

УДК 669.71:620.9.1

**ПОДБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИИ СТАЛЬНОГО БЛЮМСА АЛЮМИНИЕВОГО
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА**

1. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**SELECTION AND STUDY OF MATERIAL PROPERTIES FOR
ELECTRICAL INSULATION OF STEEL BLUMA ALUMINUM
ELECTROLYZER**

1. Mechanical properties

Шахрай Сергей Георгиевич, канд. техн. наук, e-mail: shahrai56@mail.ru

Михалев Юрий Глебович, докт. хим. наук, e-mail: y.mihalev@bk.ru

Калиновская Татьяна Григорьевна, канд. техн. наук, e-mail: ktgrig@rambler.ru

Архипов Геннадий Викторович, канд. техн. наук, e-mail: gennadiy.arkhipov@rusal.com

Иванова Антонина Модестовна, e-mail: elterk@yandex.ru

¹ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Россия, г. Красноярск;

² – ООО ИТЦ РУСАЛ, Россия, г. Красноярск;

³ - ООО «НТЦ Элтер», Россия, г. Красноярск

Sergey G. Shahrai¹, Yuri G. Mikhalev¹, Tatiana G. Kalinovskaya¹, Gennadiy V. Arkhipov²

Abstract

Development of the modern aluminum industry is characterized by search of methods and ways for electrolysis cell capacity increase, reductions of emissions in environment and decrease in consumption of energy resources in compliance with requirements of the Federal law №7 "About environmental protection" from 1.10.2002, and the Federal law № 261 "About energy consumption and increase of power efficiency, and about modification of separate acts of the Russian Federation" from 11.23.2009.

It is possible to decrease specific consumption of electricity and increase CE (current efficiency) in aluminium electrolysis process with reduction of ACD (anode-cathode distance), and decrease horizontal currents in aluminum at the same time.

Horizontal currents decrease can be reached by placement of electrical insulation between the cathode block and collector bar on a border "side ledge – a projection of the periphery of the anode". The most technologically and economically favourable use to the heat-resistant concrete as electroinsulation, possessing the following properties: good adhesion to steel, chemical resistance to influence of cryolite-alumina melt, small strength on compression. The lowered strength and violence of concrete are necessary, because the thermal expansion of cathode materials during warming up of a heat start-up to the working temperature at the high resistance to compression, there is a risk of increase in load of the cathode block and formations of cracks. Besides, such properties of concrete will allow to reduce risk of destruction of the cathode block in case of increase in volume of an electroinsulating insert under the influence of the electrolyte penetration.

As a result of researches of mechanical properties of some heat-resistant materials in the conditions were received in paper. Except, result of researches of influence of high temperatures for the purpose the choice of optimal composition of material for electrical insulation for collector bar in the aluminium electrolysis cells, are given in article.

Keywords: aluminium cell, bluma steel, heat-resisting insulating material, concrete, horizontal currents, strength, modulus of elasticity, electrical resistance, energy efficiency.

Развитие современной алюминиевой промышленности характеризуется поиском методов увеличения мощности электролизеров, сокращения выбросов в окружающую среду и снижения потребления энергоресурсов в соответствии с требованиями Федерального закона №7 «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 г. и Федерального закона №261 «Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» от 23.11.2009 г.

При производстве алюминия снизить удельный расход электроэнергии и повысить выход по току возможно за счет уменьшения расстояния между анодом и катодом с одновременным снижением горизонтальных токов в расплавленном алюминии.

Снижение горизонтальных токов может быть достигнуто размещением электроизоляции между катодным угольным блоком и блумсом на участке «граница настыли – проекция периферии анода на подину». В качестве электроизоляции наиболее технологично и экономично использовать жаростойкий материал, обладающий следующими свойствами: хорошая адгезия к стали, химическая стойкость к воздействию криолит-глиноземного расплава, достаточно малый предел прочности на сжатие. Пониженные прочность и жесткость необходимы в связи с тем, что при термическом расширении материалов подины в период прогрева ванны до рабочей температуры при высоком

сопротивлении сжатию существует риск увеличения нагрузки на угольный катодный блок и образования в нем трещин. Кроме того, такие свойства материала позволят снизить риск разрушения катодного угольного блока в случае увеличения объема электроизоляционной вставки под воздействием проникающего в нее электролита.

В статье приводятся результаты исследований механических свойств некоторых жаростойких материалов для электроизоляции блюмсов алюминиевого электролизера в условиях воздействия высоких температур, с целью выбора оптимального состава.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер, стальной блюмс, жаростойкий электроизоляционный материал, бетон, горизонтальные токи, прочность, модуль упругости, энергоэффективность

Введение

Одним из путей снижения удельного расхода электроэнергии является уменьшение межполюсного расстояния алюминиевого электролизера [1] при одновременном повышении магнитогидродинамической стабильности. Последнее может быть достигнуто различными методами [2; 3; 4], в том числе уменьшением горизонтальной составляющей плотности тока в алюминии [5], за счет перераспределения тока в металле, обусловленном изменением конструкции катода, что приводит к снижению скорости движения межфазной границы алюминий-электролит и амплитуды волн [1; 5; 6; 7; 8].

Уменьшить горизонтальную составляющую плотности тока можно электроизоляцией угольного блока от блюмса около борта электролизера на участке «граница настыли - проекция периферии анода на подину». В качестве электроизоляционного материала (ЭМ) наиболее технологичным и экономичным является жаростойкий бетон, т.к. он имеет хорошую адгезию к стали [9; 10] и образует вокруг блюмса, по мере застывания, «короб» (рис. 1), не проводящий электрический ток.

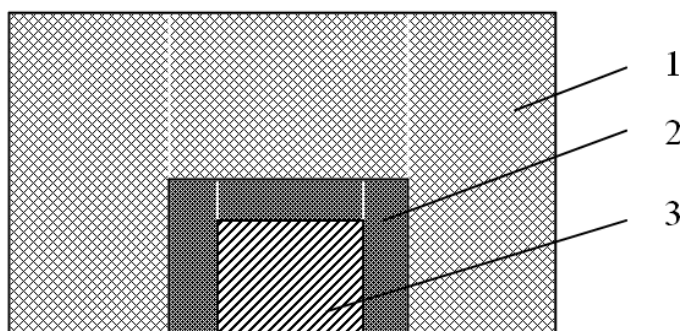
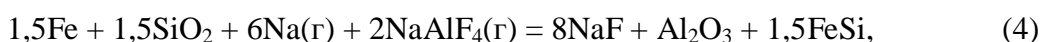
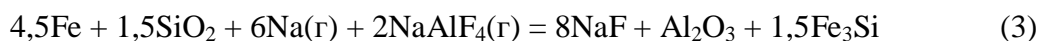
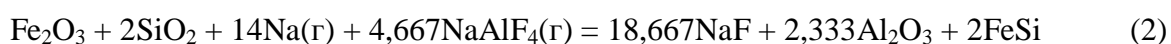
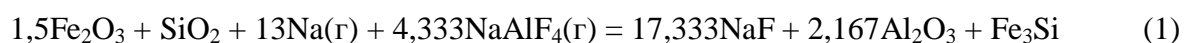


Рисунок 1 – Схема электроизоляции блюмса бетоном – поперечный разрез: 1 – подовый блок; 2 – бетонная вкладка («короб»); 3 – блюмс

Важными свойствами ЭМ являются также химическая стойкость к воздействию криолит-глиноземного расплава, невысокий модуль упругости и достаточно малая прочность на сжатие (порядка 0,1 МПа при рабочих температурах). Потребность в электроизоляционном материале с низкой прочностью и жесткостью обусловлена тем, что в процессе эксплуатации, под воздействием электролита, происходит объемное расширение бетона и существует риск образования трещин в угольном катодном блоке. Композиции для электроизоляционных вставок содержат, помимо тонкомолотого наполнителя, связующего и отвердителя еще и наполнитель-разрыхлитель или, так называемый «вспучиватель», снижающий прочность на сжатие.

В настоящее время для электроизоляции блюмсов зачастую используется бетон, включающий в свой состав наполнитель шамотный ЗБШ кл. 4 в качестве наполнителя; вермикулит вспученный средний, Марка 150 – в качестве материала, снижающего прочность на сжатие, жидкое стекло с плотностью $1,30 \div 1,36 \text{ г/см}^3$ в качестве связующего и кремнефторид натрия, как отвердитель для ускорения схватывания бетона. Этот состав не обладает достаточной химической стойкостью, поскольку в процессе эксплуатации электролизера оксиды кремния, алюминия и др., входящие в состав жаростойкого бетона, а также пары натрия и тетрафторалюмината натрия, проникающие сквозь тело бетона к блюмсу, контактируют с оксидами железа, покрывающими блюмс, и с самим железом. В результате, на границе бетон – блюмс и в теле бетона могут образовываться интерметаллиды, например, по следующим реакциям:



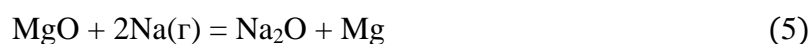
изменения стандартной энергии Гиббса ΔG^0 в результате протекания которых при температуре 900 °С – рабочей температуре бетона, равны соответственно, кДж: – 2108,47; – 1978,544; – 708,466; – 667,273.

Такие интерметаллиды, обладающие металлической проводимостью и снижающие электроизоляционные свойства бетонной вставки, действительно обнаруживаются в составе бетона используемого для электроизоляции блюмсов, в электролизерах, проработавших достаточно долгое время (25 месяцев) [11]. По видимому, могут проходить и другие реакции, приводящие к росту электропроводности, например, с образованием интерметаллидов железа с алюминием, таких как Fe_3Al , FeAl , Fe_2Al_3 , FeAl_2 , FeAl_3 , Fe_2Al_5 [12]. Поэтому целью

настоящей работы является поиск составов и исследование свойств жаростойких бетонов для электроизоляции блумсов, обладающих высокой химической стойкостью к воздействию электролита и низкой прочностью на сжатие.

Обоснование состава электроизоляционного материала

Для снижения риска образования интерметаллидов целесообразным представляется использование материала, в котором наполнителем является магнезитовый порошок с высоким содержанием MgO (около 80 %), связующим – жидкое стекло, а отвердителем – нефелиновый шлам. Дело в том, что оксид магния устойчив к воздействию паров натрия. Изменение стандартной энергии Гиббса реакции

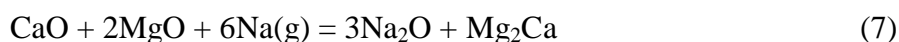


при 900 °С равно 216,024 кДж. Но даже, если магний будет образовываться в результате более сложных реакций, например,



ΔG° которой при 900 °С равно – 185,801 кДж, опасаться образования интерметаллидов с металлической проводимостью не следует, поскольку железо практически не взаимодействует с магнием [12]. Магний же, являясь сильным восстановителем, не будет находиться в свободном виде.

Замена кремнефторида натрия на нефелиновый шлам снижает количество вносимого в футеровку электролизера натрия при неизменном количестве вносимого кремния. При этом взаимодействие оксидов магния и кальция, содержащихся в нефелиновом шламе, с паром натрия при 900°С по реакции



термодинамически маловероятно ($\Delta G^\circ = 656,224$ кДж) и не приводит к образованию интерметаллида Mg_2Ca [12], который является сильным восстановителем.

В новом составе в качестве связующего можно использовать жидкое стекло, а в качестве материала, снижающего прочность – вспученный вермикулит.

Подготовка и методика испытаний образцов электроизоляционного материала

Были подготовлены и испытаны 4 состава электроизоляционных материалов – жаростойких бетонов (составы 1–4), приведенные в таблице 1, свойства которых сравнивались со свойствами образцов бетона с шамотным наполнителем (состав 0), используемого в настоящее время алюминиевыми заводами.

Таблица 1 – Составы образцов испытываемого электроизоляционного бетона (% об.)

Компоненты	Содержание компонентов в образцах, % об.				
	№0	№1	№2	№3	№4
Порошок магнезитовый (периклазовый) кл. 4 ППЭ-88 ГОСТ 24862-81	-	48	34	43	32
Заполнитель шамотный ЗБШ кл. 4, ГОСТ23037-99	34	–	–	–	11
Вермикулит вспученный средний, Марка 150, ГОСТ12865-67	34	20	34	25	25
Жидкое стекло, плотность $1,30 \div 1,36$ г/см ³ , ГОСТ 13078-81	27	27	27	27	27
Кремнефтористый натрий, ТУ 113-08-587-86	5	5	5	–	–
Шлам нефелиновый, ТУ 1789-067-00196368-2000	–	–	–	5	5

Подготовка образцов бетона осуществлялась предварительным смешиванием сухих компонентов в течение 8 – 10 минут с помощью мешалки для сухих смесей, приводимой в действие электродрелью, до получения однородной массы. После добавления связующего (жидкого стекла) перемешивание велось в течение 10 – 15 минут, до получения гомогенной смеси, которая заливалась в цилиндрические формы диаметром от 40 до 50 мм и высотой от 50 до 80 мм. Предварительная сушка и твердение бетона происходили при комнатной температуре в течение 48 часов. Затем образцы извлекались из форм и при температуре 120 ± 10^0 С подвергались окончательной сушке в электродуговой печи в течение 3 часов.

В настоящей работе выбор приемлемого состава бетона определялся механическими характеристиками (модулем упругости и пределом прочности на сжатие), которые определяли на специальной установке ИК-4 [13], в устройстве, представленном на рис. 2. Оснастка для испытания изготовлена из стали марки 12Х18Н10Т.

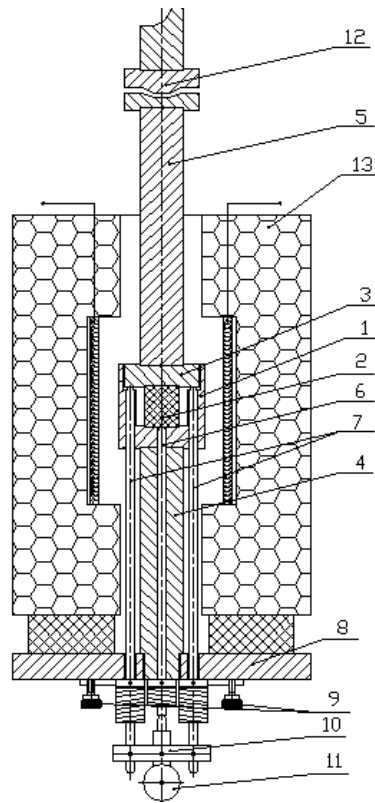


Рисунок 2 – Устройство для определения прочности и модуля упругости: 1 – стакан; 2 – образец; 3 – опорная площадка; 4 – нижняя опора; 5 – нагрузочный стержень; 6 – опорный стержень; 7 – измерительные стержни; 8 – опорная плита. 9– опорные пружины с винтами фиксаторами; 10 – держатель датчика; 11 – датчик; 12 – цилиндр с выступом; 13 – печь.

Испытания образцов производили в интервале температур от 20 до 950 °С. Относительную линейную деформацию сжатия ε , %, определяли по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} \cdot 100 = (n - n_0) \cdot \frac{M}{h_0} \cdot 100 \quad (8)$$

где: Δh – абсолютное изменение высоты образца, мм; h_0 – начальная высота образца, мм; n_0 – показание датчика перемещения при отсутствии нагрузки; n – показание датчика перемещения при сжатии; M – коэффициент градуировки (калибровки) датчиков.

Напряжение сжатия σ , МПа, определяли по формуле:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (9)$$

где: F – усилие сжатия образца, Н; A – площадь поперечного сечения образца, мм².

Модуль упругости бетона E , МПа определяли как тангенс угла наклона прямолинейного участка диаграммы сжатия образца $\sigma = f(\varepsilon)$ к оси деформаций [14],

$$E = tg\alpha = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (10)$$

Предел прочности на сжатие вычисляли по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{F_{max}}{A} \quad (11)$$

где: F_{max} – разрушающая нагрузка, Н.

Результаты и обсуждение

Результаты механических испытаний на сжатие экспериментальных электроизоляционных материалов - жаростойких бетонов составов 1 – 4 и контрольного бетона состава 0 при различных температурах приведены на рисунках 3 и 4.

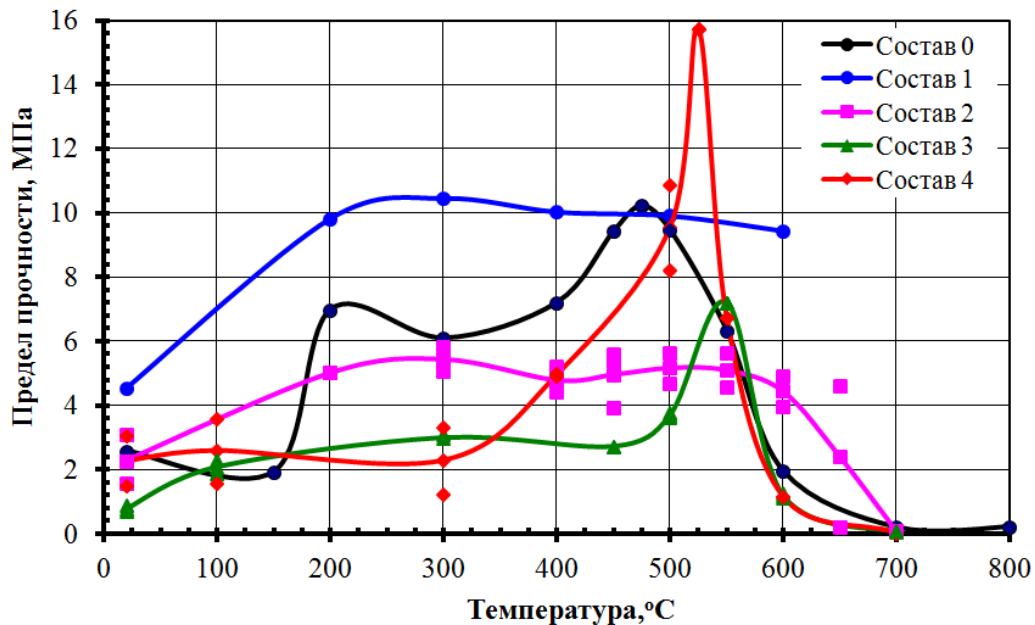


Рисунок 3 – Зависимость предела прочности на сжатие бетонов от температуры

Видно, что бетон состава 1 во всем интервале температур имеет более высокие, чем контрольный бетон значения предела прочности (рис. 3). Прочность бетона состава 2 в интервале температур 200 – 550°C ниже, а при 600 – 700°C несколько выше, чем у бетона состава 0. Бетон состава 4 в интервале 20 – 500°C близок по прочности к бетону состава 0, однако при температурах 500 – 550 °C его кривая предела прочности имеет резкий скачок, и прочность значительно превышает прочность бетона состава 0. Результаты испытаний образцов бетона состава 3 показывают, что его предел прочности имеет более низкие значения практически во всем интервале температур, чем у контрольного бетона.

Исследование модуля упругости, отражающего сопротивление упругой деформации бетонов при различных температурах [14], показывает, что жесткость бетонов состава 1 и 2 во всем интервале температур превышает аналогичную характеристику контрольного бетона (рис. 4). Модуль упругости бетона состава 4 в интервале температур 20 – 500°C несколько выше, чем у бетона состава 0, и только при более высоких температурах показатели жесткости экспериментального и контрольного бетонов близки по значениям. Бетон состава 3 практически во всем интервале температур значительно превосходит остальные экспериментальные бетоны по требуемым показателям жесткости (кривая зависимости модуля упругости лежит ниже, чем у бетонов 1, 2 и 4). В сравнении с контрольным бетоном при температурах 20 – 300°C и 500 – 950°C он имеет близкие, а при 300 – 500°C более низкие значения модуля упругости, чем у бетона состава 0.

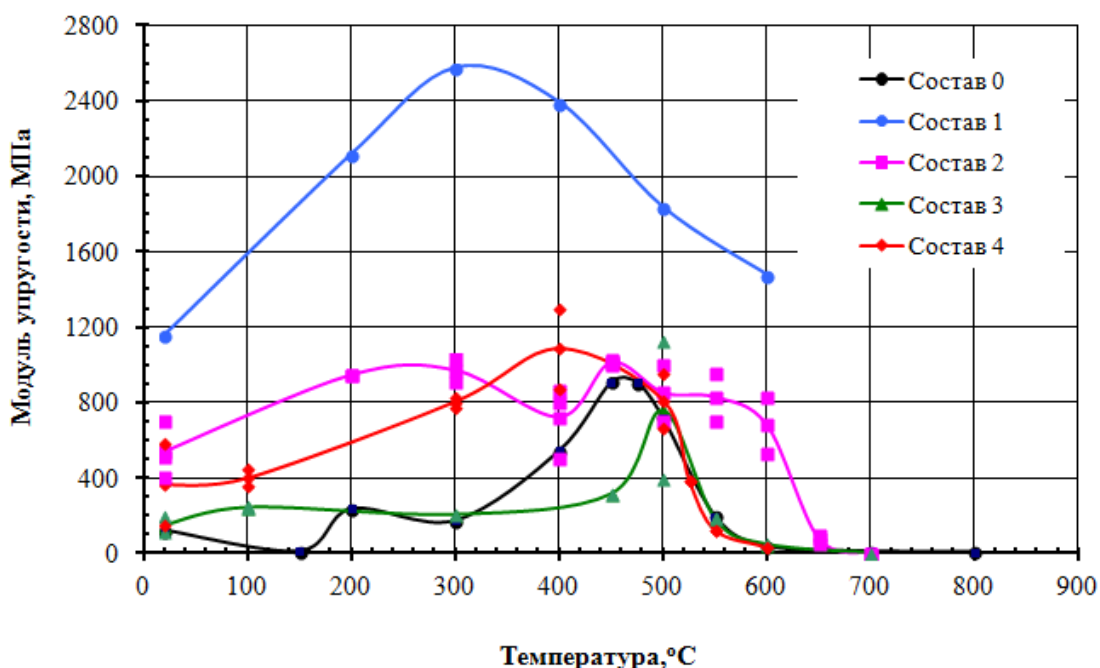
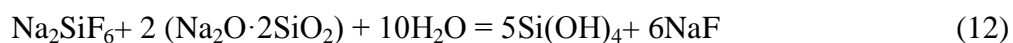


Рисунок 4 – Зависимость модуля упругости бетонов от температуры

Высокая прочность бетонов составов 0, 1 и 2, содержащих в качестве отвердителя кремнефторид натрия, вероятно обусловлена тем, что их твердение происходит в результате образования коллоидного клея $\text{Si}(\text{OH})_4$, в соответствии с реакцией:



в отличие от бетонов составов 3 и 4, не содержащих кремнефторид натрия.

Образующийся $\text{Si}(\text{OH})_4$ приобретает максимальную прочность после высушивания и перекристаллизации в SiO_2 с выделением воды. При этом кремнефтористый натрий является

сильно действующим плавнем, понижающим огнеупорные свойства бетонов на жидком стекле при рабочих температурах электролизера [14; 15].

Сравнительный анализ механических характеристик бетонов позволяет сделать вывод о том, что экспериментальные бетоны составов 1, 2 и 4, как имеющие достаточно высокую жесткость, нежелательно использовать для заделки блюмсов. Это связано с тем, что при термическом расширении материалов подины в период прогрева ванны до рабочей температуры и высокого сопротивления сжатию бетонной вкладки существует риск увеличения нагрузки на угольный катодный блок и образования в нем трещин. По результатам механических испытаний наиболее приемлемым является бетон состава 3, который по показателям жесткости и прочности наиболее соответствует требованиям, предъявляемым к бетонам, используемым для электроизоляции блюмсов.

Выводы

Экспериментальные исследования свойств жаростойких бетонов показали, что для использования в условиях действующего электролизера в качестве материала для электроизоляции стальных блюмсов наиболее предпочтителен бетон состава 3. Выбор в его пользу обосновывается химическим составом (наполнителем является магнезит – материал, стойкий к воздействию паров натрия), прочностными характеристиками (модулем упругости и прочностью на сжатие менее 0,1 МПа в диапазоне температур 800 – 900°С).

Статья подготовлена с использованием результатов работ, выполненных в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы», по соглашению № 14.579.21.0032 по теме: «Разработка технологии получения алюминия со снижением расхода электроэнергии на действующих электролизерах на 300-1000 кВт*ч/т алюминия». Уникальный идентификатор RFMEF157914X0032.

Библиографический список

1. P. Thibeault, S. Bécasse, A. Blais, P. Côté, L. Fiot, F. Laflamme. Rio tinto alcan ap4x low energy cell development / Light Metals. 2013. p. 543-547.

-
2. Feng Naixiang¹, Peng Jianping¹, Wang Yaowu¹, Di Yuezhong¹, You Jin¹, Liao Xian'an. Research and Application of Energy Saving Technology for Aluminum Reduction in China / Light Metals. – 2012. – pp. 563–568.
 3. Liang Xuemin, Chen Xiping, Guo Long, Li Jie, Ding Fengqi, Liu Shiwen, Ren Liangwen, Liu Youyuan. Industrial running of the 530 kA potline in north-western China / Light Metals. – 2014. – pp. 803-807.
 4. Valdis Bojarevics. MHD of aluminum cells with the effect of channels and cathode perturbation elements / Light Metals. – 2013. – pp. 609–614.
 5. Yan Feiya, Marc Dupuis, Zhou Jianfei, Ruan Shaoyong. In depth analysis of energy-saving and current efficiency improvement of aluminum reduction cells / Light Metals. 2013. p. 537-542.
 6. Li Jie, Lu Xiao-jun. Industrial Test of Low-voltage Energy-saving Aluminum Reduction Technology / Light Metals, 2010, p. 399 – 404.
 7. Wang Ziqian, Feng Naixiang. Study of Surface Oscillation of Liquid Aluminum in 168kA Aluminum Reduction Cells with a New Type of Cathode Design / Light Metals, 2010, p. 485 – 488.
 8. Renevon Kaenel, Jacques Antille. Modeling of Energy Saving by using Cathode Design and Inserts / Light Metals, 2011, p. 569 – 574.
 9. Справочник строителя. Строительная техника, конструкции и технологии. Т.1. Сб. под ред. Х.Нестле, перевод с немецкого Соловьев А.К. М.: Техносфера, 2007. – 520 с.
 10. Шаймухаметов А.А., Габитов А.И. Адгезия цементной композиции к стали / Башкирский химический журнал. 2007, т. 14. – с. 83-85.
 11. Разработка способов снижения потерь тепла, электрического сопротивления и повышения МГД стабильности электролизеров для производства алюминия: отчет о НИР / ФГАОУ ВО «Сиб. федер. ун-т»; рук. Поляков П.В.; исполн.: Михалев Ю.Г., Калиновская Т.Г., Шахрай С.Г. [и др.]. – Красноярск, 2014. 184 с. № ГР. 114121750014. Инв. № 315041670003.
 12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3Т.: Т.1 / Под общей ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.
 13. Архипов Г.В., Архипов А.Г. Установка для исследования физико-механических свойств угольных продуктов. Патент РФ №2178884, опубл. 27.01.2002 г.
 11. Горшков А.Г., Трошин В.Н., Шалашилин В.И. / Сопротивление материалов. Учеб. пос. 2-е изд., исправл. – М.: Физматлит, 2005, – 544 с.
 15. Электронный ресурс: <http://www.markmet.ru/ogneupornie-materialy/ogneupornye-betony-na-zhidkom-stekle>.