

МЕТАЛЛУРГИЯ

Обзорная статья

УДК 669

EDN: DFVWFG

DOI: 10.21285/1814-3520-2024-4-623-633



Каталитическое влияние карбидообразующих оксидов на процесс графитизации углеродных изделий, эксплуатируемых в металлургии

О.О. Ерохина¹✉, Н.А. Пирогова²¹ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия²НИЦ «Гидрометаллургия», Санкт-Петербург, Россия

Резюме. Цель – провести изучение вопроса о возможности использования карбидообразующих оксидов в качестве катализаторов для процесса графитизации изделий, используемых в металлургии. Проведен анализ опубликованных данных о роли катализаторов (карбидообразующих металлов и их оксидов) для процесса графитизации углеграфитовых материалов. Показано, что данные катализаторы процесса графитизации могут в значительной степени снижать температуру графитизации. При этом сохраняются физико-химические свойства, характерные для углеграфитовых материалов, графитизированных без использования катализаторов. Выявлено, что в случае с сыпучими материалами при использовании катализаторов температура графитизации может быть снижена до 1200–1500°C (против 2000°C и более). Приведено описание механизма каталитической графитизации, включающего две реакции: взаимодействие между металлом (или его оксидом) с углеродом с образованием карбида; последующее образование чистого металла и карбидоподобного графита при повышении температуры. Полученная графитовая фаза является центром кристаллизации. Выявлена основная проблема использования катализаторов при производстве графитизированных изделий – удаление продуктов реакции, в том числе металлов. Показано, что подшихтовку катализатором можно производить на стадии смешения и формовки, вследствие чего часть продуктов реакции будет удаляться еще на этапе обжига заготовки. Предполагается, что механизм удаления продуктов реакции будет сопоставим с удалением золы из графитизируемой заготовки. При этом доказана эффективность содержания карбидообразующих оксидов в изделии даже в незначительном количестве (до 5 масс. %). Вследствие этого, а также при учете возможности подбора катализатора, в зависимости от условий дальнейшей эксплуатации возможно снижение негативного влияния избыточного содержания оксидов в шихте. Таким образом, использование катализаторов для процесса графитизации электродов, эксплуатируемых в металлургии, является перспективным способом снижения температуры процесса, однако требуется подбор оптимального содержания оксидов и корректировка режимов электротермических процессов с целью адаптации технологии для крупногабаритных изделий.

Ключевые слова: карбидообразующие оксиды, графитизация, катализ, углеграфитовые материалы, графитизированные электроды, графитизированные катоды, графитизированные аноды

Для цитирования: Ерохина О.О., Пирогова Н.А. Каталитическое влияние карбидообразующих оксидов на процесс графитизации углеродных изделий, эксплуатируемых в металлургии // iPolytech Journal. 2024. Т. 28. № 4. С. 623–633. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2024-4-623-633>. EDN: DFVWFG.

METALLURGY

Review article

Catalytic effect of carbide-forming oxides on the graphitization of carbon objects used in metallurgy

Olga O. Erokhina¹✉, Nadezhda A. Pirogova²¹JSC “Krasstsvetmet”, Krasnoyarsk, Russia²Nietz Technologies, Saint-Petersburg, Russia

Abstract. The paper aims to study the possibility of using carbide-forming oxides as catalysts for the graphitization of objects used in metallurgy. Published data on the role of catalysts (carbide-forming metals and their oxides) for the graphitization of carbon materials was analyzed. These graphitization catalysts are shown to be able to significantly reduce the graphitization temperature. The physicochemical properties characteristic of carbon

materials graphitized without the use of catalysts are preserved. It was revealed that in the case of bulk materials, the graphitization temperature can be reduced to 1200–1500°C with the use of catalysts (as opposed to 2000°C and above). The mechanism of catalytic graphitization involving two reactions is described: interaction between a metal (or its oxide) and carbon with the formation of carbide; subsequent formation of pure metal and carbide-like graphite with increasing temperature. The resulting graphite phase constitutes the crystallization nucleus. The main problem associated with the use of catalysts in the production of graphitized objects was identified—the removal of reaction products, including metals. It is shown that additional catalyst charging can be performed at the stage of mixing and forming, which results in the removal of a part of the reaction products at the stage of baking. The mechanism of removing reaction products is expected to be comparable to ash removal from the piece to be graphitized. It was proven effective for objects to contain carbide-forming oxides, even in insignificant amounts (up to 5 wt%). Due to this, as well as given the possibility of catalyst selection, the negative effect of excessive oxide content in the charge can be reduced depending on further operating conditions. Thus, the use of catalysts for the graphitization of electrodes used in metallurgy is a promising way to reduce the process temperature. However, it is required to select the optimal oxide content and adjust the conditions of electrothermal processes in order to adapt the technology for large-sized products.

Keywords: carbide-forming oxides, graphitization, catalysis, carbon-graphite materials, graphitized electrodes, graphitized cathodes, graphitized anodes

For citation: Erokhina O.O., Pirogova N.A. Catalytic effect of carbide-forming oxides on the graphitization of carbon objects used in metallurgy. *iPolytech Journal*. 2024;28(4):623-633. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2024-4-623-633>. EDN: DFWWFG.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы нашли широкое распространение в металлургической промышленности в качестве электродов, что обуславливается их высокой электропроводностью и инертностью к агрессивным средам [1]. Для каждого отдельного производства характерен свой набор требований, предопределяющий качество углеродных изделий: так, в случае с электродами электродуговых печей и анодами электролиза алюминия срок службы определяется стойкостью к окислению, что обуславливает интерес к оценке данного параметра и решениям, нацеленным на снижение расхода изделий [2]. Однако есть общие свойства электродов, влияющие на эксплуатацию изделий вне зависимости от конкретного агрегата. Так, важнейшую роль играет плотность электрода, что обуславливается влиянием данного параметра на окислительную стойкость, на интеркаляцию ионов вглубь изделия, на абразивный и химический износ [3].

Основные параметры углеродных изделий, в том числе электропроводность, плотность, прочности на сжатие и изгиб, зависят от параметров сырьевых материалов [4] и режимов электротермических процессов: обжига и графитизации [5].

Процесс графитизации играет ключевую роль в производстве электродов, что связано с формированием графитовой структуры на данном этапе, ростом размеров гексагональной сетки, формированием параллель-

ных слоев и взаимной ориентацией углеродных гексагонов [6].

Принято выделять графитизирующиеся и неграфитизирующиеся виды углеродных материалов. Так, в качестве наполнителей в графитизированных изделиях широкое распространение получил нефтяной кокс, исследуются возможности вовлечения ацетиленового и пекового коксов [7]. В случае же эксплуатации аморфных изделий (например, катодных блоков) подины электролизеров для получения алюминия в качестве наполнителя традиционно используют антрацит, который, несмотря на высокие показатели электропроводности, характеризуется низкой графитизируемостью [8].

Предполагается, что фактором, влияющим на графитизируемость, является наличие сильных поперечных связей, осложняющих процесс рекристаллизации, заключающийся в смещении сегментов, содержащих параллельные плоскости [6]. Полученное изделие, таким образом, не характеризуется графитовой структурой и обладает худшими характеристиками относительно графитизированного. Данный фактор ограничивает применимость различных материалов, в том числе технического углерода, древесного угля и антрацита.

Степень графитизации принято определять как косвенно по значениям плотности и электропроводности, так и при применении рентгенофазового анализа по пику (002). Основными параметрами считаются межплоскостное расстояние d_{002} и размеры кристаллитов L_a и L_c [9].

Режимы процесса графитизации предполагают достижения температур свыше 2000°C (зачастую 2400–2600°C) и изотермическую выдержку [10]. Параметры нагрева играют важнейшую роль в формировании плотных образцов, в случае высокой скорости нагрева возможно образование дефектов, в том числе неравномерная усадка, трещины и другие.

Графитизация как технологический процесс связана со значительными энергетическими затратами и экономическими издержками, что обуславливает заинтересованность во внедрении решений, позволяющих снизить стоимость передела [11]. Можно выделить несколько разных подходов, позволяющих минимизировать издержки. К ним можно отнести корректировку режимов графитизации, что в том числе позволяет повысить целевые характеристики электродной продукции, и использование катализаторов с целью снижения температуры графитизации [12]. Последнее также дает возможность вовлекать в процесс производства неграфитизируемые материалы.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГРАФИТИЗАЦИЯ

Процессы каталитической графитизации. Выделяют несколько процессов каталитической графитизации, в зависимости от исходного углеродного материала, используемого катализатора и температуры процесса [13].

1. Образование графитовой фазы может происходить ввиду перенасыщения при его растворении в расплаве металла или карбида металла.

2. В случае с процессами карбидообразования, при высоких температурах происходит взаимодействие между металлом или оксидом с образованием карбида. С последующим повышением температуры происходит процесс образования чистого металла, при этом оставшийся углерод формирует графитовую структуру, схожую по кристаллическому строению с исходным карбидом.

3. С целью упрощения процесса графитизации возможно химическое удаление интеркалированных атомов, затрудняющих упорядочивание. Основным отличием данного процесса является то, что он может быть использован исключительно для графитизируемых углеродных материалов.

Наибольшей применимостью для крупногабаритных изделий является использование второго процесса – формирование графитовой фазы при использовании карбидообразующих металлов и их оксидов, что обуславливается возможностью примешивания части оксидов в смесь или нанесения на поверхность изделия. Данный процесс не требует внесения значительных корректировок в технологию изготовления электродов и сопоставим с процессами, происходящими с золами в ходе графитизации [14].

Влияние каталитической графитизации на графитизируемые и неграфитизируемые типы углеродных материалов. Принципиально принято выделять различные структуры углеродных материалов (рис. 1). Так, в качестве промежуточного этапа между графитизируемой структурой исходного вещества (b) и графитовой (d) выделяют турбостратную (c). Для данной структуры характерно случайное расположение между слоями, при этом соблюдается параллельность.

Механизмы каталитической графитизации в значительной степени различаются для графитизируемых и неграфитизируемых материалов [16]. Взаимодействие между катализатором и графитизируемым углеродным материалом упрощено, вследствие чего формирование графитовой структуры происходит при значительно меньших температурах, чем в случае отсутствия катализатора [17]. При исследовании неграфитизируемых образцов углеродных материалов и катализаторов графитизации наблюдается образование турбостратной структуры при более низких температурах. Последующее достижение графитовой структуры требует температур, сопоставимых для образования графита из графитизируемых материалов без катализатора [18].

Сравнение металлов и оксидов металлов в качестве катализаторов. В случае исследования карбидообразующих металлов и оксидов данных металлов в качестве катализаторов наблюдается схожий характер взаимодействия с углеродными материалами (рис. 2) [19, 20].

В [19] проводились исследования для образцов графитизируемого нефтяного кокса с последующим нагревом до 1300°C. Полученная структура сравнивалась с графитом. На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что степень графит-

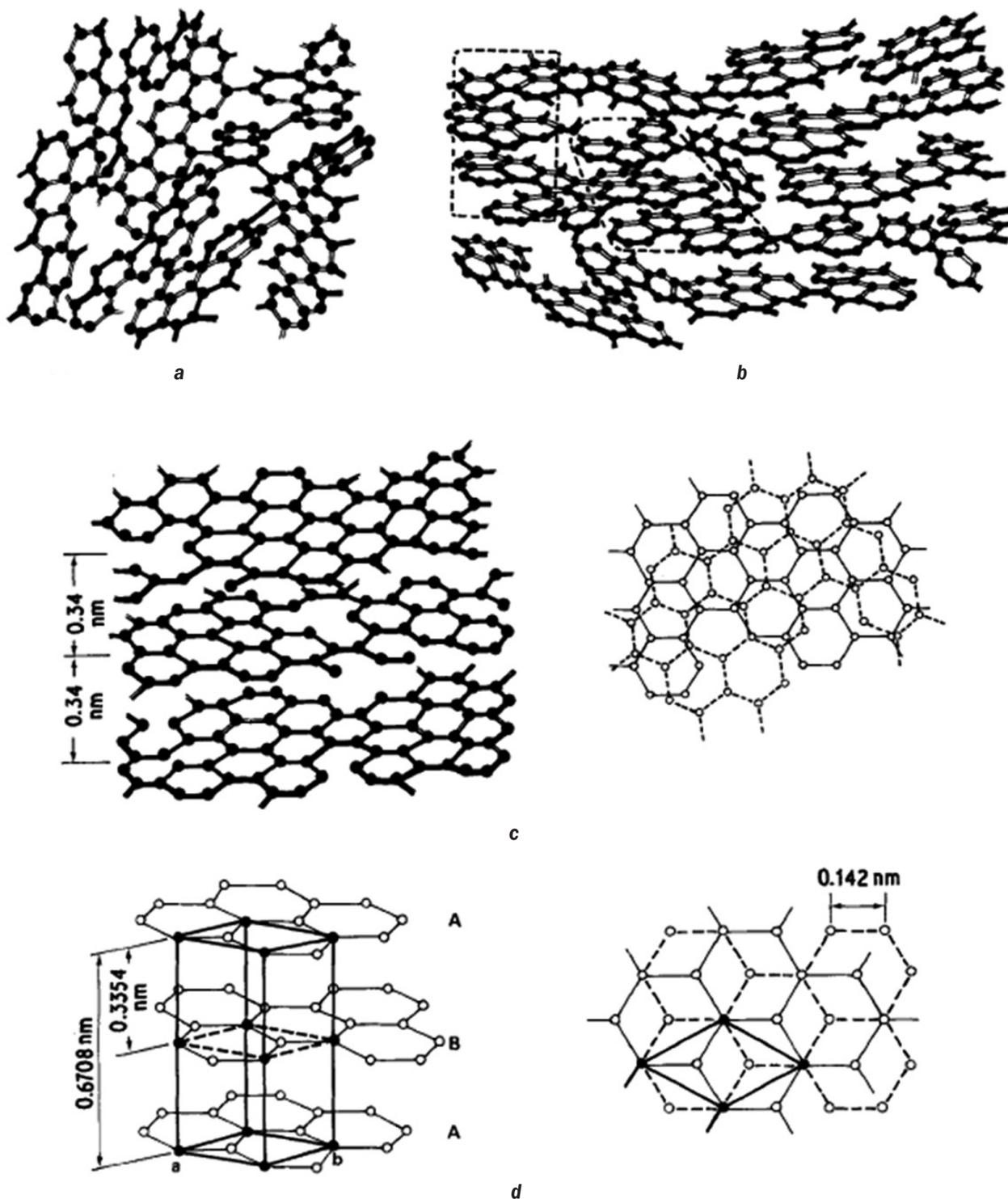


Рис. 1. Схемы структур (а) изотропного, (б) графитизируемого, (с) турбостратного, (д) графитизированного видов углерода [15]

Fig. 1. Structure diagrams of (a) isotropic, (b) graphitized, (c) turbostratic, (d) graphitized carbon [15]

тизации при использовании железа и оксида железа в качестве катализаторов идентична и соответствует образцу графита. Таким образом, возможно замещение чистого металла оксидами, что позволяет удешевлять процесс каталитической графитизации. По-

бочные продукты реакции в дальнейшем могут удаляться при использовании кислот. Данный процесс, однако, скорее применим именно для порошкообразных образцов ввиду крупных габаритов изделий, эксплуатируемых в промышленности.

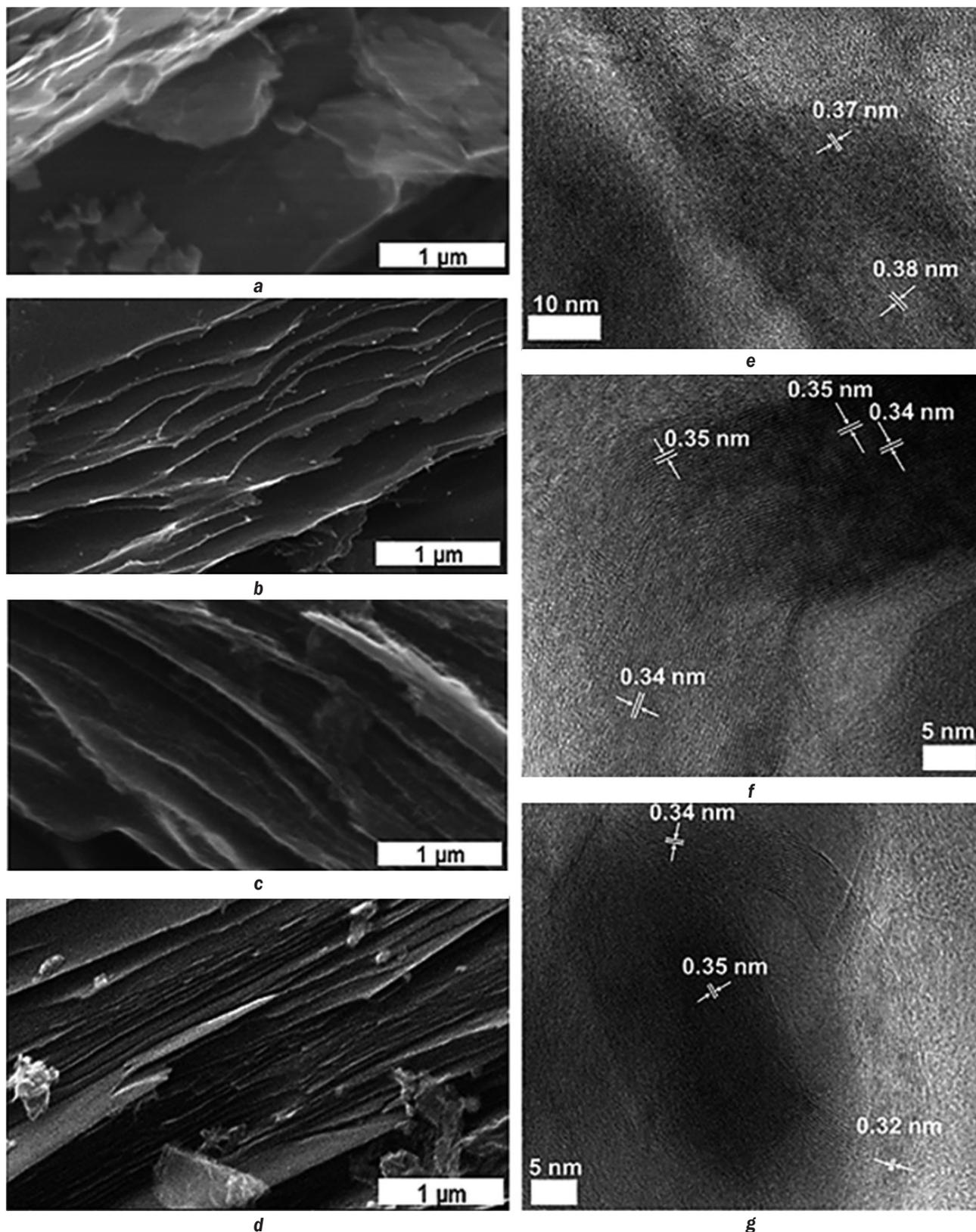


Рис. 2. Анализ морфологии (а) графита, (b) нефтяного кокса GPC (от англ. graphitized petroleum coke – графитизированный нефтяной кокс) после высокотемпературной обработки, (c) нефтяного кокса GPC с Fe после высокотемпературной обработки, (d) нефтяного кокса GPC с Fe_2O_3 после высокотемпературной обработки, (e) нефтяного кокса GPC, (f) нефтяного кокса GPC с Fe, (g) нефтяного кокса GPC с Fe_2O_3 [19]

Fig. 2. Morphology analysis of (a) graphite, (b) GPC graphitized petroleum coke after high temperature treatment, (c) GPC graphitized petroleum coke with Fe, (d) GPC graphitized petroleum coke with Fe_2O_3 , (e) GPC graphitized petroleum coke, (f) GPC graphitized petroleum coke with Fe, (g) GPC graphitized petroleum coke with Fe_2O_3 [19]

Механизм взаимодействия между карбидообразующим оксидом и углеродом. Реакции, происходящие в ходе нагрева углеродсодержащего изделия с оксидами карбидообразующих металлов, в общем виде могут быть описаны образованием карбида (1) и металла (2):



По формуле (1) происходит образование карбида, при этом для каждого из карбидообразующих оксидов температура карбидообразования различается, в общем случае превышая 1000°C [21].

В дальнейшем при нагреве по реакции (2) происходят образование металла [22] и последующее выделение графитовой фазы. В случае с печами графитизации для металла характерно дальнейшее испарение, благодаря чему в ходе последующей эксплуатации графитизированного изделия не происходит загрязнения производимого металла или сплава продуктами реакции каталитической графитизации [23].

В литературных источниках представлены данные по вовлечению в качестве катализаторов различных карбидообразующих оксидов, в том числе оксида кремния [24], оксида хрома [25], оксида молибдена [26], оксида ванадия [27], оксида железа [19, 28] и оксида никеля [29]. Для оксидов железа и никеля характерна наиболее низкая температура карбидообразования, что является преимуществом в случае с их использованием в качестве катализаторов. При этом наиболее подходящим соединением является оксид железа, что обуславливается низкой температурой возгонки образуемого металла и его низкой стоимостью.

Режимы процесса каталитической графитизации. На температуру графитизации влияют различные факторы, в том числе выбранный катализатор и его температура карбидообразования, размер частиц катализатора [30] и углеграфитового материала (в случае, если выбран сыпучий образец), давление [31], предварительное смешивание, массовая доля катализатора, поровая структура углеродного материала [32].

Наилучшие результаты достигаются в случае использования небольших образцов

с развитой поровой структурой [33], что связано с увеличением площади доступной поверхности. Предполагается также, что связующие материалы, проходящие через жидкофазное состояние, имеют большую расположенность к каталитической графитизации, что обуславливается возможностью равномерного распределения сыпучего катализатора в сплошном спеченном теле карбонизированного каменноугольного пека [21, 34].

Температура графитизации снижается при увеличении содержания катализатора [35]. Так, предполагается, что оптимальным значением содержания оксидов будет 40–50 масс. %, однако также доказана эффективность в случае содержания до 5 масс. % катализатора [13].

ПРИМЕНИМОСТЬ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГРАФИТИЗАЦИИ ДЛЯ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ В МЕТАЛЛУРГИИ

В случае с использованием каталитической графитизации для графитизированных изделий, используемых в металлургии, наблюдается ряд ограничений. Так, электроды характеризуются значительными размерами, а также низкой пористостью [36], что обуславливает затруднения при нанесении карбидообразующих оксидов и дальнейшем их удалении.

Первостепенным является сложность в подшихтовке оксидов к сырью, используемому при изготовлении углеграфитовых изделий. Решением данной проблемы может являться добавление оксидов на этапе смешения и формовки, что позволит равномерно распределить катализатор в электроде. На этапе обжига дополнительная равномерность распределения будет достигаться благодаря удалению летучих соединений из каменноугольного пека [37].

Удаление побочных продуктов реакции, в том числе металла, при нагреве углеграфитового изделия будет происходить посредством выделения через поровую структуру, которая до процесса пропитки является развитой в достаточной степени [38]. При этом следует отметить, что в качестве катализаторов наиболее подходящим будет использование оксидов с низкой температурой карбидо- и металлообразования.

Важно учитывать специфику дальнейшей эксплуатации готового изделия. Так, в случае с электродами электродуговых печей дополнительная подшихтовка оксидом хрома является благоприятным фактором не только в случае со степенью графитизации, но также и для повышения окислительной стойкости [21].

С целью подбора оптимальных параметров каталитической графитизации крупногабаритных углеграфитовых изделий, используемых в металлургии, требуются дополнительные исследования. При этом даже незначительное снижение температуры электротермических процессов при сохранении значений физико-химических параметров электродов позволит снизить экономические издержки на процесс изготовления графитизированных изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экономические издержки на процесс графитизации могут быть снижены при использовании катализаторов, которые позволяют уменьшать температуру получения графитовой структуры. В качестве катализа-

торов могут выступать как карбидообразующие металлы, так и их оксиды с идентичной эффективностью.

Эффективность применения катализаторов для крупногабаритных изделий, эксплуатируемых в металлургии, изучена в недостаточной степени, что обуславливается рядом ограничений, в том числе сложностями в подшихтовке и дальнейшим удалением продуктов реакции. Однако в случае с низким содержанием катализатора (до 5 масс. %) данные задачи являются решаемыми и требуют дополнительного изучения.

Каталитическая эффективность наблюдалась для большого числа карбидообразующих оксидов, что позволяет гибко подходить к подбору катализатора. Наибольшая экономическая эффективность может достигаться при использовании оксидов с низкой температурой карбидо- и металлообразования (например, оксидов железа). При этом подбор катализаторов может вестись с учетом потенциального положительного эффекта продуктов реакции на дальнейшую эксплуатацию изделия.

Список источников

1. Feng Gao, Naixiang Feng, Qingren Niu, Hua He, Ligu Han, Jianzhuang Yang. Study on graphitization of cathode carbon blocks for aluminum electrolysis // *Light Metals* / eds. C.E. Suarez. Cham: Springer, 2012. P. 1355–1357. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48179-1_234.
2. Moghadam H.A., Jabbari M., Daneshmand S., Jazi S.R., Khosravi A. Effects of TiO₂/SiC/SiO₂ coating on graphite electrode consumption in sublimation and oxidation states as determined by EAF simulation and experimental methods // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 420. P. 127340. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127340>.
3. Saitov A.V., Bazhin V.Yu. Features of using modified carbon-graphite lining materials in aluminum electrolyzers // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 59. No. 3. P. 278–286. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0221-5>.
4. Zhu Yaming, Liu Huimei, Xu Yunliang, Hu Chaoshuai, Zhao Chunlei, Cheng Junxia, et al. Preparation and characterization of coal-pitch-based needle coke (part III): the effects of quinoline insoluble in coal tar pitch // *Energy & Fuels*. 2020. Vol. 34. Iss. 7. P. 8676–8684. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01049>.
5. Ragan S., Marsh H. Science and technology of graphite manufacture // *Journal of Materials Science*. 1983. Vol. 18. P. 3161–3176. <https://doi.org/10.1007/BF00544139>.
6. Уббелодде А.Р. Графит и его кристаллические соединения / пер. с англ.; под ред. Е.С. Головиной и О.А. Цухановой. М.: Мир, 1965. 256 с.
7. Perruchoud R., Fischer W., Meier M., Mannweiler U. Coke selection criteria for abrasion resistant graphitized cathodes // *Light Metals* / eds. S.J. Lindsay. Cham: Springer, 2011. P. 1067–1072. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48160-9_181.
8. Belitskus D. Effect of anthracite properties and formulation on properties of bench scale cathode blocks for aluminum smelting // *Metallurgical Transactions B*. 1976. Vol. 7. P. 543–549. <https://doi.org/10.1007/BF02698586>.
9. Oberlin A., Boichard S., Oshida K. Landmarks for graphitization // *Tanso*. 2006. Vol. 224. P. 281–298. <https://doi.org/10.7209/tanso.2006.281>.
10. Frohs W., Roeßner F. Expansion of carbon artifacts during graphitization – an industrial issue // *Tanso*. 2015. Вып. 267. P. 77–83. <https://doi.org/10.7209/tanso.2015.77>.
11. Kuznetsov D.M., Korobov V.K. A comparison of properties of electrodes graphitized by the Acheson and Castner methods // *Refractories and industrial ceramics*. 2001. Vol. 42. No. 9-10. P. 355–359. <https://doi.org/10.1023/A:1014022730724>.

12. Ōya A., Yamashita R., Ōtani S. Catalytic graphitization of carbons by borons // *Fuel*. 1979. Vol. 58. Iss. 7. P. 495–500. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90167-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90167-4).
13. Marsh H., Warburton A.P. Catalysis of graphitisation // *Journal of Applied Chemistry*. 1970. Vol. 20. No. 4. P. 133–142. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010200409>.
14. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Metallurgy, 1972. 423 с.
15. Ōya A., Marsh H. Phenomena of catalytic graphitization // *Journal of Materials Science*. 1982. Vol. 17. P. 309–322. <https://doi.org/10.1007/BF00591464>.
16. Ōya A., Ōtani S. Catalytic graphitization of carbons by various metals // *Carbon*. 1979. Vol. 17. Iss. 2. P. 131–137. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(79\)90020-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(79)90020-4).
17. Bitencourt C.S., Luz A.P., Pagliosa C., Pandolfelli V.C. Role of catalytic agents and processing parameters in the graphitization process of a carbon-based refractory binder // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. Iss. 10-A. P. 13320–13330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.115>.
18. Yokokawa C., Hosokawa K., Takegami Y. A kinetic study of catalytic graphitization of hard carbon // *Carbon*. 1967. Vol. 5. Iss. 5. P. 475–480. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(67\)90024-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(67)90024-3).
19. Nugroho A., Nursanto E.B., Pradanawati S.A., Oktaviano H.S., Nilasary H., Nursukatmo H. Fe based catalysts for petroleum coke graphitization for Lithium Ion battery application // *Materials Letters*. 2021. Vol. 303. P. 130557. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130557>.
20. Thompson E., Danks A.E., Bourgeois L., Schnepf Z. Iron-catalyzed graphitization of biomass // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 17. No. 1. P. 551–556. <https://doi.org/10.1039/C4GC01673D>.
21. Фещенко Р.Ю., Ерохина О.О., Литаврин И.О., Рябошук С.В. Повышение окислительной стойкости графитированных электродов дуговых печей // *Черные металлы*. 2023. № 7. P. 31–36. <https://doi.org/10.17580/chm.2023.07.03>.
22. Notton G., Caluianu I., Colda I., Caluianu S. Influence d'un ombrage partiel sur la production électrique d'un module photovoltaïque en silicium monocristallin // *Journal of Renewable Energies*. 2010. Vol. 13. Iss. 1. C. 49–62. <https://doi.org/10.54966/jreen.v13i1.177>.
23. Немчинова Н.В., Хоанг В.В., Апончук И.И. Изучение химического состава рафинировочных шлаков кремниевое производство для поиска путей их рациональной переработки // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2021. Т. 25. № 2. С. 252–263. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-2-252-263>. EDN: ESAGII.
24. Bachmatiuk A., Börrnert F., Grobosch M., Schäffel F., Wolff U., Scott A., et al. Investigating the graphitization mechanism of SiO₂ nanoparticles in chemical vapor deposition // *Acs Nano*. 2009. Vol. 3. Iss. 12. P. 4098–4104. <https://doi.org/10.1021/nn9009278>.
25. Mochida I., Ohtsubo R., Takeshita K., Marsh H. Catalytic graphitization of graphitizable carbon by chromium, manganese and molybdenum oxides // *Carbon*. 1980. Vol. 18. Iss. 1. P. 25–30. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90077-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90077-9).
26. Mochida I., Ohtsubo R., Takeshita K., Marsh H. Catalytic graphitization of non-graphitizable carbon by chromium and manganese oxides // *Carbon*. 1980. Vol. 18. Iss. 2. P. 117–123. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90019-6).
27. Zhang Yude, Li Yan, Zhang Qian, Li Guangzhen. Graphitization of anthracite catalyzed by single metal oxides and its enhanced electrical conductivity // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2024. Vol. 44. Iss. 9. P. 1227–1245. <https://doi.org/10.1080/19392699.2023.2270925>.
28. Gomez-Martin A., Schnepf Z., Ramirez-Rico J. Structural evolution in iron-catalyzed graphitization of hard carbons // *Chemistry of Materials*. 2021. Vol. 33. Iss. 9. P. 3087–3097. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04385>.
29. Wang Keliang, Cao Yuhe, Wang Xiaomin, Kharel P.R., Gibbons W., Luo Bing, et al. Nickel catalytic graphitized porous carbon as electrode material for high performance supercapacitors // *Energy*. 2016. Vol. 101. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.059>.
30. Ōya A., Ōtani S. Influences of particle size of metal on catalytic graphitization of non-graphitizing carbons // *Carbon*. 1981. Vol. 19. Iss. 5. P. 391–400. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90064-6).
31. Liu Yuanhao, Liu Qinglei, Gu Jiajun, Kang Danmiao, Zhou Fengyu, Zhang Wang, et al. Highly porous graphitic materials prepared by catalytic graphitization // *Carbon*. 2013. Vol. 64. P. 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.044>.
32. Casado A., Torralba J.M., Milenkovic S. Wettability and infiltration of liquid silicon on graphite substrates // *Metals*. 2019. Vol. 9. Iss. 3. P. 300. <https://doi.org/10.3390/met9030300>.
33. Roger J., Chollon G. Mechanisms and kinetics during reactive infiltration of molten silicon in porous graphite // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. Iss. 7-A. P. 8690–8699. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.191>.
34. Lewis I.C. Chemistry of pitch carbonization // *Fuel*. 1987. Vol. 66. Iss. 11. P. 1527–1531. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90012-3).
35. Cao Haiyue, Li Kuo, Zhang Hao, Liu Qinfu Investigation on the mineral catalytic graphitization of anthracite during series high temperature treatment // *Minerals*. 2023. Vol. 13. Iss. 6. P. 749. <https://doi.org/10.3390/min13060749>.

36. Patel P., Hyland M., Hiltmann F. Influence of internal cathode structure on behavior during electrolysis part II: Porosity and wear mechanisms in graphitized cathode material // *Light Metals* / eds. A. Tomsett, J. Johnson. Cham: Springer, 2016. P. 1017–1022. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48200-2_136.
37. Arnesen K., Aarhaug T.A., Einarsrud K.E., Tranell G.M. Influence of atmosphere and temperature on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from green anode paste baking // *ACS Omega*. 2023. Vol. 8. Iss. 20. P. 18116–18121. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01411>.
38. Kim Changkyu, Kwon Woong, Lee Moon Hee, Woo Jong Seok, Jeong Euigyung. Correlation between Pitch Impregnation pressure and pore sizes of graphite block // *Materials*. 2022. Vol. 15. Iss. 2. P. 561. <https://doi.org/10.3390/ma15020561>.

References

1. Feng Gao, Naixiang Feng, Qingren Niu, Hua He, Ligu Han, Jianzhuang Yang. Study on graphitization of cathode carbon blocks for aluminum electrolysis. In: Suarez C.E. (eds.). *Light Metals*. Cham: Springer; 2012, p. 1355-1357. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48179-1_234.
2. Moghadam H.A., Jabbari M., Daneshmand S., Jazi S.R., Khosravi A. Effects of TiO₂/SiC/SiO₂ coating on graphite electrode consumption in sublimation and oxidation states as determined by EAF simulation and experimental methods. *Surface and Coatings Technology*. 2021;420:127340. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127340>.
3. Saitov A.V., Bazhin V.Yu. Features of using modified carbon-graphite lining materials in aluminum electrolyzers. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018;59(3):278-286. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0221-5>.
4. Zhu Yaming, Liu Huimei, Xu Yunliang, Hu Chaoshuai, Zhao Chunlei, Cheng Junxia, et al. Preparation and characterization of coal-pitch-based needle coke (Part III): The effects of quinoline insoluble in coal tar pitch. *Energy & Fuels*. 2020;34(7):8676-8684. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01049>.
5. Ragan S., Marsh H. Science and technology of graphite manufacture. *Journal of Materials Science*. 1983;18:3161-3176. <https://doi.org/10.1007/BF00544139>.
6. Ubbelohde A.R. Graphite and its crystal compounds. Oxford: Clarendon Press; 1960, 217 p. (Russ. ed.: *Графит и его кристаллические соединения*. Moscow: Mir; 1965, 256 p.)
7. Perruchoud R., Fischer W., Meier M., Mannweiler U. Coke selection criteria for abrasion resistant graphitized cathodes. In: Lindsay S.J. (eds.). *Light Metals*. Cham: Springer; 2011, p. 1067-1072. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48160-9_181.
8. Belitskus D. Effect of anthracite properties and formulation on properties of bench scale cathode blocks for aluminum smelting. *Metallurgical Transactions B*. 1976;7:543-549. <https://doi.org/10.1007/BF02698586>.
9. Oberlin A., Boichard S., Oshida K. Landmarks for graphitization. *Tanso*. 2006;224:281-298. <https://doi.org/10.7209/tanso.2006.281>.
10. Frohs W., Roeßner F. Expansion of carbon artifacts during graphitization – an industrial issue. *Tanso*. 2015;267:77-83. <https://doi.org/10.7209/tanso.2015.77>.
11. Kuznetsov D.M., Korobov V.K. A comparison of properties of electrodes graphitized by the Acheson and Castner methods. *Refractories and industrial ceramics*. 2001;42(9-10):355-359. <https://doi.org/10.1023/A:1014022730724>.
12. Ōya A., Yamashita R., Ōtani S. Catalytic graphitization of carbons by borons. *Fuel*. 1979;58(7):495-500. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90167-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90167-4).
13. Marsh H., Warburton A.P. Catalysis of graphitization. *Journal of Applied Chemistry*. 1970;20(4):133-142. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010200409>.
14. Chalykh E.F. *Technology and equipment of electrode and electric coal enterprises*. Moscow: Metallurgiya; 1972, 423 p. (In Russ.).
15. Ōya A., Marsh H. Phenomena of catalytic graphitization. *Journal of Materials Science*. 1982;17:309-322. <https://doi.org/10.1007/BF00591464>.
16. Ōya A., Ōtani S. Catalytic graphitization of carbons by various metals. *Carbon*. 1979;17(2):131-137. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(79\)90020-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(79)90020-4).
17. Bitencourt C.S., Luz A.P., Pagliosa C., Pandolfelli V.C. Role of catalytic agents and processing parameters in the graphitization process of a carbon-based refractory binder. *Ceramics International*. 2015;41(10-A):13320-13330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.115>.
18. Yokokawa C., Hosokawa K., Takegami Y. A kinetic study of catalytic graphitization of hard carbon. *Carbon*. 1967;5(5):475-480. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(67\)90024-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(67)90024-3).
19. Nugroho A., Nursanto E.B., Pradanawati S.A., Oktaviano H.S., Nilasary H., Nursukatmo H. Fe based catalysts for petroleum coke graphitization for Lithium-ion battery application. *Materials Letters*. 2021;303:130557. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130557>.
20. Thompson E., Danks A.E., Bourgeois L., Schnepf Z. Iron-catalyzed graphitization of biomass. *Green Chemistry*. 2014;17(1):551-556. <https://doi.org/10.1039/C4GC01673D>.
21. Feshchenko R.Y., Erokhina O.O., Litavrin I.O., Ryaboshuk S.V. Improvement of oxidation resistance of arc furnace graphite electrodes. *Chernye Metally*. 2023;7:31-36. <https://doi.org/10.17580/chm.2023.07.03>.

22. Notton G., Caluianu I., Colda I., Caluianu S. Influence d'un ombrage partiel sur la production électrique d'un module photovoltaïque en silicium monocristallin. *Journal of Renewable Energies*. 2010;13(1):49-62. <https://doi.org/10.54966/jreen.v13i1.177>.
23. Nemchinova N.V., Hoang V.V., Aponchuk I.I. Research into the chemical composition of refinery slag from silicon production for its efficient recycling. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2021;25(2):252-263. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-2-252-263>. EDN: ESAGII.
24. Bachmatiuk A., Börrnert F., Grobosch M., Schäffel F., Wolff U., Scott A., et al. Investigating the graphitization mechanism of SiO₂ nanoparticles in chemical vapor deposition. *Acs Nano*. 2009;3(12):4098-4104. <https://doi.org/10.1021/nn9009278>.
25. Mochida I., Ohtsubo R., Takeshita K., Marsh H. Catalytic graphitization of graphitizable carbon by chromium, manganese and molybdenum oxides. *Carbon*. 1980;18(1):25-30. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90077-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90077-9).
26. Mochida I., Ohtsubo R., Takeshita K., Marsh H. Catalytic graphitization of non-graphitizable carbon by chromium and manganese oxides. *Carbon*. 1980;18(2):117-123. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90019-6).
27. Zhang Yude, Li Yan, Zhang Qian, Li Guangzhen. Graphitization of anthracite catalyzed by single metal oxides and its enhanced electrical conductivity. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2024;44(9):1227-1245. <https://doi.org/10.1080/19392699.2023.2270925>.
28. Gomez-Martin A., Schnepf Z., Ramirez-Rico J. Structural evolution in iron-catalyzed graphitization of hard carbons. *Chemistry of Materials*. 2021;33(9):3087-3097. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04385>.
29. Wang Keliang, Cao Yuhe, Wang Xiaomin, Kharel P.R., Gibbons W., Luo Bing, et al. Nickel catalytic graphitized porous carbon as electrode material for high performance supercapacitors. *Energy*. 2016;101:9-15. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.059>.
30. Ōya A., Ōtani S. Influences of particle size of metal on catalytic graphitization of non-graphitizing carbons. *Carbon*. 1981;19(5):391-400. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90064-6).
31. Liu Yuanhao, Liu Qinglei, Gu Jiajun, Kang Danmiao, Zhou Fengyu, Zhang Wang, et al. Highly porous graphitic materials prepared by catalytic graphitization. *Carbon*. 2013;64:132-140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.044>.
32. Casado A., Torralba J.M., Milenkovic S. Wettability and infiltration of liquid silicon on graphite substrates. *Metals*. 2019;9(3):300. <https://doi.org/10.3390/met9030300>.
33. Roger J., Chollon G. Mechanisms and kinetics during reactive infiltration of molten silicon in porous graphite. *Ceramics International*. 2019;45(7-A):8690-8699. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.191>.
34. Lewis I.C. Chemistry of pitch carbonization. *Fuel*. 1987;66(11):1527-1531. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90012-3).
35. Cao Haiyue, Li Kuo, Zhang Hao, Liu Qinfu Investigation on the mineral catalytic graphitization of anthracite during series high temperature treatment. *Minerals*. 2023;13(6):749. <https://doi.org/10.3390/min13060749>.
36. Patel P., Hyland M., Hiltmann F. Influence of internal cathode structure on behavior during electrolysis part II: Porosity and wear mechanisms in graphitized cathode material. In: Tomsett A., Johnson J. (eds.). *Light Metals*. Cham: Springer; 2016, p. 1017-1022. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48200-2_136.
37. Arnesen K., Aarhaug T.A., Einarsrud K.E., Tranell G.M. Influence of atmosphere and temperature on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from green anode paste baking. *ACS Omega*. 2023;8(20):18116-18121. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01411>.
38. Kim Changkyu, Kwon Woong, Lee Moon Hee, Woo Jong Seok, Jeong Euigyung. Correlation between pitch impregnation pressure and pore sizes of graphite block. *Materials*. 2022;15(2):561. <https://doi.org/10.3390/ma15020561>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ерохина Ольга Олеговна,

специалист по маркетинговым исследованиям,
ОАО «Красноярский завод цветных металлов
имени В.Н. Гулидова»,
660123, г. Красноярск,
Транспортный проезд, 1, Россия
✉ o.o.erokhina@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9570-2309>

Пирогова Надежда Алексеевна,

младший научный сотрудник,
ООО «НИЦ «Гидрометаллургия»,
196247, г. Санкт-Петербург,
Ленинский просп., 151, оф. 635, Россия
Pirogova-n@gidrometall.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Olga O. Erokhina,

Market Researcher,
JSC "Krastsvetmet",
1, Transportny Proezd,
Krasnoyarsk 660123, Russia
✉ o.o.erokhina@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9570-2309>

Nadezhda A. Pirogova,

Junior Researcher,
Nietz Technologies,
151, Leninsky pr., office 635,
Saint-Petersburg 196247, Russia
Pirogova-n@gidrometall.ru

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Статья поступила в редакцию 15.10.2024 г.; одобрена после рецензирования 02.11.2024 г.; принята к публикации 20.11.2024 г.

Authors' contribution

The authors contributed equally to the article.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 15.10.2024; approved after reviewing 02.11.2024; accepted for publication 20.11.2024.