

УДК 669:620.193

Анализ состояния и динамики износа бортовой футеровки в катодах алюминиевых электролизеров

**А.В. Прошкин^{а*}, В.В. Пингин^а, П.В. Поляков^б,
Т.Г. Калиновская^б, А.М. Погодаев^б, Л.А. Исаева^б**

^а ИТЦ ООО РУС Инжиниринг

Россия 660111, Красноярск, ул. Пограничников, 37, стр.1

^б Сибирский федеральный университет

Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Received 15.05.2013, received in revised form 22.05.2013, accepted 31.05.2013

Для повышения срока службы бортовой футеровки электролизеров производства первичного алюминия, работающих на силе тока 300 кА, проведено исследование процессов разрушения SiC-блоков различных производителей. На основе результатов сухих выбоек электролизеров, рентгеноспектрального и фазового анализа выявлено, что в процессе работы между SiC-блоками и кожухами электролизеров образуются дефекты в виде зазоров и слоев окалины, которые препятствуют теплопередаче и сокращают срок службы электролизеров. Проведена оценка динамики максимального износа бортовых блоков различных производителей. Показано, что из-за конструктивного заземления фланцевым листом температурные деформации кожуха вызывают изгиб карбидокремниевых блоков и их повреждение на уровне расположения зеркала расплава электролита.

Ключевые слова: электролизер, бортовая футеровка, эрозия, разрушение, Si₃N₄-SiC.

Введение

В настоящее время наиболее широко применимы материалы для футеровки алюминиевых электролизеров – SiC-изделия на нитридной связке [1]. Эрозия бортовой футеровки является обычной проблемой на ваннах, работающих на высокой силе тока. Известно [2], что современные бортовые блоки из карбида кремния на нитридной связке в рабочей среде электролизера химически нестабильны и при отсутствии защитного гарнисажа и настыли могут изнашиваться вплоть до разрушений при контактировании материала блока с газовой фазой, криолитоглиноземным расплавом и жидким алюминием. Исследованию механизмов разрушения карбидокремниевых блоков посвящено достаточно много публикаций [3-5], однако многие вопросы остаются невыясненными. В частности, отсутствуют сведения о влиянии условий длительной совместной работы указанных блоков и металлического кожуха, а также серосодержащих компонентов на стойкость бортовой карбидокремниевой футеровки и материала прилегающе-

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: aleksandr.proshkin@rusal.com

го кожуха. В статье на примере карбидокремниевых блоков, установленных в конструкциях электролизеров РА 300, уточняется механизм разрушения бортовой футеровки. На основе результатов сухих выбоек, данных о вещественном составе выявлены особенности механизма разрушения SiC-блоков в процессе их длительной эксплуатации.

Материалы и методы. Исследование разрушения бортовой футеровки при электролизе проводили на промышленных катодных устройствах электролизеров РА-300 [6] с различным сроком службы и разными материалами бортовой SiC-футеровки. Анализ подверглись бортовые блоки двух групп электролизеров. Первая группа электролизеров была зафутерована с использованием бортовых SiC-блоков Refrax Arg производства Saint-Gobain и мертеля AnnaPlast 76. Монтаж второй группы электролизеров произведен с использованием бортовых SiC-блоков Sicatec 75 производства Litg и мертеля Sicabond. Электролизеры первой группы имели глубину ванны на 85 мм меньше, чем электролизеры второй группы, поэтому степень перекрытия SiC-блоков периферийным швом (так называемой шапочкой) составляла 70 % от их высоты, в то время как для электролизеров второй группы соответствующая величина была равна 57 %. Толщина блоков составляла 70 мм, а их основные характеристики приведены в табл. 1.

Для оценки интенсивности разрушения SiC-блоков и изменений в конструкции бортовой футеровки проводили анализ внешнего вида, макро- и микроструктурные исследования образцов карбидокремниевых блоков после их извлечения из ванны.

Съемку рентгенограмм для РФА осуществляли на автоматизированном рентгеновском дифрактометрическом оборудовании фирмы Shimadzu XRD-6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Расшифровку рентгенограмм проводили с использованием информационно-поисковой системы рентгенофазовой идентификации материалов (ИПС ФИ). В связи с отсутствием стандартов для количественного анализа фазового состава (КРФА) применяли безэталоновый метод рентгенофазового анализа по методу корундовых чисел (RIR ИПС). Съемку рентгенограмм для РСА осуществляли на автоматизированном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре

Таблица 1. Характеристики карбидокремниевых плит

Наименование показателя	Характеристики бортовых плит	
	Refrax Arg	Sicatec 75
Содержание карбида кремния, %	78	75
Содержание нитрида кремния и оксинитрида кремния, %	17,5	20
Содержание свободного остаточного кремния, %	0,35	0,5
Содержание оксида кремния (или общего кислорода), %	0,5	1
Суммарное содержание оксидов железа, алюминия, кальция, %	0,9	1,4
Объемная плотность, г/см ³	2,64	2,68
Кажущаяся пористость, %	17	15,5
Прочность при изгибе, МПа	30	55
Прочность при сжатии, МПа	-	220
Теплопроводность при 900 °С (по методу лазерной вспышки), Вт/м·К	14	20



Рис. 1. Горизонтальные трещины в SiC блоках через 3 месяца (слева) и через 30 месяцев (справа)

фирмы Shimadzu XRF-1800. Для полуколичественного рентгеноспектрального анализа применяли метод фундаментальных параметров.

Результаты сухих выбоек. Сухая выбойка электролизера первой группы, проведенная через 3 месяца после пуска, позволила выявить, что SiC-блоки плотно прилегали к кожуху; было отмечено наличие горизонтальных трещин над верхом периферийного шва без проникновения в них электролита (рис. 1). Отмечено характерное цветовое окрашивание поперечного сечения карбидокремниевых плит, обусловленное их взаимодействием с натрием [3], что приводило к снижению их прочности. В бортовой футеровке аналогичных электролизеров, проработавших 30 и 32 месяца, средняя величина эрозии изменялась от 15 до 25 мм.

Анализ состояния тыльной стороны бортовых блоков после 30 месяцев службы показал отсутствие мертля на части поверхности плит и на поверхности кожуха; также не было обнаружено каких-либо следов окалины. Однако в отличие от электролизера, проработавшего 3 месяца, между кожухом и верхней частью бортовых карбидокремниевых плит появились воздушные зазоры величиной до 2 мм. Сухая выбойка электролизеров, проработавших более 40 месяцев, показала, что средняя величина износа бортовых блоков достигала 44 мм, что соответствовало средней за указанный период скорости износа ~ 1 мм/мес, а зазор между кожухом и верхней частью бортовой карбидокремниевой плиты достигал уже 10 мм (рис. 2).

Аутопсия электролизеров второй группы выявила, что наиболее существенным отличием в состоянии бортовой футеровки этих электролизеров было образование слоев окалины между кожухом и поверхностью SiC-блоков. Толщина слоя окалины в отдельных случаях достигала 30 мм (рис. 3).

Очевидно, что такие продукты коррозии, накапливаясь, изменяли тепловое сопротивление бортовой футеровки, способствовали снижению защитных свойств гарнисажа и ускоряли химическое взаимодействие материала SiC-блоков с компонентами ванн электролизеров.

Типичный характер разрушения бортовой футеровки в процессе эксплуатации электролизеров приведен на рис. 4. Отмечено, что разрушение карбидокремниевых блоков электролизеров наблюдалось преимущественно на выходной стороне, в то время как входная сторона была в относительно хорошем состоянии.



Рис. 2. Зазор между кожухом и бортовой SiC-плитой на выходной стороне катодного устройства электролизера группы I через 44 месяца



Рис. 3. Образование слоев окислы между кожухом и SiC-блоком в электролизере группы II спустя 46 месяцев службы



Рис. 4. Вид выходной (слева) и входной (справа) сторон ванны электролизера со сроком службы 44, 9 месяца

Вторая характерная черта заключалась в расположении мест интенсивного износа бортовой футеровки. Как видно из представленных данных, область износа на выходной по току стороне располагалась выше относительно подовых блоков, чем на входной, а износ по длине ванны катодного устройства был неоднородным (рис. 5). Это обусловлено, по-видимому, спецификой циркуляционных течений расплавов, нестабильным качеством бортовых блоков (рис. 6), а также величиной локального перегрева. Средняя скорость износа SiC-блоков за срок



Рис. 5. Неоднородный износ SiC-блоков по высоте



Рис. 6. Внешний вид зоны локального износа SiC-блока

службы ~ 46 мес. составляла около 1 мм/мес, причем на входной стороне она была равна 0,81, а на выходной – 1,22 мм/мес.

Экспериментальные исследования

Для проведения рентгенофазового анализа и исследования фазового состава зоны, прилегающей к кожуху, были отобраны образцы окалины из различных мест электролизеров с разным сроком службы (образцы № 1–5), а также образец SiC-блока (№ 6). Результаты фазового анализа показали, что доминирующим соединением в образцах окалины, как и ожидалось, являлся гематит (табл. 2). Кроме того, в исследованных пробах было обнаружено достаточно высокое содержание сернистых соединений. Вероятная форма их проникновения к границе блока с металлическим корпусом электролизера парогазовая, по зазорам и иным несплошностям, заполняемым средой рабочего пространства электролизера.

Обсуждение

Общеизвестно, что работа SiC-бортовых блоков, покрытых гарнисажем, может протекать длительное время в стабильном режиме. Как показали результаты проведенных аутопсий, образование с течением времени зазоров между плитами бортовой футеровки и кожухом катодного устройства ухудшает теплопередачу в окружающую среду, усиливает химическое взаимодействие с агрессивных компонентов ванн с материалом SiC-блоков и сокращает их

Таблица 2. Результаты РФА образцов окалины и SiC-блока

Формула соединения	Фазовый состав образцов					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Fe ₂ O ₃	92	98,1	95,4	98,6	91,4	0
Fe S	6,15	1,76	1,87	1,29	0	0
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0	0	2,5	0	8,46	0
Fe Si	0	0	0,54	0	0	0
SiO ₂	1,6	0	0	0	0	11,1
SiC	0	0	0	0	0	50,7
Si ₃ N ₄	0	0	0	0	0	16,62
NaF	0	0	0	0	0	1,9
Na ₂ CO ₃ *H ₂ O	0	0	0	0	0	9,53
Na ₂ SiO ₃	0	0	0	0	0	9,11

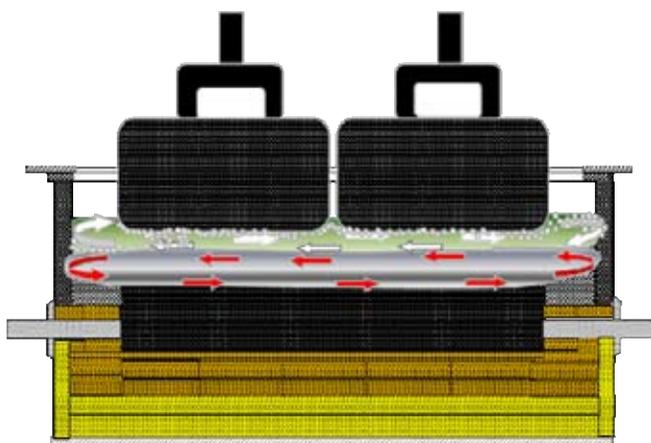
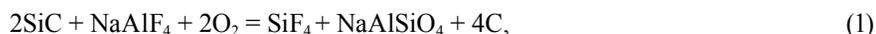


Рис. 7. Вертикальные циркуляционные контуры, обуславливающие разные места износа бортовых блоков на входной и выходной сторонах

срок службы. Образование окалины в пространстве между бортовыми блоками и кожухом, выявленное у электролизеров второй группы, еще более ухудшает ситуацию. В процессе службы электролизера из-за разницы в силе тока на входной и выходной сторонах и формирования циркуляционных течений интенсивность массообмена и, как следствие, износ бортовых блоков на выходной стороне ванны выше, чем на входной. Это подтверждается фотографиями, приведенными на рис. 4, а также результатами измерения внешней температуры кожухов серии электролизеров.

Различная высота зоны износа бортовых блоков на входной и выходной сторонах, вероятно, может быть объяснена наличием вертикальных контуров циркуляции (рис. 7), в результате чего анодные газы омывают более интенсивно выходную сторону, в то время как циркуляция электролита у входной стороны препятствует доступу пузырьков анодных газов к SiC-блокам.

Оценка износа, проведенная с учетом показателей на электролизерах с различным сроком службы, позволила установить, что по скорости износа SiC-плиты двух производителей близки между собой, а изменение величины износа со временем имеет нелинейный характер (рис. 8). Вероятно, ускорение реакций износа может быть обусловлено ухудшением теплопередачи после 25-30 месяцев работы электролизеров. Это приводит к исчезновению гарнисажа и последующему разрушению карбидкремниевых блоков на уровне верхней границы электролита по реакциям окисления нитрида и карбида кремния до кремнезема, который далее растворяется в электролите. Другими реакциями, способствующими разрушению карбидкремниевых блоков на уровне верхней границы электролита, являются реакции (1) и (2):



При этом поверхность блока на уровне верха электролита локально разрушается с формированием канавки (галтели), уменьшающей толщину блока. Интенсивная коррозия кожуха происходит, по-видимому, только после проникновения агрессивных анодных газов сквозь тело SiC-блока. Однако, даже если целостность блоков не нарушена, между SiC-блоками имеются швы, заполняемые при монтаже карбидкремниевым мертелем, герметичность которых, как показывает рис. 9, нарушается уже на первых стадиях работы электролизера. Причиной является выход продуктов коксования набивной массы периферийных швов подины и их горение вблизи SiC-блоков, в результате чего происходит формирование каналов прямого доступа газов в зону между блоками и кожухом.

Неизбежные температурные деформации кожуха с фланцевым листом, жестко защемляющим блок, вызывают в SiC-блоке действие изгибных напряжений (рис. 10), приводящих к образованию трещин, проходящих поперек блока в области канавки. Образующиеся трещины открывает доступ пузырьков анодных газов к полости между блоками и кожухом. Очевидно, что

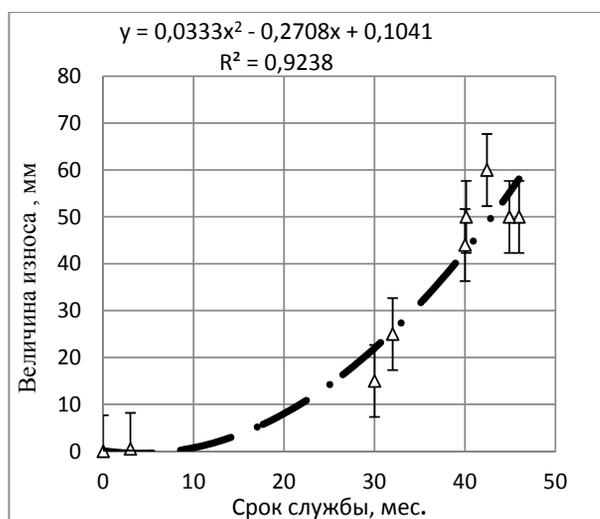


Рис. 8. Динамика износа SiC-блоков



Рис. 9. Выделение продуктов коксования периферийных швов в начальной стадии службы бортовых SiC-блоков

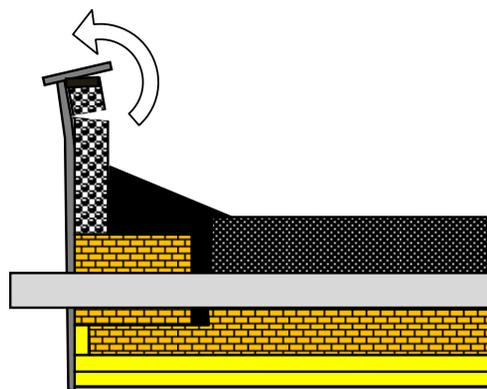


Рис. 10. Схема разрушения жестко защемленных SiC-бортовых блоков

для катодных устройств второй группы электролизеров, имеющих более глубокую ванну, риск такого рода повреждения гораздо выше, поскольку они имеют меньшую глубину защемления.

Проведенный термодинамический анализ на основании известных анодных реакций и состава анодных блоков свидетельствует, что газовая фаза, выходящая из-под анода, содержит оксиды углерода (CO – до 18 % масс. и CO_2) и соединения серы (COS – до 0,4 % масс; SO_2 – до 0,05 %; CS_2 – до 0,03 % масс.). Это хорошо согласуется с результатами прямых замеров, проведенных на электролизерах [7]. У поверхности кожуха точный состав газов неизвестен, однако концентрации компонентов в газовой фазе этой зоны могут несколько отличаться как вследствие разбавления её воздухом, так и вследствие протекания реакций ее компонентов с кислородом воздуха и с материалами карбидкремниевых блоков. Важно при этом, что газ у поверхности кожуха содержит соединения серы, которые наряду с кислородом вступают во взаимодействие с железом и значительно ускоряют коррозию стали [8, 9] и износ кожуха. Несмотря на то что основным коррозионным агентом был кислород, обеспечивающий образование окалина при взаимодействии его с железом, наличие серы и ее соединений в пространстве между блоком и кожухом играет важную роль в ускорении процесса окалинообразования. Одной из наиболее вероятных причин формирования окалина между блоками и кожухами электролизеров второй группы является повышение на 18 % содержания серы в анодах электролизеров этой группы.

Заключение

Показано, что изменение величины износа карбидкремниевых плит с течением времени носит нелинейный характер. Установлено, что одной из причин разрушения SiC-блоков служило образование зазора между верхней их частью и кожухом электролизных ванн. Наличие воздушного зазора ухудшало теплопередачу через блок и способствовало расплавлению гарнисажа, вследствие чего возрастала скорость химических реакций на уровне зеркала расплава. В совокупности с циклическими деформациями кожуха, обусловленными колебаниями температуры, это приводило к образованию поперечных трещин в карбидкремниевых блоках. Проникновение серосодержащих газов через трещины SiC-блоков в пространство между блоками

и кожухом интенсифицировало процессы коррозии кожуха. Формирующиеся слои окалины еще больше усиливали процесс износа и сокращали срок службы SiC-бортовых блоков.

Работа выполнена при поддержке д-ра техн. наук, профессора В.С. Биронта, светлая память о котором навсегда сохранится в сердцах авторов.

Список литературы

- [1] *Simonsen A.S.* <http://www.simonsen.eu/PRODUCTS/sicatec-75.pdf>.
- [2] *Sørli M., Øye H.A.* // 3rd Ed., Aluminium-Verlag GmbH. Düsseldorf, 2010. P. 559.
- [3] *Wang Zh., Skybakmoen E., Grande T.* // *Light Metals*. 2009. P. 353.
- [4] *Skybakmoen E., Kvello J.H., Darell O.* // *Light metals*. 1999. P. 215.
- [5] *Etzion R., Metson J.B., Depree N.* // *Light Metals*. 2008. P. 955.
- [6] *Пингин В.В., Савинов В.И., Пак М.А. и др.* // Материалы X Международной конф. «Алюминий Сибири-2004» Красноярск, 2004. С. 26.
- [7] *Thonstad J., Utne I., Paulsen K., and Svendsen G.* // Proc. 6th Aust. Al Smelting Workshop, 1998. P. 369–380.
- [8] *Биркс Н., Майер Дж.* Введение в высокотемпературное окисление металла. М.: Металлургия, 1987. 184 с.
- [9] *Wang X. and Peterson R.* // *Light Metals (TMS)*. 1996. P. 285–293.

Study of the State and Dynamics of Wear of The Side Lining in the Cathodes of Aluminium Cells

**Aleksandr V. Proshkin^a, Vitaliy V. Pingin^a,
Petr V. Polyakov^b, Tatiana G. Kalinovskaya^b,
Aleksandr M. Pogodaev^b and Lyubov A. Isaeva^b**
^a*Engineering and Technology Centre of RUSAL ITC
bild.1, 37 Pogranichnikov, Krasnoyarsk, 660111 Russia*
^b*Siberial Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

For increasing the service life of the side lining of the reduction cell (operating at 300kA), processes leading to the destruction of SiC blocks (from different manufactures) have been studied. Based on autopsies, X-ray spectrum and phase analyses, it has been found out that gaps and scales between SiC blocks and the shell of the cell are formed during cell operation. The mentioned defects affect the process of heat transfer and the service life of the cell. The wear rate of side blocks (from different manufacturers) has been identified. It is shown that, due to the design of the attachment of SiC block to the shell, thermal deformations of the shell (under which SiC blocks are bent) lead to the damage of SiC blocks at the upper level of the bath.

Keywords: reduction cell, side lining, erosion, destruction, Si₃N₄-SiC.
