

*На правах рукописи*



**ФЕДОРОВ Сергей Николаевич**

**РАЗРАБОТКА КАТОДНОЙ ФУТЕРОВКИ  
АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА,  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ  
ДИБОРИДОМ ТИТАНА**

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

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

**Санкт-Петербург – 2020**

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

**Научный руководитель**  
доктор технических наук, доцент

*Бажин Владимир Юрьевич*

**Официальные оппоненты:**

*Сабирзянов Наиль Аделевич,*

доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория химии гетерогенных процессов, заведующий лабораторией

*Юшкова Ольга Васильевна,*  
кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», Институт цветных металлов и материаловедения, лаборатория кафедры МиТОМ им. В.С. Биронта, заведующая лабораторией

**Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»**

Защита диссертации состоится 23 апреля 2020 г. в 16 ч 00 мин на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 в Горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, д. 2, ауд. 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru).

Автореферат разослан 21 февраля 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета

БОДУЭН  
Анна Ярославовна

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность работы.** В России и за рубежом основная доля алюминия производится по способу Эру-Холла на электролизерах, футерованных углеграфитовыми материалами (УГМ), что имеет ряд недостатков, связанных с низкой электропроводимостью и неудовлетворительной стойкостью к криолит-глиноземным расплавам (КГР).

Отечественные и зарубежные ученые занимались решением вопросов, связанных с энергосбережением, повышением электропроводности катодной углеграфитовой футеровки, увеличением ее стойкости в агрессивной среде КГР. Значительный вклад внесли ученые в развитие технологических характеристик футеровки: Студенцов Я.В., Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Баймаков Ю.В., Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Минцис М.Я., Сандрлер Р.А., Александровский С.В., Куликов Б.П., Истомин С.П., Поляков П.В., Сизяков В.М., W. Haupin, W. Frank, H. Kvande, W. Choate, H. Grotheim, G.T. Holmes, T. Grande, H. Oye, M. Sorlie, B. Welch, G.D. Brown, J. Thonstad, E. Kristensen, A. Solheim, R. Peterson, A. Tabereaux, R. Pawlek, Wang и др. Были достигнуты определенные успехи в данном направлении: посредством изменения формы катодных блоков, использования различных фракций и составов углеродных соединений, модифицированием различными химическими элементами поверхности и всего объема катодов.

Представляет научно-технический интерес использование диборида титана для повышения энергоэффективности процесса электролиза алюминия, поскольку этот материал обладает низким удельным электрическим сопротивлением, необходимой инертностью к агрессивным средам, в частности к КГР, имеет требуемую физическую прочность. Разработанные технологии не нашли применения диборида титана в промышленности ввиду недостаточной изученности составления композиционных блоков, состоящих из УГМ и TiB<sub>2</sub>.

**Связь темы диссертации с научно-техническими программами.** Диссертационная работа выполнена в рамках направлений исследований ведущей научной школы «Комплексная переработка сырья цветных, благородных и редких металлов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». Тема исследований соответствует стратегии развития цветной металлургии России на 2014-2030 годы, утвержденной Минпромторгом, в которой обозначена необходи-

мость развития технологий получения сплавов с повышенными характеристиками, а также повышение технологичности электролитического производства алюминия.

Отдельные этапы работы выполнены в рамках научного проекта 11.4098.2017/ПЧ от 01.01.2017, реализуемого при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по теме: «Исследование процесса кондиционирования и модификации металлургических шламов для повышения эффективности их утилизации на основе разработки энергосберегающих и экологически безопасных технологических решений, адаптированных к современному производственному комплексу» и проекта 13490ГУ/2018 от 20.07.2018, проводимого в рамках гранта Фонда содействия инновациям по теме: «Разработка технологии низкотемпературного синтеза диборида титана», а также грантом Комитета по науке в высшей школе Санкт-Петербурга в 2017 г.

**Цель работы.** Разработка технологических и технических решений, обеспечивающих повышение электропроводности катодной футеровки алюминиевого электролизера, модифицированной диборидом титана, полученным методом низкотемпературного синтеза, а также установление зависимостей образования электролитной пленки при смачивании алюминием поверхности подины.

**Задачи исследования включают:**

- обзор и анализ научно-технической литературы по повышению электропроводности, механической и химической прочности катодной футеровки алюминиевых электролизеров;
- выбор и обоснование модифицирующей добавки катодных блоков в виде диборида титана, аналитическое исследование методов синтеза диборида титана и его внедрения в углеграфитовую массу (УГМ) подины;
- изучение процессов стабилизации диоксида титана в форме анатаза для поддержания высокой активности при температурах формирования боридных соединений и изучение термогравиметрических особенностей перехода из модификации анатаза в рутил;
- исследование процесса синтеза диборида титана низкотемпературным методом с использованием технологии золь-гель смешивания реакционной смеси, проведение термодинамической оценки реакций синтеза;

- техническое обоснование применения полученного диборида титана в качестве модифицирующей добавки углеграфитовых катодных блоков алюминиевого электролизера;
- разработка рекомендаций и предложений по внедрению полученных результатов диссертации в промышленности алюминия.

**Методология и методы исследований.** В работе использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, включая физическое моделирование технологических процессов, оценка термодинамической возможности протекающих процессов.

Для изучения свойств и составов твердых и жидкых продуктов применялись современные физические и физико-химические методы: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноспектральный анализ (РСА), термогравиметрический анализ (ТГА), оптическая микроскопия, лазерный микроанализ фракционного состава, метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM-EDS). Использование отраслевых методик для сопоставления полученных данных диссертации и подготовки образцов. Стратификация и классификация данных осуществлялась с использованием стандартного программного обеспечения. Аналитические исследования выполнялись на базе ЦКП Санкт-Петербургского горного университета. Основная часть экспериментов проводились в лабораториях кафедры металлургии Санкт-Петербургского горного университета.

**Научная новизна работы:**

- Рассчитаны термодинамические условия образования гидратированного оксида титана и экспериментально уточнены условия фазового перехода диоксида титана из модификации анатаза в рутил;
- Показано, что применение золь-гель метода обеспечивает направленное фазообразование в системе Ti-B-C-O в интервале температур 1030-1070 °C в атмосфере воздуха, аргона и в условиях среднего вакуума;
- Установлено, что при использовании композитного футеровочного материала на основе углеграфита, модифицированного низкотемпературным диборидом титана, наблюдается эффект повышения смачиваемости поверхности катодного блока со снижением удельного электросопротивления на границе раздела фаз и катодного блока в целом;
- Выявлена природа повышения смачиваемости алюминием поверхности углеграфитовых катодных блоков, модифицированных низ-

котемпературным диборидом титана, связанная с образованием карбоксидной пленки сложного состава на основе системы Al-Ti-B-O-C.

**Основные защищаемые научные положения:**

1. Выход диборида титана в виде порошка на уровне 96-98 %, при достижении равномерного образования мелкозеренной структуры, обеспечивается условиями процесса низкотемпературного синтеза смеси  $TiO_2$ - $B_2O_3$ -C при 1050 °C в вакууме до -1 атм через получение промежуточных фаз монооксида титана, бората титана, оксикарбида титана.

2. Уменьшение среднего напряжения в катодных блоках на 0,316 В, достигается за счет снижения удельного электрического сопротивления подовой футеровки электролизера на 16-21 мкОм·м при применении низкотемпературного диборида титана от 7,5 до 12,5 масс. %. Внедрение низкотемпературного диборида титана в УГМ блоки позволяет снизить энергопотребление электролизеров на 986 кВт·ч/т, что составляет 7,5 % экономии.

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Предложены технические и практические решения синтеза диборида титана, обеспечивающее упрощение и, как следствие, удешевление конечного продукта, расширяя спектр возможного использования модифицирующей добавки в углеграфитовых катодных блоках алюминиевых электролизеров (Патент РФ № 2684381 от 09.01.2018).

2. Рекомендован способ модернизации углеграфитовой массы катодной футеровки алюминиевых электролизеров, обеспечивающий повышение электропроводности катодных блоков и срока службы металлургических агрегатов.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации,** обеспечена их соответствием фундаментальным закономерностям теории металлургических процессов, базовым положениям технологии производства алюминия и использовании экспериментальных методов исследования. Достоверность результатов подтверждается корректностью постановки и проведения экспериментальных исследований, применением статистических методов обработки данных, использованием современного технологического и аналитического оборудования.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались на «Ежегодной международной конференции огнеупорщиков

и металлургов» (Москва, 2017, 2018), на научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» (Иркутск, 2017, 2018), во Фрайбергской Горной Академии на форуме молодых ученых «Металлургия, наука о материалах» (Германия, Фрайберг, 2017), на IX Международном конгрессе «Цветные металлы и минералы-2017» (Красноярск, 2017), на конференции «Saint-Petersburg OPEN 2018» В международная школа и конференция по оптоэлектронике, фотонике, инженерии иnanoструктурам (Санкт-Петербург, 2018), на VI международной конференции по управлению промышленными и опасными отходами (Греция, Ханья, 2018).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ, в том числе в изданиях, индексируемых в международной базе данных SCOPUS – 6; изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России – 5; получен 1 патент РФ.

**Личный вклад** автора состоит в анализе и обобщении причин дестабилизации анатаза, анализе существующих способов синтеза диборида титана, изучении и применении отраслевых методик изготовления катодных блоков, постановке цели и задач исследований, разработке методики и проведении лабораторных экспериментов, обработке и систематизации полученной информации в ходе проведения опытов и обобщении их результатов, подготовке статей, тезисов докладов и презентаций для участия в научно-технических мероприятиях.

Автор выражает благодарность научному руководителю - проектору по научно-инновационной деятельности, д.т.н. В.Ю. Бажину, к.т.н. Е.С. Горланову, заведующему кафедрой металлургии, д.т.н. В.Н. Бричину, начальнику отдела научно-методического обеспечения исследований центра коллективного пользования, д.х.н. В.Г. Поварову и коллективу кафедры металлургии Санкт-Петербургского горного университета за консультации и ценные рекомендации при выполнении диссертационной работы.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 147 наименования. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 44 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, дано описание новизны и практической значимости.

**В первой главе** выполнен аналитический обзор научно-технической литературы по изучению способов повышения электропроводимости, механической и химической прочности катодной футеровки алюминиевых электролизеров, в результате которого сделан вывод о применении модифицирующих добавок на основе диборида титана. Рассмотрены методы синтеза диборида титана и способы его внедрения в углеграфитовую составляющую подины.

**Во второй главе** обоснована методика исследований и лабораторного эксперимента, аппаратура, описана установка для синтеза диборида титана и электролитическая ячейка для электролиза алюминия с использованием модифицированных катодных блоков.

**В третьей главе** проведены исследования по стабилизации диоксида титана в форме анатаза для поддержания его высокой активности при температурах формирования боридных соединений, в частности при синтезе диборида титана. Рассмотрены основные реакции процесса гидролиза тетрахлорида титана, допирования диоксида титана, синтеза диборида титана. Рассчитана термодинамика реакций. Осуществлен эксперимент термической дестабилизации диоксида титана, по результатам которого была доказана возможность контролируемого влияния на структурные изменения кристаллической решетки диоксида титана. Разработаны и предложены технические решения сохранения анатазной модификации при повышенных температурах с целью расширения сфер использования диоксида титана. Проведены исследования по синтезу диборида титана низкотемпературным методом в различных атмосферах с использованием технологии золь-гель смешения реакционной смеси. Показаны результаты анализов полученных РСА, РФА, ТГА.

**В четвертой главе** рассмотрено применение низкотемпературного диборида титана в качестве модифицирующей добавки в углеграфитовых катодных блоках алюминиевого электролизера. Изготовлены образцы блоков на основе углеграфита, используемого в промышленности, с различным содержанием добавок низкотемпературного диборида титана. Произведены замеры удельной электрической проводимости образцов. Проведен эксперимент по электролизу алюминия с модифи-

цированными катодными блоками. Изучен процесс смачиваемости на поверхности катодного блока.

**В заключении** приводится обобщение полученных результатов, выводы и рекомендации по материалам проведенных исследований и разработок.

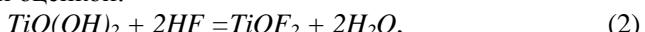
## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ЗАЩИЩАЕМЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ**

**1. Выход диборида титана в виде порошка на уровне 96-98 %** при достижении равномерного образования мелкозернистой структуры обеспечивается условиями процесса низкотемпературного синтеза смеси  $TiO_2-B_2O_3-C$  при 1050 °C в вакууме до -1 атм через получение промежуточных фаз монооксида титана, бората титана, оксикарбида титана.

Синтез диборида титана включает допирирование с образованием комплекса метатитановой кислоты в водной среде при использовании фтористоводородной кислоты (источник фтор-иона) и гидроксида аммония (активатор гидролиза и регулятор pH). С повышением температуры аморфной допированной смеси в атмосфере воздуха до 300-400 °C в период кристаллизации анатаза из осадка происходит удаление воды:



с получением допированного анатаза, что подтверждается проведенной термодинамической оценкой:



$$\Delta H_f^0 = -175,25 \text{ кДж/моль}, \Delta S = -17,67 \text{ кДж/К}, \Delta G_f^0 = -170,07 \text{ кДж/моль}.$$

Для определения интервалов анатаз-рутин трансформации (АРТ) модифицированный фтором оксид титана последовательно подвергался нагреву до 1100 °C в различных атмосферах (рисунок 1). Максимумы графика отражают количество фазы рутина после нагрева и выдержки не допированного и допированного диоксида титана при фиксированной температуре в течение 15 минут.

Нагрев модифицированного диоксида титана 1 в аргоне стимулирует АРТ, ровно, как и в условиях вакуума исходного 2 и допированного 4 диоксида титана. При этом определено, что повышенная реакционная способность анатаза при 800-1000 °C сохраняется в течение 3 часов в атмосфере воздуха исходного 3 и допированного 5  $TiO_2$ , поэтому активирование  $a-TiOF_2$  в составе реакционной смеси  $TiO_2-B_2O_3-C$  предполагает его восстановление с образованием гомологического ряда окси-

дов  $Ti_nO_{2n-1}$  одновременно с процессом АРТ в установленных условиях. Таким образом, можно предположить взаимодействие более активной промежуточной фазы  $a\text{-}TiO_2$  с углеродом.

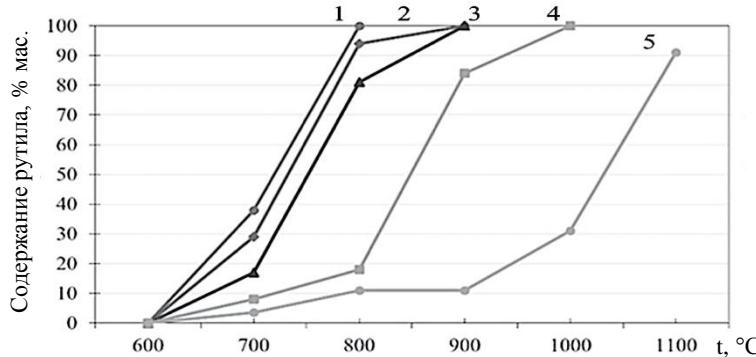


Рисунок 1 – Переход из анатаза в рутил при различных атмосферах

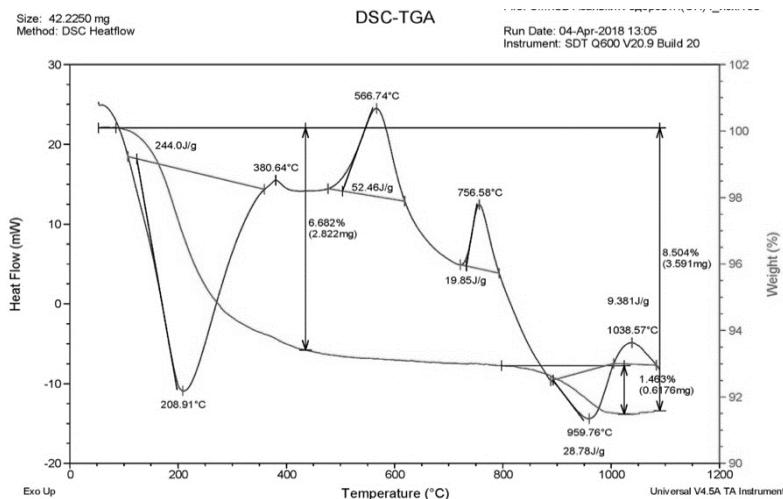


Рисунок 2 – ТГА исходного гидратированного диоксида титана

Результаты ТГА исходного гидратированного диоксида титана, представленные на рисунке 2, показывают фазовое образование анатаза при 208,91-380,64 °C и образование рутила в интервале 566,74-756,58 °C, что сопоставимо с литературными данными.

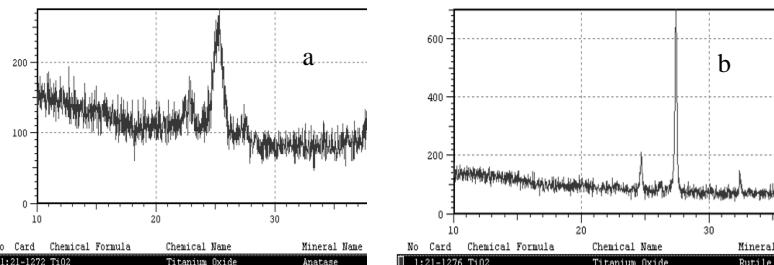


Рисунок 3 – Рентгенограмма исходного гидратированного диоксида титана, после выдержки при 300 °C (а) и 700 °C (б)

Результаты РФА на рисунке 3 показывают наличие фазы анатаз после выдержки при 300 °C (а) и фазы рутил при 700 °C (б), что говорит о переходе из аморфного состояния вещества в диоксид титана с кристаллической решеткой.

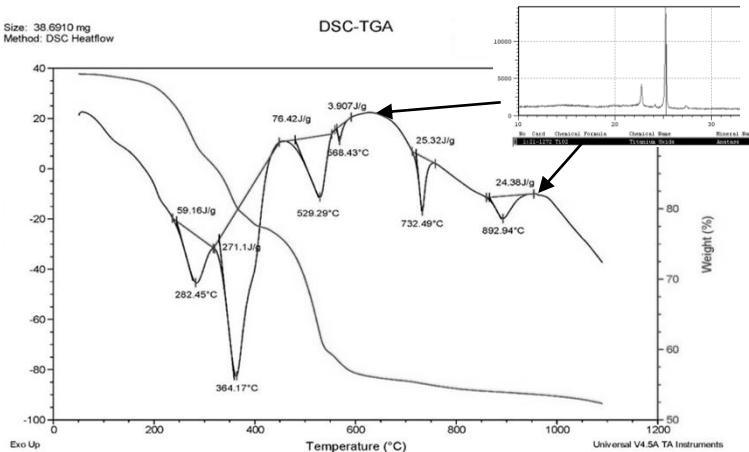


Рисунок 4 – ТГА допированного диоксида титана

Результаты ТГА (рисунок 4) допированного диоксида титана показывают начальную точку образования анатаза при 450 °C, затем малую часть рутила при 750 °C. Большая часть диоксида титана сохранилась в фазе анатаза (> 70 масс. %) до 1000 °C, что доказывает целесообразность стабилизации диоксида титана посредством допирования.

Синтез проводился по реакции:

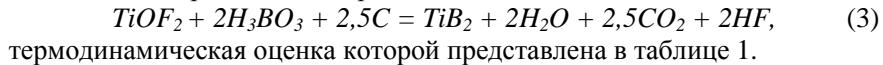


Таблица 1 – Термодинамика реакции синтеза диборида титана

Реакция	t/T	$\Delta H_T^0$	$\Delta S$	$\Delta G_T^0$	$\text{Log}(K)$
	°C/K	кДж/моль	кДж/К	кДж/моль	
(3)	800/1073	1227,00	1182,772	-42,29	2,06
	1050/1323	1264,56	1214,13	-341,91	13,50

С повышением температуры происходит смещение реакции в правую сторону с увеличением выхода конечного продукта – диборида титана. Выдержка в течение 1 часа в вакууме при 1050 °C приводит к интенсификации образования монооксида  $TiO$ . С увеличением длительности выдержки в интервале 800-1070 °C с участием  $TiO$  развивается два конкурирующих процесса – в результате карботермического восстановления происходит образование оксикарбида  $TiCO$  и в контакте с  $B_2O_3$  происходит фазообразование промежуточного соединения  $TiBO_3$ :



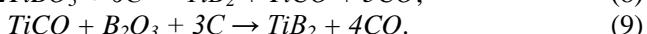
Суммарная реакция (4) и (5) выглядит следующим образом:



При этом образование карбида титана в данном процессе невозможно согласно термодинамической оценке ( $T = 1323$  K ( $t = 1050$  °C),  $\Delta H_T^0 = 70,69$  кДж/моль,  $\Delta S = 35,55$  кДж/К,  $\Delta G_T^0 = 23,66$  кДж/моль,  $\text{Log}(K) = -3,91$ ):

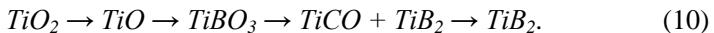


Для дальнейшего восстановления этой смеси при 1050 °C необходимо содержание оксида бора и углерода выше стехиометрических коэффициентов:



При недостатке оксида бора и углерода в проведенных экспериментах получали продукт оксикарбид титана с примесью диборида титана  $TiB_2$ .

Таким образом, по результатам исследований доказана многостадийность физико-химических превращений с образованием диборида титана:



С учетом установленных особенностей фазообразования в системе  $TiO_2-B_2O_3-C$  и зависимости выхода конечного продукта от исходного состава смеси, атмосферы и температурного режима синтеза, проведены эксперименты с повышенным избытком оксида бора и углерода. На рисунке 5 показаны результаты исследований в вакууме, при котором получен порошок диборида титана  $TiB_2$  с выходом на уровне 96-98 % и малым количеством примесей недовосстановленного оксикарбида титана.

Опыт проводился при  $t = 1050$  °C с выдержкой  $\tau = 4$  ч. Фаза  $B_2O_3$  в составе продуктов синтеза не обнаружена, что дает основания предполагать газификацию оксида бора при  $t > 1000$  °C.

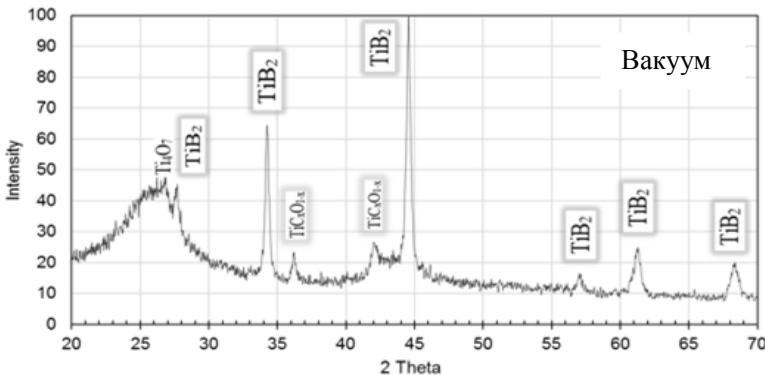


Рисунок 5 – Рентгенограмма образца после синтеза в вакууме

**2. Уменьшение среднего напряжения в катодных блоках на 0,304-0,328 В, достигается за счет снижения удельного электрического сопротивления подовой футеровки электролизера на 16-21 мкОм·м при применении низкотемпературного диборида титана от 7,5 до 12,5 масс. %. Внедрение низкотемпературного диборида титана в УГМ блоки позволяет снизить энергопотребление электролизеров на 940-990 кВт·ч/т, что составляет 7,1-7,5 % экономии.**

Для того, чтобы на практике оценить перспективность применения низкотемпературного порошка диборида титана, необходимо составить композиционный материал на основе УГМ, обжечь в соответствии с промышленной методикой проведения обжига катодных блоков, осуществить замеры удельного электрического сопротивления (УЭС) и провести электролиз алюминия. Таким образом, собиралась установка по определению УЭС (рисунок 6) подготовленных образцов катодов с различным содержанием  $TiB_2$  от 0 до 15 %.

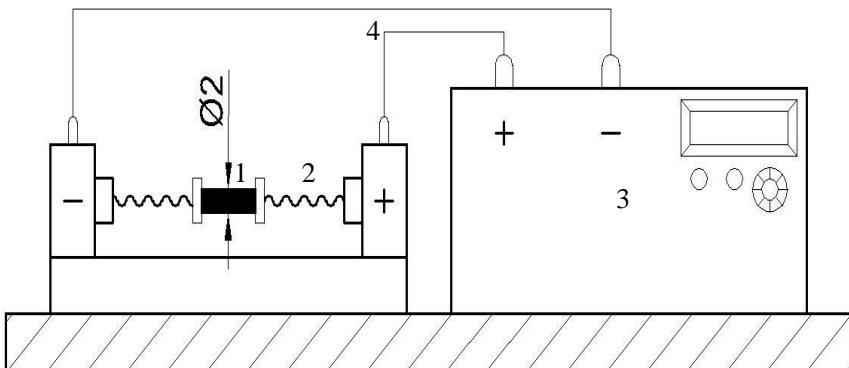


Рисунок 6 – Схема установки для определения электрического сопротивления образцов

Порошок полученного низкотемпературного диборида титана смешивался с УГМ для изготовления блоков - цилиндров 50-60 мм высотой с диаметром 20 мм. Подготовленную смесь формовали на лабораторном гидравлическом прессе под давлением 20 атм, что позволило получить образцы плотностью 1,3 - 1,5 г/см<sup>3</sup>. После обжига образцов с различным содержанием модифицирующей добавки были проведены измерения удельной электрической проводимости.

В установке (рисунок 6) статично закреплялся катодный блок 1 с торцами токоподводящими пластинами пружин 2, к которым были запаяны медные пластины, к концам которых за счет проводов 4 подключается мост постоянного тока 3. Каркас установки выполнен из пластикового материала в целях избежания утечки подводящего тока. Результаты измерения УЭС обожженных образцов с различным содержанием

диборида титана при температуре процесса электролиза 960 °С представлены в таблице 3 и на рисунке 7.

Таблица 3 – Результаты измерения УЭС катодных блоков, модифицированных низкотемпературным диборидом титана, при 960 °С обжига

Содержание $TiB_2$ , мас. %	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
$\rho$ , мкОм·м	53	48	42	37	34	32	31

Содержание модифицирующей добавки более 15 % неэффективно, поскольку большее значение несущественно влияет на уменьшение УЭС и смачиваемость алюминием. Таким образом, рациональное содержание модифицирующей добавки в блоках для увеличения электропроводимости составляет 7,5-12,5 мас. %.

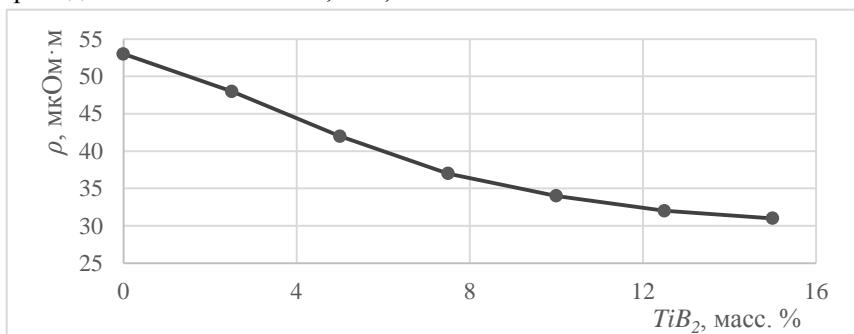


Рисунок 7 – Динамика снижения УЭС при увеличении содержания  $TiB_2$

При электролизе алюминия (структурная схема установки представлена на рисунке 8) функцию анода выполнял графитовый тигель, а изготовленные образцы катодных блоков были зафиксированы металлическим стержнем, к которому был подведен электрический ток.

Для изучения механизма образования и состава электролитной пленки использовались методы последовательного электроосаждения и электрохимического борирования углеродтитановой катодной поверхности. Методом последовательного электроосаждения соединений ти-

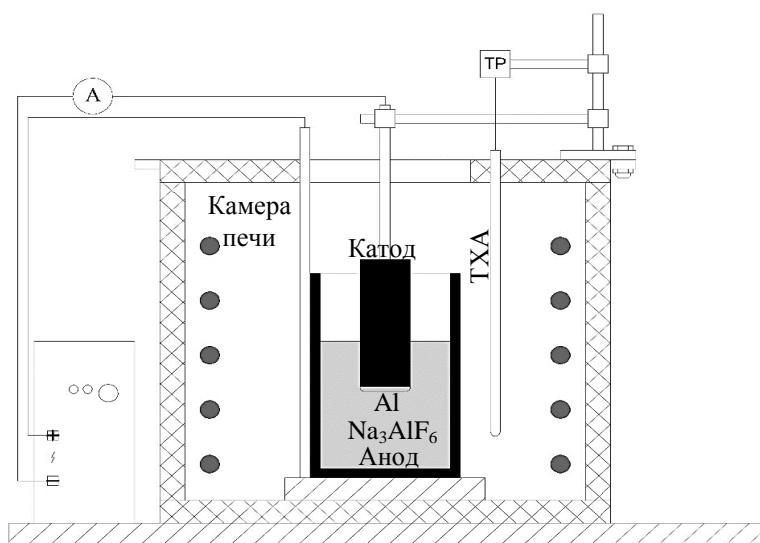


Рисунок 8 – Структурная схема лабораторной установки электролиза алюминия

тана и бора предполагается, что осаждаемый компонент на катодной углеродной поверхности образует соответствующий слой активной подложки из карбидов  $TiC$  или  $B_4C$ , после чего происходит взаимодействие с этим карбидным слоем и углеродом катода до образования соединений в системе  $Ti-B-C$ .

Формирование смачиваемого покрытия происходит только на поверхности углеродного катода во время пускового периода и с высокими концентрациями титана и бора в электролите.

В ходе электролизного эксперимента получили слой  $Ti-B-C$  на углеродной поверхности, что доказано визуальным смачиванием катода слоем осажденного алюминия (рисунок 9). При увеличении с  $x55$  смачивае-

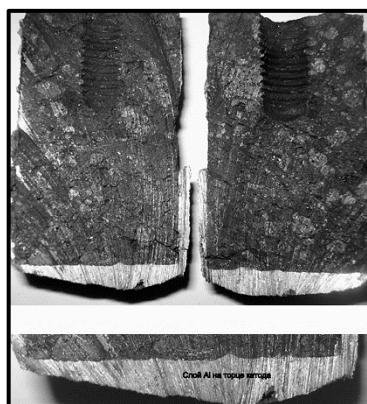
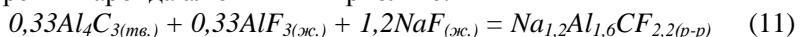


Рисунок 9 – Внешний вид образца после эксперимента

мость была квалифицирована как "псевдосмачиваемость", поскольку контакт алюминия с поверхностью реализуется через малоподвижную электролитную прослойку непостоянной толщиной от 50 до 200 мкм.

SEM-EDS анализ участков образцов на границе алюминий-катод по линии сканирования из области алюминия в область углерода использовался для определения элементного состава пленки. На переходном локальном участке наблюдалось резкое увеличение концентраций  $Na$ ,  $Al$  и  $F$ , который соответствует 150 мкм прослойке электролита щелочного состава (рисунок 10) с примесями.

Состав электролитной прослойки можно определить, как  $1,2NaF \cdot 0,33AlF_3 \cdot 0,33Al_4C_3$ . Очевидно, что это соединение является продуктом растворения карбида алюминия в криолите:



Таким образом, сформированная пленка между алюминием и углеродом представляет собой смесь продуктов растворения карбида алюминия с карбидами бора и титана ( $Al_4C_3 + B_4C + TiC$ ), что говорит об образовании электролитной прослойки между алюминием и углеродной поверхностью после появления слоя алюминия на катоде.

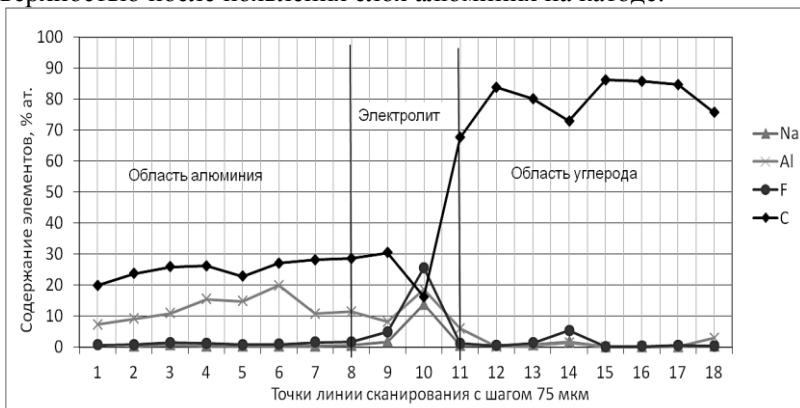


Рисунок 10 – Изменение концентраций компонентов образца

По способу электрохимического борирования углеродтитанового катода предполагается восстановление бора на катодной поверхности, которая в своем составе имеет металлический титан и его оксиды.

Методами РФА и SEM-EDS исследований поверхностного слоя катода обнаружены  $TiC$  и  $TiB_2$ , ответственные за эффект смачивания.

Анализ свидетельствует о присутствии двойных соединений  $TiB_2$  в тройной системе  $Ti-B-C$ , состав которых соответствует  $TiB_{7,3}C_{4,1}$ , и в  $TiB_{6,4}C_{8,4}$ . Между слоем  $Al$  и слоем  $Ti-B-C$  какие-либо другие включения и фазы отсутствуют, что свидетельствует о полной смачиваемости катодной поверхности алюминием.

Метод электрохимического борирования углеродтитановой катодной поверхности позволяет создать  $Ti-B-C$  смачиваемый слой на поверхности подины. Одновременно пленка электролита образуется под слоем алюминия в виде раствора оксикарбидов. Источником алюминия для карбиообразования служит металл прикатодного пространства, который осаждается на поверхности подины и проникает через поры  $TiB_2$ -покрытия.

Рекомендации по внедрению диборида титана, полученного методом низкотемпературного синтеза, заключаются в изготовлении УГМ- $TiB_2$  катодного блока, через стадию подготовки исходных материалов в виде прокалки антрацита и нефтяного кокса в электрокальцинаторе при температуре от 1000 до 1500 °C в течении 4 ч, перемешивание полученного продукта с УГМ, каменноугольным пеком и модифицирующей добавкой в количестве от 7,5 до 12,5 масс. %, состоящей из порошка диборида титана, при этом процесс графитации заготовки ведут в печи путем нагрева изделия до температуры 2300 °C с продолжительностью 24 ч. В течение 8 ч образец катодного блока охлаждается до комнатной температуры вместе с печью, извлекается и отправляется на электролиз алюминия.

Таким образом применение модифицирующей добавки в виде низкотемпературного диборида титана в количестве 7,5-12,5 % мас. к массе УГМ обеспечивает снижение расхода электроэнергии на 1 т  $Al$  на 940-990 кВт·ч, что составляет 7,1-7,5 % экономии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований в рамках диссертационной работы разработаны и научно обоснованы эффективные технические решения для низкотемпературного синтеза диборида титана и его применения в катодных блоках алюминиевого электролизера, которые заключаются в следующих основных выводах:

1. Выход по току ( $\eta$ ) и удельный расход электроэнергии ( $W$ ) определяют уровень и эффективность технологии ТЭП производства алюминия. Мировое сообщество в настоящее время сосредоточилось на

разработке решений по уменьшению МПР. Посредством научных и промышленных исследований было определено, что бориды и карбиды переходных металлов заняли доминирующую нишу в изготовлении катодных блоков, в особенности  $TiB_2$ .

2. Рассчитанная термодинамическая оценка и проведенные эксперименты свидетельствуют о сохранении реакционной способности дипированного анатаза в атмосфере воздуха при 800-1050 °C для образования тугоплавких соединений.

3. В результате синтеза смеси  $TiO_2$ - $B_2O_3$ -С при 1050 °C в вакууме через формирование промежуточных фаз монооксида титана, бората титана, оксикарбида титана получен диборид титана в виде порошка, при достижении равномерного образования мелкозеренной структуры.

4. При изучении образования пленки между поверхностью катода и алюминием обнаружено формирование смачиваемого покрытия на поверхности углеродного катода во время пускового периода и с высокими концентрациями титана и бора в электролите. Сформированная пленка между алюминием и углеродом представляет собой смесь продуктов растворения карбида алюминия с карбидами бора и титана ( $Al_4C_3 + B_4C + TiC$ ), что говорит об образовании электролитной прослойки между алюминием и углеродной поверхностью после появления слоя алюминия на катоде.

5. Результаты замеров электросопротивления модифицированных катодов показали снижение УЭС по мере увеличения содержания  $TiB_2$  до 15 %. Рациональное содержание модифицирующей добавки для увеличения электропроводимости составляет 7,5-12,5 масс. %.

6. Рекомендации по внедрению диборида титана, полученного методом низкотемпературного синтеза, заключаются в изготовлении УГМ- $TiB_2$  катодного блока,ключающего подготовку исходных материалов посредством прокалки антрацита и нефтяного кокса в электроткальцинаторе при температуре от 1000 до 1500 °C в течении 4 ч, перемешивание полученного продукта с УГМ, каменноугольным пеком и модифицирующей добавкой в количестве от 7,5 до 12,5 масс. %, состоящей из порошка диборида титана.

7. Внедрение в алюминиевый электролизер катодной футеровки, модифицированной низкотемпературным диборидом титана, обеспечивает снижение расхода электроэнергии на 940-990 кВт·ч на 1 т Al, что составляет 7,1-7,5 % экономии.

**Содержание работы отражено в следующих основных публикациях:**

1. **Fedorov, S.N.** Carbide formation at a carbon-graphite lining cathode surface wettable with aluminum / **S.N. Fedorov**, E.S. Gorlanov, V.Yu. Bazhin // Refractories and Industrial Ceramics. – 2016. – Vol., 57. No. 3. – P. 292-296. (**Scopus**)
2. **Федоров, С.Н.** Низкотемпературное фазообразование в системе Ti-B-C-O / **С.Н. Федоров**, Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин // Новые огнеупоры. – 2017. – № 3. – С. 40. (**ВАК**)
3. **Федоров, С.Н.** Низкотемпературное фазообразование в системе Ti-B-C-O / **С.Н. Федоров**, Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин // Цветные металлы. – 2017. – № 8. – С. 76-82. (**Scopus, ВАК**)
4. **Федоров, С.Н.** Низкотемпературный синтез диборида титана / **С.Н. Федоров**, Е.С. Горланов, В.Ю. Бажин // IX Международный конгресс «Цветные металлы и минералы-2017»: сборник докладов. – 2017. – С. 208-209.
5. **Федоров, С.Н.** Фор-опыт по стабилизации анатаза  $TiO_2$  Cl-ионом, полученным из  $TiCl_4$  / **С. Н. Федоров**, В. Ю. Бажин, В. В. Васильев, Р. В. Куртенков // Новые огнеупоры. – 2018. – № 4. – С. 57. (**ВАК**)
6. **Fedorov, S.N.** Carbothermic synthesis of titanium diboride: upgrade / **S.N. Fedorov**, E.S. Gorlanov, V.Yu. Bazhin // Journal of Siberian Federal University «Chemistry». – 2018. – 11 (2). – P. 156-166. (**Scopus, ВАК**)
7. **Fedorov, S.N.** Doping Titanium Dioxide by Fluoride Ion / **S.N. Fedorov**, V.Yu. Bazhin, V.G. Povarov // Materials Science Forum. – 2019. – Vol. 946. – P. 181-185. (**Scopus**)
8. **Fedorov, S.N.** Energy efficiency in primary aluminium industry / **S.N. Fedorov**, P.S. Palyanitsin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – P. 1-6. (**Scopus**)
9. Патент 2684381 Российская Федерация, МПК C01B 35/04, C01G 23/00, B22F 9/18. Способ получения порошка диборида титана / Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Виленская А.В., **Федоров С.Н.**; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – № 2018100505; заявл. 09.01.2018; опубл. 08.04.2019, Бюл. № 10. – 8 с.