

*На правах рукописи*

**Иллюшко Ирина Сухбетовна**

**ИНТЕРКАЛЯЦИЯ НАТРИЯ И ЕГО ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В  
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПОДИН АЛЮМИНИЕВОГО  
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА**

специальность 05.16.02. –

“Металлургия черных, цветных и редких металлов”

***Автореферат***

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2004

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

научный руководитель

доктор технических наук,

профессор

Ветюков Михаил Михайлович

Официальные оппоненты

доктор технических наук,

профессор

Александровский Сергей Васильевич

кандидат технических наук,

доцент

Чувиляев Роман Гаврилович

Ведущая организация – открытое акционерное общество “Всероссийский алюминиево-магниевый институт”.

Защита состоится \_\_\_\_\_ октября 2004 г. в \_\_\_\_\_ часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212. 229. 14 при СПбГПУ по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, химический корпус ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ “СПбГПУ”

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2004 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

доктор технических наук

Кондратьев С.Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Диссертационная работа посвящена решению актуальных задач электролитического производства алюминия – увеличению срока службы алюминиевых электролизеров и улучшению технологии электролиза.

Промышленный способ получения алюминия электролизом криолитоглинозёмных расплавов, несмотря на длительное его применение, имеет ряд недостатков и, в частности, малый срок службы электролизёров. Самым слабым местом электролизёра является подина. При длительной эксплуатации она выходит из строя раньше, чем любой другой узел ванны, что связано с большими затратами. Во-первых, стоимость капитального ремонта составляет треть стоимости всего электролизёра. Во-вторых, от момента остановки ванны до пуска проходит не менее 10 суток, что приводит к простоям. В-третьих, и остановка и пуск электролизёра связаны с большими экологическими проблемами, так как отходы после демонтажа электролизёра не получают надлежащего применения.

В действующих алюминиевых ваннах катодом является расплавленный алюминий, находящийся в ёмкости подины, которая состоит из угольных блоков, соединённых со стальными токоподводящими блюмсами. Внедрение электролита, жидкого алюминия в угольную подину, и в особенности проникновение металлического натрия, взаимодействующего с углеродом, вызывает вспучивание, деформацию и, наконец, разрушение угольной подины, за счёт образования трещин или эрозии.

В последние годы проводится много работ, направленных на создание неугольных катодных материалов для замены углерода, или, по крайней мере – эффективной защиты катода путём использования покрытий из инертных материалов, хорошо смачиваемых алюминием. Ожидается, что использование новых смачиваемых алюминием катодных материалов позволит существенно снизить затраты электроэнергии и повысить срок службы электролизёров.

### **Цель диссертационной работы:**

- изучение процесса электропереноса натрия в углеграфитовых материалах;
- определение влияния натрия на электросопротивление углеграфитовых материалов;
- изучение возможности нанесения защитного покрытия на газовыделяющую (в процессе пуска электролизера) подложку, которой являются периферийные и

межблочные швы подины алюминиевого электролизера, а также оценка защитного действия покрытия.

### **Методы исследований.**

Исследования осуществлялись с использованием современных физико-химических методов. Выявление и расчеты полученных закономерностей проводились с помощью графических и аналитических методов с использованием современных средств вычислительной техники.

### **На защиту выносятся**

- результаты исследований процесса электропереноса натрия, электропроводимости углеграфитовых материалов от содержания натрия и температуры;
- результаты испытаний защитного покрытия  $TiB_2 - TiC$  нанесенного на подовую массу и на подложку моделирующую подину алюминиевого электролизера.

### **Научная новизна**

- Определены параметры электропереноса и диффузии натрия в углеграфитовых материалах и установлены их температурные зависимости. Показано, что определяющую роль в перемещении натрия играет электроперенос;
- Установлено, что уплотнение структуры образцов приводит к снижению скорости электропереноса натрия;
- Показано, что увеличение концентрации натрия в углеграфитовом материале приводит к уменьшению его электросопротивления;
- Установлена положительная обратная связь между количеством интеркалированного натрия и скоростью его электропереноса, обусловленная понижением электросопротивления углеграфитового материала с увеличением концентрации интеркалированного натрия.

### **Практическая ценность**

- Показана принципиальная возможность нанесения защитного покрытия на газовыделяющую подложку.
- Доказана эффективность покрытия из тугоплавких металлов, разработанного в лаборатории СПбГПУ, для защиты поверхности межблочных швов от проникновения натрия.
- Сформулированы рекомендации для обеспечения максимально равномерного распределения тока по подине алюминиевого электролизера.

**Личный вклад автора** выразился в разработке методик и непосредственном проведении исследований, а также в обработке полученных результатов и предложении технических решений на их основе.

**Апробация работы.** Основные положения работы изложены и обсуждены на трех научно-технических конференциях (см. список публикаций).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 5 научных публикациях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 9 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации.

**Первая глава.** Проведен анализ литературных данных о механизме разрушения подины алюминиевого электролизера, строении углеродных материалов, механизме переноса натрия в углеродистый материал, строении и свойствах слоистых соединений углерода со щелочными металлами, электропереносе, электропроводимости углеграфитовых материалов, влиянии интеркалирования, защите подин от проникновения натрия. На основе литературного обзора сформулированы цели и задачи проводимых исследований.

**Вторая глава** посвящена изучению процесса электропереноса натрия в углеграфитовых материалах и включает в себя методику, результаты исследований и их обсуждение.

В настоящее время показано, что щелочные металлы взаимодействуют с углеграфитовыми материалами с образованием ламеллярных соединений типа  $C_nMe^+Me_{m-1}$ .

Положительный ион натрия образуется за счет перехода электрона атома металла в проводящую зону соседнего слоя углерода. Таким образом, атомы металла в слоистых соединениях полностью или частично ионизированы. Связь металла с углеродной структурой осуществляется за счет электростатического взаимодействия положительных слоев металла со свободными электронами зоны проводимости соседних слоев углерода.

Ионизированный хотя бы частично натрий должен переноситься в углеродистых материалах под действием электрического поля, что было подтверждено в данной работе (рис. 1.). При этом (в результате электропереноса) концентрация натрия в катодной части образца увеличивается, а в анодной – уменьшается со временем

наложения постоянного тока, при этом происходит деформация образца: диаметр графитового образца после 4 часов выдержки в катодной части заметно увеличивается.

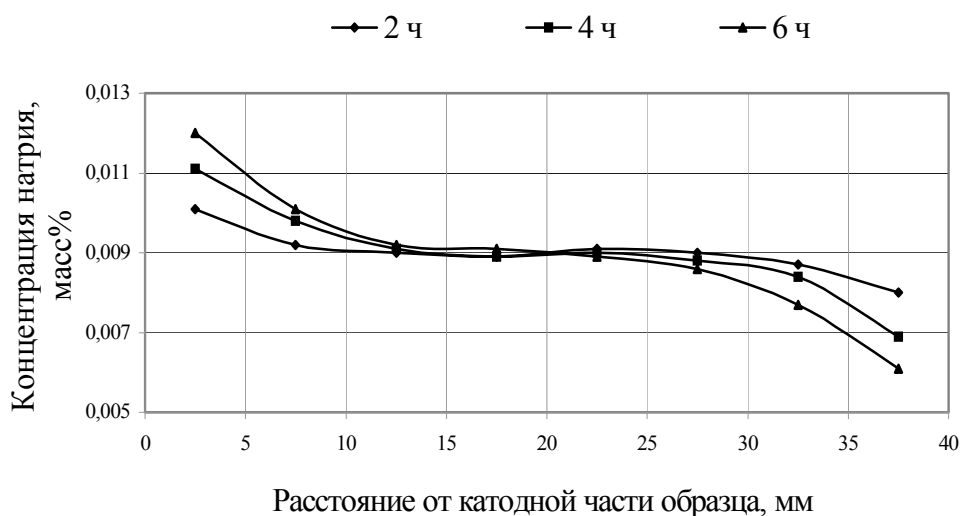


Рисунок 1. Распределение натрия по длине образца при разном времени наложения постоянного тока при 800<sup>0</sup>С.

Таким образом, процесс переноса натрия под действием электрического поля, может быть описан теоретическими положениями классического электропереноса. В общем случае электроперенос описывается в единицах дифференциальной подвижности:

$$V_{1;2} = (v_1 - v_2) / E, [\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}],$$

где  $v_2$  – скорости перемещения 1 и 2 компонентов сплава, в котором осуществляется электроперенос, см/с;  $E$  – напряженность электрического поля, В/см.

Экспериментально дифференциальная подвижность может быть определена следующим образом. Постоянный ток пропускают через образец металла длиной  $\ell$  в течение времени  $t$ , при напряженности поля  $E$ . После этого определяется концентрационный градиент в образце. В этом случае дифференциальная подвижность определяется выражением:

$$V_{1;2} = \ell/E \cdot t [(N_1)/(N_1)_0 - (N_2)/(N_2)_0],$$

где  $(N_1)$  и  $(N_1)_0$ , а также  $(N_2)$  и  $(N_2)_0$  – начальное и конечное содержание компонентов 1 и 2 в образце.

В нашем случае имеет место разбавленный раствор натрия в углеграфите. Поэтому скорость перемещения углерода практически равна нулю, и, соответственно:  $V_{1;2} = v_1/E$ , тогда скорость перемещения натрия:  $v_1 = V_{1;2} \cdot E$ , см/с.

В первом приближении, без учета взаимодействия ионов с электронами, т.е. так называемой силы "электронного ветра", подвижность выражается отношением:

$$v = D \cdot F / k \cdot T = D \cdot z \cdot E / k \cdot T,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии примесного иона, см<sup>2</sup>/с;  $z$  – заряд иона. Таким образом, определив подвижность, можно рассчитать коэффициент диффузии натрия в углеграфитовом материале:

$$D = v_1 \cdot T \cdot k / z_1 \cdot e \cdot E,$$

где  $e$  – заряд электрона,  $z_1$  – валентность,  $k$  – постоянная Больцмана. Результаты расчетов, для подового блока представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчетов для подового блока.

t, °C	Подвижность Na, см/ч	Коэфф. диффузии · 10 <sup>-5</sup> , см <sup>2</sup> /с
800	0,262	4,34
850	0,295	5,12
900	0,336	6,09

Сравнение данных показало, что коэффициент диффузии натрия в дуговом угле, а тем более в графите, выше, чем в материале катодного блока. Это объясняется тем, что дуговой уголь имеет более упорядоченную структуру, чем блок, а графит – более упорядоченную, чем уголь.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры можно представить уравнением:  $D = D_0 \cdot \exp(-U_d/RT)$ . Отсюда можно рассчитать  $U_d$  – энергию активации диффузии натрия в углеграфитовом материале. Для подового блока она составила 35,48 кДж/моль.

В общем случае выражение для результирующего потока натрия в углеграфитовом материале имеет вид:

$$j = -D \cdot (\partial C / \partial x) + E \cdot D \cdot C / k \cdot T,$$

где  $E$  – сила, действующая на ион;  $D$  – коэффициент диффузии;  $k$  – постоянная Больцмана.

Для оценки вклада электропереноса в результирующий поток натрия в углеграфитовые материалы, были рассчитаны миграционный ( $J_{\text{Э}}$ ) и диффузионный ( $J_{\text{Д}}$ ) потоки. Расчеты производили для реальных подовых блоков, используя полученные характеристики электропереноса и диффузии. Данные потоки составили:

$$J_{\text{Д}} = 0,89 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \text{ и } J_{\text{Э}} = 2,29 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}).$$

Сравнивая полученные результаты, можно с уверенностью сказать, что вклад миграционного потока в суммарный поток натрия почти на порядок превышает диффузионный вклад. Таким образом электроперенос играет решающую роль при переносе натрия в подине алюминиевого электролизера. Следовательно, равномерность и постоянство распределения электрического тока по подовым блокам является важным условием продолжительного срока службы электролизера.

**Третья глава** посвящена изучению влияния натрия на электросопротивление углеграфитовых материалов и включает в себя методику проведения исследований, результаты и их обсуждение.

В работе использовался метод четырехзондного потенциометрического измерения. Эксперименты проводили в два этапа: первый-снятие температурной зависимости удельного электросопротивления углеграфитового материала; второй – снятие зависимости удельного электросопротивления углеграфитового материала от времени выдержки при насыщении его парами натрия. В качестве исследуемого материала были применены: дуговой уголь и графит спектральной чистоты.

Удельное электросопротивление рассчитывалось по формуле:

$$\rho = VS/I\ell,$$

где  $I$  – ток,  $\ell$  – длина рабочего участка образца, по концам которого устанавливаются потенциальные зонды;  $V$  – падение напряжения на рабочем участке образца;  $S$  – площадь поперечного сечения образца.

Зависимости удельного электросопротивления от температуры снимали в интервале 20-1000 °С. Результаты опытов представлены на рисунке 2.

Для угля данная зависимость имеет ниспадающий характер до 700°С. Снижение удельного электросопротивления углерода на начальном участке связано с тем, что основной вклад в рассеяние носителей заряда вносит граничное рассеяние. При дальнейшем повышении температуры удельное электросопротивление практически не меняется. Это можно объяснить взаимодействием граничного и фононного рассеяния носителей заряда.



Зависимость для графита представляет собой кривую с минимумом при 700 °С. Снижение удельного электросопротивления графита на начальном участке связано с тем, что основной вклад в рассеяние носителей заряда вносит граничное рассеяние. При повышении температуры характер температурной зависимости изменяется. Появление минимума можно приписать действию двух механизмов: рассеянию носителей заряда на границах кристаллитов и на фононах.

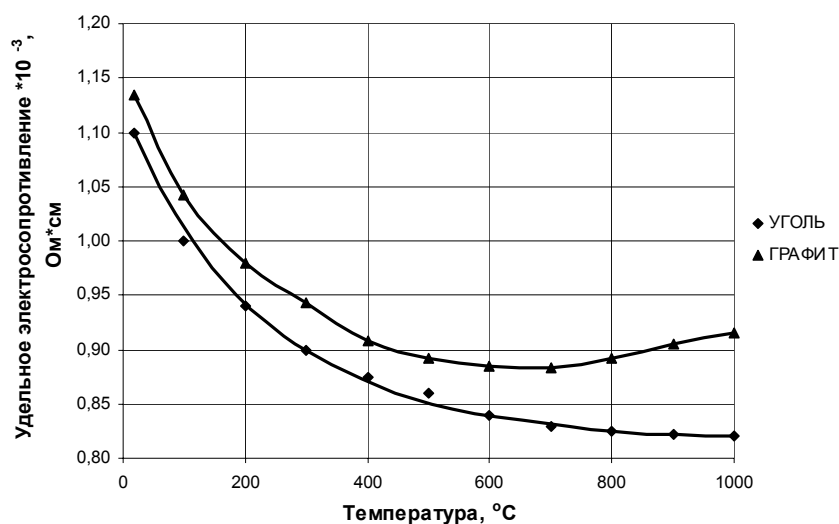


Рисунок 2. Зависимости удельного электросопротивления образцов от температуры.

Для снятия зависимости удельного электросопротивления углерода от времени при непрерывном насыщении его парами натрия образец помещали над слоем алюминия, содержащим натрий. Пример зависимости удельного электросопротивления дугового угля от времени представлен на рисунке 3. Видно, что удельное электросопротивление в зависимости от времени при непрерывном насыщении его парами натрия снижается, а затем остается постоянным. Это связано с тем, что натрий, переходя из алюминия в газовую среду, поглощается углеродным образцом с образованием ламеллярных соединений углерода. При этом натрий частично или полностью ионизирован за счет передачи одного электрона в проводящую зону соседнего слоя углерода. Таким образом, концентрация носителей заряда в зоне проводимости увеличивается, и электропроводимость возрастает. Независимость удельного электросопротивления от времени говорит о наступлении равновесия.

Зависимость удельного электросопротивления угольного образца от содержания в нем натрия представлена на рисунке 4. Видно, что при увеличении содержания Na в угольном материале его удельное электросопротивление снижается.

Для получения эмпирической зависимости удельного электросопротивления углеграфитового материала от содержания в нем натрия использовали ряд уравнений.

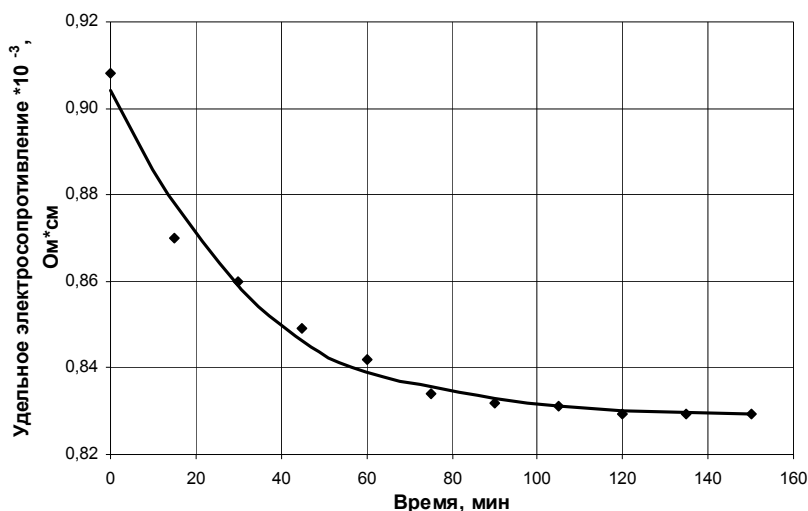


Рисунок 3. Зависимость удельного электросопротивления дугового угля от времени насыщения его парами натрия

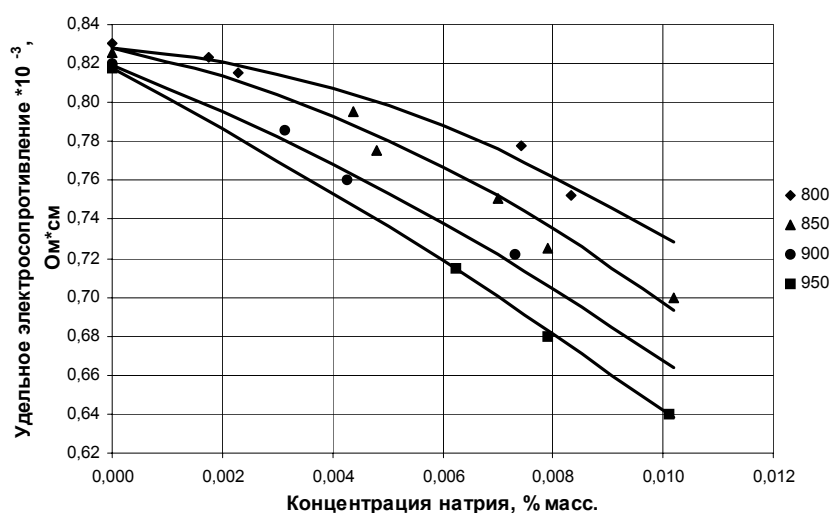


Рисунок 4. Зависимости удельного электросопротивления угольного образца от содержания в нем натрия при различных температурах.

Установлено, что наиболее точно полученные зависимости описывают уравнения:

(1) для угля:  $y = A + Bx + Cx^2$ , где  $y$  – удельное электросопротивление, Ом·см;  $x$  – концентрация натрия, масс %. Коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$  представлены в таблице 1.

(2) для графита:  $y = A \exp(Bx)$ , где  $y$  – удельное электросопротивление, Ом·см;  $x$  – концентрация натрия, масс %. Коэффициенты  $A$  и  $B$  представлены в таблице 2.

Таким образом, подводя итог проделанной работе, можно сказать, что внедрение натрия в дуговой уголь и графит значительно повышает удельную электропроводимость.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (1).

T, °C	A	B	C
800	$8,2865 \cdot 10^{-4}$	-0,002131	-0,7658
850	$8,2787 \cdot 10^{-4}$	-0,0055	-0,7637
900	$8,1973 \cdot 10^{-4}$	-0,0120	-0,5537
950	$8,1810 \cdot 10^{-4}$	-0,0149	-0,2788

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (2).

T, °C	A	B
800	$9,451 \cdot 10^{-4}$	-3,918
850	$9,176 \cdot 10^{-4}$	-3,293
900	$9,072 \cdot 10^{-4}$	-3,003
950	$9,126 \cdot 10^{-4}$	-3,818

Поэтому особенно важным становится равномерное распределение тока по подовым блокам алюминиевого электролизера. Если в силу конструктивных или технологических причин определенный блок принимает больший ток, чем соседний, это приводит к повышению содержания натрия в нем и увеличению электропроводности, что способствует дальнейшей неравномерности распределения тока и натрия, т. е. имеет место положительная обратная связь.

Если неравномерность распределения тока имеет место в течение длительного времени, то неизбежно под действием натрия усиление деформации перегруженных

блоков и разрушение швов. Следовательно, стационарность распределения тока по блокам является важным требованием с точки зрения срока службы электролизера.

**Четвертая глава** посвящена изучению возможности нанесения защитного покрытия на газовыделяющую (в процессе пуска электролизера) подложку, которой являются периферийные и межблочные швы подины алюминиевого электролизера, а также защитному действию покрытия. Глава включает в себя методику проведения исследований, результаты и их обсуждение.

В качестве защитного покрытия использовалась композиция  $TiB_2-TiC$ , состав которой был разработан в лаборатории металлургии легких металлов кафедры ТОМЦМ под руководством профессора Ю.В. Борисоглебского. Следует отметить, что испытание данного покрытия (и подобных, как известно из литературных источников) на опытных электролизерах, а именно на подовых блоках, показало его эффективность как барьера для проникновения натрия. Однако вопрос о том, как покрытие будет вести себя на поверхности швов, остался открытым. Дело в том, что при нагревании подовой массы швов происходит процесс коксования, при котором выделяются летучие, что может вызвать вспучивание покрытия над швом.

Для оценки защитных свойств покрытия  $TiB_2 - TiC$  была проведена серия экспериментов по определению проникновения натрия в подовую массу при различной толщине покрытия. Стойкость покрытия к проникновению натрия оценивалась путем катодной поляризации образцов в криолитоглиноземном расплаве и последующего определения и сопоставления разницы в содержании натрия в углеродном материале опытного (с покрытием) и контрольного (без покрытия) образцов. После электролиза электроды распиливались на 10 приблизительно равных слоев и проводился анализ каждого слоя на натрий. Результаты экспериментов приведены на рисунке 5 и в таблице 3. В таблице 3 представлено также отношение концентраций натрия в катоде без защитного покрытия и с покрытием, а также средняя концентрация натрия в образцах.

Следует отметить, что при визуальном осмотре поверхности катодов из подовой массы без защитного покрытия наблюдалось разрушения катода на глубину 3-5 мм. Разрушения поверхности катодов с защитным покрытием отмечено не было.

Проведенные эксперименты показывают, что при прочих равных условиях, содержание натрия в катоде с защитным покрытием значительно меньше, чем в катоде без покрытия, аналогичная зависимость была получена и для подовых блоков (рис. 6). Это свидетельствует об экранирующем действии защитного покрытия для проникновения

натрия. В то же время проникновение натрия в подовую массу идет с большей скоростью, чем в подовый блок, что объясняется более низким коэффициентом диффузии натрия в материале предварительно обожженного подового блока по сравнению с подовой массой.

Зависимость содержания натрия в материале катода от толщины защитного покрытия, таблица 4, подтверждает предположение о механизме защиты покрытия.

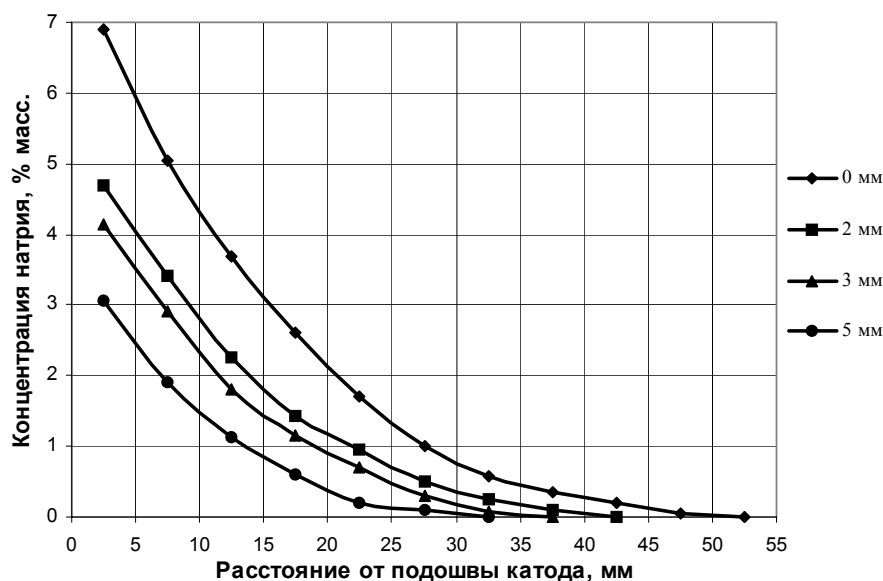


Рисунок 5. Распределение натрия в катод из подовой массы (и в образцах из подовой массы с защитным покрытием различной толщины) при электролизе криолитоглиноземного расплава ( $KO = 2,5; 10\% \text{ масс. } Al_2O_3; t = 960 \pm 5\text{ }^\circ C; j_k = 4 \text{ A/cm}^2$ ; время – 3 ч).

Таблица 3

Распределение натрия в катод из подовой массы при электролизе криолитоглиноземного расплава ( $K.O. = 2,5; 10\% \text{ масс. } Al_2O_3; t = 960 \pm 5\text{ }^\circ C$ ; время – 3 ч;  $j_k = 4 \text{ A/cm}^2$ ).

Расстояние от поверхности, мм	Концентрация натрия, % масс		Отношение концентраций
	подовая масса	подовая масса, покрытая композицией $TiB_2-TiC$ толщиной 2 мм	
0-5	6,88	4,70	1,46
5-10	5,04	3,38	1,49
10-15	3,67	2,24	1,64
15-20	2,55	1,44	1,77

20-25	1,68	0,95	1,77
25-30	0,98	0,48	2,04
30-35	0,58	0,24	2,42
35-40	0,36	0,10	3,6
40-45	0,11	0,01	11
45-50	0,03		
Среднее	2,19	1,35	1,62

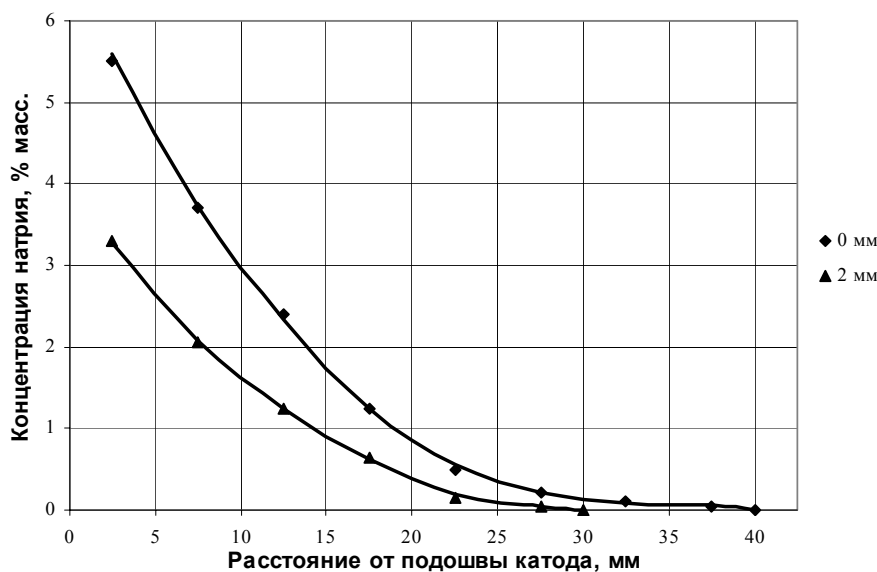


Рисунок 6. Распределение натрия в подовом блоке, с покрытием и без него, при электролизе криолитоглиноземного расплава ( $KO = 2,5; 10\% \text{ масс. } Al_2O_3; t = 960 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}; j_k = 4 \text{ A/cm}^2; \text{ время} - 3 \text{ ч}$ ).

Защитные покрытия из композиционных тугоплавких материалов имеют открытую пористость 18-23 %, что позволяет натрию проникать в подовый блок через открытые сквозные поры обожженной композиции. С увеличением толщины покрытия количество сквозных пор уменьшается в результате их перекрытия, что приводит к уменьшению содержания натрия в блоке.

На заключительной стадии исследований были изготовлены образцы защитного покрытия на модели межблочного шва и на модели подины алюминиевого электролизера. В имеющихся образцах подовых блоков кубической формы с размером грани порядка 55 мм вырезался паз шириной около 30 мм и глубиной 40 мм. Далее образец плотно оборачивался алюминиевой фольгой, скрепляемой вольфрамовой

проволокой, причем фольга выходила за пределы верхней грани блока на требуемую высоту для нанесения покрытия. Внешний вид заготовки представлен на рисунке 7.

Подовая масса засыпалась слоями в паз с последующей трамбовкой стальным стержнем. После трамбовки засыпался следующий слой и т.д. Последним слоем в форме наносилось защитное покрытие требуемой толщины. Обжиг изготовленных образцов производился под слоем кокса, отделенного от покрытия алюминиевой фольгой. Разрез образца после обжига представлен на рисунке 8.

Таблица 4

Содержание натрия в катодах из подовой массы при электролизе криолито-глиноземного расплава ( $KO = 2,5$ ;  $10\% Al_2O_3$ ;  $t = 960 \pm 5$  °C; время – 3 ч;  $j_k = 4$  А/см<sup>2</sup>).

Характеристика катода		Катод без покрытия	Катод с защитным покрытием $TiB_2-TiC$		
			толщина покрытия, мм		
			2	3	5
состав: $TiB_2$ – 50 мкм; $Ti$ – 630 мкм, $C$ – 80 мкм, 15 % масс. связующего	Концентрация натрия, % масс.	6,91	4,70	4,14	3,06
	Отношение концентраций	-	1,47	1,67	2,26
состав: $TiB_2$ – 40 мкм; $Ti$ – 400 мкм, $C$ – 40 мкм, 15 % масс. связующего	Концентрация натрия, % масс.	6,88	4,56	3,63	2,93
	Отношение концентраций	-	1,51	1,90	2,35

подовая масса



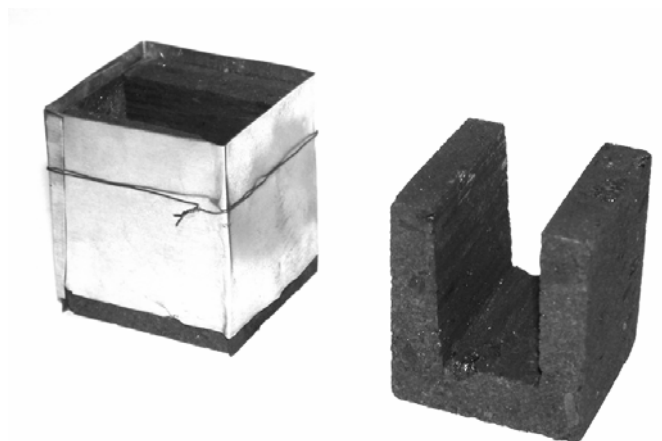


Рисунок 7 Внешний вид заготовок для изготовления образцов покрытия.

Испытанные покрытия имели достаточную механическую прочность и хорошее сцепление с материалом подового блока и подовой массы, свидетельством чему является не разрушаемость покрытия при механической обработке образцов.

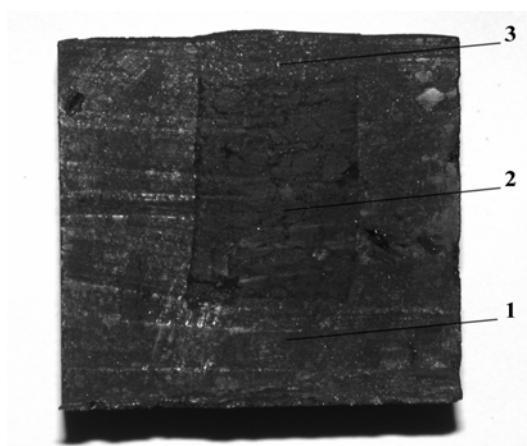


Рисунок 8. Фото разреза образца из подового блока с П-образным вырезом, заполненном подовой массой и нанесенным защитным покрытием.

1 – подовый блок; 2 – подовая масса; 3 – защитное покрытие  $TiV_2 - TiC$

Для практических целей можно рекомендовать интервал времени от нанесения покрытия на подину электролизера до начала проведения обжига не более двух дней. Обжиг необходимо проводить под слоем прокаленного кокса (“орешка”) крупностью 5-10 мм. Для предотвращения прикоксования засыпки рекомендуется отделять



поверхность покрытия от коксовой засыпки алюминиевым листом. Рекомендуемая толщина покрытия на подовый блок и подовую массу 3 и 5 мм соответственно

В качестве режима обжига подины электролизера покрытой предложенной смесью  $TiB_2 - Ti - C$  – связующее можно предложить обжиг внешними источником теплоты (например, пламенный) или комбинированный способ обжига, включающий в себя две стадии: нагрев подины до температуры порядка  $600\text{ }^{\circ}C$  внешними источниками тепла, а дальнейший дообжиг джоулевой теплотой.

Срок хранения исходной смеси  $TiB_2 - Ti - C$  – связующее в плотно закрытых полиэтиленовых пакетах при комнатной температуре ( $16-20\text{ }^{\circ}C$ ) не оказывает влияния на свойства получаемых покрытий в интервале времени до 4 месяцев.

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ:

1. Анализ литературы по выходам электролизеров из строя показывает, что основной причиной разрушения подин является проникновение натрия в углеграфитовую футеровку, вызывающее деформацию подины.
2. Впервые показана решающая роль электропереноса при перемещении натрия в углеграфитовых материалах подины алюминиевого электролизера. Получены параметры процесса электропереноса.
3. Интеркаляция натрия в углеграфитовые материалы приводит к существенному повышению электропроводимости, которая повышается также за счет роста температуры. Получены эмпирические зависимости электропроводимости от температуры для разных материалов и разного содержания натрия.
4. Установлена положительная обратная связь между количеством интеркалированного натрия и скоростью его электропереноса, обусловленная понижением электросопротивления углеграфитового материала с увеличением концентрации интеркалированного натрия.
5. Показана принципиальная возможность нанесения защитного покрытия на газовыделяющую подложку. Доказана эффективность покрытия  $TiB_2-TiC$ ,

разработанного в лаборатории СПбГПУ, для защиты поверхности межблочных швов от проникновения натрия.

6. На основании модельных испытаний рекомендованы режимы обжига при пуске электролизеров.
7. Основная рекомендация работы – добиваться наиболее равномерного распределения тока по подовым блокам. Поэтому при монтаже электролизера необходимо использовать катодные секции с максимально близкими электросопротивлениями. Кроме того, необходим тщательный контроль состояния подины, своевременное удаление «коржей». Питание ванн предпочтительно осуществлять с использованием систем автоматического питания глиноземом точечного типа.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Ю.В. Борисоглебский, И.С. Иллюшко, С.И. Выступов, М.М. Ветюков. Влияние натрия на изменение электропроводности углеродистых материалов. // Цветные металлы, 2002, № 10, с. 57-59.
2. И.С. Иллюшко, Ю.В. Борисоглебский, С.И. Выступов, М.М. Ветюков. Равновесие в системе электролит-алюминий-графит. // Цветные металлы, 2002, № 12, с. 34-35.
3. И.С. Иллюшко, Ю.В. Борисоглебский, М.М. Ветюков, С.И. Выступов. Влияние криолитового отношения расплава на содержание металлического натрия в графите и алюминии. // Тез. докл. “IV Международная научно-техническая конференция молодых специалистов и ученых алюминиевой, магниевой и электродной промышленности”. Санкт-Петербург, ОАО ВАМИ, 2003, с. 29-30.
4. И.С. Иллюшко, Ю.В. Борисоглебский, С.И. Выступов, М.М. Ветюков, А.В. Иллюшко. Определение термодинамических свойств натрия в углероде. // Труды СПбГПУ, “Материалы VI Всероссийской конференции по проблемам

науки и высшей школы”, том 1 “Фундаментальные исследования в технических университетах”. Санкт-Петербург, СПбГПУ, 2002, с. 158-159.

5. И.С. Иллюшко, Ю.В. Борисоглебский, С.И. Выступов, М.М. Ветюков, А.В. Иллюшко. Определение термодинамических свойств натрия в углероде. // Тез. докл. “XII Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов”, том 1 “Физическая химия и электрохимия расплавленных солей”. Кабардино-Балкарский Государственный Университет им. Х.М.Бербекова, 2001, с. 188-191.