

УДК 661.481.7

АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ АНОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФТОРА

Софронов Владимир Леонидович¹,
VLSofronov@mephi.ru

Полянская Анна Вадимовна¹,
AVPolyanskaya@mail.ru

Молоков Петр Борисович¹,
PBMolokov@mephi.ru

Дамм Юрий Петрович²,
damm_u_p@mail2000.ru

Муслимова Александра Валерьевна¹,
klameri7@gmail.com

Рудников Андрей Иванович²,
Rudnikov.a.i@yandex.ru

¹ Северский технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Россия, 636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65.

² Сублиматный завод АО «Сибирский химический комбинат», Россия, 636039, г. Северск, ул. Курчатова, 1.

Актуальность исследования. Единственным промышленным способом получения фтора является электролиз фтороводорода из расплавов гидрофторидов калия системы KF-nHF. При этом в основном используют среднетемпературные (95–105 °С) электролизеры с электролитом состава KF·2HF на силу тока от 5 до 40 кА. Электролизер является весьма сложным аппаратом, в котором решено множество проблем, связанных с агрессивностью сред фтора, фтороводорода и других фторидов. В то же время существует технологическая задача увеличения эксплуатационной стойкости анодов, которые изготавливают из углеродных пластин. Углерод имеет в зависимости от строения материала различную структуру: графит, сажа, кокс, алмаз и другие. Для среднетемпературного электролиза наиболее устойчивой формой углерода, в которой углерод имеет разупорядоченную рентген-аморфную структуру, оказался кокс, поэтому эти пластины называют коксовыми. Коксовые пластины получают в основном из нефтяного пиролизного малосернистого кокса определенного фракционного состава и каменноугольного пека. В последнее время качество коксовых пластин стало крайне низким: некоторые компоненты пластин были заменены на более дешевые, например, нефтяной пек – на каменноугольный. Качество коксовых пластин российских производителей должно соответствовать требованиям ТУ 48–12–34–95 «Пластины коксовые обожженные». В ТУ приведены следующие показатели и требования к ним: кажущаяся плотность – не менее 1,64 кг/дм³; прочность на сжатие – не менее 58,8 МПа; пористость – не более 21 %; содержание золы – не более 0,6 %; удельное электрическое сопротивление – (25–40) мкОм·м. При анализе фторного производства России было замечено, что срок службы многих коксовых пластин, удовлетворяющих требованиям ТУ, не является максимальным. Это свидетельствует о недостаточности числа показателей для оценки качества коксовых пластин, установленных этим ТУ. Поэтому исследования, направленные на разработку новых способов оценки качества коксовых пластин, являются актуальными. В связи с этим нами был проведен комплексный анализ качества коксовых пластин, выпускаемых зарубежными фирмами, с целью проверки возможности использования их при производстве фтора в России.

Цель: проведение анализов по определению физико-механических, химических и физико-химических характеристик коксовых пластин зарубежных фирм и установление их качества.

Методы: дифференциальный термический анализ, рентгеноструктурный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, физико-механические и электрические методы анализа.

Результаты. Были определены: плотность, пористость, зольность, удельное электрическое сопротивление, прочность на сжатие коксовых пластин иностранных производителей, которые в основном удовлетворяют требованиям российского ТУ 48–12–34–95, но имеют и различия. Прочность на сжатие китайских пластин марки «HS» превосходит требования ТУ почти в 1,8 раз. Пористость и зольность японских пластин значительно ниже требований российского ТУ. В связи с этим провели элементный анализ пластин методом атомно-эмиссионной спектроскопии и установили, что химические составы коксовых пластин близки. Суммарное содержание примесей в исследованных коксовых пластинах не превышает 0,5–0,6 мас. %, причем содержание основной вредной примеси – серы – в образцах не превышает 0,1–0,3 %. Определили размеры пор и их распределение в пластинах с применением сканирующей электронной микроскопии. В целом для французских и китайских образцов характерны поры с размерами в интервале 2,9–117 мкм, для немецких образцов – с размерами менее 5,9 мкм. Почти 70 % пор японских образцов соответствуют трем интервалам: 2,9–5,9; 2,0–2,3 и 0,9–2,0 мкм. Анализом с использованием рентгеновских лучей установили, что материалы всех производителей имеют схожие дифракционные картины, кроме японских «GS-R», для которых характерно наличие значительного количества углерода со структурой графита, определенных по положению рефлексов. Это, видимо, связано с различными условиями процесса кристаллообразования при изготовлении данных коксовых пластин. По результатам дифференциально-термического анализа определили характеристики основных процессов, протекающих при нагревании образцов коксовых пластин в атмосфере воздуха, и провели их классификацию по термической стойкости.

Ключевые слова:

Коксовые пластины, механические характеристики, пористость, электрическое сопротивление, зольность, химический состав, дифференциальный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, атомно-эмиссионный анализ.

Введение

Единственным промышленным способом получения фтора является электролиз фтороводорода из расплавов гидрофторидов калия системы $KF \cdot nHF$. При этом в основном используют среднетемпературные (95 ± 105 °С) электролизеры с электролитом состава $KF \cdot 2HF$ на силу тока от 5 до 40 кА. Электролизер является весьма сложным аппаратом, в котором решено множество проблем, связанных с агрессивностью сред фтора, фтороводорода и других фторидов.

Среднетемпературный электролизер, применяемый для производства фтора в промышленности, состоит из корпуса в виде прямоугольного параллелепипеда с параллельно расположенными в нем электролизными ячейками, системы подогрева (охлаждения), коксовых анодов, жалюзийных коробчатых катодов, газоразделительного колокола для раздельного сбора анодного газа (газообразного фтора) и катодного газа (водорода), а также других вспомогательных устройств (рис. 1). Анодными материалами являются кокс (для среднетемпературного процесса) и графит (для высокотемпературного). Недостатком коксовых анодов является их склонность к анодному эффекту и высокая чувствительность к влаге.

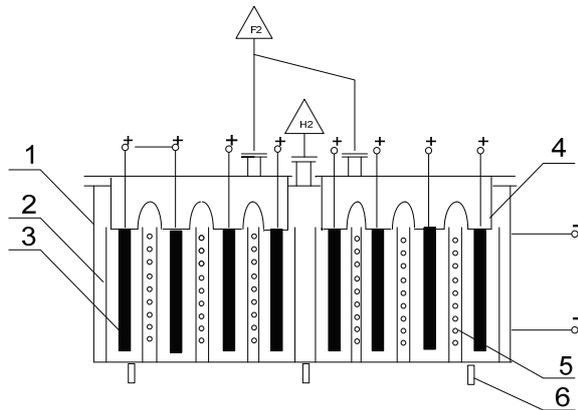


Рис. 1. Схема среднетемпературного электролизера: 1 – корпус; 2 – катод металлический; 3 – анод коксовый; 4 – колокол газоразделительный; 5 – элемент теплообменный; 6 – изоляторы

Fig. 1. Scheme of a medium-temperature electrolyzer: 1 is the casing; 2 is the metal cathode; 3 is the coke anode; 4 is the gas-separating cappane; 5 is the heat exchange element; 6 are the insulators

В промышленности используют, преимущественно, аноды в виде пластин, медный токоподвод ввинчивают в коксовую пластину или скрепляют с ней при помощи болтов.

Срок службы анодного узла, как правило, определяет межремонтный период электролизера и обуславливает экономическую эффективность производства. Аноды выходят из строя вследствие нарушения контакта между коксовой пластиной и металлическими токоподводящими деталями, растрескивания коксового блока вдоль канала под

шток, ввинченным в пластину, и разрушения коксовой пластины на границе электролит – анодный газ при неполном погружении ее в расплав. С течением времени происходит разрушение поверхности, осыпание и растрескивание анодного блока.

В связи с этим существует технологическая задача увеличения эксплуатационной стойкости анодов. Углерод имеет в зависимости от строения материала различную структуру: графит, сажа, кокс, алмаз и другие [1]. Для среднетемпературного электролиза наиболее устойчивой формой углерода, в которой он имеет разупорядоченную рентген-аморфную структуру, оказался кокс, поэтому эти пластины называют коксовыми [2]. Коксовые пластины (КП) получают в основном из нефтяного пиролизного малосернистого кокса определенного фракционного состава и каменноугольного пека. В последнее время качество коксовых пластин стало крайне низким: некоторые компоненты пластин были заменены на более дешевые, например, нефтяной пек – на каменноугольный. Качество КП российских производителей должно соответствовать требованиям ТУ 48–12–34–95 «Пластины коксовые обожженные». В ТУ приведены следующие показатели и требования к ним [3]: кажущаяся плотность – не менее $1,64$ кг/дм³; прочность на сжатие – не менее $58,8$ МПа; пористость – не более 21 %; содержание золы – не более $0,6$ %; удельное электрическое сопротивление – $(25–40)$ мкОм·м.

Опыт эксплуатации коксовых пластин, использованных в качестве анодов при производстве фтора на предприятиях СССР и России [4–6], указал на недостаточность показателей качества, установленных ТУ 48–12–34–95, для однозначной оценки эксплуатационных свойств, и в первую очередь срока их службы. Кроме того, коксовые материалы иностранных поставщиков поступили на исследования с сертификатами качества, не соответствующими по ряду показателей требованиям российского ТУ.

Поэтому нами был проведен комплексный анализ качества КП, выпускаемых зарубежными фирмами, с целью проверки возможности использования их при производстве фтора в России.

Методики исследований и анализов

Исследования и анализы КП провели в соответствии с методиками, приведенными в работах [7–17]. В этих работах для определения качества пластин предлагают использовать методы физико-механического, химического и физико-химического анализа, такие как ДТА, РСА, АЭС и СЭМ.

Химический состав коксовых пластин и золы определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа. Преимущество АЭС среди спектральных, физико-химических и других методов анализа заключается в возможности быстрого и бесконтактного обнаружения с высокой точностью множества элементов в широком диапазоне концентраций [11, 12]. Анализ проб пластин и зол проводили с использованием атомно-эмиссионного

спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6200 DUO. Подготовку твердых проб пластин и зол проводили разложением в автоклавах системы микроволновой подготовки проб MARS-6 в смеси кислот. Для разложения использовали соляную кислоту (Ос.ч. «20–4» по ГОСТ 14261), азотную кислоту (Ос.ч. «24–4» по ГОСТ 11125), плавиковую кислоту (Ч. по ГОСТ 10484), перекись водорода («Медицинская» по ГОСТ 177). Для каждой серии проб готовили холостую пробу.

Диаметр пор КП определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии. Сканирующую электронную микроскопию можно использовать как для определения размеров и формы зерен, так и для определения химического состава веществ и визуализации неоднородности поверхности в пределах одного слоя [13, 14]. Исследование пор пластин проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа «Vega 3 SBH».

Контроль качества материала анодов фторных электролизеров с использованием метода дифференциально-термического анализа проводили в соответствии с методикой, приведенной и дополненной в работе [15] и успешно применяемой на ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат», по следующим показателям окисляемости:

- показатель ΔA (%) – убыль массы пробы до достижения максимума ДТГ-кривой дериватограммы;
- показатель B (%) – отношение второго экстремума (в интервале температур 650–800 °С) к сумме интенсивностей обоих экстремумов на ДТГ дериватограмме;
- показатель ΔT (°С) – разность температур между первым и вторым экстремумами на ДТГ дериватограмме.

Показатели B и ΔT позволяют оценить содержание графитированных структур или содержание упорядоченной структурной модификации, показатель ΔA – скорость и полноту окисления материала КП. По данным работы [16] максимальная наработка до отказа всех 100 % пластин достига-

ется при следующих значениях параметров ДТА: $\Delta A \leq 50$ %; $B = 0$ %; $\Delta T = 0$ °С.

Расчет кажущейся энергии активации проводили по данным ТГ- и ДТГ-анализа.

Для исследования структуры и проведения входного контроля материала коксовых пластин нами было предложено комплексное использование метода РСА с данными по окисляемости, полученными при термогравиметрическом анализе пластин с помощью дериватографа. При этом для оценки КП использовали угол дифракции (угловые градусы), полуширину рефлексов (угловые градусы) и межплоскостное расстояние (Å).

Были проанализированы коксовые пластины следующих зарубежных фирм:

- 1) «Carbon Group» (Германия), марка пластин «Sigrafine ABR» или «ABR-1»;
- 2) «SGL Carbon Group» (Франция), марка пластин «ABR-2»;
- 3) «Nippon Techno Carbon Co» (Япония), марка пластин «GS-203R» (сокращенно «GS-R»);
- 4) «Anhui Tea & Exp.Co.Ltd» (Китай), марка пластин «CPC-02» (сокращенно «CPC»);
- 5) «Duranice Applied Materials (Dalian) Co. Ltd» (Китай), марка пластин «HS».

Результаты исследований и анализов и их обсуждение

Характеристики КП, установленные ТУ 48–12–34–95. Кажущуюся плотность, предел прочности на сжатие, содержание золы, пористость и удельное электросопротивление материала коксовых пластин определяли по стандартным методикам [18–21]. Были проанализированы не менее трех пластин каждой марки, каждый анализ повторяли не менее трех раз. В табл. 1 приведены их средние значения, а также данные сертификатов поставщиков.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что пластины всех фирм, кроме «SGL Carbon Group» (Франция), достаточно однородны, об этом можно судить по незначительным изменениям их харак-

Таблица 1. Технические характеристики коксовых пластин различных производителей

Table 1. Technical characteristics of coke oven plates of different manufacturers

Марка пластин Sort of plate	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³	Пористость, % Porosity, %	Зольность, % Ash content, %	Уд. электр. сопр., мкОм·м Electrical resistance, μΩ·m	Прочн. на сж., МПа Compressive strength, MPa	Примечание Note
–	не менее not less than 1,64	не более not more than 21	не более not more than 0,6	не более not more than 25–40	не менее not less than 58,8	ТУ 48–12–34–95 РФ
ABR-1	1,65±0,01 (1,60)	17,3±0,3 (15,3)	0,37±0,01 (0,4)	40,9±0,2 (46)	64,9±12,9 (95,9)	Германия Germany
ABR-2	1,71±0,05 (1,68)	13,0±2,5 (15,3)	0,45±0,03 (0,4)	34,0±3,3 (45)	75,0±10,0 (95,9)	Франция France
GS-R	1,75±0,02 (1,81)	23,0±0,3 (–)	0,07±0,03 (–)	23,3±1,2 (25,5)	78,8±6,0 (59)	Япония Japan
CPC	1,70±0,02 (1,71)	21,0±1,3 (–)	0,41±0,09 (0,3)	(–) (37,8)	68,2±10,0 (31,4)	Китай China
HS	1,78±0,02 (1,7)	15,5±0,3 (27)	0,28±0,11 (0,3)	32,0±0,3 (45)	107,3±9,3 (70)	

Примечание: В скобках указаны значения, приведенные в сертификатах.

Note: Values of quality standards are indicated in the parentheses.

теристик за исключением прочности. Колебания характеристик французских пластин (плотности, пористости, удельного электрического сопротивления) являются достаточно большими, что свидетельствует, видимо, о недостатке технологии их изготовления. Прочность пластин «Durance Applied Materials (Dalian) Co. Ltd» (Китай) почти в 1,8 раза превышает требования российского ТУ, а зольность пластин «Nippon Techno Carbon Co» (Япония) – в 6 раз ниже данных требований.

Химический состав. Разложение исходных углей проводили в следующем порядке:

- 1) каждую пробу угля тщательно перемешивали, формировали по две параллельные средние пробы из трех точек массой $(0,25 \pm 0,02)$ г;
- 2) помещали навески угля в автоклавы, добавляли $7 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ и $1 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, смывая уголь со стенок автоклавов. Оставляли пробы на 15 мин до окончания дымления. Закрывали автоклавы и помещали в микроволновую печь. Проводили нагрев при 220°C и мощности 600 Вт в течение 20 мин (время подъема 15 мин); избыточное давление составило $3,5 \text{ МПа}$;
- 3) вскрывали автоклавы по окончании их охлаждения до 30°C и добавляли $2 \text{ см}^3 \text{ HF}$ и $1 \text{ см}^3 \text{ HCl}$. Проводили разложение при: 200°C , время подъема 15 мин, время выдержки 15 мин, мощность 600 Вт . Избыточное давление составило $2,0 \text{ МПа}$;
- 4) вскрывали остывшие автоклавы и добавляли $20 \text{ см}^3 4\%$ -ного раствора H_3BO_3 . Закрывали автоклавы и нагревали до 170°C в течение 10 мин, время подъема 15 мин. Избыточное давление составило $0,9 \text{ МПа}$;
- 5) отфильтровывали пробы через фильтр «синяя лента».

Озоление проб КП проводили в муфельной печи при $(815 \pm 15)^\circ \text{C}$ в течение 8 часов при скорости нагрева $6^\circ/\text{мин}$. Растворение золы проводили в следующем порядке:

- 1) отбирали навески из каждой пробы золы массой $(0,10 \pm 0,02)$ г;
- 2) помещали навески зол в автоклавы, добавляли $5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$, $1,5 \text{ см}^3 \text{ HF}$, $1 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, $2 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$. Оставляли пробы на 15 мин до окончания дымления. Закрывали автоклавы и помещали в микроволновую печь. Проводили разложение при 210°C и мощности нагрева 600 Вт в течение 15 мин (время подъема 15 мин); избыточное давление составило $2,7 \text{ МПа}$;
- 3) вскрывали остывшие автоклавы и добавляли $20 \text{ см}^3 4\%$ -го раствора H_3BO_3 . Закрывали автоклавы и нагревали до 170°C в течение 10 мин (время подъема 15 мин). Избыточное давление составило $0,8 \text{ МПа}$;
- 4) отфильтровывали пробы через фильтр «синяя лента».

Для построения градуировочного графика использовали стандартные растворы («Скат», Новосибирск) МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3, а также раствор серной кислоты ($[\text{S}]=3208 \text{ мкг/см}^3$). Во все пробы

добавляли внутренний стандарт – раствор нитрата кадмия ($[\text{Cd}]=0,5 \text{ г/дм}^3$). Элементный анализ проводили в соответствии с методикой [22]. Результаты анализов для КП представлены в табл. 2, для зол – в табл. 3.

Таблица 2. Содержание примесей в коксовых пластинах (с учетом холостой пробы)

Table 2. Content of impurity elements in coke plates (CP) (taking into account a blank sample)

Оксид элемента Element oxide	Содержание примесей в КП, мас. % Content of impurities in CP, wt. %				
	ABR-1	ABR-2	GS-R	CPC	HS
Al_2O_3	0,1026	0,1264	0,0197	0,0047	0,0920
CaO	0,0749	0,1251	0,0791	0,0092	0,1188
Fe_2O_3	0,0826	0,1184	0,0493	0,0030	0,1318
K_2O	0,0169	0,0270	0,0027	0,0013	0,0200
Na_2O	0,0992	0,2336	0,0255	0,0043	0,1334
P_2O_5	0,2752	0,1033	0,1116	0,0165	0,0447
SO_3	0,7520	0,1458	0,0549	0,0192	0,3029
SiO_2	0,1337	0,1729	0,0158	0,0049	1,0872

Примечание: Содержание примесей BaO , MgO , MnO_2 , SrO и TiO_2 по отдельности не превышало $0,007 \text{ мас. \%}$.

Note: Certain content of impurities BaO , MgO , MnO_2 , SrO and TiO_2 was less than $0,007 \text{ wt. \%}$.

Таблица 3. Содержание примесей в золе (с учетом холостой пробы)

Table 3. Content of impurity elements in ash (including a blank sample)

Оксид элемента Element oxide	Содержание примесей в золе, мас. % (состав пересчитан на массу исходного угля) Content of impurities in ash, wt. % (composition is recalculated for initial coal weight)				
	ABR-1	ABR-2	GS-R	CPC	HS
Al_2O_3	0,0843	0,1060	0,0191	0,0049	0,0769
CaO	0,0574	0,1185	0,0812	0,0073	0,1139
Fe_2O_3	0,0543	0,1277	0,0399	0,0036	0,0875
K_2O	0,0159	0,0337	0,0018	0,0010	0,0107
Na_2O	0,1227	0,2029	0,0162	0,0044	0,1065
P_2O_5	0,0064	0,0037	0,0030	0,0032	0,0179
SO_3	0,0357	0,0197	0,0210	0,0007	0,0107
SiO_2	0,1194	0,1542	0,0141	0,0047	0,9156

Примечание: Содержание примесей BaO , MgO , MnO_2 , SrO и TiO_2 по отдельности не превышало $0,006 \text{ мас. \%}$.

Note: Certain content of impurities BaO , MgO , MnO_2 , SrO and TiO_2 was less than $0,006 \text{ wt. \%}$.

При проведении озоления происходят потери летучих оксидов серы и фосфора, в то же время озоление позволяет сконцентрировать элементы, содержание которых мало. В этой связи для более полной оценки количественного содержания примесей необходимо определять их содержание как в исходных углях, так и в получаемом при озолении продукте.

Суммарное содержание всех примесей в коксовых пластинах марки «ABR-1» не превышает $0,5\text{--}0,6 \text{ мас. \%}$; в пластинах марки «ABR-2» – $0,6 \text{ мас. \%}$; в пластинах марки «GS-R» – $0,43 \text{ мас. \%}$; в пластинах марки «CPC» – $0,3 \text{ мас. \%}$. Исключе-

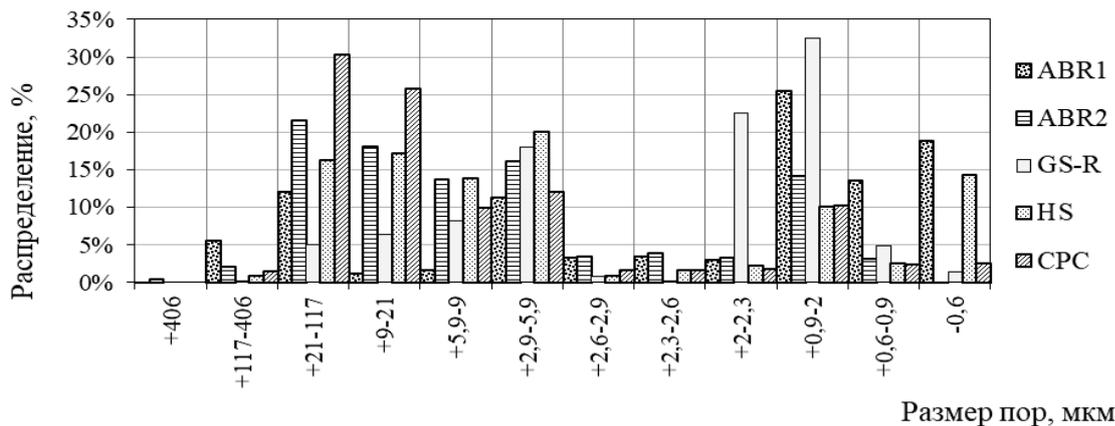


Рис. 2. Распределение пор по размерам

Fig. 2. Pore size distribution

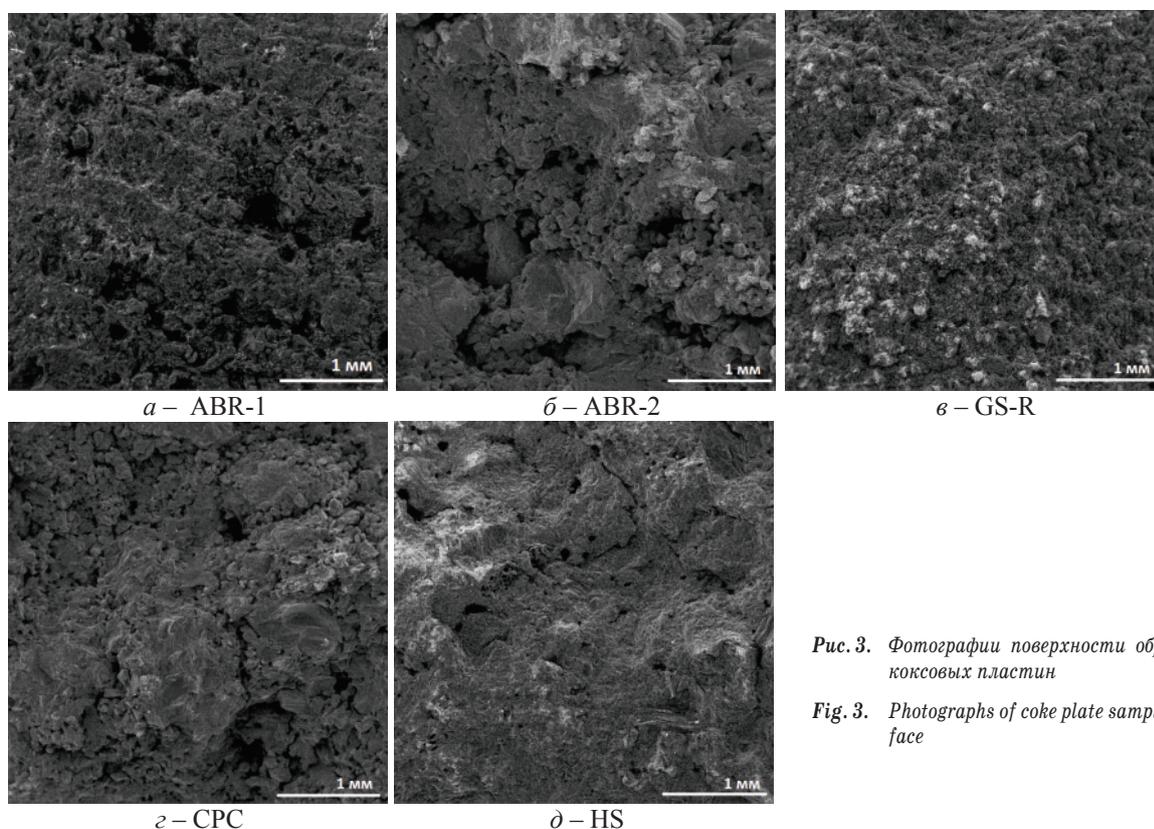


Рис. 3. Фотографии поверхности образцов коксовых пластин

Fig. 3. Photographs of coke plate samples surface

нием стали пластины марки «HS», в которых суммарное содержание всех примесей доходит до 1 %. Содержание основной вредной примеси серы в коксовых пластинах не превышает 0,27 мас. % (на SO_3), кроме пластин марок «ABR-1» и «HS», которые содержат серу до 0,76 мас. % (на SO_3).

Коксовые пластины марки «CPC» содержат в своем составе наименьшее количество примесей, значение которых не превышает 0,01 мас. %, что связано, видимо, с технологией их получения и качеством исходного сырья. В пробах разных партий марки «ABR-1» наблюдается некоторая неоднородность по содержанию CaO , Na_2O , P_2O_5 и SO_3 , для

«ABR-2» – Fe_2O_3 , K_2O и Na_2O , а для проб марки «HS» – CaO , Fe_2O_3 , P_2O_5 и SO_3 .

Исследование пор СЭМ. Распределения пор по размерам в виде дифференциальных гистограмм представлены на рис. 2. Для каждого образца получили не менее пяти снимков с внешней поверхности при различных увеличениях и провели не менее 500 измерений видимых пор. Примеры снимков поверхности образцов КП каждого поставщика при увеличении 55х (размер изображения 768×858) представлены на рис. 3.

Из фотографий поверхности, представленных на рис. 2, 3, видно, что большая часть размеров пор

в образцах «ABR-1» находится в интервале от 0,7 до 406 мкм. На поверхности излома встречаются крупные поры размером до 440 мкм. Более 45 % размеров пор лежат в узком интервале от 0,6 до 2,0 мкм.

Для образца «ABR-2» характерно присутствие на внутренней поверхности пор, размер которых входит в интервал 2,9–117 мкм. Остальные размеры пор в незначительной степени распределены по интервалам 0,6–2,9 мкм.

Для образца «GS-R» не характерны поры с размерами более 117 мкм. При этом на диаграмме распределения пор по размерам присутствуют три основных максимума: 27 % пор входят в интервал размеров 0,9–2,0 мкм, 22 % – 2,0–2,3 мкм, 18 % – 2,9–5,9 мкм.

На поверхности образца «CPC» присутствуют 3 % пор с размерами менее 0,6 мкм, 48 % пор относительно равномерно распределены в интервале 2,9–21,0 мкм, 30 % пор входят в интервал 21–117 мкм и отсутствуют поры размерами более 406 мкм.

На поверхности образца «HS» присутствуют в основном поры размером от 2,9 до 117 мкм, при этом не обнаружены поры размером более 310 мкм. Для данной марки также характерно присутствие мелких пор менее 0,6 мкм.

Таким образом, для образцов «ABR-2», «HS» и «CPC» характерны поры с размерами в интервале 2,9–117 мкм, для образцов «ABR-1» – с размерами менее 5,9 мкм. Почти 70 % пор образца «GS-R» соответствуют трем интервалам: 2,9–5,9; 2,0–2,3 и 1,1–2,0 мкм.

Рентгеноструктурный анализ. Фазовый состав и структуру образцов изучали с помощью дифрактометра «ARL X'TRA» с использованием метода Дебая–Шеррера с фокусировкой по Брэггу–Брентано в автоматическом режиме работы прибора. Прибор оснащен трубкой с медным анодом ($K\alpha_1$ -излучение), детектором Пельтье с монокристаллом кремния. Напряжение рентгеновской трубки составляло 45 кВ, ток в трубке соответствовал 40 мА. Горизонтальная и вертикальная щели на трубке равнялись 2 и 4 мм соответственно, щели на детекторе – 0,5 и 0,2 мм. Расходимость падающего пучка рентгеновских лучей составляла $1,5422^\circ$, дифрагированного пучка – $0,6095^\circ$ при разрешении $0,0441^\circ$. Рентгенограммы получали с шагом сканирования $0,02^\circ$ и временем экспонирования в каждой точке, равным 1 с. Начальный угол задали равным 20° , конечный – 80° . На рис. 4 представлены дифрактограммы для исследованных и стандартных образцов. В табл. 4 представлены значения наиболее значимого дифракционного максимума для каждого образца.

Для «ABR-1» также характерны дифракционные рефлексы с углами 2θ : $78,692^\circ$; $52,911^\circ$; $43,264^\circ$; для марки «ABR-2» – $78,045^\circ$; $53,238^\circ$; $42,671^\circ$; для марки «GS-R» – $77,4830^\circ$; $53,756^\circ$; $42,423^\circ$; для марки «CPC» – $77,173^\circ$; $53,350^\circ$; $43,689^\circ$; и для марки «HS» – $76,214^\circ$; $57,482^\circ$; $43,402^\circ$.

Таблица 4. Результаты рентгеноструктурного анализа

Table 4. Results of X-ray structural analysis

Марка пластин Sort of plate	Угол дифракции, угловые градусы Angle of diffraction, angular degrees	Межплоскостное расстояние, Å Interplanar distance, Å	Интенсивность на высоте рефлекса, имп/с Half-height intensity of the reflection line, imp/sec	Полуширина рефлекса, угловые градусы Half-width of the reflection line, angular degrees
ABR-1	25,27±0,07	3,521±0,105	3962±114	6,074±0,600
ABR-2	25,38±0,06	3,516±0,131	3450±127	5,862±0,400
GS-R	26,03±0,08	3,420±0,120	17593±153	0,358±0,005
CPC	26,01±0,11	3,424±0,163	3900±184	0,023±0,003
HS	25,79±0,09	3,452±0,150	4060±176	0,020±0,002

При идентификации кристаллической структуры и фазового состава с поиском по «Рентгенометрической картотеке» были определены три наиболее схожих с исследуемыми образцами материалов стандартных рефлекса для материалов кокса и графита:

- графит-2R (№ карточки 010–73–5918);
- графит-2H (№ карточки 010–71–4630);
- карбон (кокс) (№ карточки 010–77–7164).

Из рентгенограмм, приведенных на рис. 4, следует, что материал коксовых пластин «ABR-1», «CPC», «HS» состоит в основном из кокса с включениями графита. Соотношение между фазами кокса и графита невозможно определить по данным РСА. Материалы пластин данных марок не имеют четко выраженных дифракционных максимумов, характерных для выбранных материалов (Графит-2H; Карбон) при 2θ : $52–54^\circ$, $76–79^\circ$ и $82–84^\circ$. Это свидетельствует о преобладании полимеризованных аморфных форм углерода, близких по строению к коксу.

Материалы пластин марки «GS-R» имеют интенсивные и ярко выраженные дифракционные максимумы, совпадающие с рефлексами стандартных материалов (2θ): $26,033–26,182^\circ$, $42,574–42,423^\circ$, $53,756–53,901^\circ$ и $77,483–77,608^\circ$. Это связано с процессами кристаллообразования при изготовлении коксовых пластин и свидетельствует о преобладании в строении кристаллов менее полимеризованных форм углерода с упорядоченной структурой, близкой к графиту.

Дифференциальный термический анализ. Термогравиметрический анализ проб коксовых пластин проводили с помощью совмещенного термоанализатора SDT «Q600». В опытах анализировали пластины в количестве не менее трех штук каждой марки, нагрев образцов проводили до 900°C со скоростью 10°C в минуту. Результаты обработки ДТА представлены в табл. 5, пример дериватограммы – на рис. 5.

Оценку сортности КП проводили исходя из следующего [16]:

- 1) класс качества 1: $\Delta A=50–55\%$; $B=0\%$; ΔT до 40°C ; количество экстремумов (n)=1,2;
- 2) класс качества 2: $\Delta A=56–65\%$; $B=51–56\%$; $\Delta T=41–60^\circ\text{C}$; количество экстремумов (n)=2;

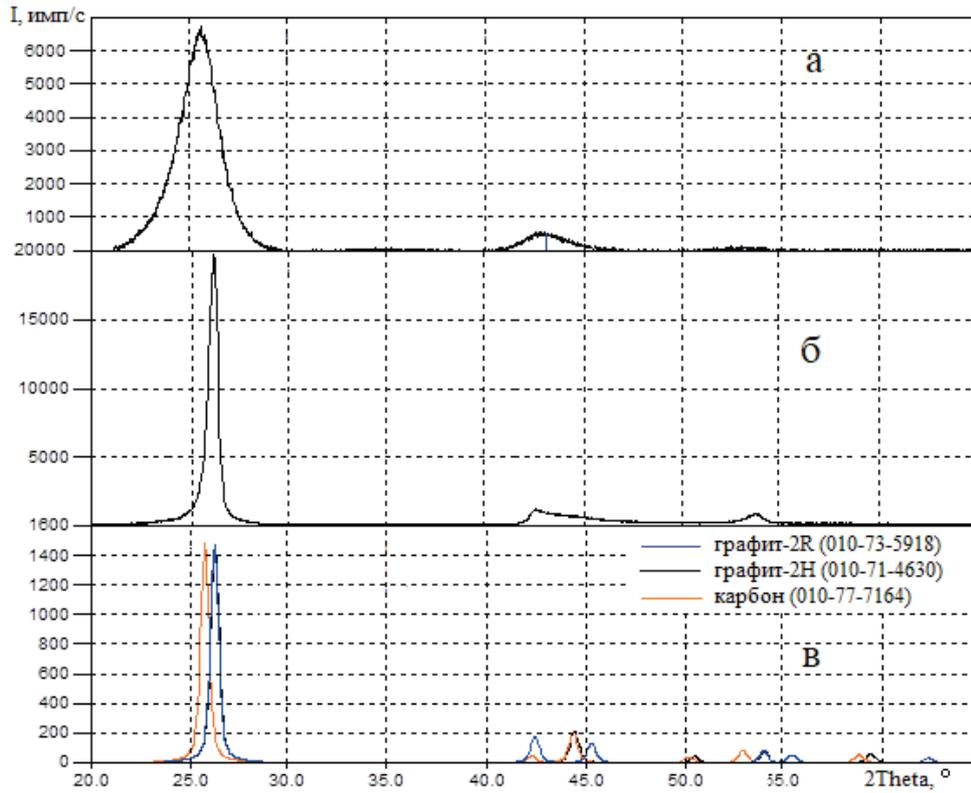


Рис. 4. Дифрактограммы: а) совместная для образцов «ABR-1», «ABR-2», «CPC» и «HS»; б) для образца «GS-R»; в) стандартные для кокса и графита

Fig. 4. Diffraction patterns: a) simultaneous for the samples «ABR-1», «ABR-2», «CPC» and «HS»; б) for the sample «GS-R»; в) for coke and graphite

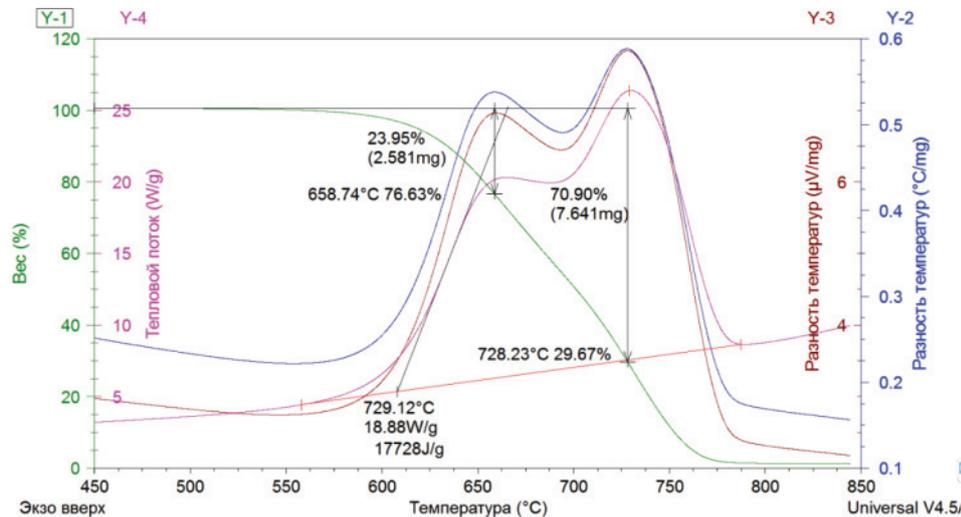


Рис. 5. Дериватограмма коксовой пластины производства «CPC» (Китай)

Fig. 5. Derivational chart of coke plate produced by «CPC» (China)

- 3) класс качества 3: $\Delta A=66-70\%$; $B=57-60\%$; $\Delta T=61-70\text{ }^\circ\text{C}$; количество экстремумов (n)=2;
- 4) класс качества 4: $\Delta A=\text{более } 70\%$; $B=61-70\%$; $\Delta T=71-80\text{ }^\circ\text{C}$; количество экстремумов (n)=3.

Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что качество коксовых пластин всех производителей в основном удовлетворяет требованиям фторного производства, и для оценки их качества достаточ-

но определить количественно с помощью дифференциально-термического анализа изменение (убыль) массы образца (ТГ-кривая) при экстремальном значении максимума на ДТГ-кривой.

Для коксовых пластин марки «ABR-1» характерен один экстремум при $688-692\text{ }^\circ\text{C}$, убыль массы изменяется в пределах $46-49\%$. На ДТГ-кривой, полученной для пластины марки «ABR-2»,

наблюдается два экстремума с изменением массы образца в пределах 27–29 и 62–69 %.

Таблица 5. Результаты ДТА коксовых пластин

Table 5. Results of the differential thermal analysis of coke plates

Марка пластины Sort of plate	A, %	B, %	ΔT, °C	Энергия активации, E _a , кДж/моль [17] Activation energy, E _a , kJ/mol	Класс качества (сорт) Quality class (grade)
ABR-1	46,24±3,24	0	0	46,95±4,47	I
ABR-2	27,09±2,87 68,82±3,35	44,08±3,52	54,11±5,71	67,24±2,64	II
GS-R	64,21±1,33	0	0	82,25±3,01	I
CPC	23,95±2,02 70,9±2,38	53,7±2,55	69,36±4,56	63,02±2,72	III
HS	43,68±1,90	0	0	64,39±8,85	I

На ДТГ-кривой, полученной при анализе пластин марки «GS-R», имеется лишь один экстремум, появляющийся в интервале 815–838 °C, то есть при более высокой температуре, чем у пластин всех других производителей. При этом изменение массы, отвечающее максимуму экстремума на ДТГ-кривых, соответствует (64,21±1,33) %.

Полученные результаты можно объяснить другим составом: пластины данной марки состоят в основном из термически более устойчивой фазы – графита, который окисляется при более высокой температуре, и для этого требуется большее значение энергии активации.

На ДТГ-кривых коксовых пластин марки «CPC» имеются два экстремума при 652–667 и 717–728 °C, соответственно. При этом показатель ΔA равен (23,95±2,02) и (70,9±2,38) %; разность температур между максимумами – 54–72 °C, поэтому эти пластины следует отнести к III классу качества и их не следует использовать для изготовления анодов.

Для коксовых пластин марки «HS» характерен один экстремум при 660–675 °C. Для двух образцов из шести имеются два экстремума при нечетком разрешении; второй экстремум обнаружен при температуре 703–708 °C. При этом изменение массы в точке максимума первого экстремума варьируется в пределах 40–46 %, второго – 80–84 %; разность температур между экстремумами для двух проб – 41,7–41,9 °C. Четыре из шести исследованных пластин марки «HS» были отнесены к I сорту, две – ко II сорту.

Таким образом, исследованные образцы пластин марки «ABR-2» относятся ко II сорту, образ-

цы марки «CPC» – к III сорту, а остальные образцы пластин относятся к I сорту. Коксовые пластины I и II сорта следует использовать для изготовления анодов и дальнейшей проверки их эксплуатационных характеристик в опытных условиях производства фтора.

Заключение

Были исследованы характеристики коксовых пластин, произведенных иностранными фирмами «Carbon Group» (Германия – марка «ABR-1» и Франция – марка «ABR-2»), «Nippon Techno Carbon» (Япония – марка «GS-203R»), «Anhui Tea & Exp.Co.Ltd» (Китай – марка «CPC») и «Durance Applied Materials (Dalian) Co. Ltd» (Китай – марка «HS») с целью проверки возможности их использования для изготовления анодов для фторных электролизеров. По результатам определения таких показателей, как плотность, пористость, зольность, удельное электрическое сопротивление, прочность на сжатие, коксовые пластины зарубежных фирм в основном соответствуют требованиям российского ТУ 48–12–34–95. Несколько повышенная величина пористости относительно требований ТУ получена для пластин марки «GS-R».

Содержание основной вредной примеси серы в исследованных образцах коксовых пластин не превышает 0,27 мас. % (на SO₃), кроме пластин марок «ABR-1» и «HS», которые содержат серу до 0,76 мас. % (на SO₃).

По результатам ДТА проведена классификация коксовых пластин по сортам: к I сорту отнесены пластины «ABR-1», «GS-R» и четыре из шести пластин марки «HS»; ко II сорту: пластины «ABR-2» и две из шести пластин марки «HS», к III сорту – пластины марки «CPC».

По результатам РСА установлено, что коксовые пластины марок «ABR-1», «ABR-2», «CPC» и «HS» состоят в основном из кокса, а пластины марки «GS-R» из графита. Поэтому последние, видимо, не пригодны для производства анодов, несмотря на результаты ДТА, согласно которому они были отнесены к первому сорту.

Таким образом, для определения качества коксовых (углеродных) пластин, пригодных для изготовления анодов фторного производства, требуется их комплексная оценка с использованием показателей, установленных ТУ 48–12–34–95, а также данных дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализов. Результаты работы будут использованы в дальнейшем при проверке анодных материалов в опытных условиях производства фтора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырвевая база и перспективы производства фтора в России / В.Л. Софронов, О.Г. Жеронкина, К.В. Холина и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 4/2. – С. 114–123.

2. Дмитриева Г.В. Стойкость анодов в процессе электролитического получения фтора // Цветная металлургия. – 1967. – № 23. – С. 39–45.
3. ТУ 48–12–34–95. Пластины коксовые обожжённые. Технические условия. – М.: Стандартформ, 2008. – 11 с.

4. Зусайлов Ю.Н., Бадеников В.Я. Зависимость межремонтной наработки серийных фторных электролизёров от физико-химических свойств анодного материала // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2005. – Т. 1. – № 1. – С. 72–75.
5. Sadler B.A. Critical issues in anode production and quality to avoid anode performance problems // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2015. – V. 5. – № 8. – P. 546–568.
6. Зусайлов Ю.Н., Бадеников В.Я. Увеличение эксплуатационной стойкости анодов и оптимизация работы серийных фторных электролизёров // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2005. – Т. 1. – № 1. – С. 87–91.
7. Watanabe N., Ishii Y., Yoshizawa S. Studies on the preparation of fluorine and its compounds. III Relation between the wettability of anode and the anodic polarization in the electrolytic generation of fluorine // Journal of the Electrochemical Society of Japan – 1961. – V. 29. – P. 180–186.
8. Bai L., Conway B.E. Electrochemistry of anodic fluorine gas evolution at carbon electrodes: Part III. Characterization of activated carbon anodes following onset of the «anode effect» // Journal of Applied Electrochemistry. – 1990. – V. 20. – № 6. – P. 925–931.
9. Quality of anode. Overview of Problems and Some Methods of their Solution / S.G. Shahrai, N.A. Sharyпов, U.G. Mikhalev et al. // International Journal of Applied Engineering Research. – 2017. – V. 12. – № 19. – P. 8976–8985.
10. Role of the Surface Properties of Carbon Anodes in the Electrolytic Preparation of Fluorine / F. Lantelme, H. Groult, C. Belhomme, B. Morel, F. Nicolas // Journal of New Materials for Electrochemical Systems. – 2006. – V. 9. – Iss. 3. – P. 283–290.
11. Moore G.L. Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. – Amsterdam: Elsevier Publ., 1989. – 340 p.
12. Robinson J.W. Atomic Spectroscopy. 2nd ed., rev. and expanded. – N.Y.: CRC Press Publ., 1996. – 384 p.
13. Scanning electron microscope VEGA3. Instructions for use. – Czech Republic, Tescan, 2013. – 50 p.
14. Goodhew P.J., Humphreys J., Beanland R. Electron Microscopy and Analysis. 3rd ed. – N.Y.: CRC Press, 2000. – 254 p.
15. Зусайлов Ю.Н., Бадеников В.Я. Оптимизация работы серийных фторных электролизёров на основе анализа электродных материалов и электролита // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2005. – № 4. – С. 19–24.
16. Зусайлов Ю.Н., Бадеников В.Я. Результаты испытаний контрольных анодов в серийных фторных электролизёрах и разработка дополнительных показателей качества анодного материала // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2005. – Т. 1. – № 1. – С. 76–79.
17. Лавренова Е.А., Жеронкина О.Г., Софронов В.Л. Дериватографическое исследование качества угольных анодов, используемых для производства фтора // Химия фтора: материалы X Всероссийской конференции, приуроченной к 100-летию со дня рождения член-корреспондента АН СССР Ю.В. Гагаринского / под ред. В.М. Бузник. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 50.
18. ГОСТ 23775–79. Изделия углеродные. Методы определения предела прочности на сжатие, изгиб, разрыв. – М.: Изд-во стандартов, 2018. – 12 с.
19. ГОСТ 22692–77. Материалы углеродные. Методы определения зольности. – М.: Изд-во стандартов, 2018. – 3 с.
20. ГОСТ 22898–78. Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2018. – 14 с.
21. ГОСТ 23776–79. Изделия углеродные. Метод измерения удельного электрического сопротивления. – М.: Изд-во стандартов, 2018. – 16 с.
22. ГОСТ 54237. Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. – М.: Стандартформ, 2018. – 12 с.

Поступила 22.10.2018 г.

Информация об авторах

Софронов В.Л., доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Молоков П.Б., кандидат технических наук, заведующий кафедрой химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Муслимова А.В., старший преподаватель кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Полянская А.В., студентка кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».

Дамм Ю.П., ведущий специалист технологического отдела Сублиматного завода АО «Сибирский химический комбинат».

Рудников А.И., главный инженер Сублиматного завода АО «Сибирский химический комбинат».

UDC 661.481.7

ANALYSIS OF CARBON MATERIALS USED AS ANODES IN FLUORINE PRODUCTION**Vladimir L. Sofronov¹,**
EVLSoifronov@mephi.ru**Petr B. Molokov¹,**
PBMolokov@mephi.ru**Alexandra V. Muslimova¹,**
klameri7@gmail.com**Anna V. Polyanskaya¹,**
AVPolyanskaya@mail.ru**Yuri P. Damm²,**
damm_u_p@mail2000.ru**Andrey I. Rudnikov²,**
Rudnikov.a.i@yandex.ru¹ Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University «MEPhI»,
65, Kommunistichesky avenue, Seversk, 636036, Russia.² JSC «Siberian Group of Chemical Enterprises»,
1, Kurchatov street, Seversk, 636039, Russia.

The relevance. Electrolysis of hydrogen fluoride of potassium difluoride molten KF-nHF system is the only industrial method for obtaining fluorine. In this case, medium-temperature (95–105 °C) electrolyzers with an electrolyte of KF-2HF composition with a current strength of 5 to 40 kA are mainly used. The electrolyzer is a very complex device, but many problems associated with the corrosivity of fluorine, hydrogen fluoride and other fluoride environments have been already solved. At the same time, there is a technological challenge to increase the service life of anodes made of carbon plates. Carbon has various forms depending on the structure of the material: graphite, soot, coke, diamond and others. The most stable carbon form for electrolysis of medium flowing at 95±105 °C was coke, wherein the carbon has a disordered X-ray-amorphous structure, so these plates called coke. Coke plates are obtained mainly from petroleum pyrolysis low-sulfur coke of a certain fractional composition and coal tar pitch. Recently, coke plates have become of extremely poor quality. Some components of the plates were replaced by cheaper ones, for example, oil pitch was replaced by coal tar. The quality of the coke plates produced by Russian manufacturers must meet the requirements of Technical Specifications (TS) 48–12–34–95 «Coke burned plates». TS establish the following indicators and requirements for them: apparent density – not less than 1,64 kg/dm³; compressive strength – not less than 58,8 MPa; porosity – no more than 21 %; ash content is not more than 0,6 %; the specific electrical resistance is (25–40) μOm·m. In the analysis of fluorine production in Russia, it was noted that the life of many coke plates that meet the requirements specifications is not the maximum. This testifies that the indicators set by this specification are not enough to assess the quality of a coke plate. Therefore, research for development of new quality tests of coke plates is relevant. Due to this we carried out a comprehensive analysis of the quality of coke plates produced by foreign companies in order to test the possibility of using them in fluorine production in Russia.

The main aim is to analyze physical-mechanical, chemical and physicochemical properties of coke plates made by foreign firms and their quality.

Methods: differential thermal analysis, X-ray structural analysis, atomic emission spectroscopy, scanning electron microscopy, physical-mechanical and electrical methods of analysis.

Results. The authors have determined density, porosity, ash content, specific resistance, compressive strength of coke-oven plates of foreign manufacturers, which basically meet the requirements of TS 48–12–34–95. However, they differ. The compressive strength of Chinese plates of the «HS» mark exceeds the requirements of TS by almost 1,8 times. The porosity and ash content of Japanese plates are much lower than the requirements of TS. The elemental analysis of plates by atomic-emission spectroscopy method was carried out and it was established that the chemical compositions of coke plates are close. The total content of impurities in the investigated coke plates does not exceed 0,5–0,6 wt. %, the content of the main harmful sulfur impurity in the samples being not more than 0,1–0,3 %. The size of pores and their distribution in the plates were determined by scanning electron microscopy. In general, French and Chinese samples are characterized by pores with dimension in the range of 2,9–117 μm. German samples are characterized by pore size which is less than 5,9 μm. Almost 70 % of pores of Japanese samples correspond to three intervals: 2,9–5,9; 2,0–2,3 and 0,9–2,0 μm. X-ray diffraction analyses show that materials of all manufacturers have similar diffraction patterns, except for the samples of Japanese «GS-R», which are characterized by the presence of a significant amount of carbon with a graphite structure, determined by the position of the reflexes. This is obviously due to the various conditions of crystal formation in production of these coke plates. According to the results of differential thermal analysis, the authors determined the characteristics of the main processes occurring during heating the coke plates in the air. The coke plates we classified as well according to thermal stability.

Key words:

Coke plates, mechanical data, porosity, electrical resistance, ash content, chemical composition, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, X-ray structural analysis, atomic emission analysis.

REFERENCES

- Sofronov V.L., Geronkina O.G., Kholina K.V. Syrevaya baza i perspektivy proizvodstva ftora v Rossii [Raw material base and prospects for fluoride production in Russia]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika*, 2013, vol. 56, no. 4/2, pp. 114–123.
- Dmitreva G.V. Anode stability in the process of electrolytic fluoride production. *Tsvetnaya metallurgiya*, 1967, no. 23, pp. 39–45. In Rus.
- TU 48–12–34–95. *Plastiny koksovye obozhenye. Tekhnicheskie uslovia* [Technical conditions 48–12–34–95. Coke baked plates. Technical Specifications]. Moscow, Standartform Publ., 2008. 11 p.
- Zusajlov Yu.N., Badenikov V.Ya. Dependence of operating time of serial fluorine electrolyzers during the overhaul on physical and chemical properties of the anode material. *Collection of scientific works of the Angarsk State Technical University*, 2005, vol. 1, no. 1, pp. 72–75. In Rus.
- Sadler B.A. Critical issues in anode production and quality to avoid anode performance problems *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2015, vol. 5, no. 8, pp. 546–568.
- Zusajlov Yu.N., Badenikov V.Ya. Increasing the service life of anodes and optimizing the operation of serial fluorine electrolyzers. *Collection of scientific works of the Angarsk State Technical University*, 2005, vol. 1, no. 1, pp. 87–91. In Rus.
- Watanabe N., Ishii Y., Yoshizawa S. Studies on the preparation of fluorine and its compounds. III Relation between the wettability of anode and the anodic polarization in the electrolytic generation of fluorine. *Journal of the Electrochemical Society of Japan*, 1961, vol. 29, pp. 180–186.
- Bai L., Conway B.E. Electrochemistry of anodic fluorine gas evolution at carbon electrodes: Part III. Characterization of activated carbon anodes following onset of the «anode effect». *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990, vol. 20, no. 6, pp. 925–931.
- Shahrai S.G., Sharypov N.A., Mikhalev U.G. Quality of anode. Overview of Problems and Some Methods of their Solution. *International Journal of Applied Engineering Research*, 2017, vol. 12, no. 19, pp. 8976–8985.
- Lantelme F., Groult H., Belhomme C., Morel B., Nicolas F. Role of the Surface Properties of Carbon Anodes in the Electrolytic Preparation of Fluorine. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2006, vol. 9, Iss. 3, pp. 283–290.
- Moore G.L. *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. Amsterdam, Elsevier, 1989. 340 p.
- Robinson J.W. *Atomic Spectroscopy*. 2nd ed., rev. and expanded. New York, CRC Press, 1996. 384 p.
- Scanning electron microscope VEGA3. Instructions for use*. Czech Republic, Tescan, 2013. 50 p.
- Goodhew P.J., Humphreys J., Beanland R. *Electron Microscopy and Analysis*. 3rd ed. N.Y., CRC Press, 2000. 254 p.
- Zusajlov Yu.N., Badenikov V.Ya. Optimization of operation of serial fluorine electrolyzers based on the analysis of the anode material of the electrolyte. *Vestnik of the Irkutsk State Technical University*, 2006, vol. 26, no. 2–1, pp. 19–24. In Rus.
- Zusajlov Yu.N., Badenikov V.Ya. Results of tests of control anodes in serial fluorine electrolyzers and development of additional indicators of the quality of anode material. *Collection of scientific works of the Angarsk State Technical University*, 2005, vol. 1, no. 1, pp. 76–79. In Rus.
- Lavrenova E.A., Zheronkina O.G., Sofronov V.L. Derivatograficheskoe issledovanie kachestva ugolnykh anodov, ispolzuemykh dlya proizvodstva ftora [Derivatographic study of the quality of carbon anodes used for fluorine production]. *Khimiya ftora. Materialy X vserossiyskoy konferentsii, priurochennoy k 100-letiyu so dnya rozhdeniya chlen-korrespondenta AN SSSR Yu.V. Gagarinskogo* [Fluorine Chemistry. Proc. of the 10th All-Russian conference timed to the centenary of the birth of Yu.V. Gagarinsky, corresponding member of the USSR academy of sciences]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2015. pp 50.
- GOST 23775–79. *Izdeliya uglerodnye. Metody opredeleniya predela prochnosti na szhatie, izgib, razryv* [State Standard 23775–79. Carbon articles. Methods for determining the ultimate compressive strength, bending, fracture]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 2018. 12 p.
- GOST 22692–77. *Materialy uglerodnye. Metody opredeleniya zolnosti* [State Standard 22692–77. Carbon materials. Methods for determination of ash content]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 2018. 3 p.
- GOST 22898–78. *Koksy neftnyane malosernistyje. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 22898–78. Low-sulfur petroleum cokes. Technical specifications]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 2018. 14 p.
- GOST 23776–79. *Izdeliya uglerodnye. Metod izmereniya udelnogo elektricheskogo soprotivleniya* [State Standard 23776–79. Carbon articles. The method of measuring the electrical resistivity]. Moscow, Izdatelstvo standartov Publ., 2018. 16 p.
- GOST 54237. *Toplivo tverdoe mineralnoe. Opredelenie khimicheskogo sostava zoly metodom atomno-emissionnoy spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoy* [State Standard 54237. Solid mineral fuel. Determination of ash chemical composition by atomic-emission spectrometry with inductively coupled plasma]. Moscow, Standartinform Publ., 2018. 12 p.

Received: 22 October 2018.

Information about the authors

Vladimir L. Sofronov, Dr. Sc., professor, Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University «MEPhI».

Petr B. Molokov, Cand. Sc., head of the Department of Chemistry and Technology of Modern Energetics Materials, Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University «MEPhI».

Alexandra V. Muslimova, senior lecturer, Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University «MEPhI».

Anna V. Polyanskaya, student, Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University «MEPhI».

Yuri P. Damm, leading specialist, Sublimate plant of JSC «Siberian Group of Chemical Enterprises».

Andrey I. Rudnikov, chief engineer, Sublimate Plant of JSC «Siberian Group of Chemical Enterprises».