

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

кафедра металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

другий магістерський

(рівень вищої освіти)

на тему Підвищення якості вуглецевих блоків для
електролізерів методом просочення,

Виконав: студент II курсу, групи 8.В69-МКМ
спеціальності 136-металургія

(код і назва спеціальності)

спеціалізації _____

(код і назва спеціалізації)

освітньої програми МКМ

(назва освітньої програми)

Рибалка Є.М.

(ініціали та прізвище)

Керівник д.т.н. проф. Скачков В.О.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.х.н. проф. Третьяков Д.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут _____
Кафедра металургія _____
Рівень вищої освіти другий магістрський _____
Спеціальність 136-металургія _____
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)
Освітня програма металургія кольорових металів _____

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри [підпис]
« 02 » березня 2020 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Губалка Євгена Миколайовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проєкту) "Підвищення якості вуглецевих блоків для електролізерів методом просочення"

керівник роботи д.т.н. проф. Скачков В.О.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 25 » 05 2020 року № 596-С

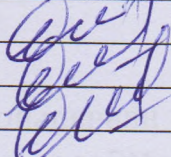
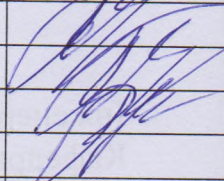
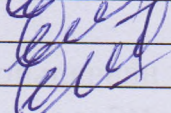
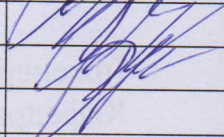
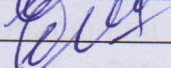
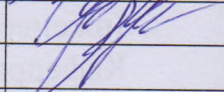
2 Строк подання студентом роботи 01 грудня 2020

3 Вихідні дані до роботи Графітові блоки, ортофосфорна кислота, просочувальна ліч.

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Технологічна основи процесів просочення, Технологія просочення блоків метадоросфатами

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Технологічна схема виробництва електродних виробів, Схема просочення, Схема печі, Залежність щільності блоків від приростів в процесі просочення

6 Консультанти розділів роботи

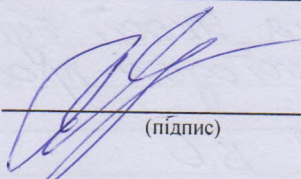
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	проф. Скачков В.О		
2	проф. Скачков В.О		
3	проф. Скачков В.О		

7 Дата видачі завдання 02.Вересня 2020

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

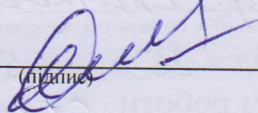
№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Загальна частина	20.05.2020	
2	Технологічні основи процесів пресочення	15.10.2020 15.11.2020	
3	Технологія пресочення блоків метаворсфератами	16.11.2020	
4	Оформлення графічного матеріалу	30.11.2020	

Студент


(підпис)

С.М. Рибанка
(ініціали та прізвище)

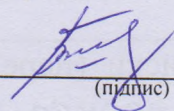
Керівник роботи (проєкту)


(підпис)

В.О. Скачков
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер


(підпис)

Р.М. Волгар
(ініціали та прізвище)

та прізвище

РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: 67 сторінок, 13 рисунків, 8 таблиць, 27 джерел літератури.

АВТОКЛАВ, ВУГЛЕЦЕВИЙ ЕЛЕКТРОД, ГРАФІТАЦІЯ, МЕТОФОСФАТИ, ПИТОМИЙ ОПІР, ПРОСОЧЕННЯ.

Тема магістерської роботи: «Підвищення якості вуглецевих блоків для електролізерів методом просочення».

У загальному розділі проведено аналіз вуглеграфітових матеріалів та їх властивостей. Достатньо повно представлена технологія виробництва електродної продукції та технологія просочення графітованих блоків неорганічними речовинами.

У другому розділі розглянуто фізико – хімічні основи виробництва просочених електродів, проведено дослідження кінетики процесів просочення неорганічними речовинами та представлено технологічний цикл

У третьому розділі вибрано основне обладнання для процесу просочення та описано основні його частини. Представлено данні по впливу процесу окислення на фізико-хімічні характеристики.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА.....	9
1.1 Аналіз вуглеграфітових матеріалів та їх властивості.....	9
1.2 Технологія виробництва електродної продукції.....	13
1.3 Технологічна схема просочення графітованих блоків неорганічними речовинами.....	19
1.4 Основні вимоги до якості блоків і анодів.....	21
2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ПРОСОЧЕННЯ.....	23
2.1 Фізико-хімічні основи виробництва просочених електродів.....	23
2.2 Явища на межі фаз в процесі просочення.....	26
2.3 Кінетика процесів просочення неорганічними речовинами.....	30
2.4 Технологічний цикл просочення.....	37
3 ТЕХНОЛОГІЯ ПРОСОЧЕННЯ БЛОКІВ МЕТАФОСФАТАМИ.....	40
3.1 Технологічне обладнання для просочення блоків.....	40
3.2 Система управління автоклавом.....	48
3.3 Параметри технологічного процесу.....	49
3.4 Технологія просочення графітованих блоків метафосфатами.....	50
3.5 Процеси захисту старіння розплаву.....	54
3.6 Вплив окислюваності на фізико-механічні властивості блоків.....	56
3.7 Властивості просочених електродів.....	57
ВИСНОВКИ.....	64
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	65

ВСТУП

Визначення сучасного технічного рівня електродної промисловості, як однієї з підгалузі кольорової металургії, і вибір напрямків його подальшого вдосконалення в умовах нинішнього стану економіки можливі тільки при систематичному і ретельному аналізі джерел науково-дослідної, економічної та патентної інформації. У свою чергу, підвищення науково-технічного рівня цієї галузі промисловості неможливо без інформації про досягнення вітчизняної та зарубіжної науки і техніки, виробничого передового досвіду як необхідної умови науково-технічного прогресу. З метою вдосконалення та підвищення якості та експлуатаційної стійкості електродної продукції необхідно розрізняти основні напрямки робіт по збільшенню потужності обладнання, що застосовується і, можливо, створення принципово нових технологічних процесів з виробництва електродної продукції, збільшення стійкості угреграфітових матеріалів, а також, вишукування нових методів контролю та дослідження сировини і готової продукції [1].

Одним з промислових споживачів вугільних електродних виробів, в тому числі анодів верхнього введення з графітованих блоків підвищеної щільності, є магнеєва промисловість.

Застосування існуючої промислової технології просочення розплавленими метафосфат графітованих блоків з ущільненого матеріалу, виготовленого з рядових коксів і коксів голчастою структури, модернізація самої технології, забезпечує інтенсивність і ефективність захисту блоків є актуальною. Застосування вищезазначеного методу захисту дозволяє істотно збільшити термін служби анодів до 18 - 19 місяців.

Мета роботи: розробити рецептурний склад на основі мето фосфатів та запропонувати технологію заповнення пористої структури блоків електродів з метою збільшення їх функціональних властивостей.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:

1. Провести всебічний аналіз впливу метафосфатів на функціональні властивості блоків для електролізерів.
2. Підібрати склад та розробити технологію просочення пористих блоків метафосфатами.
3. Надати оцінку впливу просочення на властивості вуглецевих блоків.

Об'єкт дослідження: фізико – хімічні закономірності в процесах просочення пористих блоків рідкими імпрегнатами.

Предмет дослідження: технологія просочення та її вплив на функціональні властивості просочених блоків.

Методи дослідження: оцінка технологічних параметрів процесів заповнення пор метафосфатами, оцінка впливу приросту просочених блоків на їх стійкість в розплавах електролітів.

Наукова новизна:

1. Запропоновано механізми заповнення пористої структури блоків метафосфатами.
2. Проведено оцінку впливу просочення на функціональні характеристики просочених блоків.
3. Запропоновано механізм оцінки системи просочення блоків для електролізерів.

Практичне значення:

1. Запропоновано рецептури та температурно – часові режими, які можуть бути використані в практиці для підвищення якості вуглецевих блоків.
2. Виконана кількісна оцінка ступеня просочення, яку можна використати для оцінки якості просочених блоків електролізерів.

Апробація результатів роботи: результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли на конференції кафедри металургії.

Відомості про публікації:

Рибалка Є.М. Підвищення якості вуглецевих блоків для електролізерів методом просочення / Є.М. Рибалка, О.Р. Бережна, В.О. Скачков / Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. ІННІ ЗНУ. – Запоріжжя:ЗНУ. – 2020 р. С.13.

Структура і об'єм роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 51 найменувань, викладена на 67 сторінках машинописного тексту, включаючи 13 рисунків, 8 таблиць.

ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

1.1 Аналіз вуглеграфітових матеріалів та їх властивості

Основні тенденції розвитку сучасної техніки характеризуються інтенсифікацією використання матеріалів: збільшенням температур експлуатації, якісним і кількісним зростанням питомих механічних, електричних і теплових навантажень.

У створенні нових матеріалів для зазначених цілей важливе місце займають дослідження і розробки композицій на основі вуглецю, що об'єднуються загальною назвою «вуглеграфітові матеріали».

Хороші електроконтактні та електрофізичні характеристики, хімічна інертність, велика питома поверхня (більше тисячі квадратних метрів на грам), мала щільність, високі міцність і модуль пружності, підвищуються із зростанням температури, можливість широкого діапазону зміни електричного опору - такий далеко не повний перелік унікальних властивостей, які роблять вуглеграфітові матеріали незамінними в передових галузях науки і техніки [2].

В даний час вуглеграфітові матеріали широко використовуються при виготовленні різних апаратів і машин для хімічної промисловості. У цьому випадку вони служать як конструкційні матеріали, коли використовуються їхні цінні антикорозійні та теплопровідні властивості.

У будівництві доменних печей вугільні блоки з успіхом замінюють шамотні вогнетриви. Подину і горн викладають з вугільних блоків. У цьому випадку блоки є будівельним вогнетривким матеріалом.

Антифрикційні властивості графіту широко використовуються при виробництві підшипників і ущільнювальних кілець, які працюють у дуже важких умовах (середа, температура і т. ін.), коли не можуть служити звичайні матеріали і змащення.

В атомній енергетиці графітові матеріали застосовують у будівництві реакторів, де вони виконують роль сповільнювача і відбивача нейронів.

У реактивної техніці, при конструюванні газових турбін і подібного обладнання використовуються жароміцні і механічні властивості графітових матеріалів.

Технологія різних видів виробів визначається тими вимогами, які пред'являють до них споживачі, тому найбільш раціональна класифікація вуглеграфітових матеріалів по областях їх застосування.

Електродами в широкому сенсі називають кінці струмопровідної проводки, що служать для введення струму в робочий простір різних приладів, печей, електролізерів. Вони застосовуються в різних галузях техніки та промисловості.

Всі види електродних матеріалів, виготовлені з різних видів вуглецевої сировини, діляться на чотири типу:

- вугільні;
- коксові;
- графітові;
- графітовані.

В основу цієї класифікації покладені технологічні умови виробництва і сировини, необхідне для виготовлення цих виробів.

Вугільними електродами називаються такі, для виробництва яких в якості основного матеріалу застосовується антрацит. Ці електроди характеризуються високою зольністю, високим електричним опором і низькою теплопровідністю.

Коксові електроди виготовляються з малозольних коксів і характеризуються малою зольністю (нижче 1%), високим електричним опором і низькою теплопровідністю.

Графітові електроди виготовляються з природного та штучного графіту, виробляють на заміну вугільних (в нашій країні вони не виробляються).

Графітовані електроди виготовляють з малозольних коксів, піддаючи обпалений напівфабрикат додатковій термічній обробці - графітуванню. Вони характеризуються низьким вмістом золи і мають високу електропровідність та теплопровідність[17]. Основні властивості електродів наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні властивості електродів

Показник	Вугільні електроди	Коксові електроди	Графітовані електроди
Зольність, %	4...8	0,25...1,00	0,1...1,5
Удавана питома вага, г/см ³	1,48...1,65	1,40...1,67	1,50...1,70
Істинна питома вага, г/см ³	1,90...2,05	1,98...2,10	2,20...2,24
Пористість%	20...22	24...26	28...30
Питомий електроопір, (Ом·мм ²)/м	35...55	50...70	8...12
Механічна міцність, кг/см ² :			
- на стиск	200...450	250...500	200...350
- на розтяг	65...200	150...300	150...280
- на вигин	30...80	50...100	50...100
Теплопровідність, кал/(см·с·°С)	0,0093...0,032	0,086...0,016	0,178

В якості сировинних матеріалів для виробництва вуглеграфітових виробів застосовуються графіт натуральний і штучний, нафтовий, пековий та ливарний кокси, лампова, термічна і газоканальна сажа, антрацит, деревне вугілля. а в якості зв'язуючих - кам'яновугільна смола, кам'яновугільний пек, антраценове масло і в якості зв'язуючого, крім зазначених матеріалів - маслопек, штучні смоли і лаки.

Технологічний процес виробництва вуглеграфітових матеріалів складається з основних, допоміжних та обслуговуючих процесів, які в свою

чергу, складаються з окремих стадій або переділів що включають ряд технологічних операцій в певній послідовності.

Кінцевою продукцією після виконання операції просочення графітованих брусів (перерізами 150x330 мм, 150x370 мм, 150x412 мм, чи інші відповідно до вимог креслень) розплавленими метофосфатами є аноди графітовані для магнієвих електролізерів. Просочення вуглеграфітових виробів імпрегнатом неорганічного походження значно змінює властивості цих виробів, що дозволяє отримати останні з необхідним поєднанням фізико-хімічних і механічних властивостей.

У таблиці 1.2 -Фізико-механічні властивості зразків графітованих хімблоков.

Таблиця 1.2 - Фізико-механічні властивості зразків графітованих хімічних блоків (брусів) 150 x 340мм

δк, г/см ³		Пористість, %		Теплопровідність, Вт/м ² К
об'єм	дійсн.	загал.	відкр.	
1,59	2,26	29,5	22,4	109,6
1,65	2,23	26,2	20,5	112,3

1.2 Технологія виробництва електродної продукції

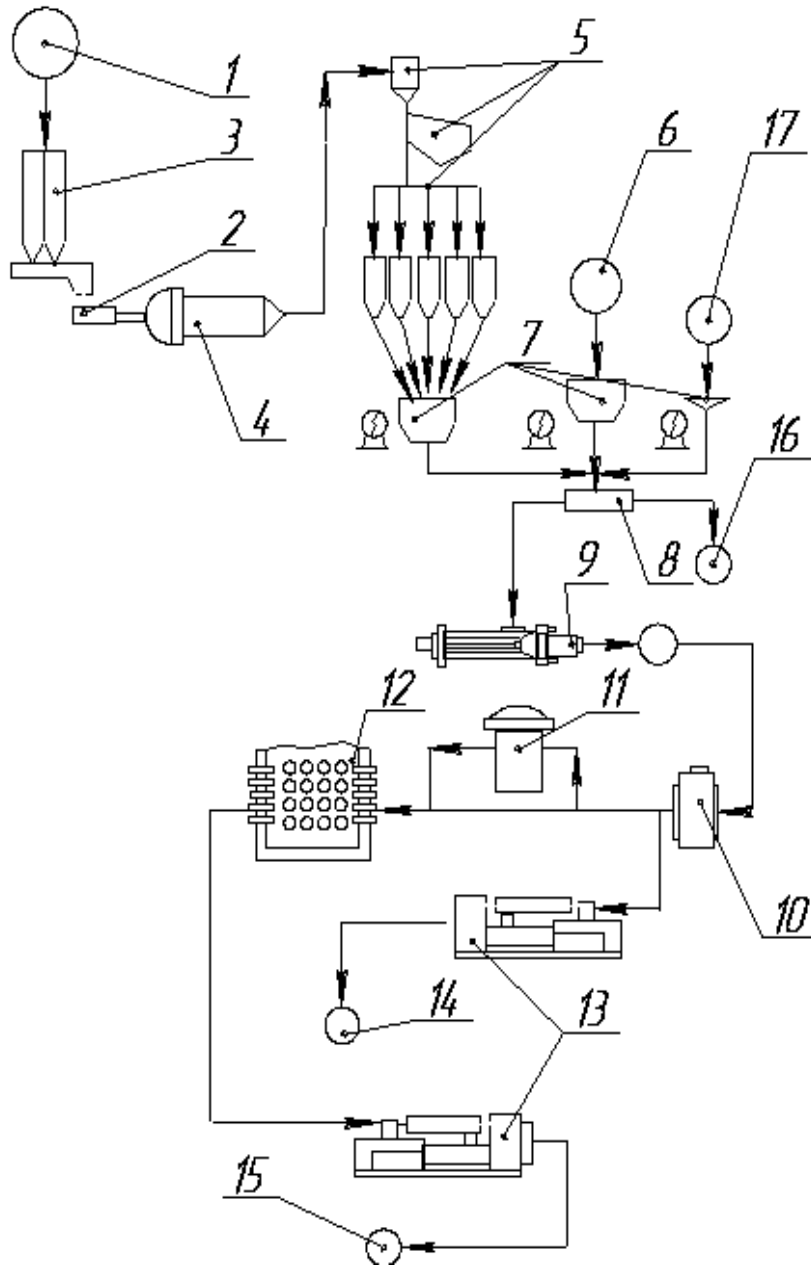
Принципова технологічна схема електродного виробництва складається з ряду основних операцій:

- прийом і підготовка сировинних матеріалів;
- приготування електродної маси;
- формування заготовок;
- випал;
- просочення;
- графітація;
- механічна обробка виливків.

За цією схемою виробляють графітовану продукцію. При виробництві вугільних виробів виключається графітація, а товарні маси після змішування і брикетування відправляються споживачеві [7].

Незважаючи на різноманітність виробів електродного виробництва, вони виготовляються по загальному способом. Процес полягає в спікаючем випалі виробів, відформованих із суміші сипучого вугільного матеріалу з добавкою зв'язувальних речовин.

Принципова схема виробництва електродних виробів всіх видів наведена на рисунку 1.1. Однак залежно від вихідної сировини, а також від наявності того чи іншого технологічного устаткування схема виробництва може змінюватися.



1–склад сировини; 2–попереднє дроблення; 3–прожарювання; 4–подрібнення; 5–розсів по фракціях в сортові бункера; 6–склад сполучних матеріалів; 7–дозування; 8–змішування; 9–пресування заготовок; 10–випал; 11–просочення; 12–графітація; 13–механічна обробка; 14–склад готової продукції; 15–склад графітованих електродів; 16–товарні маси; 17–склад добавок.

Рисунок 1.1 – Технологічна схема електродного виробництва [1]

Виробництво електродного продукції характеризується великою кількістю операцій та значною тривалістю процесу, що, наприклад, при виробництві графітованих виробів більше 2-х місяців.

Дуже важливо чітко організувати роздільний прийом і закрите зберігання сировинних матеріалів різних за властивостями. Це дозволить забезпечити точне дозування сировини на подальших стадіях виробництва, що є основою для отримання виробів стабільної якості.

Тверді вуглецеві матеріали, що надійшли на завод, зберігаються в спеціальних, обов'язково закритих, складах, де захищаються від зволоження і засмічення.

Зазвичай ці матеріали прибувають на завод в шматках розміром 25...70мм. На заводі матеріали попередньо дробляться на зубчастих вальцьових або щекових дробарках. Ступінь попереднього дроблення визначається технологічними операціями і наявністю обладнання. Для великих шматків існує операція ручного подріблювання на колосникових решітках перед попередніми дробленням.

Зберіганням кам'яновугільного пеку визначається засобом застосування його у виробництві. Зазвичай пек застосовується в рідкому вигляді, тому його зберігають у спеціальних бункерах, що обігриваються і званих пекоплавителями. Якщо пек використовується у твердому вигляді, його зберігають у закритих приміщеннях. При роботі на твердому пеку в складських приміщеннях встановлюють дробарки для подрібнення пеку.

Розчинники (антрацитове масло) зберігаються в цистернах і надходять безпосередньо у відділення змішання.

Всі види зв'язуючих матеріалів, пройшовши стадію попередньої підготовки, надходять безпосередньо на переділ змішання, звідки після зважування подаються в смесильні машини.

Вуглецеві матеріали після попереднього дроблення надходять на прожарювання.

Після прожарювання виробляють подрібнення і класифікацію матеріалів.

Після прожарювання проводять подрібнення та класифікацію матеріалів.

Середнє подрібнення може здійснюватися на кульових млинах з ситами або вальцьових дробарках з наступною класифікацією на грохотах. Для отримання тонких фракцій застосовуються трубчасті млини.

Розділені по класах крупності вуглецеві матеріали зберігаються в дозувальних бункерах. Для кожного виду матеріалу і для кожного розміру зерна повинен бути свій бункер. Бункерні відділення обладнуються спеціальними дозувальними вагами.

Бій електродів, що утворюється при пресуванні, випалі, просоченні, графітації і механічній обробці, повертається у виробництво, пройшовши операцію дроблення. Технологія переробки уточнюється в залежності від виду бою та умов його застосування.

Після зважування всі матеріали надходять у смісильні машини, де з окремих компонентів вуглеродистих матеріалів і сполук готується однорідна суміш, звана електродною масою. Електродна маса або надходить для подальшої переробки на електродні вироби, або видається в якості готової товарної продукції.

Для зручності транспортування і застосування електродну масу формують (брикетують). Відформована маса, пройшовши випробування, надходить на склад готової продукції.

Маса, призначена для виробництва електродів, після змішування передається в цех пресування і, після того як у ній буде досягнута рівномірна температура, піддається трамбуванню. Ця операція здійснюється або безпосередньо в контейнері преса, або на окремих машинах, з яких затрамбований блок завантажується в контейнер преса.

Після охолодження спресовані електроди зберігаються на проміжному складі. З цього складу вони надходять на випал. Виробничий цикл для одних

виробів закінчується цим переділом, і після випробування вони надходять на склад готової продукції. До таких виробів відносяться аноди для електролізу алюмінію і деякі види футерувальних блоків.

Інші обпалені вироби перед надходженням на склад готової продукції повинні піддаватися механічній обробці для додання їм товарної форми.

Деякі обпалені вироби після просочення призначаються для графітування. Графітовані вироби або надходять безпосередньо на склад готової продукції, або ж передаються на заключну операцію - механічну обробку. Тут вироби надходять на різні верстати залежно від необхідної форми обробки. Переділ механічної обробки оснащується необхідним набором верстатів різних типів, щоб забезпечити різноманітні вимоги до готових виробів.

Як показує багаторічний досвід роботи заводів, всі технологічні операції мають велике значення для забезпечення високого виходу якісної продукції.

Дотримання режимів змішування, охолодження і пресування електродної маси, а також застосування мундштуків заданої геометрії при формуванні дає можливість отримувати заготовки з високим виходом придатності. При випалі, самому тривалому процесі, заготовки зазнають значних термохімічних змін, в результаті яких формуються основні властивості майбутніх виробів. Для забезпечення збереження форми і цілісності заготовок, отримання міцного однорідного за структурою обпалення матеріалу, необхідно суворо дотримуватися всіх технологічних параметрів випалу [13].

Головними завданнями при випаленні вважають:

- забезпечення максимального виходу коксового залишку з єднального, що обумовлює міцність спікання часток наповнювача;
- кінцеву механічну міцність обпалюваних заготовок і готових виробів;
- отримання матеріалу з однорідною по всьому об'єму заготовки бездефектній структурі.

Технологія випалу вуглецевих заготовок, що складається з стадії нагрівання і охолодження випалених заготовок, повинна забезпечувати збереження їх форми, цілісність, необхідну міцність спікання наповнювача сполучною речовиною, однорідність структури і необхідні фізико-механічні властивості випаленого матеріалу як в обсязі однієї заготовки, так і у всьому робочому об'ємі камери випалу.

Забезпечення цих вимог при рівних вихідних властивості "зелених" заготовок залежить від температурного режиму нагрівання заготовок в окремих інтервалах температур; рівномірності нагрівання по довжині і діаметру заготовок, що обумовлюється конструкцією печі і її технічним станом; схем завантаження заготовок у камери випалу і умов їх упаковки засипним матеріалом; властивості застосовуваних для упаковки засипочних матеріалів; швидкості охолодження обпалених заготовок (температури вивантаження заготовок з печі).

Охолодження заготовок після випалу - не менш важлива стадія процесу, ніж нагрівання заготовок. Випалені заготовки охолоджуються в два прийоми: безпосередньо в камері печі в засипці і після вивантаження з камери на стелажі. Вимоги до режиму охолодження випалених заготовок обумовлені термічними напруженнями, що виникають в заготовках. Випалений матеріал при охолодженні зазнає усадку. В результаті перепаду температур між зовнішнім середовищем і заготовкою по радіусу останньої одночасно можуть протікати різнозначні об'ємні зміни або усадка з різною швидкістю. Це призводить до виникнення термічних напруг, величина яких пропорційна перепаду температур і залежить, в свою чергу, від швидкості охолодження. При плавному охолодженні заготовок безпосередньо в камері під шаром засипки швидкість охолодження і перепад температур по радіусу заготовок невеликі. Виникаючі при цьому усадочні напруження значно менші механічної міцності матеріалу заготовок. Недоліком обпалених заготовок також є пористість, що робить неможливим використання їх у якості самостійного

конструктивного матеріалу. Просочення обпалених заготовок різними речовинами усуває цей недолік.

При подальшій термообробці заготовок в печах графітації вони набувають високу електро- і теплопровідність. У цьому випадку необхідне дотримання не тільки електричних режимів графітації, але і схем завантажень заготовок і упаковки печі пересипними та теплоізоляційними матеріалами.

Точна обробка ніпеля і ніпельного гнізда яка досягається в процесі механічної обробки, значною мірою впливає на питомі витрати електродів у споживача.

В отриманні якісних виробів електродного виробництва важливу роль відіграє контроль дотримання технологічного режиму і властивостей сировини, напівфабрикатів і готової продукції на кожному переділі [17].

1.3 Технологічна схема просочення графітованих блоків неорганічними речовинами

Ортофосфорну кислоту зі спеціальної герметичній ємності по трубопроводів транспортують насосами до печей просочення. Після вивільнення ємності (використання кислоти), тару повертають постачальнику для повторного застосування. У печі просочення проводять приготування розплаву метафосфат шляхом термічної дегідратації ортофосфорної кислоти при температурі 130°C-140°C.



Рисунок 1.2 – Загальна технологічна схема виробництва

При досягненні необхідного температурного режиму (160 ... 170 °C) здійснюють поетапне завантаження кальцинованої соди до досягнення визначеного співвідношення інгредієнтів у розплаві: 50-60% NaPO_3 і 40-50% HPO_3 .

Після приготування розплаву необхідного складу і його термічної стабілізації (270 ... 330 °C) піч відключають і проводять установку касети, в яку, попередньо завантажують підготовлені графітовані блоки, зважені для контролю якості просочення. Процес просочення здійснюється при температурному режимі протягом 48-72 годин до отримання приросту ваги

не нижче 17%. Блоки піддають охолодженню в камері дегазації протягом 12 - 24 годин до температури не більш 45°C і передають на подальшу обробку.

1.4 Основні вимоги до якості блоків і анодів

Області застосування вуглеграфітових матеріалів безперервно розширюються, одночасно зростають і вимоги до цих матеріалів, що викликало необхідність розробити і впровадити у промислову практику нові додаткові технологічні прийоми, які дозволяють отримувати вироби з характерними властивостями, тобто, такими властивостями, які неможливо надати виробам, застосовуючи звичайні технологічні прийоми. До таких операцій належить захисна просочення вуглеграфітових матеріалів. Ця операція побудована на принципі заповнення пір у виробих яких-небудь речовиною. Просочення має на меті заповнити пори речовиною, яка не тільки забезпечує газонепроникність, а й призводить до підвищення механічних і антифрикційних властивостей, зносостійкості при роботі виробів у різних середовищах. При цьому, що просочується речовина підбирається виходячи з міркувань підвищення експлуатаційних властивостей, в яких має працювати виріб [4]. Властивості цих виробів будуть охарактеризовані нижче.

Призначення блоків визначає основні вимоги до якості матеріалу блоків.

Для анодів нижнього введення потрібні блоки з максимальною щільністю. Перевага віддається блокам із закритою пористістю, що запобігає проникненню розплавленої до чавунної заливани голови анода і її руйнування.

Для анодів верхнього введення при максимально можливої щільності особлива вимога пред'являється до розмірів відкритих пір. Пори повинні, не знижуючи щільності, забезпечити достатню пропітваність блоків захисними просоченнями. Ступінь просочення визначається показником

«приріст», вимірюваним у відсотках, і розраховується на просочену частину блоку.

З усіх показників якості блоків для всіх споживачів, визначальним є питомий електричний опір (ПЕО). Загалом зі зниженням УЕС на електролізерах зменшується напруга на шунтах ванни. При цьому, для забезпечення теплового балансу на заданій температурі процесу електролізу (660°C - 700°C) потрібно підвищення струмового навантаження з відповідними наслідками: збільшенням питомої продуктивності, зумовлює істотне поліпшення техніко-економічних показників електролізу. З іншого боку, різке поліпшення УЕР блоків без відповідної підготовки виробництва у споживачів призвело до розбалансування по теплу електролізерів. В даний час кожен споживач переглядає вимоги щодо УЕР на перехідній період, який триватиме декілька років до повної заміни анодів зі старими блоками і відновлення роботи серій в повному обсязі [5].

Основні технічні норми на основні матеріали представлені у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Технічні норми на основні матеріали

Найменування матеріалів	Відповідні ГОСТи або ТУ
Блоки графітовані маркиБВ чи БМВ – для магнієвих електролізерів	ТУ У 31.6-00196204-004-2004
Кислота ортофосфорная термічна маркиБ, сорт 1,2	ГОСТ 10678-76
Сода кальцинована технічна маркиБ, сорт 1,2	ГОСТ 5100-85

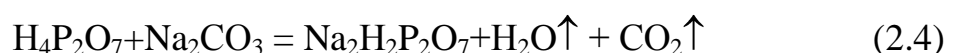
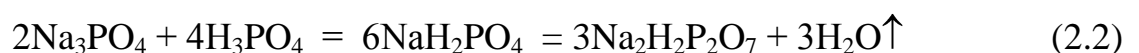
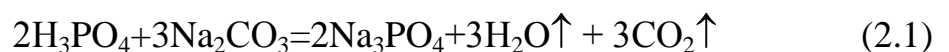
2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ ПРОСОЧЕННЯ

2.1 Фізико-хімічні основи виробництва просочених електродів

Використовувані розплави мають питому вагу (при °С) від 2,0 до 2,2 г/см³ і питомий електричний опір від 500 до 1000 Ом·м.

Лужні метафосфати - аморфні речовини, утворюються при частковому зневодненні ортофосфорної кислоти при температурах 200 ... 300°С та не мають ярко вираженої температури початку кристалізації [7]. При температурах менше 200°С вони стають настільки в'язкими, що не можуть бути використані для просочення графіту. Тому просочення в свіжоприготованому розплаві проводиться при температурах менше (200 ±10)°С.

При температурах розплаву вище 160°С відбувається поетапне видалення хімічно зв'язаної в ортофосфорної кислоти води і здійснюється часткова нейтралізація кислот кальцинованою содою:



Перегрів розплаву до температур вище 300°С призводить до подальшого обезводнення розплаву з початком утворення по реакціях:

- метафосфат натрію



- метафосфорной кислоти



Подальший перегрів розплаву (до температур вище 330°C) призводить до подальшого зневоднення розплаву і до інтенсивного утворення шламових опадів внаслідок полімеризації фосфорних солей. При цьому розплав протягом декількох діб стає практично непридатним для подальшого виконання. Навіть короточасне підвищення температури просочення призводить до різкого зниження якості просочення, скорочення терміну служби розплаву. Тому при експлуатації установки для просочення особливу увагу необхідно приділяти контролю над температурним режимом печі, для чого на піч крім основної робочої схеми теплового регулювання встановлюється контрольна схема.

Після закінчення монтажу печі або при ремонті футеровки печі необхідно проводити сушку печі. Кладку із цегли необхідно сушити в природних умовах не менше 4 діб. Потім проводять сушку печі за допомогою нагрівачів з ніхрому, підключених до пічному трансформатору, протягом 6-8 діб при повільному підйомі температури зі швидкістю не більше 5 °C / год до температури (100±10)°C [3]. Приготування розплаву пірофосфатів здійснюють безпосередньо в печі просочення. Після сушіння футеровки печі та перевірки електроізоляції її елементів у піч заливають ортофосфорну кислоту. Рівень заливки кислоти (1100 +20-50) мм. Розігрів кислоти здійснюється при проходженні змінного електричного струму між графітовими електродами, зануреними в кислоту. Для забезпечення швидкого нагріву кислоти необхідно в перший період працювати на підвищеній напрузі, в подальшому, змінюючи напругу, підібрати оптимальний режим нагріву кислоти [3]. При С ортофосфорна кислота на-

чина кипіти, в температурі від 130 до 140 результати чого відбувається випаровування фізичної води - розчину вихідному розчині ортофосфорної кислоти. У міру дегідратації температура кислоти збільшується. Після досягнення температури (160 - 170)°C починають невеликими порціями по(10-15) кг або безперервним потоком з витратою (80-120) кг / год завантажувати кальциновану соду, не допускаючи інтенсивного піноутворення піноутворенням - візуальний. Соду завантажують пристроєм для завантаження через один з люків у теплоізолювальної ковпаку. Внаслідок різкого газовиділення завантаження соди проводять протягом декількох годин. Наступні порції соди завантажують тільки після повного припинення реакції і осідання піни Для збільшення терміну служби футеровки і кожуха печі початкову дозування соди виробляють з розрахунку отримання розплаву, що містить:

- пірофосфат натрія $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 45- 50 % (мас.);
- пірофосфорної кислоти $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 50 -45 % (мас.);
- остаточной влаги H_2O 0 - 20 % (мас.)

З урахуванням фактичного вмісту Na_2CO_3 і H_3PO_4 у вихідних матеріалах. Виходячи з реакцій (2.1) і (2.2), на кожні 100 кг залитої в піч ортофосфорної кислоти з вмістом 73% за масою H_3PO_4 , необхідно завантажити від 19 до 21 кг соди з вмістом основного компоненту 97,5% (мас.). У результаті протікання ведених реакцій утворюється двозаміщений пірофосфат натрію і пірофосфорна кислота і виділяється вуглекислий газ і пари води. Розплав при цьому сильно піниться. У цей період, для запобігання залягання на подині непрореагувавшій соди, обов'язково барботування розплаву за допомогою трубки Барбітажному шляхом подачі через неї стисненого повітря. Барботаж здійснювати особливо ретельно по подині під

підігрівного електродами і в кутах печі. Проба для аналізу відбирається пробовідбірником через один з люків теплоізолюючого ковпака. Контроль припинення кипіння виробляється візуально також через люк теплоізолюючого ковпака.

2.2 Явища на межі фаз в процесі просочення

Просочення вуглецевих матеріалів проводиться з метою забезпечення високої щільності, малої газопроникності і високих фізико - механічних характеристик. Просочення здійснюється через рідку фазу із застосуванням імпрегнатів (пеків або смол) або розплавами металів примусово або за рахунок капілярної взаємодії.

З енергетичної точки зору поверхня вуглецевого матеріалу є термодинамічно нерівноважною гетерогенною системою, на межі якої при просоченні протікають різні фізико-хімічні міжфазні явища:

- 1) міжмолекулярні взаємодії усередині фаз і між фазами (когезія і адгезія);
- 2) поверхневі взаємодії (змочування і розтікання);
- 3) капілярні взаємодії;
- 4) дифузійні взаємодії.

Когезія і адгезія.

Когезія - це тяжіння атомів і молекул усередині окремої фази обумовлюється міжмолекулярними міжатомними взаємодіями різної природи.

Адгезія забезпечує зв'язок між двома тілами завдяки фізичним або хімічним міжмолекулярним силам.

Тому міжфазна взаємодія або взаємодія між приведеними в контакт поверхнями тіл різної природи називають адгезією.

Кількісними характеристиками когезійної адгезійної взаємодії є робота когезії (W_k) і адгезії (W_a) відповідно.

Робота когезії визначається витратою енергії на оборотний розрив тіла по перерізу, рівному одиниці площі. Так при розриві утворюється поверхня в дві одиниці площі, то робота когезії складає:

$$W_k = 2\sigma, \quad (2.7)$$

де σ – поверхневе натягнення тіла на межі з повітрям, Н·м.

Оскільки когезія відбиває міжмолекулярну взаємодію усередині гомогенної фази, то її можуть характеризувати такі параметри, як енергія пароутворення, летючість та ін.

Щоб отримати співвідношення між роботою адгезії і поверхневим натягненням взаємодіючих компонентів, уявимо собі дві фази, що конденсують, 2 і 3, поверхні, що мають, на межі з повітрям 1, рівним одиниці (рис 2.1) [1]

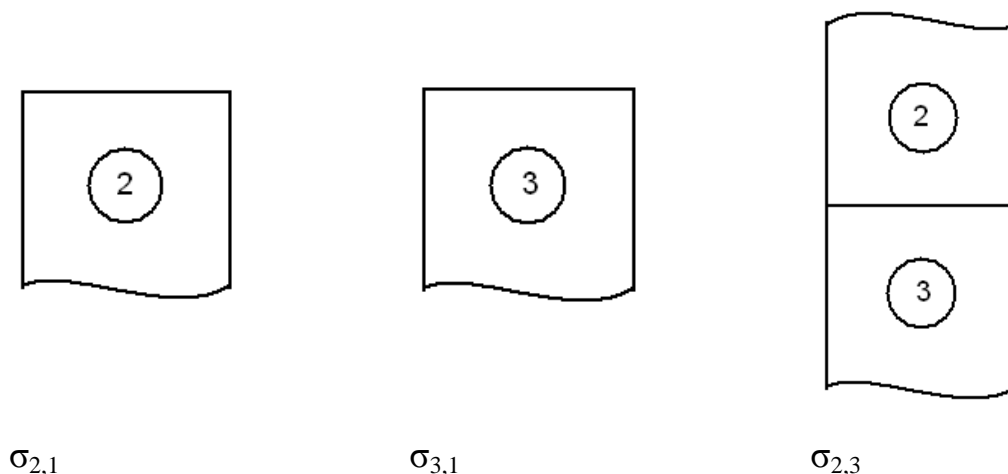


Рисунок 1.3 - Схема взаємодії компонентів, що мають різне поверхневе натягнення: $\sigma_{2,1}$, $\sigma_{3,1}$, $\sigma_{2,3}$ поверхневе натягнення на границі фаз 2-1, 3-1, 2-3 відповідно.

При поєднанні поверхонь 2 і 3 станеться явище адгезії з міжфазним натягненням рівним $\sigma_{2,3}$.

В результаті первинна енергія Гіббса системи зменшиться на величину, рівну роботі адгезії, т.ч.

$$\Delta G + W_a = 0 \text{ або } W_a = -\Delta G. \quad (2.8)$$

Запишемо рівняння енергії Гіббса для початкового $G_{\text{нач}}$ і кінцевого $G_{\text{кон}}$ станів системи:

$$\begin{aligned} G_{\text{нач}} &= \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1}; \\ G_{\text{кон}} &= \sigma_{2,3}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Тоді зміна енергії Гіббса системи в процесі адгезії буде рівним:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,1} \quad (2.10)$$

чи

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}. \quad (2.11)$$

Це рівняння є рівнянням Дюпре, з якого виходить, що робота адгезії тим більше, чим більше поверхневе натягнення початкових компонентів і чим менше кінцеве міжфазне натягнення.

Міжфазне натягнення стане рівним нулю, коли зникне міжфазна поверхня, що відбувається при повному розчиненні фаз, тобто коли

$$W_a \geq \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1}. \quad (2.12)$$

Змочування - це поверхневе явище, що полягає у взаємодії рідини з твердим або рідким тілом.

При нанесенні краплі на поверхню, що має вищу щільність, ніж щільність речовини краплі можна спостерігати два процеси. Крапля або залишається на поверхні, набувши при цьому певної форми в результаті рівноваги, або крапля розтікатиметься по поверхні.

У зв'язку з тим, що з нанесенням краплі сталося зменшення твердої поверхні, то поверхнева енергія почне зменшуватися, прагнучи розтягнути краплю по поверхні. Величина її дорівнюватиме поверхневому натяжінню твердого тіла на межі з повітрям. Міжфазна енергія на межі твердого тіла з рідиною прагне, навпаки, стискувати краплю.

Кут змочування графіту водою рівний 55° . Різні рідини неоднаково змочують одну і ту ж поверхню. Краще змочує поверхню та рідина, яка ближче по полярності.

Розтікання рідини по твердому тілу характеризується коефіцієнтом розтікання K , який визначається рівнянням Гаркинса:

$$K = \sigma_{m-z} - (\sigma_{ж-z} \cos\theta + \sigma_{m-ж}) = w_a - w_k = w_a - 2\sigma_{ж-z} > 0. \quad (2.13)$$

Розглянуті закономірності справедливі для ідеально гладких і однорідних поверхонь твердих тіл. Вплив шорсткості може бути врахований за допомогою рівняння Дерягина-Венцеля:

$$\cos \theta_{шор} = K \cdot \cos\theta, \quad (2.14)$$

де K – коефіцієнт шорсткості.

Переміщення рідини, яка змочує може відбуватися дwoяко: по механізму суцільного меніска і по механізму розтікання.

Принципова відмінність механізму розтікання від механізму суцільного меніска полягає в тому, що в процесі просочення величина $\Delta S_{ж-г} = 0$ (для механізму розтікання), тоді як $\Delta S_{ж-г} \neq 0$ для механізму суцільного меніска.

2.3 Кінетика процесів просочення неорганічними речовинами

У класичній теорії просочення, розробленою Б.В.Дерягиним, глибина l проникнення рідини в капіляри, здійснювана по механізму суцільного меніска, визначається рівнянням:

$$l^2 = 2k \frac{S_o}{\Pi^2} \sigma_{ж-г} \cos \theta \cdot t, \quad (2.15)$$

де k - коефіцієнт фільтрації, визначуваний з рівняння Дарсі, м/с;
 S_o -питома поверхня пор, м²/г;
 Π - пористість матеріалу, %;
 t -час, с.

Рівняння справедливе для ламінарної течії рідини в капілярі під дією капілярного тиску і коли течія рідини підкоряється закону Пуазейля, наприклад, при просоченні рідким пеком або рідкими смолами. У разі коли просочення здійснюється під впливом зовнішнього тиску, наприклад в автоклаві, для вирішення завдання просочення використовується рівняння Дарсі:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\Delta P \cdot k \cdot F}{x \cdot \mu}, \quad (2.16)$$

де q - об'єм імпрегнату, що увійшов до пор, м³;
 x - товщина матеріалу, м;

k - коефіцієнт проникності, $(\text{см}^3 \cdot \text{мм})/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$;

F - площа пластини, м^2 ;

μ - в'язкість імпрегната, $\text{Па} \cdot \text{с}$;

ΔP - різниця тисків на межах пластини, Па .

Коефіцієнт проникності визначається по формулі Лейбензона:

$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{\Delta P \cdot F}, \quad (2.17)$$

де Q – витрата рідини, м^3 ;

L – довжина пластини, м .

Вважаючи процес ізотермічним і пористість однакової в усьому об'ємі, різниця тиску на межі пластини визначається у вигляді:

$$\Delta P = P_{\text{нар}} + P_{\text{кап}} + P, \quad (2.18)$$

де $P_{\text{нар}}$ - зовнішній тиск, Па ;

$P_{\text{кап}}$ - капілярний тиск, Па ;

P - протитиск в середині пластини, Па .

Протитиск P у формулі (2.18) можна визначити із закону Бойля-Маріотта:

$$P = \frac{P_o}{1 - \delta}, \quad (2.19)$$

де $\delta = x/L$.

Після підстановки ΔP в рівняння Дарсі, його послідовного диференціювання за початкових умов $t=0$ і $d=0$, отримаємо:

$$\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)^2 Z^2 - \alpha(1-\alpha) \left[Z + \ln(1-Z) \right] = \frac{(P_n + P_\kappa)k}{\mu L^2 \cdot \Pi_o} t, \quad (2.20)$$

де $\alpha = \frac{P_o}{P_n + P_\kappa}$ - показник вакуумування;

Z – відносна міра просочення ($Z=d/d_\kappa$);

d_κ – уявна щільність.

Приймаємо $Z=0,99$ і дозволяючи рівняння відносно тривалості процесу просочення t , отримаємо наступне рівняння:

$$t = \frac{\mu \cdot L^2 \cdot \Pi_o}{P_n + P_\kappa} \cdot 0,5(1-\alpha)(1+6\alpha). \quad (2.21)$$

На практиці можливо і зворотний рух імпрегната в пластині, якщо зовнішній тиск імпрегната стане нижчий, ніж усередині пластини. Це може статися коли виробляється повторне вакуумування або пониження тиску в автоклаві.

Капілярний тиск розраховуємо по формулі:

$$P_{\text{кан}} = \frac{2\sigma}{(r / \cos \theta)}, \quad (2.22)$$

де σ – поверхневе натягіння, Н/м;

r – радіус капіляра, $1 \cdot 10^{-3}$ м;

θ – крайовий кут змочування, град.

Практично достатнім є проведення 5-6 просочень. Наступні просочення ефекту не дають.

Просочення є заповненням пористої структури вуглецевих матеріалів неорганічними рідинами з урахуванням його взаємодії з вуглецем.

Представлена методологія розрахунку глибини просочення рідким неорганічними речовинами по пористій структурі вуглецевих матеріалів. Проте пориста структура вуглецевих матеріалів має складний розподіл по розмірах діаметрів пор. Уточнений розрахунок процесу просочення пористих вуглецевих матеріалів припускає облік реальної структури пористого простору.

Склади просочуючих речовин підбираються з урахуванням умов роботи графітових електродів. Якщо час їх експлуатації не перевищує 20-25 годин, застосовують імпрегнати, які утворюють на поверхні електродів відносно тонкий, але досить тугоплавкий поверхневий шар. Якщо необхідно - просочення може вироблятися на велику глибину.

Для отримання стійких до окислення електропровідних графітових матеріалів як реагенти застосовують неорганічні рідини, які під впливом окислювальних середовищ і високих температур, :

- утворюють захисну плівку, що не допускає окислення графіту;
- створюють в порах відновну атмосферу із-за розкладання просочуючої речовини;
- утворюють карбіди елементів, що входять до складу просочуючого розчину.

У вуглецевих матеріалах виділяються чотири локальні максимуми пор, що характеризуються мінімальним і максимальним радіусом. Для кожного локального максимуму щільність розподілу пор по розмірах можна апроксимувати параболічним законом

$$f(r_i) = a_i \cdot r_i^2, \quad (2.23)$$

де r_i - радіус пор в межах i -того локального максимуму;
 a_i - параметр розподілу.

На функцію (2.23) накладається умова нормування

$$\int_{r_{1,i}}^{r_{2,i}} f(r_i) dr = q_i, \quad (2.24)$$

де q_i - доля пор в межах i -того локального максимуму.

З умови (2.24) параметр розподілу має вигляд

$$a_i = \frac{3q_i}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}. \quad (2.25)$$

Середній радіус в межах будь-якого локального максимуму можна визначити як

$$r_i^{cp} = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2i}^4 - r_{1i}^4)}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}. \quad (2.26)$$

Площа бічної поверхні пори S_i в межах локального максимуму до глибини ℓ обчислюють за формулою

$$S_i = \int_{r_{1i}}^{r_{2i}} 2\pi \cdot r \cdot \ell \cdot f(r_i) dr = 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell. \quad (2.27)$$

Об'єм пір V_i до глибини ℓ обчислюють з використанням співвідношення

$$V_i = \pi \cdot \left(r_i^{cp} \right)^2 \cdot \ell. \quad (2.28)$$

Кількість пор в межах одного локального максимуму визначиться як

$$R_i = \frac{V \cdot \Pi \cdot q_i}{V_i}, \quad (2.29)$$

де V , Π – об'єм і пористість зразка вуглецевого композиційного матеріалу відповідно.

Щільність вуглецевих композиційних матеріалів менше щільності рідкого кремнію. Зразки вказаних матеріалів, що просочуються, знаходяться на поверхні розплаву. В цьому випадку диференціальне рівняння підйому рідкого кремнію по порі з середнім радіусом r_i^{cp} в умовах вакуумування об'єму просочення матиме вигляд

$$\frac{d^2 \ell_i}{d\tau^2} + \varphi_i \frac{d\ell_i}{d\tau} - \frac{F_i}{\ell_i} = \omega_i \quad (2.30)$$

де ℓ_i – глибина проникнення розплаву кремнію по порі в i -тому локальному максимумі;

$$\varphi_i = \frac{2\mu}{r_i^2 \cdot \rho}; \quad \omega_i = -g - \frac{P_{ocm}}{\ell_0 \cdot \rho}; \quad F = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_i \cdot \rho}; \quad (2.31)$$

де ρ , μ , σ - щільність, в'язкість і поверхневе натягіння розплаву кремнію відповідно;

$P_{ост}$ - залишковий тиск вакуумування;

ℓ_0 - довжина пори;

g - прискорення вільного падіння;

θ – крайовий кут змочування;

τ - час просочення.

Рішення диференційного рівняння (2.24) можна записати як

$$\ell_i = \left(\frac{\omega_i}{\varphi_i} + \frac{F_i}{\varphi_i} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \cdot \tau - \frac{\omega_i}{2\varphi_i} \cdot \tau^2 + \left(\frac{\omega_i}{\varphi_i^3} - \frac{F_i}{\varphi_i^2} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \left[\exp \left(\varphi_i \cdot \tau \right) \right] \quad (2.32)$$

Масу розплаву неорганічної рідини в пористому тілі визначають з урахуванням рівняння (2.28) по формулі

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(\pi \cdot r_i^{cp} + 2\tau \cdot V_{диф} \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i, \quad (2.33)$$

де N - число локальних максимумів на порограммі;

$V_{диф}$ - швидкість дифузії неорганічної рідини в стінку пори.

Маса вуглецю в неорганічній рідині, що знаходиться в порах, може бути визначена як:

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot V_{раст} \cdot \tau^{0.5} \cdot R_i, \quad (2.34)$$

де $V_{раст}$ – коефіцієнт швидкості розчинення вуглецю в неорганічній рідині.

З урахуванням процесу масу неорганічної рідини в пористому просторі вуглецевого композиційного матеріалу можна розрахувати по формулі

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(r_i^{cp} - 2 \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot V_{расм} \cdot \tau^{0.5} \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i, \quad (2.35)$$

де M_{Si} , M_C - молекулярна вага неорганічної рідини і вуглецю відповідно.

Маса вільного вуглецю в об'ємі вуглецевого композиційного матеріалу може бути розрахована з використанням вираження:

$$m_C^{св} = \sum_{i=1}^N \left(V - V_i \cdot R_i - 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot V_{диф} \cdot R_i \cdot \ell_i \cdot \tau \right) \cdot \rho_c, \quad (2.36)$$

де ρ_c - пікнометрична щільність вуглецевих композиційних матеріалів.

2.4 Технологічний цикл просочення

Залежно від концентрації $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ розплав коректують добавкою ортофосфорної кислоти або соди. При коригуванні кислотою барботаж обов'язковий. Після приготування розплаву пірофосфатів заданого складу знімають навантаження на підігрівного електродах печі шляхом відключення пічних трансформаторів. У піч встановлюють касету і завантажують підготовлені для просочення бруси. Завантаження здійснюють по одному брусу за допомогою вантажозахоплювального механізму або обрешиненого стропу-кувального каната. Для забезпечення контролю якості просочення усі дошки передньо зважують. Після закінчення завантаження брусів рівень розплаву в печі повинен бути максимально наближений до максимального рівня просочення, вказаного кресленнях на анод або в технічних вимогах, для вимоги за рівнем 50) мм рівень розплаву перед початком кожної

кампанії просочення повинен бути 1140°C. Потім горловину печі закривають теплоізолюючим ковпаком, підключають патрубок теплоізолюючого ковпака до електрокалориферу, встановлюють на терморегуляторі системи силового живлення підігріву електродів печі температуру 270°C і включають пічні трансформатори.

Просочення досягається при дотриманні блоків протягом 48 годин у розчині. У початковий період при роботі на свіжому розплаві тривалість просочення може бути скорочена до однієї доби за умови постійного контролю приросту ваги. Просочення вважається задовільною, якщо приріст бруса після пропитки в розрахунку на занурену в розплав частина становить не менше 17%. У період відпрацювання технології приріст контролюють на всіх брусах.

У міру старіння розплаву (полімеризації фосфорних сполук), що визнається зниженням приросту ваги брусів, збільшують тривалість просочення до 2 діб. При здійсненні захисної просочення для забезпечення вирівнювання температурного поля в об'ємі печі здійснюють перемішування розплаву з по-міццю барботирования розплаву за допомогою барботажной трубки, що вводиться через отвори в ковпаку до подини в простір між підігрівного електродами і стінкою футеровки з періодичністю не рідше (1-2) раз на зміну. Інтенсивність подачі повітря в барботажные трубку не повинна перевищувати інтенсивності санітарно технологічного відсмоктування (СТО) газів з-під ковпака. При цьому повинно забезпечуватись відсутність викидів газів в робочу зону через відкритий отвір в ковпаку.

Розігрів розплаву після завантаження в нього нової партії брусів здійснюється на максимально можливій потужності роботи підігрівного трансформаторів, але не допускаючи локальних перегрівів розплаву. Локальний перегрів запобігається інтенсивним перемішуванням розплаву шляхом барботирования. Після досягнення розплавом заданого рівня температури потужність підігрівного трансформаторів знижується до мінімального рівня, що забезпечує теплове балансування печі на заданій

температурі. Максимально допустима температура розплаву - 300°C. Подальше підвищення температури недоцільно в зв'язку з різким збільшенням старіння розплаву. Тривалість виробничого циклу просочення представлена в таблиці 2.1.

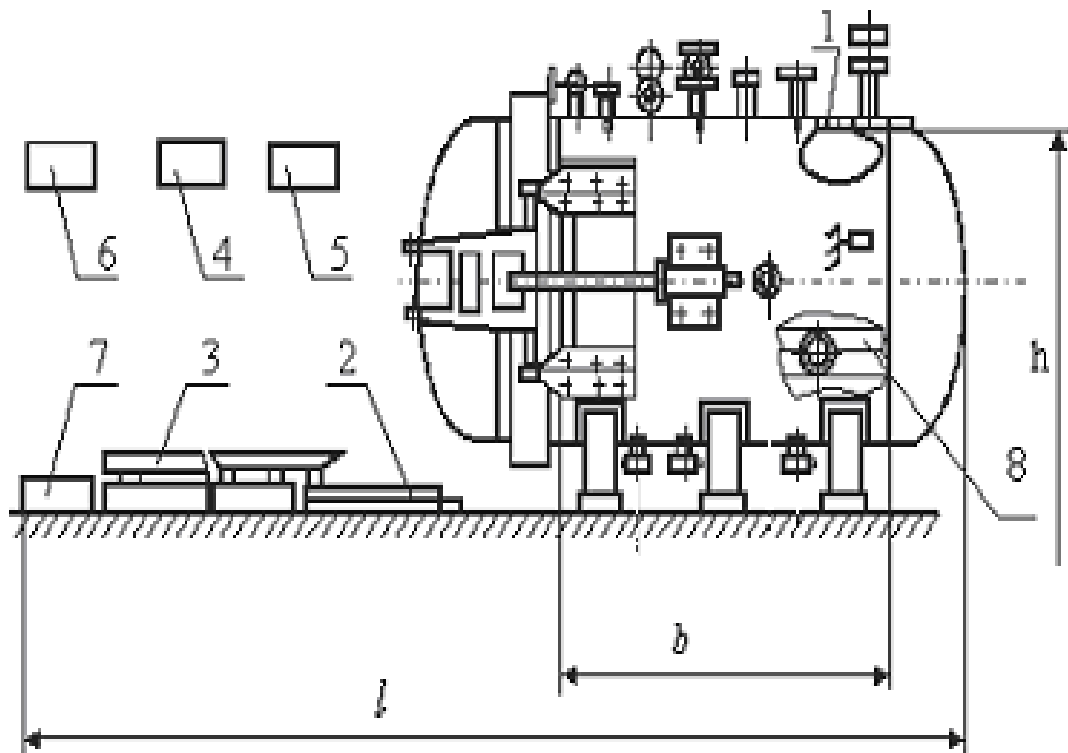
Таблиця 2.1 - Виробничий цикл просочення

Найменування операцій	Тривалість операцій, год
Завантаження брусів із зважуванням	3
Відбір контрольної проби	0,25
Установка ковпака, регулювання СТО печі	0,25
Розігрів розплаву до встановленої температури	7,75
Просочення розплавом брусів	56
Зняття ковпака, регулювання СТО печі	0,25
Перевантаження брусів в дегазатор із зважуванням і відбракуванням по приросту	3
Коригування складу і рівня розплаву	2
Разом:	72

3 ТЕХНОЛОГІЯ ПРОСОЧЕННЯ БЛОКІВ МЕТАФОСФАТАМИ

3.1 Технологічне обладнання для просочення блоків

Автоклав - герметичний апарат для прискореного проведення фізико-хімічних процесів при нагріванні і підвищеному тиску. Автоклав зазвичай має вигляд циліндра з сферичним днищем й кришкою, і оснащений рядом отворів для завантаження і вивантаження реакційної суміші. У гідрометалургії використовують циліндричні або сферичні автоклави, що працюють при температурі 260 °С і тиску 6 МПа, і автоклавні установки типу труба в трубі (під зовнішню трубу подають теплоносій, у внутрішню - нагрівається суміш), працює при температурі 300 °С. А. застосовують для вилуговування руд і концентратів кольорових і рідкісних металів, а також для відновлення металів з розчинів газами (H_2 , H_2S). Обсяг апарату може змінюватися від десятків mm^3 (лабораторні ампульні автоклави) до декількох сотень m^3 (горизонтальні автоклави для окислення Ni-концентратів). Для агресивних рідин використовують автоклави з нержавіючої сталі Ті, а також апарати футеров, корозійно- і термостійкими покриттями або плитками [10].



1 – автоклав; 2–пристрій з'єднувальний гідравлічний; 3–шлях рейковий;
4–пульт керування; 5– щит керування; 6– насосна станція; 7– привод;
8 – візок.

Рисунок 3.1– Схематичне зображення промислового автоклава

Сфера застосування автоклавів досить широка, їх використовують в металургії, хімічній промисловості - для проведення різних аналізів, прискорення хімічних реакцій і при виробництві гербіцидів, в медицині - для стерилізації обладнання, в харчовій промисловості - для стерилізації, пастеризації, приготуванні консервації продукції. Також автоклави застосовують при виробництві гуми - для вулканізації, при виробництві будівельних матеріалів при просоченні заготівель у металургії і т. д.

В залежності від потреб, конструкції автоклавів можуть сильно відрізнятися. На великих промислових підприємствах використовують

автоклави об'ємом до декількох сотень кубометрів, у той час як в лабораторіях затребувані автоклави значного меншого обсягу (бувають навіть менше одного літра). Діапазон робочих температур і тиску також досить широкий, до 500°C і 150 МПа на метр квадратний.

Автоклав, призначений для процесів просочення пеком під тиском електродних заготовок з попереднім їх сушінням під вакуумом, являє собою горизонтальний циліндричну посудину з сорочкою для обігріву з кришкою і байонетним (пристрій виключає можливість впуску пара у відкритий автоклав або в автоклав з неповністю закритою кришкою, а також не дозволяє відкривати кришку до повного зняття тиску пари в автоклаві) затвором. Забезпечується герметичність апарата за допомогою гумових ущільнювачів, розташованих між корпусом і кришкою. Автоклав забезпечений ваннами для завантаження продукції, перехідними містками і механізмами переміщення ванн в автоклав і з автоклава. В автоклав вбудовано пристрій, що забезпечує стиковку труби для подачі пеку з ємності з трубою, вмонтованою у ванну. Переміщення кришки, кілець байонетного затвора і ванн здійснюється за допомогою електродвигунів. Підймання та опускання містків, і переміщення штока пристрою подачі пеку виробляється з допомогою пневмогідроциліндрів [20].

Сучасні моделі автоклавів обладнані електронними приладами для управління і контролю над роботою пристрою. Крім цього автоклави оснащують спеціальними ущільнювачами, які можуть витримувати високі температури, швидко закриваючими замками і блокуючими пристроями, що робить роботу з даними приладом максимально безпечною. Але слід також зазначити, що для роботи з автоклавом необхідна спеціальна підготовка і чітке виконання всіх умов. Тільки при дотриманні всіх вимог робота з автоклавом буде безпечною.

Робота автоклава, призначеного для процесів просочення, здійснюється циклічно. Тривалість циклу визначається видом оброблюваних матеріалів і параметрами використовуваної пари. Відомо, що підвищення тиску

насиченої пари спричиняє скорочення часу автоклавної обробки матеріалів, у зв'язку з чим зменшується тривалість циклу і збільшується продуктивність праці.

Циклічний характер роботи автоклава пов'язаний з періодичною змінною навантаженням на метал корпусу і кришки. При цьому навантаження визначається впливом внутрішнього тиску, вагою оброблюваних матеріалів і температурними напругами, зумовленими нерівномірним температурним полем по поперечному перетину корпусу.

Напруження в стінках автоклава діють при температурі до 170-200 °С (у залежності від робочого тиску), яке також змінюється циклічно. Величина сумарних напружень зростає в місцях їх концентрації. Вона істотно зростає при затисканні опор, у разі прогину корпусу через просідання фундаментних опор, а також через збільшення різниці температур понад 45 °С між верхньою і нижньою утворюючими корпусу автоклава.

Таким чином, оболонка автоклава може працювати в області напруг, що значно перевершують розрахункові і при збігу обставин, навіть переважаючих межу текучості в окремих точках. Останнє підтверджується даними тензометрування і аналізом причин появи пластичних деформацій і порушення міцності оболонок.

Дослідженнями встановлено, що напруги в стінках автоклава від ваги оброблюваних матеріалів співмірні з напругами від внутрішнього тиску. Напруження від нерівномірності температурного поля визначаються різницею температури по товщині стінки автоклава, обумовленою швидкістю прогріву (охолодження) при пуску його в роботу (або при зупинці), а також різницею і законом розподілу температур між окремими його частинами. Визначальне значення тут має перепад температур між верхньою і нижньою утворюючими корпусу, хоча не слід упускати з виду і можливу різницю температур між іншими елементами, наприклад між рейками і корпусом.

Виконання рейкового шляху привареним до підрейкових опор в ряді випадків стало причиною утворення тріщин у зварних з'єднаннях опор з

корпусом автоклава внаслідок підвищених напруг, обумовлених різницею температур між ним і рейками. Виникнення напружень внаслідок різниці температур пояснюється наступним. Під дією температури при відсутності жорсткого зв'язку між окремими елементами довжина їх змінюється відповідно до закону лінійного розширення. У разі різниці температур між зовнішньою і внутрішньою поверхнями стінки або між верхньою і нижньою утворюючими корпусу найбільш нагріті прошарки прагнуть подовжитися на більшу величину, чому перешкоджають менш нагріті прошарки. У результаті виходить, що елементи, що мають температуру вище сусідніх, відчують напруження стискання, а в більш холодних елементах виникають напруги розтягнення.

Зниження температурного перепаду може бути досягнуто своєчасної очищенням автоклава від забруднень, забезпеченням безперервного відведення конденсату і підтримкою теплової ізоляції в справному стані.

Наявність температурного перепаду між верхом і низом пов'язано з неоднаковими лінійними подовженнями і визначаються ними вигином корпусу у бік поверхні з більшою температурою. Циклічно повторюючись, згинні деформації ведуть до виникнення в корпусі втомних тріщин.

Особливістю експлуатації автоклавів є також і те, що пар, який подається для пропарювання матеріалів, при конденсації розчиняє солі, що містяться в сирці. Хімічний аналіз автоклавного конденсату свідчить про його лужний характер. Лужність конденсату коливається в широких межах ($pH 9 \div 12$). У конденсаті відмічено наявність аніонів OH , Cl , SiO , NO , SO і ін..., що зумовлює протікання процесів електрохімічної корозії в слабкому розчині лугу при високій температурі. Електричний струм виникає між анодними і катодними ділянками. Анодом є стінка автоклава, а катодами - хімічно менш активні включення. Різниця потенціалів виникає при контакті неоднорідних металів, а також між різними структурними складовими одного і того ж металу. Це говорить про те, що корозійні пошкодження металу автоклава є типовим експлуатаційним дефектом.

Крім того, лужний характер конденсату викликає розтріскування металу по межах зерен. При наявності в зоні скупчення конденсату локальних дефектів (підрізи, подряпини від троса і т. п.), що є концентраторами напруг, а також підвищених напружень у корпусі автоклава від діючих навантажень, в лужному середовищі виникає міжкристалітна корозія (каустична крихкість).

При огляді автоклава, у якому обробляються вироби на базі сполучного і піску, що містять стимулятори корозії (наприклад, хлор або сульфат, або їх поєднання) навіть у незначних кількостях, в металі виявляються роз'їдання плямами. Хлор-іони і сульфати на відміну від лугів утворюють видимі на поверхні (після видалення з поглиблень продуктів корозії чорного кольору) глибокі плоскодонні каверни. Розчини, що містять хлор-іони, сильно знижують втомну міцність сталі і тим сильніше, чим вище концентрація хлор-іона. Хлориди викликають піттингову корозію (тобто корозію металів, яка призводить до утворення питтинга, тобто виразок, порожнин в металі, що починаються з його поверхні), щільність розташування яких з часом збільшується. Наявність у металі розтягуючих напружень незмінно веде до поступового переродження округленого пітингу в корозійну тріщину. Корозійний піттинг служить концентратором напруги.

Зовсім протилежну дію викликають сульфат-іони, вони підвищують стійкість металу до корозійного розтріскування. Як стимулятори корозійного процесу сульфід- та сульфат-іони практично повністю усувають анодну поляризуємість сталі. Обидва вони полегшують катодний процес.

Якщо окремо розташовані виразки, викликані дією хлору, поширюються в основному в глиб металу, то ураження від дії сульфату поширюються за площею. Присутність іонів сульфату пригнічує дію хлору. Якщо співвідношення іонів сульфату до хлору перевищує 5, то тріщин не утворюється.

Відповідно до "Правил будови і безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском" [28], автоклави оснащують манометрами,

запобіжними клапанами та сигнально-блокувальними пристроями, що виключають можливість подачі в посудину тиску при неповному закритті кришки і відкривання її за наявності в посудині тиску.

Оснащенню катодного захисту підлягають не всі автоклави. Критерієм застосування катодного захисту є корозійність конденсату, яка обумовлює наявністю в ньому розчинених речовин, що вимиваються з оброблюваних матеріалів. Якщо питомий опір автоклавного конденсату менше 100 Ом·м, автоклав підлягає оснащенню катодним захистом. Результати замірів питомого опору конденсату у вигляді актів повинні зберігатися разом з паспортами автоклавів. У тих випадках, коли катодний захист не встановлюється, повинні періодично проводитися заміри питомого опору конденсату. Періодичність вимірів встановлюється головним інженером підприємства залежно від стабільності складу і якості оброблюваних матеріалів, а також стабільності технологічного процесу.

У зв'язку з аваріями, які мали місце при експлуатації автоклавів і на підставі аналізу їх причин та урахувань рекомендацій науково-дослідних інститутів автоклави, які перебувають в експлуатації (додатково до регламентованих зазначеними вище правилами) оснащують наступними приладами та пристроями безпеки:

- запірною арматурою на відключення від трубопроводів, підвідних пек, повітря, воду;
- запобіжними пристроями;
- приладами для виміру тиску, вакууму, температури середовища;
- блокувальними пристроями, що виключають можливість подачі тиску в автоклав при відкритих або не повністю закритих кришках і кільцях, можливість відкриття кільця і кришки при наявності в автоклаві тиску;
- системою "ключ-марка" (перемикач електричних ланцюгів зі знімним ключем);

- пробним краном безпеки для контролю відсутності тиску в автоклаві перед відкриттям кришок;
- звуковою та світловою сигналізацією відхилення параметрів від норми;
- світловою сигналізацією крайніх положень виконавчих механізмів (відкритого та закритого, піднятого, опущеного і т.д.).

На автоклаві, на видному місці повинні бути трафарети з позначенням:

- реєстраційного номера;
- дозволеного тиску;
- дат наступного внутрішнього, зовнішнього оглядів і гідравлічного випробування;

Для забезпечення нормального режиму роботи і безпечного обслуговування автоклава в схемах передбачені наступні блокування:

- блокування, що забороняють включення електродвигунів кілець;
- блокування, що забороняють включення електродвигунів кришки на відкриття та закриття;
- блокування, що забороняють включення електродвигуна засувки подачі повітря в автоклав при відкриття (закриття) засувки;
- засувка подачі повітря в автоклав автоматично закривається при наступних умовах: аварійному ($17,5 \text{ кгс/см}^2$) тиску в автоклаві; низькому (менше 12 кгс/см^2) тиску в ущільненні; аварійної (понад 215°C) температурі в автоклаві; при повороті ключа в положення "АВАРІЯ".
- засувка скидання повітря з автоклава автоматично відкривається в тих же випадках, коли автоматично закривається засувка подачі повітря в автоклав.
- блокування, що забороняє включення електродвигунів ланцюгових приводів, просочувальних ванн при піднятих передніх містках;
- блокування, що забороняють відкриття вентиля подачі повітря ущільнення при не повністю зачеплених кільцях байонетного затвора;

- блокування, що забороняє відкривання клапана скидання повітря на ущільнення при наявності тиску в автоклаві;
- блокування, що забороняють управління містками.

Робота автоклава повинна здійснюватися тільки в заблокованому режимі. Відключення електроблокування забороняється. Системою управління автоклавом передбачена "ключ - марка" з електромеханічним замком, який представляє собою електричний перемикач зі знімним ключем. Призначення "ключ - марки" - введення в електричні ланцюги управління приводами кілець байонетних затворів і вентиля, випуску тиску додатковою "адміністративною" блокуванням.

3.2 Система управління автоклавом

Всистемі управління автоклавом передбачена сигналізація:

- положення і стан механізмів автоклава просочувальної ванни, перехідних містків, кілець, кришок байонетних затворів, штока пристрою подачі пеку, засувки, крана та вентилів, сигнальні лампи розташовані на лицьовій панелі щита керування;
- нормального ходу технологічного процесу і знання параметрів сигнального табло горять рівним світлом;
- попереджувальне сигнальне табло, живлення якого супроводжується звуковим сигналом при тиску в автоклаві більше 16,5 (кгс/см²);
- аварійне сигнальне табло включається при виході параметрів(технологічних) за межі норм, їх мигання супроводжується звуковим сигналом дзвінка встановленого на щиті управління.
- звуковий сигнал дзвінка при русі кришок байонетних затворів і ланцюгових приводів просочувальних ванн встановленої біля автоклава.

3.3 Параметри технологічного процесу

Параметри технологічного процесу представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Параметри технологічного процесу

Параметри технологічного процесу	Значення
1	2
Рівень заливки ортофосфорної кислоти (без блоків), м	1,1+20-50
Рівень приготованого розплаву (без блоків),м	0,97± 20- для 28 блоків 330x150
Рівень розплаву метафосфатів при завантажених блоках (після просочення), м	1,14
Температура розплаву при просоченні впродовж усієї кампанії, °С	270 - 300
Час просочення блоків, год	56 - 80
Міра просочення (приріст зануреної в розплав частини блоку), не менше, %	17
Концентрація $H_4P_2O_7$ в розплаві, %	50 - 75

Норми витрати основних матеріалів: витрата ортофосфорної кислоти на 1т брусів (180 ± 1) кг. Витрата кальцинованої соди на 1 т брусів ($40 \pm 0,5$) кг. Витрата негашеного вапна на 1 т брусів (150 ± 50) кг. Термін служби розплаву (8 - 12) міс.

3.4 Технологія просочення графітованих блоків метафосфатами

Захисному просоченню розплавленими метафосфатами піддаються механічні оброблені бруси - елементи оброблених відповідно до складальними кресленнями споживачів анодів. Аноди виготовляються відповідно до технологічними процесами, що розробляються для кожного виду анодів у відповідності з вимогами креслень споживачів. Для складання анодів використовуються передньо частково механічно оброблені відповідно до деталювальних-ми кресленнями вихідні заготовки - блоки графітовані для магнієвої промисловості.

Приготування метафосфату

Технологічний процес просочення графітованих брусів полягає в приготуванні розплаву метафосфату, що містить:

- пірофосфату натрію $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 25-50% (мас.);
- пірофосфорної кислоти $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 50-75% (мас.);
- залишкової вологи H_2O 0-20% (мас.)

Просочення виробляється під дією гідростатичного тиску розплаву при зануренні брусів в розплав на глибину (1100 ± 50) мм до тих пір, поки приріст цих брусів не буде становити 17% і більше [4].

Приріст брусів. Після закінчення циклу просочення усі дошки просочувальної кампанії контролюють по приросту ваги. Бруси, у яких приріст у розрахунку на занурену частину складає менш обумовлених вище меж, повертаються в піч на повторну пропітку. Якщо кількість брусів, які повертаються на повторне просочення, перевищує 25% від загальної кількості просочуємо брусів, вносяться зміни до ведення процесу шляхом підвищення температури розплаву на $(5 - 10)^\circ \text{C}$ або збільшенням тривалості просочення до 3 діб.

Якість просочення визначається приростів зануреної в розплав частини блок і визначається за наступною формулою:

$$\Delta\Pi = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times \frac{L}{H} \times 100\%$$

де: $\Delta\Pi$ - приріст зануреної в розплав частині блоку, %;

M_1, M_2 - маса блоку до і після просочення, кг;

L - довжина просочується блоку, м;

H - висота просоченої частині блоку, м.

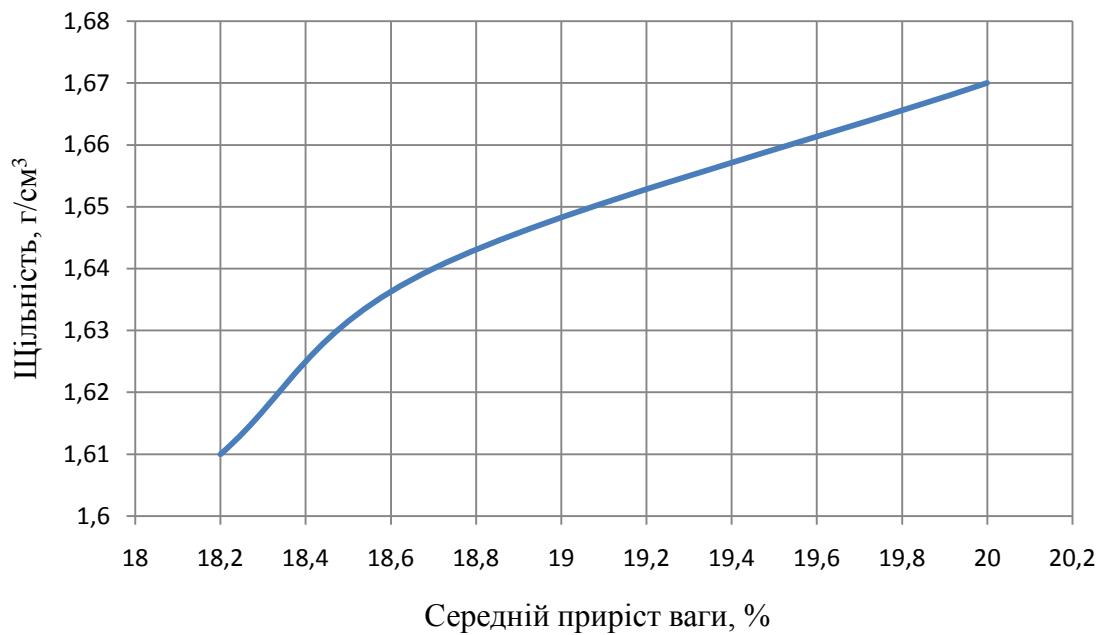
Бруси з приростів нижче нормованої величини до подальших робіт не допускаються і підлягають повторній просочення. Бруси після повторної просочення, що не набрали нормованого приросту ваги - відбраковуються. Відсоток приросту ваги неявно залежить від уявної щільності «Дк»зразків. Неявна залежність від «Дк» об'єк-ясняється, мабуть, різницею у відкритій пористості. На деяких парах блоків спостерігається така тенденція: якщо відсоток приросту ваги одного блоку більше, ніж іншого, то відкрита пористість (визначена на зразку, відібраному з торця блока, протилежної просоченого) - менше [8,9].

У таблиці 3.2 представлений аналіз приросту ваги зразків [10].

Таблиця 3.2 - Аналіз відсотка приросту ваги зразків

Марка бруса	Приріст, %			Відкрита пористість, %	Середня пористість, %	Заповнення відкритих пор, %	Заповнення пор, %
	min	max	ср. зн..				
БВ	19,8	22,6	20,95	22,5	25	64	71
БМВ	9,1	11,7	10,58	13,5	19,6	44	64
БН	10,4	12,1	11,11	14,3	19,7	46	63

Залежність приростів від уявної щільності просочених блоків представлена на рис. 3.2



Рисуннок 3.2 - Залежність приростів просочених блоків від їх вихідної щільності

З графіка видно, що зі збільшенням уявної щільності приріст пропірбуваних блоків зменшується. Ця залежність має лінійний вигляд [6].

Показники якості просочених розплавом фосфорних сполук брусів 150 (± 2) x 330 (± 2) x 2070 (± 5) із збільшеною відкритою пористістю представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Показники якості просочених розплавом фосфорних сполук брусків із збільшеною відкритою пористістю [10]

№ блока	УЭС, мкОм·м	Дк, г/см ³	Пористість %	Вага до просочення кг	Вага після просочення, кг	Приріст %
1;16	7,7	1,62	27,60	165,30	182,00	20,35
3;4;7;12;13; 14;31;35	7,67	1,63	27,56	166,14	182,59	19,71
24;26;39	7,58	1,64	27,40	168,17	183,77	19,53
10;21;30;37; 38	7,54	1,65	26,60	167,84	187,04	19,42
1;8;23;29;23	7,45	1,66	25,60	169,16	184,56	18,48
9;15;17;22; 28	7,40	1,67	25,10	169,48	185,12	18,18
18;34	6,38	1,68	24,70	169,55	185,20	17,76

При удаваній щільності 1,66 - 1,68 г/см³ питомий електричний опір блоків зменшується до 7,4 мкОм · м.

Для оптимізації технології просочення розроблено оптимальний режим просочення, який дозволяє скоротити час технологічної операції на 4,17%.

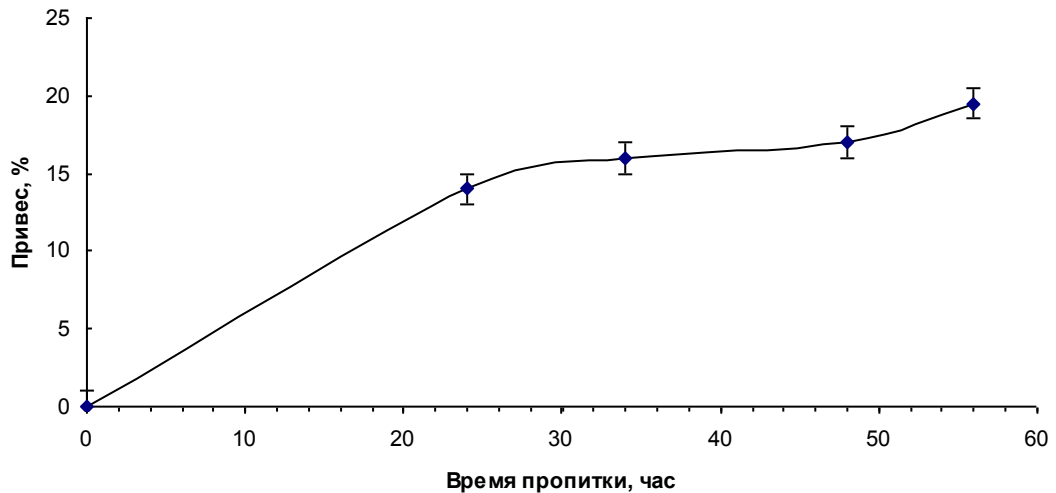


Рисунок 3.3 - Залежність приросту ваги від тривалості циклу просочення.

З графіка видно, що при тривалості просочення 56 годин\т становить 19,5%, що на 2,5% вище встановлених 17%, що говорить про доцільність скороче

3.5 Процеси захисту старіння розплаву

З метою запобігання старіння розплаву і забезпечення високого ступеня просочення, коректування складу та рівня розплаву в печі виробляється полі кожної просочувальної кампанії. Для запобігання старіння розплаву використовуються такі прийоми:

- робота при температурі розплаву (270 ... 300)°С.
- регулярне коректування рівня і складу розплаву, при цьому спочатку проводиться коригування кальцинованої содою, потім ортофосфорної кислотою; при цьому використовуються результати аналізів контрольної проби, відібраної у попередній просочувальній кампанії;
- зниження до мінімуму відсмоктування газів з-під склепіння печі при встановленому ковпаку;

- перемішування розплаву барботированим стисненим повітрям з паралельним введенням в стиснене повітря води з витратою до 20 літрів на годину;

- відкачування шламової суміші;

- переведення печі на час простоїв на «холостий» режим роботи.

При холостому режимі роботи печі (без завантаження блоків) необхідно знизити температуру до (240-200)°С. Подальше зниження температури недоцільно через швидке загустіння розплаву. Бруси, повторно просочені в робочому рас-плаву, не залежно від рівня приросту ваги, спрямовуються на подальші операції з дегазації, приймання, комплектації анодів та упаковок. Після перевантаження брусів у дегазатор і установки утепленого ковпака на горловину дегазатора підключають камеру дегазації до спеціального патрубку в ковпаку вихідний патрубок електро-калорифера графіком (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4 - Графік подачі гарячого повітря

Найменування операцій	Тривалість операцій, годин
Перевантаження брусів з печі в дегазатор із зважуванням і відбракуванням по приросту	3
Установка ковпака, регулювання СТО печі	0,25
Розігрів брусів до встановленої температури, °С:	
300-350°С	до 13
350-400°С	до 13
400-450°С	29
Охолодження брусів	до 12
Зняття ковпака, регулювання СТО печі	0,25
Розвантаження дегазатора	до 2
Разом:	72

Подачу гарячого повітря здійснюють зі ступінчастим підйомом температури від 300°C, після чого вивантажують з камери. Бруси охолоджують протягом 12 годин до температури не більше 450°C

3.6 Вплив окислюваності на фізико-механічні властивості блоків

Під час переробки в електролізерах забрудненого сировини аноди достатньо зношуються, досягаючи мінімально допустимих розмірів, після чого видаляються з електролізера. Іони хлору і вільний хлор не реагують з графітом під час електролізу, але одночасно з хлором на аноді утворюється кисень, який легко окислює графіт. Окислення киснем і є основною причиною хімічного руйнування анодів. Відносні виходи хлору і кисню залежать насамперед від їх концентрацій на фазовій по-поверхні анода. Іони хлору дифузують по всій поверхні аноду [6].

Досліди проводилися при температурах 700°C; 800°C; 1000°C при доступі кисню повітря; просочені зразки перед окисленням сушилися в сушильній шафі при температурі 180°C 2 години. Тривалість окислення для непросочених зразків становить 4 години і 6 годин для просочених. Середня крихкість просочених зразків – 7,8%, а непросочених – 64,4

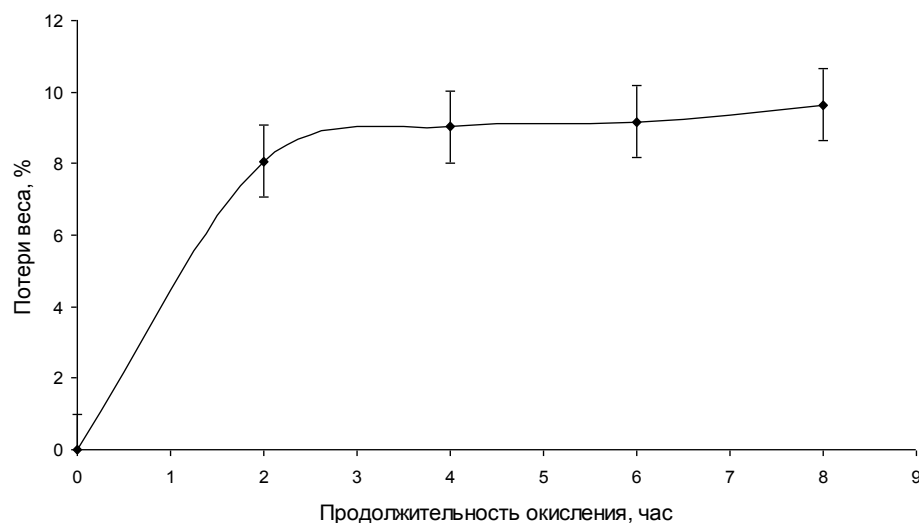


Рисунок 3.4 - Втрата ваги зразка при окисленні

Дослідження показали, що чим довше зразок піддається окисленню, тим більше відсоток втрати його ваги. Вже при тривалості окислення 9 годин, втрати ваги зразків складають 10%.

3.7 Властивості просочених електродів

Електропровідність відноситься до властивостей, які широко використовуються для оцінки якості графіту завдяки простоті методів виміру [49]. Крім того, електропровідність надзвичайно чутлива до змін структури. Досить відзначити, що в процесі випалення електропровідність штучного графіту зростає на декілька порядків. В процесі графітування електропровідність збільшується ще на порядок. Саме це привертає увагу дослідників. Зазвичай на практиці користуються величиною, зворотною електропровідності - питомим електроопором. Для формованих заготовок ця величина складає $10^7 - 10^9$ мкОм·м. Після випалення питомий електроопір матеріалу досягає 50-80 мкОм·м. В процесі графітування питомий електроопір знижується до 5-20 мкОм·м (рис. 3.5).

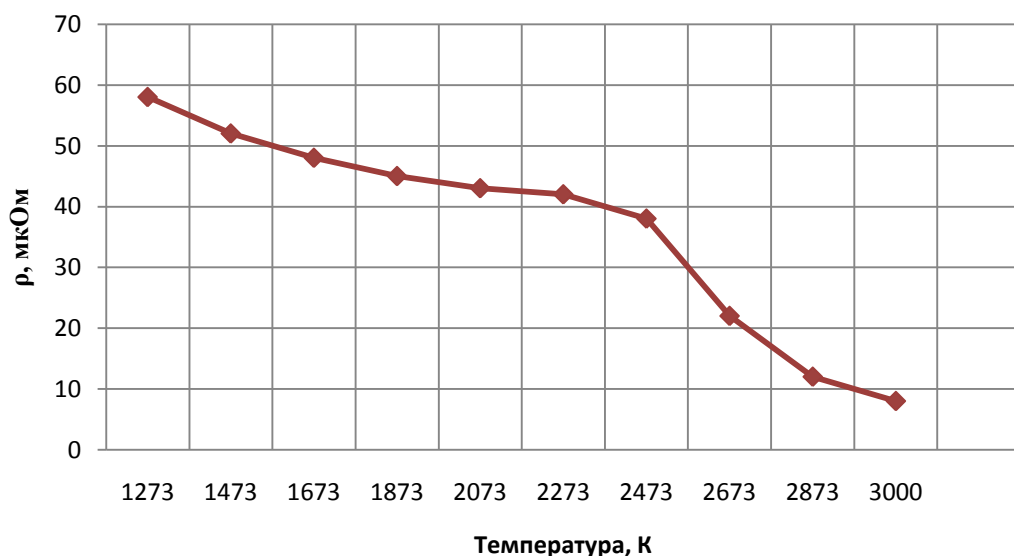


Рисунок 3.5 - Залежність питомого електроопору вуглецевих тіл від температури графітування

Відмінність у величинах питомого електроопору графітованих матеріалів обумовлена відмінністю в щільності і ступені дефектності мікроструктури. Різна поведінка питомого електроопору залежно від температури. Електроопір обпалених вуглецевих матеріалів зменшується при підвищенні температури. Складну температурну залежність електроопору з екстремумом мають графітовані матеріали. Питомий електроопір спочатку знижується, досягаючи мінімуму в інтервалі температур 300-1300, а потім майже лінійно збільшується (див. рис. 3.6).

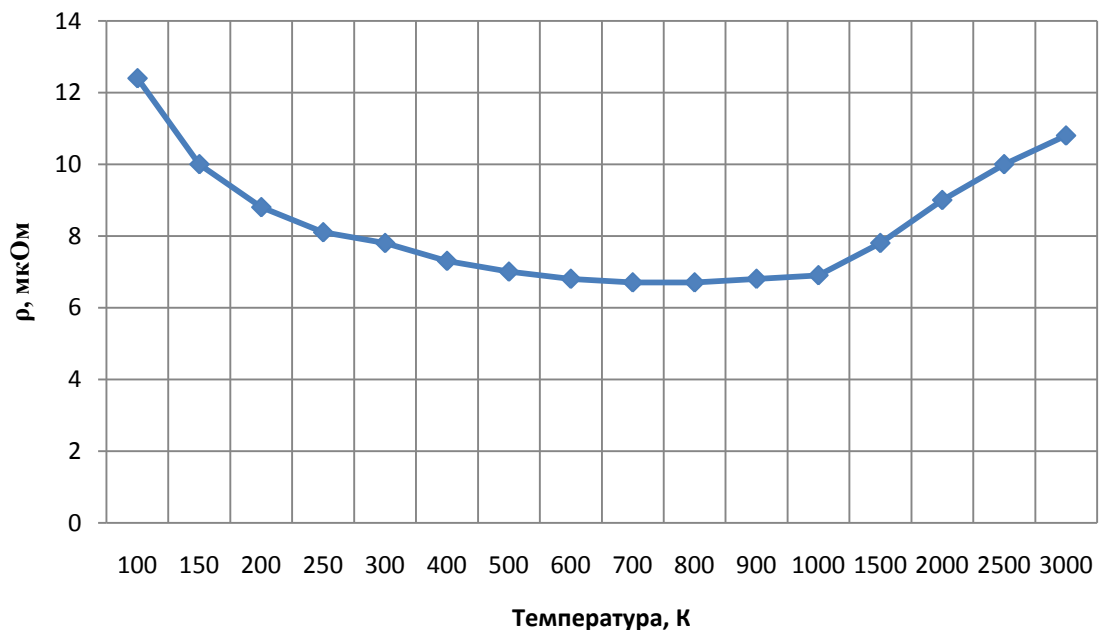


Рисунок 3.6 – Залежність питомого електроопору графіту від температури

При термічній обробці в інтервалі від 800 до 1100 К електроопір вуглецевого матеріалу зменшується на 9 порядків. Після графітування структура вуглецевого матеріалу стає досконалою, значно збільшуються середні розміри кристалітів і істотно скорочується зміст нерегульованого,

аморфного вуглецю, розташованого, в основному, на межах кристалітів. По структурі і властивостям штучний графіт наближається до монокристала.

Щільність. Щільність є цінним показником, що характеризує не лише склад матеріалу, але і особливості його структури [6]. По зміні щільності вуглецевих матеріалів, що піддаються термічній обробці, часто судять про минулих структурних змін в них. На практиці розрізняють зазвичай дійсну і об'ємну щільність.

Найбільша зміна щільності спостерігається в інтервалі 1273-1673° К. Надалі щільність монолітів залишається майже незмінною, і лише при температурах обробки вище 2473° К вона знову починає зростати. При дослідженні щільності порошоків, що графітують, виявилось, що перед кристалізаційна стадія графітування в цьому випадку виявляється яскравіше. Якщо щільність монолітів майже не міняється на цій стадії, то щільність порошоків зменшується і досягає мінімуму при температурі обробки біля 2300° К. Об'ємна щільність більше 1,55 г/см³ може бути отримана просоченням графіту кам'яновугільним пеком або смолою.

На рис 3.7 графічно змальована температурна залежність об'ємної щільності графіту від температури.

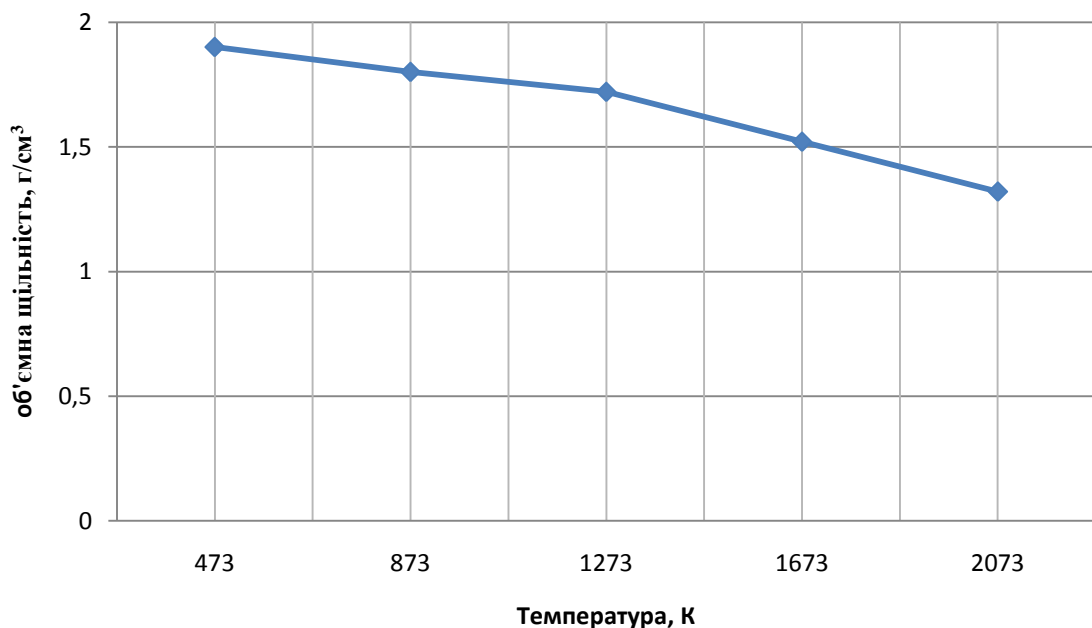


Рисунок 3.7 – Залежність об'ємної щільності графіту від температури

Міцність. Межа міцності при стискуванні матеріалів знижується з підвищенням температури обробки немонотонно: у інтервалі 2100- 2400° С є максимум (рис.3.8), який викликаний деяким розу порядкуванням структури із-за тих, що віддаляються при графітуванні гетеро - атомів. Величина максимуму обумовлена особливостями матеріалу [10].

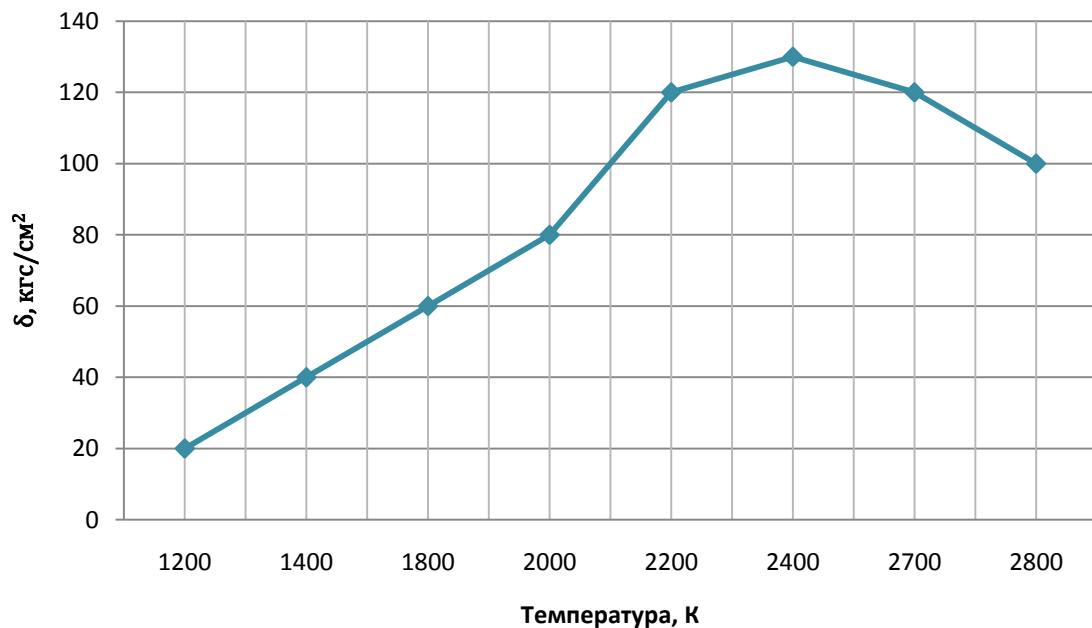


Рисунок 3.8 - Механічні властивості графіту при різних температурах

Міцність матеріалу залежить разом із ступенем досконалості кристалічної структури від співвідношення структурних компонентів.

Міцність вуглецевих матеріалів можна змінювати в широких межах технологічними прийомами. Направлене регулювання дисперсної і кристалічної структури в процесі технологічного циклу вже сьогодні дозволяє отримувати матеріали на основі вуглецю, що істотно розрізняються по фізико-механічним і іншим найважливішим експлуатаційним властивостям.

Пружні властивості графітованих виробів в значній мірі визначаються пружними властивостями сировини, що йде на їх виготовлення, і тими технологічними операціями, які зазнають вироби в процесі свого

виготовлення [6]. Особливо чутливі фізико-механічні властивості отримуваних виробів до пористості останніх. Відомо, проте, що пористість пресованих тіл залежить від виду використовуваної сировини (наповнювача і що пов'язує), гранулометричного складу, умов пресування, випалення і графітуванні. У пористості як би концентруються впливи багатьох чинників на властивості полікристалічного графіту. Дослідження показують, що певні фізико-механічні властивості графітованих виробів, у тому числі і пружні властивості, закладаються в процесі виробництва через формування величини і характеру пористості монолітів.

Проте не підлягає сумніву, що формування заданих пружних властивостей пресованих виробів в промислових умовах повинне вестися з урахуванням пружних властивостей кристалів графіту. Модулі пружності кристалів графіту і залежність деяких з них від ступеня досконалості і величини останніх роблять вплив на макроскопічні пружні властивості виробів.

Зазвичай пружність однорідних ізотропних тіл описується трьома параметрами - модулем Юнга, модулем зрушення і коефіцієнтом Пуассона.

Для практики представляє інтерес вивчення формування пружних властивостей графітованих виробів в процесі їх отримання. З цією метою необхідно досліджувати, як міняються пружні властивості вуглецевих матеріалів залежно від температури їх обробки під час переходу вуглецевих заготовок через проміжні стани від стадії випалення до стадії графітування. Криві показують (рис. 3.9), що модуль Юнга вуглецевих матеріалів зменшується з температурою обробки, досягає мінімуму біля 2273°K , а потім знову збільшується.

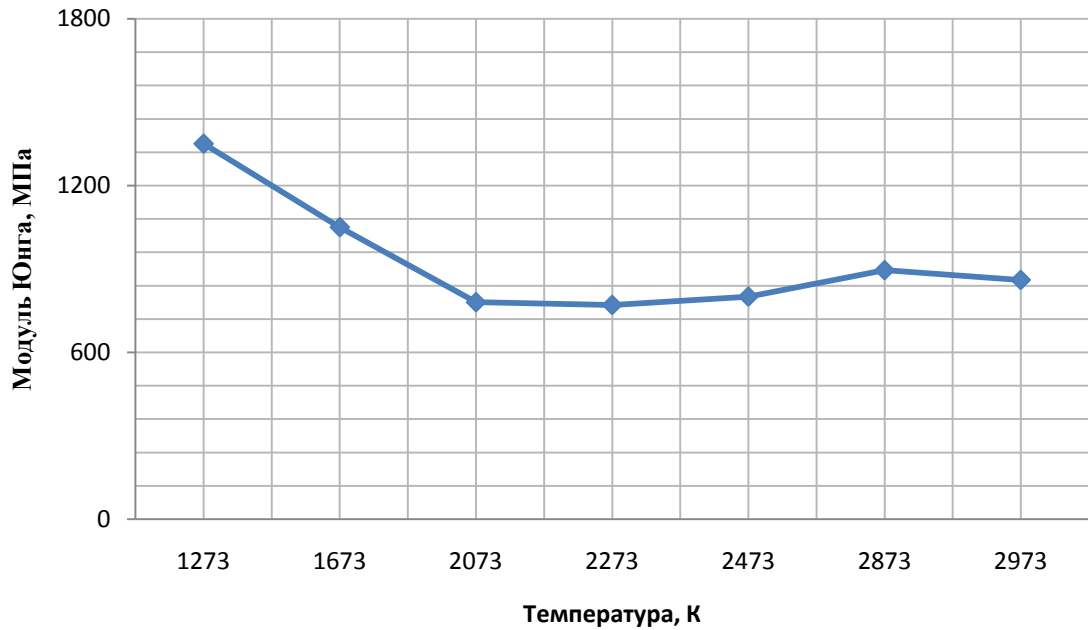


Рисунок 3.9 – Залежність модулю Юнга від температури

Теплопровідність вуглецевих матеріалів може змінюватися більш ніж на чотири порядки. Це дає можливість використовувати їх не лише як провідників тепла, але і як високотемпературні ізолятори. Конструкційні графітові матеріали є хорошими провідниками тепла, займаючи по теплопровідності проміжне положення між алюмінієм і м'якою сталлю. Теплопровідність графіту є одним із структурно-чутливих властивостей і залежить від технологічних чинників: виду використовуваної сировини, великої зерен наповнювача, ущільнюючих просочень і особливо від температури обробки. Термообробка вуглецевого матеріалу, тобто кінець кінцем від стадії напівфабрикату до графіту збільшує теплопровідність в 10-30 разів [10]. Видно, що приблизно до 1600°C теплопровідність трохи збільшується з підвищенням температури обробки. Вище 1800°C відбувається різке зростання теплопровідності, оскільки вона відповідає зміні ступеню досконалості кристалічної структури матеріалу (рис. 3.10).

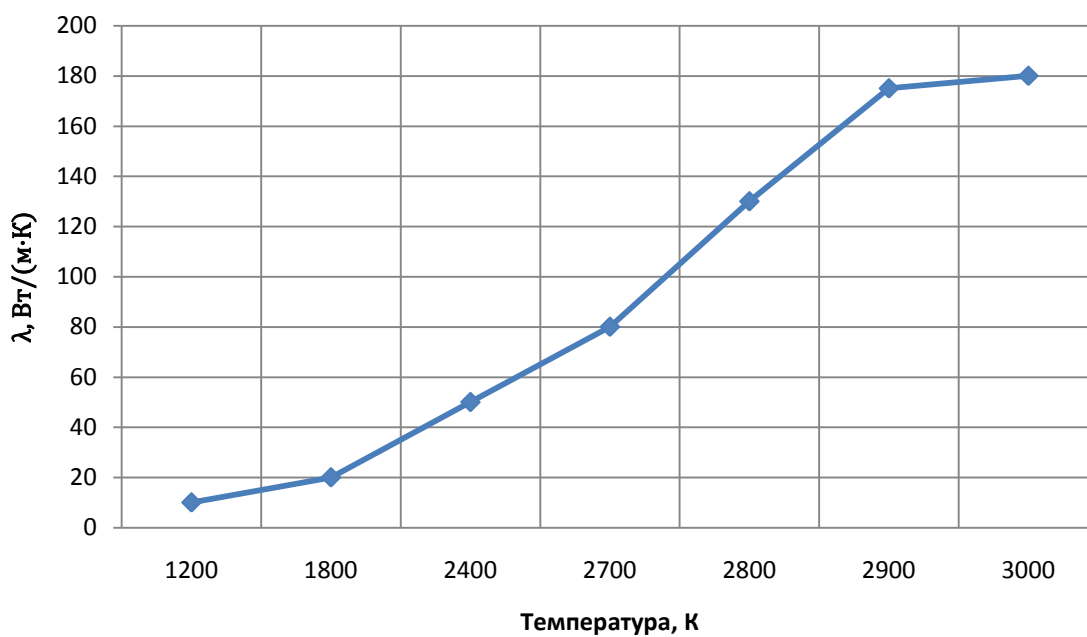


Рисунок 3.10 – Залежність теплопровідності від температури

Ступінь досконалості вище 1800°C також інтенсивно росте. Між зворотними величинами теплопровідності і діаметру кристалітів графітових матеріалів існує залежність, близька до лінійної.

ВИСНОВКИ

1 Просочення в розплаві фосфорних з'єднань блоків за рецептурою із зерном 6-2 мм проводилася при концентрації HPO_3 у розплаві 53-54%. Відсоток приросту зменшується в середньому з 20,35 до 17,76% при збільшенні уявної щільності від 1,62 до 1,68 г/см³. Середня відкрита пористість 23,9%.

2 Середня кількість зруйнованих в струмі повітря просочених зразків - 7,8%, не зруйнованих - 64,4%. Для блоків міцність на стискування 18,1-19,99 МПа.

3 Анодні блоки, просочені розплавами лужних метофосфатів, мають кращі фізико-механічні властивості в порівнянні з не просоченими. Це дозволяє збільшити термін служби анодів магнієвих електролізерів до 18-19 місяців, зменшити цикл просочення з 59 до 56 годин, а так само понизити собівартість готової продукції.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Скачков В.О. Технологія вуглеграфітових та вуглецевих композиційних матеріалів / В.О. Скачков, О.Р. Бережна // Навчальний посібник. Запоріжжя: ЗДІА, 2012. 264с.
2. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Metallurgiya, 1972.- 432 с.
3. Смирнов В.К. Пропитанный графит и его применение в химической промышленности / В.К.Смирнов, Г.С.Вошина - М.: Госхимиздат, 1959. - 235с.
4. Веселовский, В. С. Угольные и графитные конструкционные материалы [Текст] / В. С. Веселовский. - М.: Наука, 1966. - 227 с.
5. Негуторов, Н. В. Влияние температуры коксования связующего на скорость нагрева углеродных заготовок при графитации [Текст] / Н. В. Негуторов, Д. М. Кузнецов // Кокс и химия. -1990. -№10. -С.19—21.
6. Производство электродной продукции [Текст] / [А. К. Санников, А. Б. Сомов, В. В. Ключников и др.]. - М.: Metallurgiya, 1985. - 129 с.
7. Исследования по жароупорным железобетонным и армокирпичным конструкциям [Текст]. Под ред. акад. Мурашева В.И. – ГИЛ по строительству и строительным материалам. – М.:1959, 132 с.
8. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме [Текст] / Е. С. Платунов - Ленинградское отделение: «Энергия». - 1973, 144 с.
9. Лутков, А. И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов [Текст] / А. И. Лутков. - М. : Metallurgiya, 1990. - 176 с.
10. Бабалов, А. Ф. Промышленная теплозащита в металлургии [Текст] / А. Ф Бабалов - М.: Metallurgiya, 1971. - 359 с.
11. Способ защиты угольных и графитовых электродов от окисления А. с. 190589 (СССР). / Х.Л.Стрелец, Н.В.Бондаренко.Опубликован 29.12.66., Бюл. № 2.

12. Графитовый электрод с защитным покрытием: А.с. 190590 СССР. / Х.Л. Стрелец, Н.В. Бондаренко; Оpubл. 29.12.66. Бюл. №2.
13. Способ защиты от окисления углеграфитовых изделий: А.с. 201949 СССР. / И.Ф. Сухоруков, М.С. Горпиненко, Т.В. Костарева; Оpubл. 08.06.67. Бюл. № 18.
14. Костарева Т.В. О взаимодействии напыленного алюминиевого слоя с графитовой подложкой /Т.В. Костарева, А.И. Шейкман, В.А. Бочарников // Цветные металлы. – 1982. № 9, с.59-61.
15. Костарева Т.В. Влияние электродуговой обработки на прочность сцепления покрытия с электродным графитом / Т.В. Костарева, В.А. Бочарников, В.П. Балыкин - В кн.: Производство углеродных материалов. М.: НИИГрафит, 1981, с.90-94.
16. Поляков С.П. Плазменно-пламенное напыление металлотермических покрытий. / С.П. Поляков, Г.А. Поздеев, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин -В кн.: Композиционные покрытия. Житомир, 1980, с.13-14.
17. Шехтер С.Я. Опытнo – промышленная плазменная установка для напыления покрытий / С.Я. Шехтер, А.М. Резницкий, В.Ю. Суворов // Сварочное производство – 1982. №8, с. 41.
18. Конокотин В.В. Некоторые эксплуатационные свойства оксиметаллических покрытий на графите / В.В. Конокотин, Г.А. Поздеев, Г.А. Кравецкий // Физика и химия обработки материалов – 1983. №6, с. 134 – 136.
19. Поляков С.П. Плазменно-пламенное напыление металлотермических покрытий / С.П. Поляков, Г.А. Поздеев, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин – В кн.: Высокотемпературная защита материалов. - Л.: Наука, Вып. IX, 1981. - с. 142 – 146.
20. Кравецкий Г.А. Экспериментальная оценка напряжений в плазменных покрытиях на графите / Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин, В.А. Урсин – Неорганические материалы, т. 16, №8, 1980. - с. 1490 – 1492.

21. Кокушкин Б.Я. Об эффективности защиты покрытий электродов / Б.Я. Кокушкин, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин – Цветные металлы, №5, 1982. - с. 44 – 47.
22. Кокушкин Б.Я. Смачиваемость графита ГМЗ расплавами Si + Cu / Б.Я. Кокушкин, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин – Адгезия расплавов и пайка материалов, вып. II, 1984. - с. 83 – 85.
23. Кокушкин Б.Я. Применение ферросплавов для защиты электродов дуговых печей от окисления / Б.Я. Кокушкин, Г.А. Кравецкий, А.Н. Шуршаков – Цветные металлы, №2, 1984. - с. 49 – 51.
24. Способ защиты графитовых стопорно – разливочных устройств: А.с. 350326 СССР. В.С. Дергунова, А.Н. Шуршаков, Б.Л. Сизов. Оpubл. 16.01.73. Бюл. №7.
25. Кравецкий Г.А. Смачивание графита железосодержащими расплавами / Г.А. Кравецкий, Б.Я. Кокушкин, В.В. Конокотин, Л.В. Антонова – Адгезия расплавов и пайка материалов. вып. 6, 1980. - с. 83 – 86.
26. Способ изготовления силицированного графита А.с. 393208 СССР. В.В. Трофимов; Оpubл. 10.08.73. Бюл. №33.
27. Кокушкин Б.Я. Смачивание графита стандартными ферросплавами / Б.Я. Кокушкин, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин, А.Н. Шуршаков – Адгезия расплавов и пайка материалов, вып. 10, 1982. - с. 31 – 34.