

Криолитовое отношение – важный технологический параметр работы алюминиевых электролизеров

© О. Н. Логинов, Н. В. Немчинова

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Российская Федерация

Аннотация. Алюминий – один из самых востребованных металлов современной индустрии. Промышленный способ его получения – электролиз криолит-глиноземных расплавов – сопровождается значительным количеством затрат энергетических, транспортных и сырьевых ресурсов, а также использованием труда основного и вспомогательного персонала. Процесс электролиза зависит от многих параметров: силы и плотности тока, температуры электролита, междуполусного расстояния и др. Особое внимание уделяется криолитовому отношению и показателям, на которые он оказывает влияние. Криолитовое отношение поддерживается строго в заданных пределах, а любое отклонение от нормы приводит к изменению других важных показателей работы электролизера, таких как температура электролита, выход по току и т. д. В работе проведен анализ работы электролизеров с различным сроком службы – 1,6 и 86,6 месяца. Приведена методика определения криолитового отношения пробы электролита рентгеноспектральным методом анализа.

Ключевые слова: производство алюминия, электролит, криолитовое отношение, температура, рентгеноспектральный анализ

The cryolite ratio is an important technological parameter of the aluminum electrolyzers operation

© Oleg N. Loginov, Nina V. Nemchinova

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract. Aluminum is one of the most demanded metals in the modern industry. The industrial method for its production - the electrolysis of cryolite-alumina melts - is accompanied by a significant amount of energy, transport and raw material resources, as well as the use of labor of the main and auxiliary personnel. The electrolysis process depends on many parameters: current strength and density, electrolyte temperature, pole-to-pole distance, etc. Special attention is paid to the cryolite ratio and the parameters that it influences. The cryolite ratio is maintained strictly within the specified limits, and any deviation from the norm leads to a change in other important parameters of the electrolyzer, such as electrolyte temperature, current efficiency, etc. The article analyzes the operation of electrolyzers with different service life - 1.6 months and 86.6 months and presents the method for determining the cryolite ratio of an electrolyte sample by X-ray spectral analysis.

Keywords: aluminum production, electrolyte, cryolite ratio, temperature, X-ray spectral analysis

Введение

Алюминий – третий по распространенности элемент в земной коре (8,6 %), но встречается только в виде соединений. Получение металлического алюминия осуществляется в электролизерах из глинозема [1–3]. Криолит (Na_3AlF_6) при электролитическом получении алюминия служит средой для растворения глинозема, а фтористый алюминий необходим для корректировки криолитового отношения (КО), а именно состава криолит-глиноземного расплава. Кроме криолита (российские алюминиевые заводы работают практически полностью на вторичном криолите [4, 5]), в расплаве необходим избыток фтористого алюминия и наличие фторидов

кальция и магния (в определенном количестве) для поддержания КО в оптимальном диапазоне.

Мольное отношение NaF к AlF_3 в криолите называется криолитовым отношением; в криолите теоретического состава это отношение равно трем. Искусственный криолит обычно готовят с избытком фтористого алюминия для того, чтобы он имел значение КО равное 2,3–2,4. По внешнему виду искусственный криолит представляет собой мелкокристаллический порошок от слабо-розового до серовато-белого цвета с насыпной массой 1,1–1,2 г/см³ [6].

Для работы электролизера в нормальном рабочем режиме в последние годы на пред-

приятнях, производящих первичный алюминий, КО электролита должно быть в пределах 2,3–2,4. В процессе электролиза необходим контроль данного показателя, поскольку от него зависит нормальная работа электролизной ванны, температура электролита, удельный расход электроэнергии [7, 8]. Криолитовое отношение в электролизерах определяется в центральной заводской лаборатории методом рентгеноспектрального анализа [9].

Методика отбора пробы электролита для определения криолитового отношения

Отбор пробы электролита из электролизера включает следующие действия:

1. Производят локальное разрушение электролит-глиноземной корки;
2. Удаляют угольную пену с поверхности электролита;
3. Замешивают глинозем в электролит шумовкой;
4. Погружают стальные щипцы (в виде изложницы) в расплав электролита.

Проба электролита не должна содержать частицы глинозема, включения угольной пены и алюминия [10]. Отбор проб с электролизеров на определение криолитового отношения производят два раза в неделю. На «пусковых» электролизерах, т. е. ваннах, которые включаются в серию после капитального ремонта, в первую неделю после введения в эксплуатацию дополнительно отбирают пробу электролита на экспресс-анализ ежедневно.

Остывшую пробу отправляют в центральную заводскую лабораторию на рентгеноспектральный анализ. Проба, готовая для отправки в центральную заводскую лабораторию, изображена на рис. 1.



Рис. 1. Проба электролита

Методика проведения рентгеноспектрального анализа определения криолитового отношения

На заводах ОК РУСАЛ криолитовое отношение электролита в электролизерах определяют методом рентгеноспектрального анализа. Для проведения анализа пробу сначала подготавливают, а затем выполняют анализ на спектрометре либо дифрактометре. В основном используется спектрометр ARL 9800 (Thermo Fisher Scientific, США).

Пробы электролита проходят контроль на металлодетекторе на отсутствие металлических включений, помещаются в металлический стаканчик, далее производится разделка проб: стаканчики с пробами устанавливают в приемный магазин автоматической линии пробоподготовки «HERZOG». Пробы дробятся, измельчаются и запрессовываются в металлические кольца. В случае необходимости пробы электролита подготавливаются на виброистирателе ИВ-4, затем прессуются в металлические кольца на прессах ИП-500, НТР 40. Пробу электролита измельчают в виброистирателе типа ИВ-4 в течение минуты, просеивают через сито с размером ячейки 1,0 мм для отделения металлических включений. Насыпают в матрицу пресс-формы тонким слоем. Сверху засыпают борную кислоту, опускают пуансон, помещают пресс-форму на плиту пресса и запрессовывают пробу под давлением 10 т.

Определение абсолютного значения КО основано на измерении дифракционных пиков фаз, содержащихся в электролите. Определение CaF_2 и MgF_2 основано на измерении интенсивности характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого первичным рентгеновским излучением и определении концентрации по заранее построенным калибровочным графикам. Криолитовое отношение вычисляется по установленным содержаниям компонентов по формуле: $\text{КО} = (0,6\text{Cr} + 0,4545\text{Ch} + 0,34(\text{CaF}_2 - F_{\text{fluor}}) = \text{NaF}/0,4\text{Cr} + 0,5455\text{Ch} + 0,72(\text{CaF}_2 - F_{\text{fluor}})) \cdot 2$, где Cr, Ch, CaF_2 , F_{fluor} , NaF – содержание криолита, хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), фторида кальция, фтора (во флюорите) в соответствующих фазах, коэффициент в знаменателе соответствует содержанию фтористого натрия в соответствующих фазах. Интенсив-

ность дифракционных пиков (I_{cr} и I_{ch}) пропорциональны содержаниям фаз. После преобразований выражения получается следующая формула: $KO = 1,67 + (1,46(1,1 + (I_{ch}/I_{cr})))$, где I_{ch} , I_{cr} – интенсивность дифракционных пиков, пропорциональных содержаниям фаз в хиолите и криолите соответственно.

Калибровка прибора производится с использованием стандартных образцов, аттестованных смесей или проб с достоверным химическим анализом, по которым заранее строят градуированные графики. Пробы, используемые для калибровки, должны быть идентичны по составу и подготовке анализируемым пробам электролита. Для измерения подготовленные пробы устанавливают в кассеты и помещают в магазин спектрометра. На некоторых заводах компании ОК РУСАЛ используют спектрометры марки ARL 9800 (Thermo Fisher Scientific, США). С помощью компьютера запускают программу пакетных измерений и производят измерения согласно программному обеспечению.

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории проводят с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», или РМГ 76-2014 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». Границы регулирования контрольных карт при организации контроля стабильности результатов измерений рассчитывают с применением стандартных отклонений внутрилабораторной прецизионности.

Результаты рентгеноспектрального анализа проб электролита обрабатываются с помощью программы X-Blank. Данные выводятся на экран монитора в виде таблицы. После проверки результатов они сохраняются в базе АРМ. Программным обеспечением спектрометров предусмотрена печать результатов анализов в виде бланка. Результаты анализа КО электролита передаются по общезаводской сети в общую систему данных сразу после выполнения анализа.

Работа электролизера в зависимости от криолитового отношения

Практически все электролизеры с самообжигающимися анодами работают с криоли-

товым отношением 2,3–2,4. Это связано с тем, что при таком значении КО выход по току выше, чем при КО выше значения 2,4. При понижении криолитового отношения плотность электролита уменьшается, что является положительным фактором. Согласно данным [6] снижение плотности электролита приводит к увеличению скорости растворения глинозема и уменьшению образования осадка на подине электролизера. Также при данном значении КО понижается температура электролита, что увеличивает срок службы ванны [7]. В тоже время следует отметить, что при снижении криолитового отношения ухудшаются свойства электролита, например, снижается удельная электропроводимость [11]. Уменьшение электропроводимости отрицательно сказывается на показателях электролиза: увеличивается падение напряжения в электролите и как следствие – удельный расход электроэнергии. Единственный случай, когда на электролизере поддерживают высокое значение КО (близкое к 3), это при введении электролизера в эксплуатацию, а также в течение двух недель после его пуска. Это необходимо для формирования защитного гарнисажа на подине и пропитки угольной подины для ее частичного первоначального насыщения фторосолями, чтобы в дальнейшем пропитка натрием не была активной в первые годы работы ванны [7]. Далее КО постепенно снижают до целевого значения. При данном значении криолитового отношения выход по току составляет в среднем 88,2 %.

Нами был проведен анализ работы ванн с различным сроком службы.

Влияние криолитового отношения на работу электролизера со сроком службы 1,6 месяца

В настоящее время на заводе ПАО «РУСАЛ Братск» идет замена электролизеров типа ШпВВ (Шп – шпангоутный кожух, ВВ – стенки с глухой, лицевой и торцевой частей вертикальные) на электролизеры типа ШпВВэ (Шп – шпангоутный кожух, ВВ – стенки с глухой, лицевой и торцевой частей вертикальные, э – энергоэффективный). Рассмотрим электролизер со сроком службы 1,6 месяца. Данный электролизер является

электролизером типа ШпВВэ. Глубина его шахты составляет 52 см, а уровень металла (целевое значение) – 35 см.

На рис. 2 видно, что температура электролита на данном электролизере является повышенной: в основном выше 970 °С (при допустимом диапазоне 950–965 °С). Это обусловлено повышенным криолитовым отношением, равным 2,5.

На рис. 3 приведены данные о криолитовом отношении в течение месяца, замеры проводили два раза в неделю. Криолитовое отношение на данном электролизере является повышенным, порядка 2,5, что обусловлено недавним пуском данного электролизера. Также из рисунка видно, что криолитовое отношение постепенно снижается и достигает целевого значения.

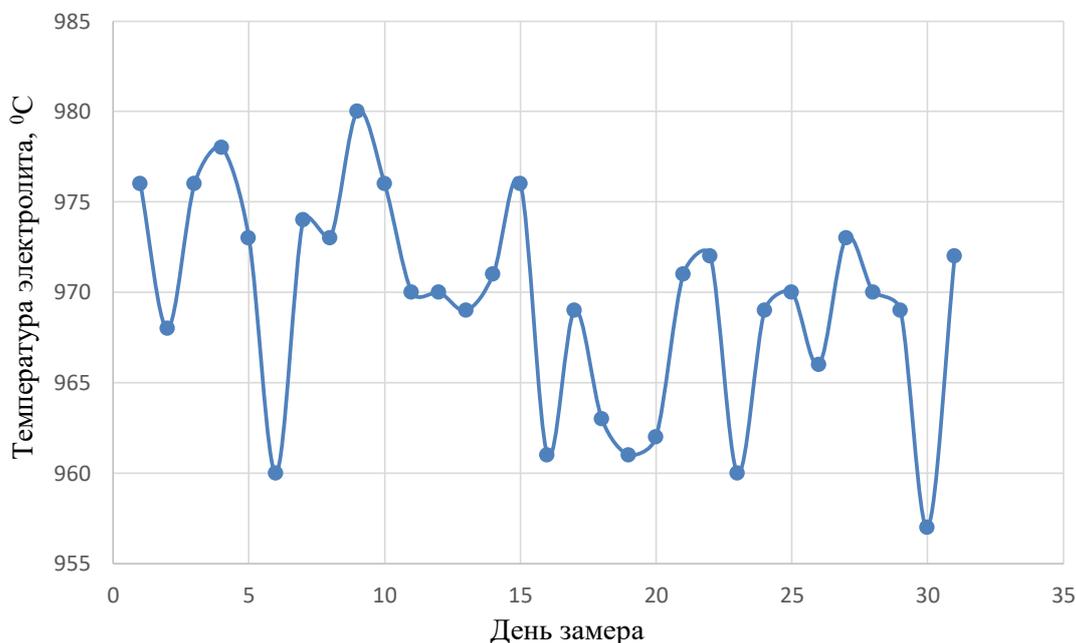


Рис. 2. Динамика изменения температуры электролита

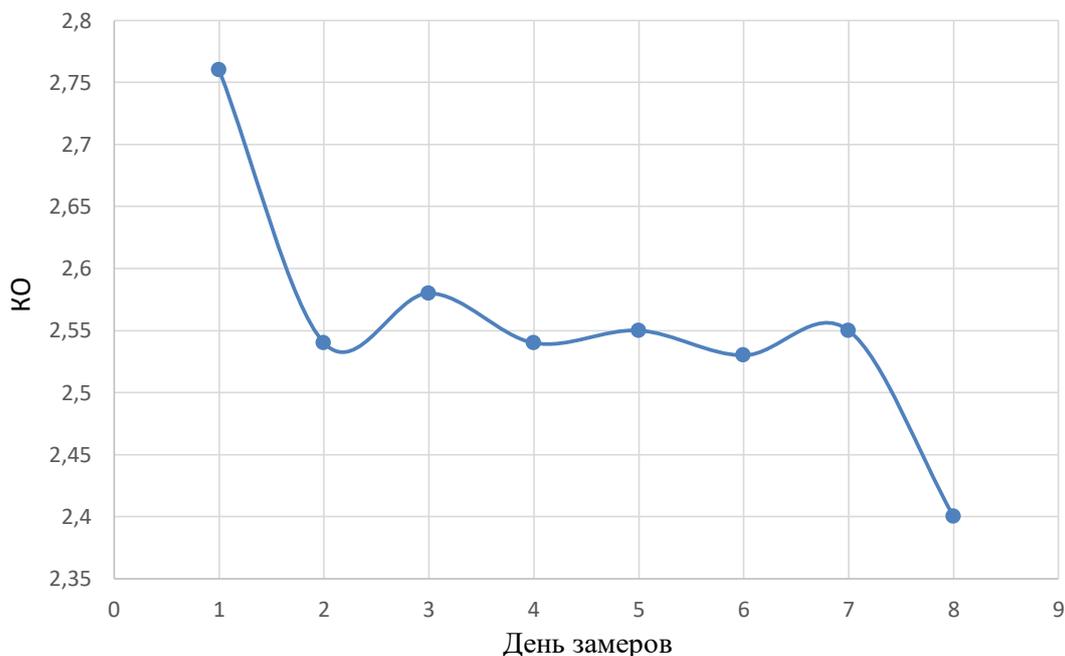


Рис. 3. Динамика изменения криолитового отношения

Влияние криолитового отношения на работу электролизера со сроком службы 86,6 месяца

Данный электролизер на заводе ПАО «РУСАЛ Братск» является «старым», срок его службы составляет 86,6 месяца. Данный электролизер является электролизером типа ШпВВ. Глубина шахты составляет 48 см, а его целевой уровень металла – 50 см. На электролизере из-за многих факторов наблюдаются многочисленные разрушения бортовой футеровки. Несмотря на это, количество железа и кремния в алюминии составляет 0,15 % и 0,05 % соответственно, что

отвечает сортности алюминия марки А7. Также на электролизере наблюдаются частые повышенные шумы. На электролизере держат повышенный уровень металла. Средний уровень металла составляет 51 см (при целевом 50 см).

На рис. 4 можно увидеть, что температура электролита составляет 960 °С, что соответствует норме.

Из данных рис. 5 видно, что КО на данном электролизере имеет в среднем значение равное 2,3; данное значение входит в допустимый диапазон.

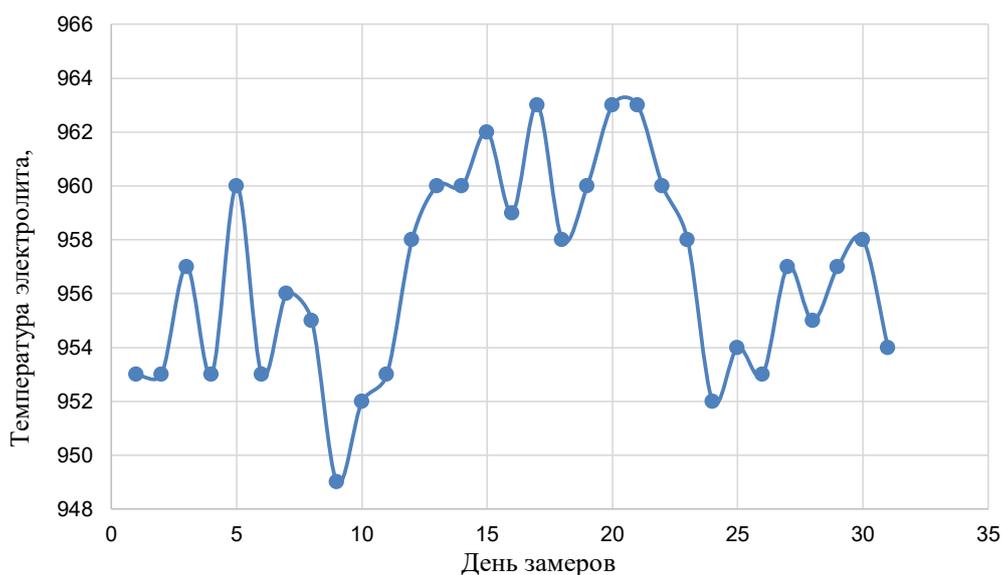


Рис. 4. Динамика изменения температуры электролита

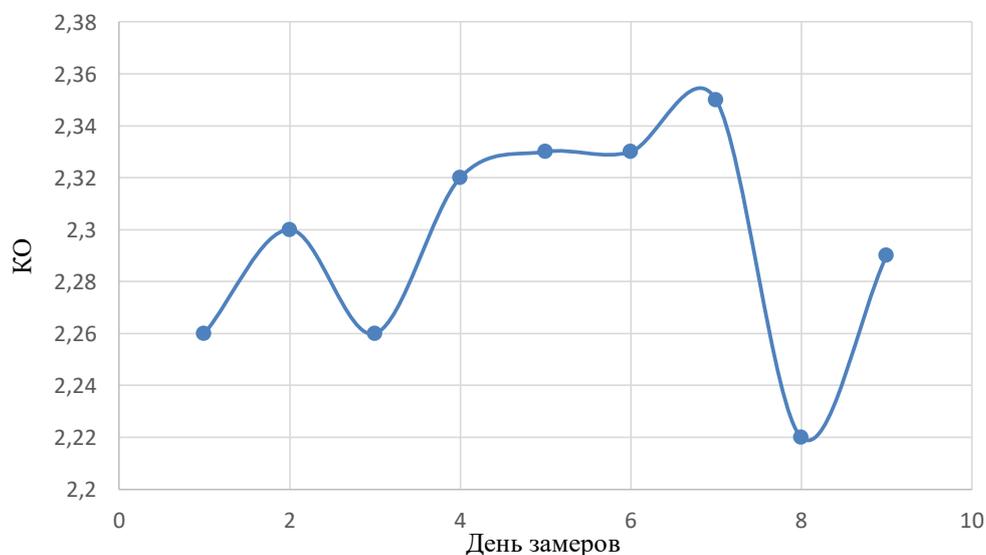


Рис. 5. Динамика изменения криолитового отношения

Заключение

Таким образом, криолитовое отношение является одним из основных технологических показателей электролитического получения алюминия. В последние годы на алюминиевых предприятиях ОК «РУСАЛ» наблюдается тенденция поддержания КО на уровне 2,2–2,4, что позволяет иметь температуру процесса на уровне 960 ± 5 °С. Понижение температуры электролита ниже температуры чистого криолита (его температура плавления составляет ~ 1010 °С) улучшает технологию, позволяя уменьшить летучесть компонентов электролита, стабилизировать магнитогидродинамические явления, снизить

расход электроэнергии [7]. Для поддержания КО на заданном уровне в электролит необходимо добавлять фтористый алюминий. Кроме этого, для этой же цели в расплав также добавляют фториды кальция, магния.

Наряду с другими основными технологическими параметрами каждого электролизера (междуполосное расстояние, температура электролита, концентрация глинозема в электролите, уровни металла и электролита в шахте ванны и др.), криолитовое отношение влияет на выход по току и, следовательно, на производительность электролизера и удельный расход электроэнергии.

Список источников

1. Grjotheim K., Kvande H. *Introduction to aluminium electrolysis*. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1993. 260 p.
2. Prasad S. Studies on the Hall-Heroult Aluminum Electrowinning Process // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2000. Vol. 11. No. 3. P. 245–251.
3. Бричкин В. Н., Куртенков Р. В., Элдиб А. Б., Бормотов И. С. Состояние и пути развития сырьевой базы алюминия небокситных регионов // *Обогащение руд*. 2019. № 4. С. 31–37.
4. Гавриленко А. А., Баранов А. Н., Немчинова Н. В., Гавриленко Л. В., Якушевич П. А. Технология получения низкомодульного криолита из растворов очистки анодных газов алюминиевого производства // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: Химия*. 2017. № 10(1). С. 22–29.
5. Немчинова Н. В., Сомов В. В., Тютрин А. А. Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из угольной части отработанной футеровки демонтированных электролизеров производства алюминия // *Записки Горного института*. 2019. Т. 239. С. 544–549.
6. Борисоглебский Ю. В., Галевский Г. В., Кулагин Н. М., Минцис М. Я., Сиразутдинов Г. А. *Металлургия алюминия*. Новосибирск: Наука, 1999. 438 с.
7. Михалев Ю. Г. Криолитовое отношение, свойства электролита и показатели электролиза // *Технико-экономический Вестник БрАЗа*. 1999. № 12. С. 3–7.
8. Володькина А. А., Немчинова Н. В. Криолитовое отношение как фактор, влияющий на выход алюминия по току при электролизе криолит-глиноземных расплавов // *Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы 7 Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (Иркутск, 19–20 апреля 2017 г.)*. Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2017. С. 31–34.
9. Володькина А. А., Немчинова Н. В. Рентгеноспектральный метод анализа для определения криолитового отношения электролита алюминиевых ванн // *Переработка природного и техногенного сырья: сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института металлургии и химической технологии им. С. Б. Леонова*. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2016. С. 84–88.
10. Тютрин А. А., Немчинова Н. В., Володькина А. А. Изучение влияния параметров процесса электролиза на основные технико-экономические показатели работы ванн ОА-300М // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2020. Т. 24. № 4. С. 906–918.
11. Балашова З. Н., Баранова Л. С., Скрипник А. Г., Веринский В. В., Максимова В. М. Влияние состава электролита на некоторые технико-экономические показатели процесса электролиза // *Труды ВАМИ. Л.*, 1989. С. 28–34.
12. Антонов А. Н., Дроняева О. Н., Качалова Н. А., Крюковский В. А. Некоторые физико-химические свойства криолит-глиноземных расплавов с пониженным криолитовым отношением // *Труды ВАМИ. Л.*, 1989. С. 34–40.

Информация об авторах / Information about the Authors

Олег Николаевич Логинов,
магистрант,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
olegyn007@mail.ru

Oleg N. Loginov,
Undergraduate,
High Technologies Institute,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074, the
Russian Federation,
olegyn007@mail.ru

Нина Владимировна Немчинова,
доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой металлургии цветных
металлов,
Институт высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
Российская Федерация,
ninavn@yandex.ru

Nina V. Nemchinova,
Dr. Sci. (Technics), Professor,
Head of the Department of Non-Ferrous Metals
Metallurgy,
High Technologies Institute,
Irkutsk National Research Technical University,
83 Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
ninavn@yandex.ru