

Д. Т. Н. В. М. Сизяков, Д. Т. Н. В. Ю. Бажин, Р. К. Патрин, Р. Ю. Фещенко, А. В. Саитов

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:621.357.1

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПОДИНЫ
ВЫСОКОАМПЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Обсуждены причины отключения на капитальный ремонт высокоамперного (300 кА) электролизера ОА-300М1 на опытном участке Уральского алюминиевого завода. Срок службы электролизера составил 1550 сут. Приведены результаты исследования некоторых образцов футеровки электролизера, отобранных методом послойного темплетта.

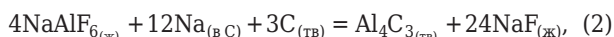
Ключевые слова: *алюминиевый электролизер, катодное устройство, футеровка, огнеупорные материалы, сухой барьерный слой (СБС).*

В последние годы в алюминиевой промышленности проведен ряд технических и технологических мероприятий, направленных на увеличение срока службы электролизеров для производства алюминия. В первую очередь это касается новой формы подины с графитированными и карбидкремневыми материалами, дискретного питания глиноземом для создания устойчивой защитной настыви, автоматического регулирования состава электролита и современного оборудования для замены анодов. Срок службы высокоамперного алюминиевого электролизера ограничен в основном временем деградации материалов катода, которая происходит в результате нескольких факторов: химического и электрохимического износа, механических напряжений [1, 2].

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОН РАЗРУШЕНИЯ
КАТОДНОГО УСТРОЙСТВА И ПРИЧИНЫ
ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

При визуальном обследовании катодного устройства электролизера ОА-300М1 обнаружен сильный износ подовых блоков с выработкой до 22 см. Основные причины отключения электролизера — разрушение подины и прорыв металла в 22-й блюмс одиннадцатого катодного блока. Выявлено также, что межблочные швы электролизера практически не претерпевают изменений, поэтому наблюдается рельефный характер поверхности подины (рис. 1). Неоднородный уровень выработки подины можно объяснить наличием локализованных областей с высокой плотностью тока из-за его неравномерного распределения в подине, что связано с конструкцией подовой секции, с попережным расположением двух блюмсов и местом расположения подового блока под анодом.

Другой причиной такого износа может быть турбулентность металла и электролита, которая влияет на механическую эрозию и химическую коррозию при образовании и растворении карбида алюминия, который оставляет после себя углубления [3, 4]. Отмечено, что степень эрозии по периферии катода больше, чем в его центральной части. Процессы образования и растворения Al_4C_3 происходят следующим образом:



Эти химические процессы происходят в определенных зонах электролизера: на границе углерод — металл, на межфазных границах газ — электролит и электролит — металл. Поскольку карбид алюминия имеет ограниченную растворимость в электролите, то при достижении предела насыщения вновь образуется слой карбида на поверхности катода. Подобные процессы происходят и внутри пор углеродных материалов, что вызывает



Рис. 1. Поверхность подины электролизера ОА-300М1 после отключения



Рис. 2. Полости на поверхности подины на входной стороне

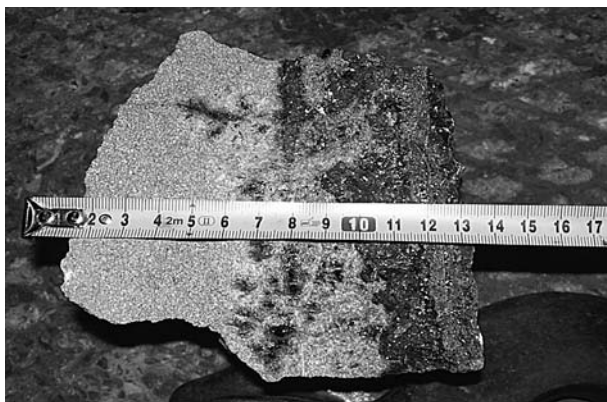


Рис. 3. Образец прореагировавшей огнеупорной футеровки

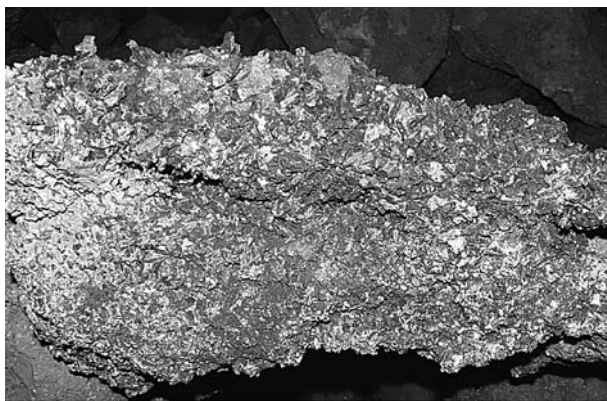
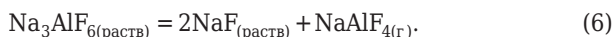
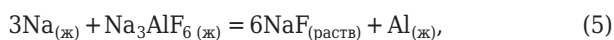
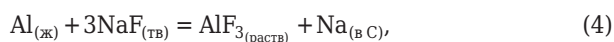


Рис. 4. Участок «линзы» под угольными блоками

внутренние напряжения в материале и приводит к разделению частиц. При непрерывном поступлении электролита взаимодействие усиливается, вызывая локальный износ подовых блоков. На это указывает наличие полостей внутри катодного угольного блока размерами 40–50 см, которые обнаружены в его поперечном разрезе (рис. 2).

После сухой выбивки подины электролизера зафиксированы поперечные и продольные трещины толщиной 3–5 мм и глубиной до 15 см вдоль набивного шва между подовыми блоками. Основные причины их образования связаны с неравномерной усадкой набивной массы, вызванной ее местными перегревами из-за высоких температурных перепадов в процессе газопламенного обжига подины. Развитие трещин усиливается при химической коррозии во время пропитки швов компонентами электролита в процессе электролиза.

При исследовании определено линейное и объемное расширения углеродных блоков, значение которых составило соответственно 1,8 и 4,7 %. Это объясняется тем, что электролит взаимодействует с катодными блоками избирательно, что приводит к локальным вспучиваниям и вздутиям, в первую очередь вследствие объемного расширения (тепловое и «натриевое расширение»). Механизм этих процессов определяется диффузией натрия и интерметаллидов в катодных блоках после запуска электролизера, что приводит к насыщению материалов компонентами электролита [4, 5]:



Реакция (6) характеризует инфильтрацию электролита через катодную футеровку, что обеспечивает последующее взаимодействие с огнеупорной футеровкой с образованием Na- и Si-содержащих фаз [6–8]. Дegradaция теплоизоляционных алюмосиликатных огнеупоров определяется комбинацией фтористого и металлического натрия; этим объясняется различный состав прореагировавших слоев. Процесс инфильтрации расплава, взаимодействие с огнеупорными слоями футеровки, а также фронт реакции показаны на рис. 3.

Основные фазы, определенные при исследовании образца футеровки рентгенофазовым анализом, — NaAlSiO_4 , криолит Na_3AlF_6 и $\text{Si}_{(\text{ТВ})}$, которые образуются в результате комбинированного взаимодействия огнеупорной футеровки и NaF и Na . Присутствие $\text{Si}_{(\text{ТВ})}$ свидетельствует о том, что произошла реакция восстановительного характера, так как натрий является сильным восстановительным агентом. Кроме того, в районе сухого барьерного слоя (СБС) обнаружены «линзы» (стекловидный многокомпонентный слой) больших размеров ($\sim 3,5 \text{ м}^2$), насыщенные металлическим алюминием (рис. 4).

На механизм формирования линзы влияют как свойства футеровочных материалов, так и концентрация растворенных фаз при пропитке электролита. С увеличением скорости этого процесса замедляются диффузия и конвекция компонентов электролита к нижним слоям огнеупорной футеровки при контакте с более вязким СБС. Размеры линзы увеличиваются с приходом новых порций расплава, что приводит к вспучиванию и изгибу блоков в некоторых участках подины.

ИЗУЧЕНИЕ ОТОБРАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОДИНЫ

При аутопсии электролизера был произведен отбор образцов отработанной футеровки методом послойного темплата по предварительно разработанной карте. Отбор проб с верхнего слоя производили только после очистки от пыли и электролита. По высоте периферийного шва и боковой футеровки образцы отбирали после извлечения каждого подового блока при демонтаже футеровки. Весь материал был пронумерован и тщательно изолирован от попадания влаги. После частичного измельчения проведены атомно-эмиссионный и рентгенофазовый анализы. Из полученных образцов были изготовлены аншлифы (рис. 5) для изучения с помощью оптической и электронной сканирующей микроскопии.

При подробном исследовании структуры с помощью оптического микроскопа «Axio Lab A1» (фирмы «Carl Zeiss», Германия) для каждого из образцов были установлены границы раздела фаз

(рис. 6) и определены зоны внедрения электролита. Видно, что электролит интенсивно взаимодействует с огнеупором, проникая через его поры и вымывая мелкие металлизированные частицы. Об этом свидетельствует высокое содержание Si в электролитных линзах над слоем огнеупоров. Результаты картирования поверхности электролитной линзы на электронном сканирующем микроскопе JSPM-5400 приведены ниже:

Элемент	Содержание, мас. %
C	23,07
O	16,32
F	6,57
Na	0,78
Al	36,91
Si	10,08
K	0,12
Ca	0,11
Cr	0,63
Fe	4,69
Ag	0,71
Итого	100,00

Таким образом, наличие реакционного потока указывает на то, что по мере поступления расплава внутрь огнеупора скорость реакции снижается и происходит объединение с Al_2O_3 в сложные комплексы. Результаты химического анализа показали, что реакционный поток в основном состоит из $NaAlSiO_4$ и большого количества аморфной фазы, напоминающей стекло, а также слоистых структур белого цвета — алюмосиликатных форм $Na_6KAl_7Si_9O_{32}$ и $Na_6Al_6Si_{10}O_{32}$.

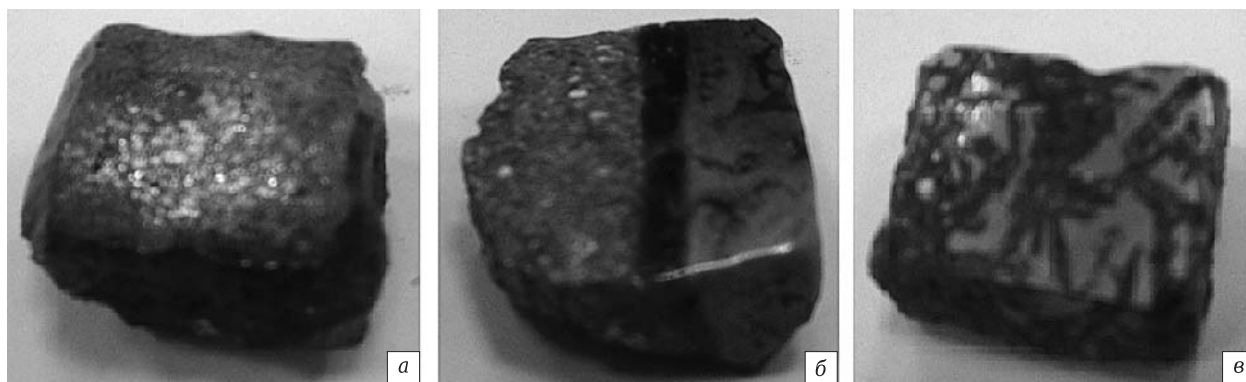


Рис. 5. Аншлифы футеровки электролизера: а — карбидкремниевый бортовой блок; б — прореагировавший огнеупор; в — электролитная линза



Рис. 6. Панорамный снимок раздела фаз образца огнеупора

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе изучения футеровки отключенного электролизера ОА-300М1 получена новая информация о составах и структуре угольных и огнеупорных материалов, прореагировавших с расплавом. Картированием определено распределение элементов по поверхности послойно отобранных образцов футеровки. В настоящее время продолжается подробное исследование свойств отработанной футеровки с изучением механизма гетерогенного взаимодействия расплав – футеровочные материалы. Это в дальнейшем позволит разработать технические решения по модернизации некоторых узлов катодного устройства и выбрать рациональный состав футеровочных материалов для повышения срока службы электролизера.

Библиографический список

1. **Sorlie, M.** Cathodes in aluminum electrolysis. — 2nd Ed. Chapter IV / *M. Sorlie, H. A. Oye.* — Düsseldorf: Aluminum-Verlag GmbH, 1994. — P. 151–203.
2. **Fengqin, L.** Study on cathode property changes during aluminum smelting / *L. Fengqin, L. Yexiang* // *Light Metals.* — 2006. — P. 639–645.
3. **Patel, P.** Influence of internal cathode structure on behavior during electrolysis. Part III : wear behavior in graphitic materials / *P. Patel, M. Hyland, F. Hiltmann* // *Light Metals.* — 2006. — P. 633–638.
4. **Rafiei, P.** Electrolytic Degradation within Cathode Materials / *P. Rafiei, F. Hiltmann, B. Welch* // *Light Metals.* — 2001. — P. 747–752.
5. **Brisson, P.-Y.** Revisiting Sodium and Bath Penetration in the Carbon Lining of Aluminum Electrolysis Cell / *P.-Y. Brisson* // *Light Metals.* — 2005. — P. 727–732.
6. **Schöning, Ch.** The Stability of Refractory Oxides in Sodium-Rich Environments / *Ch. Schöning, T. Grande* // *JOM.* — 2006. — Vol. 58, № 2. — P. 58–61.
7. **Tschöpe, K.** Autopsies of spent pot linings — a revised view / *K. Tschöpe, Ch. Schöning, T. Grande* // *Light Metals.* — 2009. — P. 1085–1090.
8. **Pardo, Jean C.** Cathode performance evaluation at Votorantim Metals – CBA / *Jean C. Pardo, Paulo da Silva Pontes* // *Light Metals.* — 2012. — P. 1241–1246. ■

Получено 08.02.13

© В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин, Р. К. Патрин,
Р. Ю. Фещенко, А. В. Саитов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Unitecr 2013

13-й Всемирный конгресс
и объединенная международная конференция
по огнеупорам

г. Виктория, Канада • 10–13 октября 2013 г.



Тематика:

- Расширенные испытания огнеупоров
- Передовые методы исследований и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для черной промышленности
- Сырьевые материалы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Огнеупоры для нефтехимии
- Переработка лома огнеупоров
- Экономия энергии за счет дизайна футеровки
- Системы бескислородных огнеупоров
- Огнеупоры для химических процессов
- Развитие основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, защита окружающей среды, рециклинг огнеупоров

<http://www.expoclub.ru>