

А. В. Саитов, д. т. н. В. Ю. Бажин (✉), к. т. н. Р. Ю. Фещенко

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:621.357.1

ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ФУТЕРОВКИ ИЗ ГРАФИТИРОВАННЫХ КАТОДНЫХ БЛОКОВ В СОВРЕМЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

Угольная футеровка в виде катодных блоков с различным содержанием графита в условиях электролиза подвергается механическому износу вследствие интенсивного движения расплава, который является более значительным, чем для блоков из аморфного углерода. Обсуждена проблема эксплуатации футеровки из графитированных катодных блоков. После проведенной аутопсии катодных устройств изучено состояние некоторых участков футеровки алюминиевого электролизера с блоками различной степени графитации. Изучены и определены причины преждевременного выхода из строя электролизеров с графитсодержащими подовыми блоками. Приведены результаты измерений температуры катодных устройств мощных электролизеров.

Ключевые слова: футеровка, углеграфитовый блок, алюминиевый электролизер, степень графитации, аутопсия.

ВВЕДЕНИЕ

Основным недостатком электролитического производства алюминия способом Эру – Холла является его энергоемкость. Чтобы получить 1 кг алюминия-сырца необходимо затратить от 12 до 14 кВт·ч электроэнергии, что составляет 40 % стоимости производства [1, 2]. Поэтому сокращение материальных расходов и энергоемкости процесса является главной задачей электролиза алюминия. По этой причине в последнее время в углеродсодержащей футеровке современных алюминиевых электролизеров все чаще применяются графитовые катоды, т. е. такие катоды, в которых основным компонентом является графит с различной степенью графитации.

Срок службы и эффективность работы алюминиевых электролизеров определяется качеством углеродной футеровки, главным образом ее электропроводностью, теплопроводностью, химической устойчивостью к воздействию натрия и электролита. Соответственно, футеровка, основу которой составляют углеграфитовые подовые катоды, зависит от конструкции и мощности алюминиевых электролизеров. По данным международной классификации [3], известно применение в катодах полуграфитовых обожженных, графитовых обожженных и графитированных катодных блоков. При увеличении содержания графита в подовых блоках катодного

устройства уменьшаются их удельное электро-сопротивление и относительное удлинение, при этом возрастают удельная теплопроводность и сопротивление тепловому удару. Величина теста Рапопорта характеризует стойкость блоков против разрушающего воздействия проникающего в них атомарного натрия [4]. Недостаток углеграфитовых катодных блоков — их подверженность абразивному износу по сравнению с аморфными за счет истирания подины глиноземными осадками, а также при интенсивном движении металла в различных магнитодинамических условиях и в процессе выливки металла. Предварительное изучение образцов катодной футеровки в лабораторных условиях показало, что наибольшей стойкостью обладают графитированные подовые блоки [5], имеющие значение теста Рапопорта 0,1–0,2 %, но их стоимость высока. Зарубежные фирмы в настоящее время все чаще используют подовые блоки с добавками 70–80 % графита [6], цена которых значительно ниже. Помимо этого, во время электролиза усиливается влияние износа на отдельные графитовые частички, что изменяет поверхностную пористость и ухудшает механические характеристики катодного блока в целом.

Для получения информации о причинах преждевременного выхода из строя футеровки из подовых блоков с различной степенью графитации необходимо провести аутопсию (сухую выбивку) и детально изучить состояние отработанной подины катодного устройства алюминиевого электролизера. В настоящей работе собрана информация, касающаяся разрушения различных участков катодной футеровки после отключения электролизеров на капитальный ремонт, для



В. Ю. Бажин
E-mail: bazhin-alfoil@mail.ru

оценки влияния степени графитации катодных блоков на стойкость и износ футеровки.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ПОДИН АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

При испытаниях подовых блоков с различным содержанием графита через 2 года после начала опытно-промышленной эксплуатации электролизеров были измерены технологические параметры. В таблице показаны свойства подовых блоков с различным содержанием графита (производитель — Новосибирский электродный завод, ООО «Энергопром»). Этими блоками были футерованы катоды некоторых экспериментальных электролизеров с обожженными анодами.

Для оценки качества подин современных электролизеров с обожженными анодами после службы в среднем более 900 сут была проведена сухая выбивка шахты электролизера (аутопсия участков подины). Визуальный осмотр углеграфитовых подин электролизеров показал (рис. 1, а), что износ поверхности катодов идентичен, без вспучиваний участков и очагов проникновения электролита. Видно, что разрушающие процессы в футеровке были минимизированы, стабильность положения блоков достигнута за счет теплофизических характеристик углеграфитового слоя футеровки, которые обеспечили стабильный тепловой баланс с огнеупорными слоями, особенно в нижней части цоколя (рис. 1, б). Во время аутопсии в поперечном разрезе углеграфитовых блоков крупных трещин не обнаружено.

Углеграфитовая подина имеет характерные недостатки в виде выработанных полостей катодных блоков глубиной до 10–20 см. Следует отметить, что межблочные швы остаются практически неизменными, а подина имеет рельефный характер поверхности с выработками между ними. В некоторых демонтированных катодных устройствах обнаружен проникший в огнеупорный цоколь металл в виде пластин размерами 10–15 мм в швах между кирпичами. Скопление металла в нижней части цоколя и под блоками из УГМ (в районе

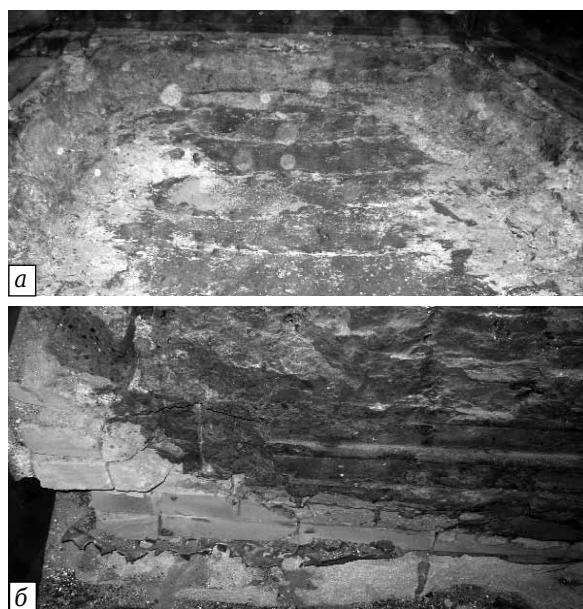


Рис. 1. Состояние поверхности подины, смонтированной из углеграфитовых блоков с 70–80 % графита (а); б — поперечный разрез блока

блюдомсов) указывает на образование свободных полостей и трещин во время эксплуатации. Текущие замеры температуры блюмсов и повышенное значение перепада напряжения в блюмсах U_n во время эксплуатации электролизера подтверждаются результатами аутопсии на идентичных участках с проникновением металла.

Заметные локальные изменения наружной температуры при стандартных измерениях с помощью контактных термопар днища катодного кожуха появляются тогда, когда металл проникает достаточно глубоко через межблочный шов или трещины в футеровке с последующим его движением по верху сухого барьерного слоя (СБС). Определить расположение внедренного в футеровку алюминия можно после выполнения предусмотренных технологическими инструкциями процедур — измерений температуры блюмсов, наружных боковых стенок и днища катодного

Свойства подовых блоков с различным содержанием графита

Показатели	Блоки с содержанием графита, %				
	0	30	40	50	70
Плотность, г/см ³ :					
истинная	1,95	1,91–1,95	1,92–1,94	1,96–1,98	2,11
кажущаяся	1,61	1,57–1,58	1,54–1,60	1,59–1,62	1,68
Пористость, %:					
общая	–	17–19	18–20	18–22	24,0
открытая	1,5	14–16	–	15–17	–
Удельное электросопротивление, мкОм·м	30	26–29	30–33	24–28	21–24
Теплопроводность (20 °С), Вт/(м·К)	16	9–12	12–14	14–16	16–18
Предел прочности при сжатии, МПа	29	34–41	40–45	31–46	46,5
Относительное удлинение, %	0,34	0,6–0,7	0,5–0,6	0,47–0,52	0,48
Температурный коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁶ град ⁻¹	2,32	2,2–2,5	2,3–2,6	2,4–2,6	3,2
Содержание золы, %	4,1	2,4	2,2	2,0	1,2

кожуха. Характер температурного поля поверхности катодного кожуха, температура блумсов и распределение тока по блумсам могут служить критериями оценки текущего состояния катода. Чем больше металл проникает внутрь футеровки, тем значительно изменяется температурный фон подины, а следовательно, и температура днища кожуха. По поверхности днища катодного устройства температура измеряется по проекции оси для каждого блумса в трех точках — в центре на пересечении проекции блумса с продольной осью электролизера и в двух точках в зонах пересечений проекций оси блумса с проекцией контура анода на днище. На рис. 2 показано температурное поле блумсов, днища и боковых стенок катодного кожуха опытного электролизера с катодными блоками, содержащими 70–80 % графита. Значения температур подтверждаются и соотносятся с более высокими измеренными значениями перепада напряжения в блумсах № 3–7.

При аккумуляции избытка тепла от огнеупорных материалов жидкий электролит движется в сторону углеграфитовых блоков в направлении прохождения тока, и за счет давления внутри полости происходит его перемещение вверх. В результате швы подины раскрываются и частично разрушаются, после чего начинается интенсивное проникновение металла в цокольную кладку. Движение расплава в сторону днища катодного кожуха вызывает локальные покраснения. Интенсивное проникновение металла приводит к его прорыву на нулевую отметку.

По результатам анализа абразивных и химических воздействий на поверхность углеграфитовой подины, износ катодного устройства составляет 1,5–2,5 см в год. Исследование отобранных образцов футеровки в этих зонах выявило наличие карбида алюминия, который образуется в результате локальных реакций алюминия с углеродом, когда на поверхности катода образуется Al_4C_3 . Карбид алюминия растворяется в металле и электролите и в результате оставляет после себя углубление. Присутствие Al_4C_3 на верхней

поверхности катодного блока выявлено и в поперечном сечении после резания катодного блока. Химические реакции, которые происходят на поверхности катода и обусловлены взаимодействием углерода с алюминием [7]: $4Al + 3C = Al_4C_3$.

При увеличении криолитового отношения (КО) растет содержание натрия в алюминии, что приводит к его повышению и в графите, кроме случая, когда высокое КО расплава приводит к образованию плотной пленки Al_4C_3 на поверхности графита, которая препятствует проникновению натрия: $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$. В подине отключенного электролизера (в отличие от аморфной углеродсодержащей подины с огнеупорным цоклем) подовые блоки и скоксовавшиеся периферийные швы пропитаны натрием.

Анализ температурных полей теплоотдающих поверхностей катодных кожухов и схем распределения тока по блумсам в электролизерах с подовыми блоками с содержанием 70–80 % графита показал, что в катодах этих электролизеров практически отсутствуют заметные алюминиевые прослойки, которые, как правило, присутствуют в подинах рядовых электролизеров с аморфными блоками и блоками при содержании графита 30–40 %. Следует отметить, что в настоящее время отсутствует методика, с помощью которой можно достаточно достоверно оценить текущее изменение прочности катода и, соответственно, спрогнозировать срок службы электролизера при изменении нескольких элементов футеровки катода.

Измерение глубины выработки подины из катодных блоков с различной степенью графитации подтверждает зависимость степени механического износа от содержания графита. В точке максимальной эрозии толщина слоя остаточного графита составляет 7–8 см. Неоднородный уровень выработки углеграфитовых блоков можно объяснить наличием локализованных областей с высокой плотностью тока из-за его неравномерного распределения по подине [8]. Для прогноза срока службы электролизера потребуется проведение аутопсии большего количества электролизеров. По полученным данным можно определить скорость износа поверхностных слоев подины в зависимости от срока службы электролизера. С учетом степени графитации катодных секций, скорости эрозии подины в зависимости от срока службы и при согласовании значений температуры днища кожуха с перепадами напряжения в блумсах (с помощью измерений специальным Г-образным щупом в центре подины) можно дать прогноз работы электролизера в целом. Измерения производили как на отключенных, так и на действующих электролизерах от центра подины к ее боковым сторонам (рис. 3).

В процессе выполнения сухой выбивки также постоянно наблюдали за состоянием швов подины. В целом качество подовой массы и набивки соответствовало стандарту. Однако во время аутопсии наблюдались сколы блоков, образовавшиеся

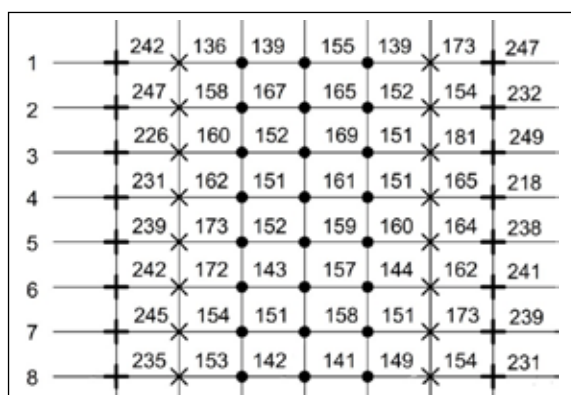


Рис. 2. Температурное поле днища (●), блумсов (+) и стенок участка (x) катодного кожуха электролизера с обожженными анодами

в процессе набивки швов, в которых пропитка расплавом была более интенсивна. Следует отметить также, что инфильтрация фтористых солей в огнеупорный цоколь и СБС происходит не только вдоль границ швов – блок, но и по мелким вертикальным трещинам в графитированных подовых блоках (рис. 4). Значительное количество таких трещин обнаружено в блоках на участках с максимальной деформацией подины, которые образовались в процессе вспучивания подины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для современных алюминиевых электролизеров, работающих при повышенной плотности тока с увеличением размеров катодного устройства, требуется использование углеграфитовых блоков повышенной термостойкости и электропроводности при низком расходе электроэнергии на 1 т нарабатываемого металла. Таким образом, при высокой амперной нагрузке становится целесообразным использование катодных блоков с высокой степенью графитации — 70–80 %. Снижение удельного электросопротивления и повышение теплопроводности графитовых обожженных блоков позволяет компенсировать влияние токовой нагрузки, снизить градиент температур и термические нагрузки, что приводит к увеличению выхода по току.

В результате аутопсии электролизеров после визуального осмотра подины получена информация об основных разрушающих воздействиях на графитированные блоки и факторах, влияющих на срок службы электролизера. При этом после проведения измерений перепада напряжений, температур и степени износа при помощи специального Г-образного щупа появляется возможность эффективного прогноза срока службы электролизера до отключения его на капитальный ремонт. Низкий срок службы некоторых электролизеров объясняется тем, что после сухой



Рис. 3. Измерение механического износа катодной поверхности



Рис. 4. Продольные трещины вдоль подового блока

выбивки была выявлена совокупность нескольких взаимовлияющих негативных причин.

Для обеспечения высокого срока службы необходимо реализация мероприятий, направленных на устранение всех выявленных недостатков, что позволит выбрать рациональный состав футеровочных материалов для современного алюминиевого электролизера.

Библиографический список

1. **Галевский, Г. В.** Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация : учебное пособие для вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Супразуминов. — М. : Флинта: Наука, 2008. — 529 с.
2. **Sorlie, M.** Cathodes in aluminium electrolysis (3rd edition) / M. Sorlie, H. Oye. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag Marketing und Kommunikation GmbH, 2010. — 650 p.
3. **Lombard, D.** Aluminium Pechiney Experience With Graphitized Cathode Blocks / D. Lombard, T. Beheregaray, B. Feve, J. M. Jolas // Light Metals. — 1998. — P. 653–658.
4. **Ранопорт, М. Б.** Углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия / М. Б. Ранопорт. — М. : ЦНИИцветметинформация, 1967. — 67 с.
5. **Костиков, В. И.** Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. — М. : Металлургия, 1981. — 184 с.
6. **Zolochovsky, A.** Rapoport – Samoilenko test for cathode carbon materials. II. Swelling with external pressure and

effect of creep / A. Zolochovsky, J. G. Hop, G. Servant [et al.] // Carbon. — 2005. — Vol. 43. — P. 1222–1230.

7. **Салькова, Е. А.** Изучение взаимодействия алюминиевого электролита с футеровочными материалами электролизных ванн / Е. А. Салькова, Г. В. Архипов, И. В. Дубова // Сборник статей «Алюминий Сибири-99». Красноярск, 2000. — С. 70–76.

8. **Сизяков, В. М.** Особенности разрушения подины высокоамперного электролизера / В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин, Р. К. Патрин, Р. Ю. Фещенко, А. В. Саитов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 5. — С. 5–8.

Sizyakov, V. M. Features of high-amperage electrolyzer hearth breakdown / V. M. Sizyakov, V. Yu. Bazhin, R. K. Patrin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 151–154. ■

Получено 07.11.16

© А. В. Саитов, В. Ю. Бажин, Р. Ю. Фещенко, 2017 г.