. сем. М.: ООО «Легкие металлы», 1998. С. 231–235.
6. Гильдебрандт Э.М., Погодаев А.М. Защита обожженного анода от окисления // Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Сб. науч. тр. Красноярск: ГАЦМиЗ, 2001. Вып. 7. С. 204.
7. Самойлов Е.Н., Лайнер Ю.А., Левашов Е.А. и др. Разработка материалов для малорасходуемых (инертных) анодов // Сб. докл. 3-го междунар. конгр. в составе XVIII междунар. конф. «Алюминий Сибири», V конф. «Металлургия цветных и редких металлов», VII симп. «Золото Сибири» (Красноярск, 7–9 сент. 2011 г.). М.: ООО «Легкие металлы», 2011. С. 217–224.
8. Лайнер Ю.А., Мильков Г.А., Самойлов Е.Н. Перспективные способы получения алюминия и соединений на его основе // Цв. металлы. 2012. № 6. С. 42–47.
9. Самойлов Е.Н., Лайнер Ю.А., Левашов Е.А. Разработка и испытание нового композиционного материала для инертного анода // Матер. XV рос. конф. (с междунар. участием) по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 13–19 сент. 2010 г.). Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 2010. С. 134–136.
10. Савин А.Н. Качество обожженных анодов, поставляемых на отечественные алюминиевые заводы, их расход в процессе электролиза и оценка эффективности использования // Цв. металлы. 2007. № 4. С. 84–87.
11. Фиалков А.С. Формирование структуры и свойств углеродграфитовых материалов. М.: Metallurgia, 1965.
12. Касимов И.К., Федотов Е.Д. Пропитка цементного камня органическими вяжущими. Л.: Стройиздат, 1981.