

## Влияние гранулометрического состава криолитоглиноземной шихты для укрытия пространства борт – анод алюминиевого электролизера на формирование корки

**Н. В. Васюнина**, ст. преподаватель кафедры «Металлургия цветных металлов» Института цветных металлов и материаловедения<sup>1</sup>, эл. почта: Nvvasyunina@gmail.com

**Н. А. Шарыпов**, ст. преподаватель кафедры «Автоматизация производственных процессов в металлургии» Института цветных металлов и материаловедения<sup>1</sup>

**С. К. Жедь**, менеджер ОТЭ ДНТ ИТД АП<sup>2</sup>

**И. П. Васюнина**, канд. техн. наук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия.

<sup>2</sup>ООО «РУСАЛ ИТЦ», Красноярск, Россия.

*Для обеспечения стабильного энергетического баланса и снижения выбросов в условиях тенденции повышения силы тока на алюминиевых электролизерах необходимо обеспечить формирование в пространстве борт – анод газонепроницаемой, целостной, максимально теплопроводной и достаточно прочной корки.*

*Рассмотрено влияние гранулометрического состава криолитоглиноземной шихты на толщину, механическую прочность, теплопроводность, газопроницаемость и плотность сформированной из нее корки алюминиевого электролизера. Формирование корки из криолитоглиноземной шихты осуществлялось в стальной трубе с созданием однонаправленного теплового потока с фиксированием температурного градиента по толщине корки. Теплопроводность определяли исходя из распределения температур в корке и сыпучем покрытии. Были сформированы корки из 5 различных криолитоглиноземных шихт: одна для сравнения из первичного глинозема, содержание дробленого электролита в криолитоглиноземной шихте остальных составляло 50 %. Установлено сильное влияние уменьшения содержания мелких фракций в обратном электролите на теплопроводность, механическую прочность и плотность корок, а также скорость проникновения в них электролита и толщину сформированных корок. Все корки, сформированные из исследуемых шихт, обладали существенно большей теплопроводностью, чем корка, сформированная из первичного глинозема. Большое содержание мелкой фракции приводит к формированию толстых, рыхлых, непрочных корок, обладающих более высокой газопроницаемостью, однако теплопроводность корки с увеличением содержания мелкой фракции обратного электролита в шихте растет.*

**Ключевые слова:** *алюминиевый электролизер, корка, укрытие, глинозем, криолитоглиноземная шихта, дробленый электролит, гранулометрический состав.*

### Введение

Одним из факторов, влияющих на работу алюминиевых электролизеров, является состояние криолитоглиноземной корки. Толстая, прочная, с трудом пробиваемая корка затрудняет обслуживание электролизеров [1]; тонкая корка может оседать, ломаться под своим собственным весом и попадать в электролит, приводя к образованию осадка в электролизере. Корка действует как барьер между горячими парами над поверхностью электролита и воздухом рабочей зоны корпуса. Большое количество трещин в корке, появление которых является результатом процессов, происходящих при ее формировании, определяет высокие выбросы в рабочую зону корпуса. Важной причиной выделения HF, по данным работы [2], является наличие и так называемых «червоточин» в корке (маленьких туннелей, образующихся под поверхностью корки), которые могут быть минимизированы посредством уплотнения поверхности корки перед укрытием электролизера.

В условиях тенденции повышения силы тока на электролизере большое значение приобретает обеспечение достаточного теплоотвода от электролизера. Криолитоглиноземной коркой отводится ~10 % выделяющегося в ванне тепла, поэтому одним из возможных решений вопроса увеличения отвода тепла может быть формирование корки, обладающей большей теплопроводностью [3, 4].

Таким образом, для обеспечения стабильного энергетического баланса и снижения выбросов, в условиях тенденции повышения силы тока на алюминиевых электролизерах, необходимо обеспечить формирование в пространстве борт – анод газонепроницаемой, целостной, максимально теплопроводной и достаточно прочной корки.

### **Механизм формирования корки**

При попадании холодного глинозема на поверхность расплава на зернах глинозема образуется тонкий слой замерзшего электролита. Спустя некоторое время последний начинает плавиться, и под действием капиллярных сил расплав проникает в слой порошкообразного глинозема по мере его постепенного нагревания. При добавлении к электролиту метастабильные кристаллические фазы глинозема переходят в альфа-фазу. Это формирует связанные друг с другом цепочки «пластинок», которые делают корку более прочной. Образуется корка, состоящая из частиц глинозема, «вплавленных» в матрицу, содержащую смесь твердого и расплавленного электролита. Формирование корки контролируется процессом теплопереноса, а при использовании перегретого глинозема — массопереносом из-за увеличения капиллярного воздействия [5].

Динамика образования криолитоглиноземной корки определяет изменение ее свойств с течением времени. Результаты исследований причин формирования «сильной» или «слабой» корки, выполненные в лабораторных ячейках и на промышленных электролизерах, обычно значительно расходятся друг с другом [6–21].

### **Основные свойства криолитоглиноземных корок и влияние на них различных параметров**

Теплопроводности глинозема и электролита значительно отличаются — у гранулированных материалов этот параметр сильно зависит от пористости и распределения частиц по размеру (главным образом, от типа материала), а также меняется в зависимости от степени фильтрации/затвердевания электролита, в результате чего расплав заполняет внутривидовые промежутки. Теплопроводности корок, сформированных из глиноземов двух разных видов (мучнистого и песчаного), приблизительно равны 1,3 и 0,6 Вт/(м·К) соответственно, тогда как теплопроводность одного из видов глинозема составляет приблизительно 0,25 Вт/(м·К) [5]. Между нижней поверхностью корки и электролитом формируется воздушный зазор [4], в котором теплопередача осуществляется излучением. Излучательная способность корки для поверхности, обращенной к электролиту, колеблется в пределах от 0,11 до 0,35 [14, 4].

Теплопроводность корки возрастает с увеличением расстояния от поверхности электролита, что соответствует большей плотности корки [21].

Корки «состоят» из нескольких зон, отличающихся по составу [11–14]: кристаллической (над поверхностью электролита), непосредственно корка и укрытие. По толщине корки от нижней части к верхней криолитовое отношение (молярное отношение NaF к  $AlF_3$  — KO) меняется в сторону более низких значений. Вероятно, из электролита, проникающего в корку, выделяется твердый криолит, и остающаяся в корке фаза жидкого электролита обогащается по  $AlF_3$ . Слой застывших компонентов электролита, которые затвердевают на внешней поверхности корки и в местах контакта между частицами глинозема, оказывает существенное влияние на прочность корки [14].

Главным процессом, определяющим свойства корки, является переход глинозема в альфа-фазу. Обычно 100 % альфа-фазы в глиноземе может быть получено при его нагреве свыше

1200 °С, однако во время нагрева в случае контакта с фторидами этот переход может происходить при более низких температурах [5]. Возможно, цепочки альфа-глинозема, которые связывают частички корки вместе, преимущественно образуются, когда гамма-глинозем растворяется в фазе жидкого электролита и сразу же выделяется опять как альфа-глинозем [5, 16, 22].

Содержание в первоначальном глиноземе его альфа-модификации влияет на прочностные свойства корки: прочные корки формируются из тех видов глинозема, которые являются песчаными и имеют относительно большую площадь поверхности, т. е. прокаленных при низких температурах с низким содержанием альфа-фазы [5, 13, 17–19]. Высокое первоначальное содержание альфа-фазы приводит к высокой плотности и большой теплопроводности корки. Увеличение содержания мелкой фракции (частицы меньше 45 мкм) приводит к увеличению плотности корки и вероятности ее разрушения и, соответственно, к усложнению проведения технологических операций. Содержание больших фракций крупнозернистого материала помогает укрывному материалу удерживаться и находиться в нужном положении. Высокое содержание мелкой фракции уменьшает скорость проникновения электролита в глинозем [16]. С другой стороны, крупные фракции не должны быть без мелких, так как это способствует увеличению газопроницаемости корки. Меньшее воздействие гранулометрический состав глинозема оказывает на прочность и теплопроводность корки [20].

При уменьшении КО электролита теплопроводность корки увеличивается, скорость проникновения электролита уменьшается. Уменьшение температуры электролита приводит к увеличению теплопроводности корки и уменьшению скорости проникновения электролита [15]. В работах [15, 21], посвященных исследованию формирования корок и их свойств с различным составом шихты, отмечается, что корка, сформированная из шихты, состоящей из глинозема и обратного электролита, обладает более высокой теплопроводностью, чем корка, сформированная из 100 % глинозема [15].

## Методика эксперимента

Формирование корки осуществляли в стальной трубе с созданием однонаправленного теплового потока с фиксированием температурного градиента по толщине корки. Экспериментальная установка для формирования корки и исследования ее свойств представлена на **рисунке**. В графитовый стакан 7 с внутренним диаметром 120 мм и высотой 260 мм загружали 6,6 кг мелко измельченного промышленного электролита. Стакан закрывали крышкой из шамотного кирпича, помещали его на подъемном механизме 8. С его помощью, не разрушая корку, поднимали графитовый стакан во время опыта. В стенку графитового стакана ввинчен катодный токоподвод 10.

Для формирования корки после расплавления электролита (температуру электролита во всех случаях поддерживали на уровне 960 °С) в электролит на глубину приблизительно 2 см опускали тонкостенную трубу из нержавеющей стали 5 с внутренним диаметром 110 мм. После этого в трубку 5 засыпали 1,1 кг шихты заданного состава и устанавливали термопарную группу 4 из пяти термопар типа К, подключенных к измерителю температуры 3 (6-канальный регистратор температуры Элемер РМТ-69, с дистанционной передачей показаний на ПК). Затем засыпали оставшееся количество шихты. Температуру электролита измеряли термопарой 9 типа К.

Для определения скорости проникновения электролита в корку к хромелиевым проволокам термопарной группы 4 и к штырю 10 подсоединяли источник постоянного тока. При достижении электролитом кончика термопары контроллер 3 показывал скачок температуры и сигнализировал об ошибке. После этого источник тока отсоединялся от данной термопары. После достижения установившихся значений температуры стальная труба 5 вместе с полученной коркой извлекалась из графитового стакана.

После остывания корки фиксировали ее массу, толщину и высоту сыпучего покрытия, лежащего сверху корки. Зная эти данные, получали среднюю плотность корки, вычисленную, исходя из массы и толщины корки. Измерение плотности корки проведено в трех ее слоях: в верхней, средней и нижней части корки (методом гидростатического взвешивания, ГОСТ 2409-95 [23]), анализ корки на механическую прочность (на прессе Satoc МК Ш 60 HV, ГОСТ 10180-90 [24]), газопроницаемость (измерялась аппаратом RDC-145) и содержание в ней глинозема (химический анализ). Корка вертикально разрезалась в месте установления термодарной группы, и определение положения термодар в вертикальном разрезе корки позволило рассчитать локальную теплопроводность корки в различных зонах. Теплопроводность определена, исходя из распределения температур в корке и сыпучем покрытии. С поверхности сыпучего покрытия в окружающую атмосферу тепло переносится конвекцией и тепловым излучением. Принимаем, что для данной лабораторной ячейки направление теплового потока было только вертикальным, так как стенки стальной трубы 5 были теплоизолированы. Тогда конвективный тепловой поток  $Q_k$  определяется:

$$Q_k = h_v \cdot (T_n - T_v),$$

где  $h_v$  — коэффициент конвективного теплопереноса между воздухом и плоской горизонтальной поверхностью сыпучего покрытия;  $T_n$  — температура поверхности сыпучего покрытия;  $T_v$  — температура воздуха над трубой.

Тепловой поток излучением с поверхности сыпучего покрытия  $Q_n$  может быть определен по уравнению:

$$Q_n = \varepsilon_n \cdot \sigma \cdot ((T_n + 273)^4 - (T_v + 273)^4),$$

где  $\varepsilon_n$  — излучательная способность поверхности сыпучего покрытия;  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) — постоянная Стефана – Больцмана.

Общий тепловой  $Q$  поток будет равен:

$$Q = Q_k + Q_n.$$

Теплопроводность корки рассчитывали по уравнению:

$$\lambda_k = L_k \cdot Q / (T_s - T_p),$$

где  $\lambda_k$  — теплопроводность корки;  $L_k$  — толщина корки;  $T_s$  — температура электролита;  $T_p$  — самая низкая из возможных температур, при которой жидкий электролит может существовать в корке.

Измеренные температуры в верхнем слое электролита и в корке показывают существенный разброс. В некоторых случаях зафиксированные значения гораздо ниже, чем возможно для системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ . Тот факт, что зафиксированная температура в верхнем слое часто ниже теоретического предела можно объяснить тем, что спай термодары охладился вблизи верхнего слоя электролита в корке. Доля жидкого электролита в верхнем слое корки очень низка, а тепловой градиент велик. Оба эти фактора затрудняют определение точного положения и температуры в верхнем слое корки. Из-за существенного разброса измерений температура, зафиксированная в верхнем слое электролита, была признана неподходящей для расчета теплопроводности корки и сыпучего покрытия. Поэтому в данной работе для всех экспериментов  $T_p$  была принята равной 725 °С, так как эта температура, по данным работы [25], близка к тройной перетектической температуре системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ .

Теплопроводность сыпучего покрытия  $\lambda_n$  рассчитали из уравнения:

$$\lambda_{\text{п}} = L_{\text{п}} \cdot Q / (T_{\text{р}} - T_{\text{п}}),$$

где  $L_{\text{п}}$  — толщина сыпучего покрытия.

## Обсуждение результатов

В работе проведен анализ влияния гранулометрического состава электролитсодержащей шихты для формирования корки для укрытия пространства борт - анод на основные свойства последней (**табл. 1**). Содержание дробленого электролита в криолитоглиноземной шихте составляло 50 %, дальнейшее увеличение содержания электролита не представляется рациональным, поскольку на основании данных работы [20] корки с большим содержанием электролита либо не образовывались вообще, либо были слишком мягкими, хрупкими и толстыми. Для сравнения была сформирована корка из первичного глинозема и исследованы ее свойства (см. табл. 1, шихта 1).

Таблица 1

Первоначальный состав шихты для формирования корки

Состав	Содержание первичного глинозема, % (мас.)	Содержание электролита, % (мас.)	Крупность фракции оборотного электролита, мм			
			–0,125	0,125–0,28	0,280–2	2–10
Шихта 1	100	–	–	–	–	–
Шихта 2	50	50	25	25	25	25
Шихта 3	50	50	20	20	30	30
Шихта 4	50	50	10	20	30	40
Шихта 5	50	50	–	20*	40	40

\*Фракция –0,28 мм

Гранулометрический состав первичного глинозема, используемого в составе шихт:

Фракция, мм                    –0,045    0,045–0,063    0,063–0,071    0,071–0,125    +0,125

Содержание, %                    4,3            1,8                    90,6                    0,2                    3,1

Полученные характеристики корок, сформированных из шихт вышеуказанных составов, представлены в **табл. 2**.

Таблица 2

Свойства корок, сформированных из шихт различного гранулометрического состава

Свойства корки и сыпучего покрытия	Шихта 1	Шихта 2	Шихта 3	Шихта 4	Шихта 5
Толщина корки, мм	77	100	90	80	87
Содержание глинозема в корке, % (мас.)	45,1	25,4	34,0	42,0	42,0
Температура, °С:					
– на поверхности раздела корка – электролит	966	965	968	965	961
– на поверхности раздела корка – сыпучее покрытие	725	679	–	698	658
– на поверхности сыпучего покрытия	465	650	612	681	572
Тепловой поток,	1705	3050	2710	2590	2400

Вт/м <sup>2</sup>					
Теплопроводность сыпучего покрытия, Вт/(м·К)	0,15	0,20	0,20	0,20	0,15
Теплопроводность корки, Вт/(м·К)	0,55	1,25	1,15	0,90	0,90
Скорость проникновения электролита в корку, мм/мин	0,46	0,76	0,78	0,81	1,07
Плотность, г/см <sup>3</sup> :					
– верхней части корки	1,46	1,90	2,12	2,20	2,46
– средней части корки	2,00	2,43	(2,66–2,83)	2,70	3,24
– нижней части корки	3,07	2,90	3,05	3,30	3,34
Механическая прочность, МПа	1960	270	830	1020	204
Газопроницаемость, нПм	0,135	0,173	0,147	0,000	23,543

Корка, сформированная только из первичного глинозема (шихта 1), была получена не толстой (77 мм), наиболее прочной (механическая прочность на сжатие составила 1960 МПа), с достаточно плотной нижней частью и рыхлой верхней, с малой газопроницаемостью (0,13 нПм). Все корки, сформированные из электролитсодержащих шихт 2–5, имели теплопроводность в 1,6–2,3 раза большую, чем корка, сформированная из первичного глинозема. Теплопроводность сыпучего покрытия над коркой — несколько больше для электролитсодержащих шихт (0,2 Вт/(м·К)), чем для глиноземной засыпки (0,15 Вт/(м·К)).

Получено сильное влияние уменьшения содержания мелких фракций в оборотном электролите на теплопроводность, механическую прочность и плотность корок, а также скорость проникновения в них электролита и толщину сформированных корок.

Корка, сформированная из шихты с большим содержанием мелкой фракции (шихта 2), имела среднюю теплопроводность 1,25 Вт/(м·К), в то время как у корок, сформированных из шихт с малым содержанием мелкой фракции (шихты 4 и 5), теплопроводность составила 0,9 Вт/(м·К). При этом надо отметить, что в малых областях содержания мелкой фракции дальнейшее уменьшение последней не оказывает существенного значения на теплопроводность полученных корок.

Однако увеличение содержания мелкой фракции приводит к образованию толстых, рыхлых, непрочных корок, обладающих более высокой газопроницаемостью. Исключение мелкой фракции в оборотном электролите из шихты приводит к формированию непрочной газопроницаемой корки.

С увеличением содержания мелкой фракции в оборотном электролите получено уменьшение плотности корок, образованных из соответствующих шихт. Возможно, данное влияние можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, содержание глинозема в шихте достаточно велико, поэтому все полости заполняет глинозем, а не мелкая фракция электролита. Во-вторых, часть мелкой фракции электролита теряется из-за пыления и ее плавления при попадании в ванну.

## Выводы

1. Все корки, сформированные из исследуемых шихт, обладали существенно большей теплопроводностью, чем корка, сформированная из первичного глинозема.

2. Для формирования корок шихта должна содержать как крупные, так и мелкие фракции.
3. Большое количество мелкой фракции приводит к формированию толстых, рыхлых, непрочных корок, обладающих более высокой газопроницаемостью. Однако при этом теплопроводность корки обратного электролита в шихте растет. Необходимо учитывать, что при формировании укрывного материала пространства борт – анод засыпка из мелкодробленого электролита (менее 500 мкм) менее стабильна, чем засыпка из крупнодробленого материала, поскольку мелкая фракция, не оставаясь на поверхности электролита, плавится, попадает в расплав и уходит из засыпки. Кроме того, большое содержание мелкой фракции в шихте приводит к ее сильному пылению, что увеличивает расход материалов и усложняет ведение технологических операций.
4. Исключение мелкой фракции обратного электролита из шихты также приводит к формированию непрочной газопроницаемой корки.
5. На основании лабораторных исследований по формированию и поведению корки с последующим определением свойств корки предложено использование шихты состава, % (мас.): 50 обратного электролита и 50 глинозема. Гранулометрический состав обратного электролита, % (мас.): 10±2,5 класса –0,125 мм; 20±2,5 — 0,125–0,28; 30±2,5 — 0,28–2; 40±2,5 — 2–10 мм. Корка, сформированная в лабораторных условиях на основе этой шихты, имеет следующие характеристики: газопроницаемость — 0 нПм; механическая прочность — 10,2 МПа; теплопроводность — 0,9 Вт/(м·К); плотность в верхней части — 4,2 г/см<sup>3</sup>, в средней — 4,7 г/см<sup>3</sup>, в нижней — 3,6 г/см<sup>3</sup>.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Aljasmi A., Arkhipov A., Alzarooni A.** Evaluation of anode cover heat loss // ICSOBA 33rd Conference and Exhibition in Dubai from 29 November to 1 December 2015.
2. **Slaugenhaupt M. L., Bruggeman J. N., Tarcy G. P., Dando N. R.** Effect of open holes in the crust on gaseous fluoride evolution from pots // *Light Metals*. 2003. P. 199–204.
3. **Allard F., Désilets M., LeBreux M., Blais A.** Chemical characterization and thermodynamic investigation of anode crust used in aluminum electrolysis cells // *Light Metals*. 2015. P. 565–570.
4. **Allard F., Désilets M., LeBreux M., Blais A.** The impact of the cavity on the top heat losses in aluminum electrolysis cells // *Light Metals*. 2015. P. 289–294.
5. **Rye K.** Crust Formation in Cryolite Based Baths : Ph. D. thesis. — Trondheim, 1992.
6. **Волберг А. А., Суханов Е. Л., Беляев А. И.** Структура и термофизические свойства поверхности корки, образующиеся в промышленных электролизерах для получения алюминия // *Изв. Наук СССР*. 1964. № 5. С. 45–56.
7. **Семенов В. С., Урда Н. Н.** О теплофизических свойствах настывли и замерзших корок в алюминиевых электролизерах // *Советский журнал цветных металлов*. 1973. № 14. С. 37–39.
8. **Becker A. J., Hornack T. R., Steinback T. J.** In-situ properties of crusts formed with five ores in a Soderberg smelting cell // *Light Metals*. 1987. P. 41–50.
9. **Llavona M. A., Verdeja L. F., Zapico R., Alvarez F., Sancho J. P.** Density, hardness and thermal conductivity of Hall-Heroult crusts // *Light Metals*. 1990. P. 429–438.
10. **Liu X., Taylor M. P., George S. F.** Crust formation and deterioration in industrial cells // *Light Metals*. 1992. P. 489–494.
11. **Zhang Q., Taylor M. P., Chen J. J., Cotton D., Groutzo T., Yang X.** Composition and thermal analysis of crust formed from industrial anode cover // *Light Metals*. 2013. P. 675–680.
12. **Zhang Q., Taylor M. P., Chen J. J.** The melting behaviour of aluminium smelter crust // *Light Metals*. 2014. P. 591–596.
13. **Johnston T. J., Richards N. E.** Correlation between alumina properties and crusts // *Light Metals*. 1983. P. 623–639.
14. **Becker A.** Properties of crust // 7th Int. Course on process metallurgy of aluminium. inst. of Inorg. Chemistry, the Norwegian Institute of Technology, May-June 1988.

15. **Rye K. A., Thonstad J., Liu X.** Heat transfer, thermal conductivity, and emissivity of Hall-Heroult top crust // *Light Metals*. 1995. P. 441–449.
16. **Townsend D. W., Boxall L. G.** Crusting behaviour of smelter aluminas // *Light Metals*. 1984. P. 649–665.
17. **Less L. N.** The crusting behaviour of smelter aluminas // *Metallurgical Transactions*. 8B. 1977. P. 219–225.
18. **Johnson A. R.** Alumina crusting and dissolution in molten electrolyte // *J. Metals*. 1982. Vol. 34, No. 3. P. 63–68.
19. **Gerlach J.** Dissolution and interaction between alumina and cryolite melts // *Proc. 1<sup>st</sup> Int. Symp. Molten Salts Chem. Tech.* Kyoto, 1983. P. 89–92.
20. **Woodfield D., Picot G., Harding M.** Toward Optimum Anode Cover. – Eighth Australasian Aluminium Smelter Technology Conference and Workshops, 2004.
21. **Llavona M. A., Verdeja L. F., Alvarez F., Garcia M. P., Sancho J. P.** Formation and characterization of aluminium electrolysis crusts // *Light Metals*. 1990. P. 439–446.
22. **Васюнина Н. В., Васюнина И. П., Михалев Ю. Г., Виноградов А. М.** Растворимость и скорость растворения глинозема в кислых криолитоглиноземных расплавах // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2009. № 4. С. 24–29.
23. **ГОСТ 2409-95.** Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. — Введ. 1997.01.01.
24. **ГОСТ 10180-90.** Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. — 1991.01.01.
25. **Skybakmoen E., Solheim A., Sterten A.** Phase diagram for the system  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Part II: Alumina solubility // *Light Metals*. 1990. P. 317–323.

### Подрисуночная подпись

Экспериментальная установка для формирования корки

1 — источник тока; 2 — реостат; 3 — контроллер температуры; 4 — термодарная группа; 5 — трубка из нержавеющей стали; 6 — электролит; 7 — стакан графитовый; 8 — кронштейн; 9 — термодара; 10 — токоподвод; 11 — электропечь

## INFLUENCE OF THE GRANULOMETRY OF THE CRYOLITE-ALUMINA MIX FOR COVERING THE SPACE OF THE SIDE-ANODE OF THE ALUMINUM REDUCTION CELL ON CRUST FORMATION

### Information about authors

N. V. Vasyunina, Assistant Professor of a Chair of Metallurgy of Non-Ferrous Metals<sup>1</sup>

Email: Nvvasyunina@gmail.com

N. A. Sharypov, Senior Lecturer of a Chair of Automation of production processes in metallurgy<sup>1</sup>

S. K. Zhed', manager<sup>2</sup>

I. P. Vasyunina, Assistant Professor<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia.

<sup>2</sup> LLC “RUSAL Engineering-Technical Center”, Krasnoyarsk, Russia.

### Abstract

Cryolite-alumina crust is responsible for about 10% of the heat released in the cell. The permeability of the crust plays an important role when it comes to the emissions of gases from aluminum production. Thus, in order to ensure a stable energy balance and reduce emissions, under conditions of a tendency to increase the amperage on an aluminum cells, it is necessary to ensure



the formation of a gas-tight, holistic, maximally thermal conductivity and sufficiently strength crust into the space of the side-anode. The influence of the granulometry of the cryolite-alumina mix on the thickness, mechanical strength, thermal conductivity, gas permeability and density of the crust formed from it is considered in the article. The formation of the crust from the cryolite-alumina mix was carried out in a steel pipe with the creation of a unidirectional heat flux with fixation of the temperature gradient over the thickness of the crust. The thermal conductivity was determined from the distribution of temperatures in the crust and loose coating. Crusts were formed from 5 different cryolite-alumina mixes: one for comparison from primary alumina, the content of the crushed bath material in the cryolite-alumina mix of the remaining was 50%. The strong decrease in the content of fines in the crushed bath material for thermal conductivity, mechanical strength and density of crusts, as well as the penetration rate of electrolyte in them and the thickness of the formed crusts were obtained. All the crusts formed from the studied mixes had a significantly higher thermal conductivity than the crust formed from the primary alumina. A large amount of fine fraction leads to the formation of thick, loose, unstable crusts that have a higher gas permeability, but the thermal conductivity of the crust increases with the content of the fine fraction of the crushed bath material in the mix.

**Key words:** aluminum reduction cell, crust, cover, alumina, cryolite-alumina mix, crushed bath material, granulometry, particle size distribution.

## References

1. Aljasmi A., Arkhipov A., Alzarooni A. Evaluation of anode cover heat loss. *ICSOBA 33rd Conference and Exhibition in Dubai from 29 November to 1 December 2015*.
2. Slaugenhaupt M. L., Bruggeman J. N., Tarcy G. P., Dando N. R. Effect of open holes in the crust on gaseous fluoride evolution from pots. *Light Metals*. 2003. P. 199–204.
3. Allard F., Désilets M., LeBreux M., Blais A. Chemical characterization and thermodynamic investigation of anode crust used in aluminum electrolysis cells. *Light Metals*. 2015. P. 565–570.
4. Allard F., Désilets M., LeBreux M., Blais A. The impact of the cavity on the top heat losses in aluminum electrolysis cells. *Light Metals*. 2015. P. 289–294.
5. Rye K. Crust Formation in Cryolite Based Baths : Ph. D. thesis. — Trondheim, 1992.
6. Volberg A. A., Sukhanov E. L., Belyaev A. I. Structure and thermophysical properties of the surface of the crust formed in industrial reduction cells for aluminum production. *News of the Academy of Sciences of the USSR*. 1964. No. 5. P. 45–56.
7. Semenov V. S., Urda N. N. On the thermophysical properties of accretions and frozen crusts in aluminium electrolytic cells. *Soviet Journal of Non-ferrous Metals*. 1973. No. 14. P. 37–39.
8. Becker A. J., Hornack T. R., Steinback T. J. In-situ properties of crusts formed with five ores in a Soderberg smelting cell. *Light Metals*. 1987. P. 41–50.
9. Llavona M. A., Verdeja L. F., Zapico R., Alvarez F., Sancho J. P. Density, hardness and thermal conductivity of Hall-Heroult crusts. *Light Metals*. 1990. P. 429–438.
10. Liu X., Taylor M. P., George S. F. Crust formation and deterioration in industrial cells. *Light Metals*. 1992. P. 489–494.
11. Zhang Q., Taylor M. P., Chen J. J., Cotton D., Groutzo T., Yang X. Composition and thermal analysis of crust formed from industrial anode cover. *Light Metals*. 2013. P. 675–680.
12. Zhang Q., Taylor M. P., Chen J. J. The melting behaviour of aluminium smelter crust. *Light Metals*. 2014. P. 591–596.
13. Johnston T. J., Richards N. E. Correlation between alumina properties and crusts. *Light Metals*. 1983. P. 623–639.
14. Becker A. Properties of crust. *7th Int. Course on process metallurgy of aluminium. inst. of Inorg. Chemistry, the Norwegian Institute of Technology*, May-June 1988.
15. Rye K. A., Thonstad J., Liu X. Heat transfer, thermal conductivity, and emissivity of Hall-Heroult top crust. *Light Metals*. 1995. P. 441–449.

16. Townsend D. W., Boxall L. G. Crusting behaviour of smelter aluminas. *Light Metals*. 1984. P. 649–665.
17. Less L. N. The crusting behaviour of smelter aluminas. *Metallurgical Transactions*. 8B. 1977. P. 219–225.
18. Johnson A. R. Alumina crusting and dissolution in molten electrolyte. *J. Metals*. 1982. Vol. 34, No. 3. P. 63–68.
19. Gerlach J. Dissolution and interaction between alumina and cryolite melts. *Proc. 1<sup>st</sup> Int. Symp. Molten Salts Chem. Tech.* Kyoto, 1983. P. 89–92.
20. Woodfield D., Picot G., Harding M. Toward Optimum Anode Cover. – Eighth Australasian Aluminium Smelter Technology Conference and Workshops, 2004.
21. Llavona M. A., Verdeja L. F., Alvarez F., Garcia M. P., Sancho J. P. Formation and characterization of aluminium electrolysis crusts. *Light Metals*. 1990. P. 439–446.
22. Vasyunina N. V., Vasyunina I. P., Mikhalev Yu. G., Vinogradov A. M. Solubility and dissolution rate of alumina in acidic cryolite-alumina melts. *Proceedings of Higher Schools. Nonferrous Metallurgy*. 2009. No. 4. P. 24–29.
23. GOST 2409-95. Refractories. Method for determining apparent density, open and total porosity, water absorption. – 1997.01.01.
24. GOST 10180-90. Concretes. Methods for determining the strength of the control samples. – 1991.01.01.
25. Skybakmoen E., Solheim A., Sterten A. Phase diagram for the system  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 -$

A

l

2

O

3

.

P

a

r

t

I

I

:

A

l

u

m

i

n

a

s

o

l

u

b

i

l

i

t

y

.

L