

ВЛИЯНИЕ ЛИТИЕВЫХ И НАТРИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТРАДИЦИОННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Салькова Е. А., Дубова И. В.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия (660041, Красноярск, пр. Свободный 79), e-mail: salkova_divnyj@mail.ru

Статья посвящена изучению устойчивости футеровочных материалов алюминиевых электролизеров в зависимости от состава электролита и механохимической активации порошка шамота. «Методом чаши» проведено сравнение поведения традиционного шамота при контакте с натриевыми и «литиевыми» электролитами при температуре 1000 °С. Исследовано воздействие электролитов на шамоты, механоактивированные в течение различного времени. РФА установлен химический состав продуктов взаимодействия шамотов с электролитами. Показано, что разрушение шамотного кирпича в присутствии литиевого электролита (1 %) интенсивнее воздействия натриевого электролита. Поведение шамота объяснено фазообразованием на границе расплав-футеровка. Предложены химические реакции взаимодействия. Определено, что механохимическая активация порошка шамота уменьшает проникновение расплава электролита в огнеупорную футеровку, что способствует повышению криолитоустойчивости, увеличению срока службы катода.

Ключевые слова: механоактивация шамота, литиевый электролит в производстве алюминия, фазообразование при взаимодействии электролита с футеровкой.

INFLUENCE OF LITHIUM AND SODIUM ELECTROLYTE ON RESISTANCE OF TRADITIONAL AND MODIFIED LINING MATERIALS

Salkova E. A., Dubova I. V.

Siberian Federal University, 79 Svobodny Prospect, Krasnoyarsk 660041, Russia

The article studies the dependence of stability of lining materials aluminum electrolysis cells on composition of the electrolyte and mechanical activation of powder grog. "The bowl method" was used to compare the reaction of a traditional fire clay in a contact with sodium and "Lithium" electrolytes at 1000⁰ C. The research brings to the light the effect of electrolytes on fireclay, mechanically activated for different times. XRF revealed chemical composition of products of interaction between chamotte and electrolytes. The article shows that the destruction of refractory bricks under the effect of lithium electrolyte (1%) more intensive than the sodium electrolyte. Chamotte behavior explained by the phase formation at the melt-lining. The chemical reactions of interaction were proposed. The research found that the mechanochemical activation chamotte powder reduces the penetration of the molten electrolyte into the refractory lining, which increases kriolitoustoychivosti and prolong the life of the cathode.

Keywords: mechanical activation chamotte, the electrolyte lithium in producing aluminum, phase formation in the interaction of the electrolyte with lining.

Введение

В настоящее время на отечественных алюминиевых заводах срок службы электролизеров меньше, чем у западных аналогичной конструкции. Основной причиной выхода ванны из строя является проникновение агрессивных компонентов расплавленного электролита и металла в подину [3]. Необходим поиск путей увеличения срока службы электролизеров, что требует изучения химических и физических превращений в футеровочных материалах при их взаимодействии с электролитами различного состава.

Возможными направлениями совершенствования существующей технологии получения алюминия являются применение литиевых добавок в криолитоглиноземный расплав [2] и модифицирование футеровочных материалов. Известно, что фториды лития изменяют

физико-химические свойства электролита и улучшают технико-экономические показатели (ТЭП): увеличивается выход по току, снижаются удельные расходы фторсолей, анодной массы, электроэнергии, повышается криолитоустойчивость огнеупорной футеровки [2]. Исследования в этом направлении велись рядом авторов [2], интервал концентраций LiF в электролите – 1–20 %. Изучено влияние механоактивации крошки шамота на стойкость футеровочных материалов к расплаву электролита [1]. Однако воздействие электролитов, содержащих литиевые добавки (LiF), на криолитоустойчивость, зависимость глубины проникновения LiF и NaF от времени выдержки изучены недостаточно. В предлагаемой работе проведено сравнение устойчивости катодных материалов в зависимости от модификации футеровки и электролита при фиксированной концентрации LiF, равной 1 % массы. Исследовано взаимодействие фторидов лития и натрия с шамотами – огнеупорными материалами, наиболее часто используемыми при изготовлении электролизеров, и влияние предварительной механохимической активации (МА) неформованных барьерных материалов на криолитоустойчивость.

Методы – *Materials and Methods (Theoretical basis)*

Исследование стойкости огнеупоров к расплаву проводилось «методом чаши» (стандарт DIN), в котором кирпич с просверленной в нем «чашей», заполненной криолитом, помещали в печь, где выдерживали 5 часов при 1000 °С. После охлаждения образцов визуальное впечатление о сопротивлении материалов химическому воздействию получают осмотром разрезанной чаши, а грубую количественную оценку – измерением глубины разрушительного проникновения и перерождения огнеупора (в мм). Для механоактивированного огнеупорного материала в качестве связующего использовался этилсиликат, применяемый при изготовлении керамических форм для точного литья, стержней и масс, стойких к сильноагрессивным средам и отличающимся прочностью (давление более 12,45 МПа), термостойкостью (до +1750°С) [1]. Материалы со связующим помещались в тигель, в активированном материале стальным стержнем формировалась чаша, подготовленный образец высушивался при 150 °С в течение 3 часов для образования жесткой формы. Полученная таким образом чаша с криолитом выдерживалась в печи, затем после разрезания тигля оценивалась криолитоустойчивость. Эксперименты проводились с промышленными (СаА3) и синтезированными электролитами с криолитовыми отношениями (К.О) от 2,2 до 2,7 с добавлением фторида лития. Электролит синтезировался согласно заводской методике из фторида алюминия (AlF₃) и фторида натрия (NaF). Добавки LiF вводили в измельченный электролит, пробы плавилась при температуре электролиза. Для сравнения влияния LiF на устойчивость шамота параллельно проводились исследования с натриевым электролитом и механоактивированными огнеупорными материалами.

0,76	58,52	37,23	2,73	1,12	1,40	0,10	0,65	0,34
<i>Данные сертификата</i>								
*	53-59	35-42	1,5-3,5	0,25-0,75	0,1-0,5	-	-	0,75-2

По результатам РФА шамот, используемый на CaAZe (табл.1), состоит из SiO₂, кристаллизующегося в основном в виде кварца (межплоскостное расстояние $d = 0,332$ нм) и в несколько меньшей степени – в виде кристобалита ($d=0,407$ нм). Подчиненными фазами являются муллит – $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($d=0,341$ и $0,336$ нм) и гематит – $\alpha-Fe_2O_3$ ($d=0,268$ нм). Механоактивация порошка шамота приводит к изменению его дифрактограммы. На примере пробы, активированной в течение 15 мин на СВУ-2, очевидно уменьшение интенсивности основной линии кварца с $d=0,332-0,333$ нм с 350 до 300 ед., что говорит, с одной стороны, о частичном разрушении его кристаллической структуры, а с другой – о возможной перекристаллизации его в кристобалит ($d=0,407-0,408$ нм), о чем можно предположить из того, что хотя интенсивность рефлекса последнего в процессе МА остается прежней, соотношение интенсивностей линий изменяется в пользу увеличения количества кристобалита. Несколько возрастает при активации и интенсивность линий с $d=0,336-0,338$ и $0,341-0,342$ нм, относящихся к муллиту (рис. 2). Эти изменения минералов в составе шамота свидетельствуют не только о частичном разрушении кварца, но и механохимических превращениях, связанных с образованием кристобалита и муллита.

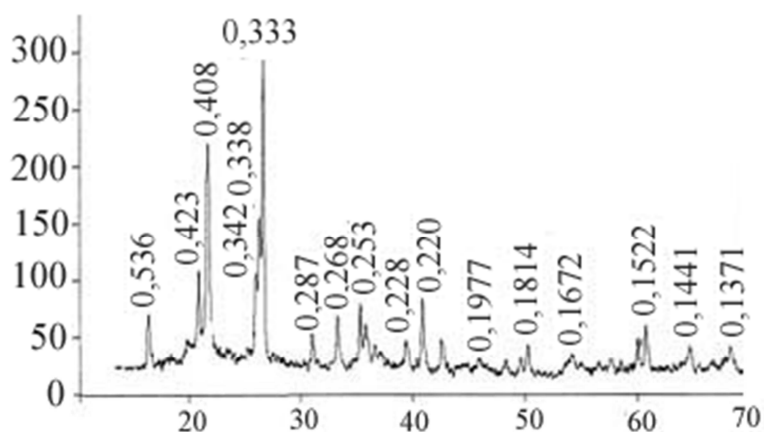


Рисунок 2. Дифрактограмма шамота, активированного в течение 15 мин

Результаты РФА (таблица 2) указывают на различный состав образцов после прокаливания. Из результатов опытов вытекает, что фазовый, химический состав продуктов взаимодействия футеровочных материалов и электролитов зависит как от механоактивации крошки шамота, так и от состава электролита.

Таблица 2. Фазовый состав продуктов взаимодействия шамота с электролитом

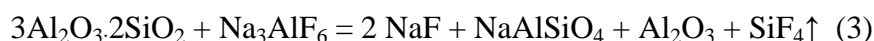
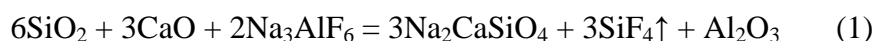
Номер	Состав образца	Криолитовое	Режим	Фазовый состав образца
-------	----------------	-------------	-------	------------------------

образца	(исходные компоненты)	отношение	охлаждения	после прокаливания
1	Na ₃ AlF ₆ + шамот	2,5	воздушный	SiO ₂ ; Na ₂ CaSiO ₄ Ca ₂ MgSiO ₂ O ₇
2	Na ₃ AlF ₆ + шамот + 1% LiF	2,5	воздушный	Na ₂ LiAlF ₆
3	Na ₃ AlF ₆ + шамот активированный 1 мин	2,5	воздушный	β-SiO ₂ ; α-SiO ₂ ; Na ₃ AlF ₆ ; α-Al ₂ O ₃ ; NaF; NaAlSiO ₄
4	Na ₃ AlF ₆ + шамот активированный 5 мин	2,5	воздушный	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ; Na ₃ AlF ₆ ; α- Al ₂ O ₃ ; NaF; NaAlSiO ₄
5	Na ₃ AlF ₆ + шамот активированный 15 мин	2,5	воздушный	кristобалит SiO ₂ ; Na ₃ AlF ₆ ; α-Al ₂ O ₃ ; NaF; NaAlSiO ₄

Из таблицы видно, что в образце № 2 образуется гексафтороалюминат лития, натрия, способствующий, по-видимому, разрушению, в отличие от образца № 1, формирующего твердый акерманит (Ca₂MgSiO₂O₇), который замедляет проникновение электролита, аналогично образцам № 3–5 с твердофазным нефелином (NaAlSiO₄).

Обсуждение – Discussion

Выявленные фазы позволяют описать процессы взаимодействия следующими химическими реакциями:



Реакция (3) доказывает, что фторид лития и натрия практически не взаимодействует с компонентами футеровки, но образуемый гексафтороалюминат лития действует как дополнительный агрессивный компонент на футеровку. Анализ продуктов реакции (3) выявляет нефелин (NaAlSiO₄) – твердую фазу, замедляющую разрушение, поскольку она действует как плохо проницаемый для расплава барьер [5].

Минералогический состав фаз, образованных при взаимодействии натриевого электролита с шамотом, зависит от соотношения кварца и глинозема (рис. 3) [4].

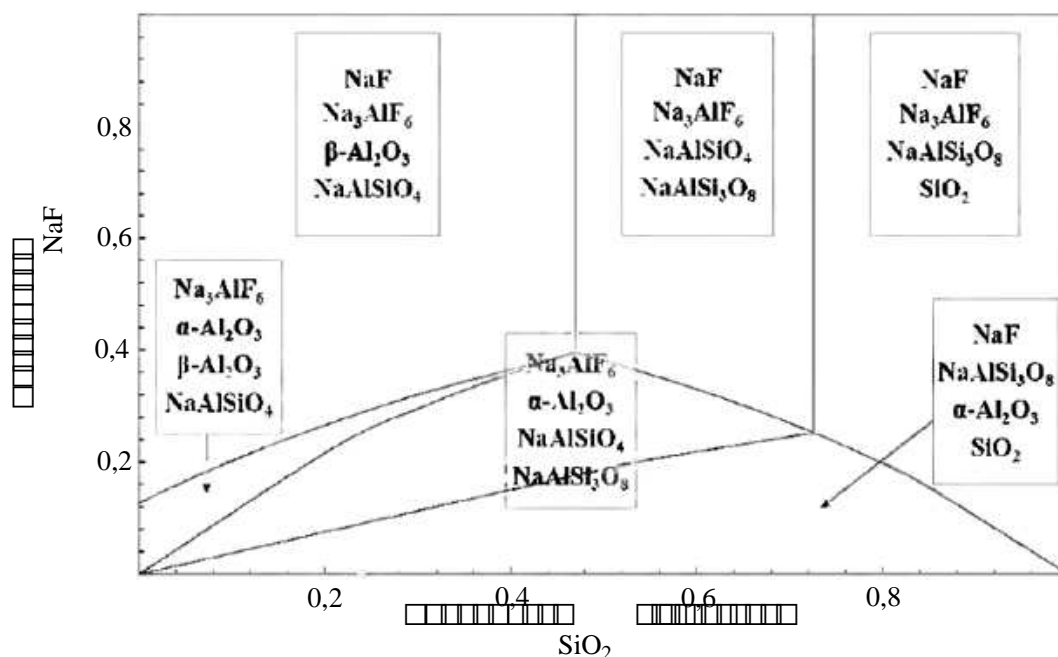


Рисунок 3. Состав фаз после химического взаимодействия алюмосиликата и фторида натрия

Состав фаз представлен, как функция содержания SiO_2 в огнеупорном материале и фракции NaF различной массовой доли относительно алюмосиликата. Идентифицированы 6 областей с основными компонентами: β -глинозем ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), нефелин (NaAlSiO_4) и альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

Проведены исследования криолитоустойчивости механоактивированных шамотов. Порошок шамота, механоактивированный на стенде СВУ-2, является огнеупорным материалом, на основе которого возможно создавать значительное количество криолитоустойчивых структур (рис.4).



Рис. 4 а

Рис. 4 б

Рис. 4 в

Рисунок 4. Криолитоустойчивость механоактивированных шамотов (1 – электролит, 2 – механоактивированный шамот):

а) механоактивация 1 мин; б) механоактивация 5 мин; в) механоактивация 15 мин

Даже при малой трамбовочной плотности шамота, активированного 5, 15 минут ($1,5789 \text{ г/см}^3$; $1,5984 \text{ г/см}^3$), он достаточно стоек по отношению к натриевому электролиту.

Проникновение литиевого электролита в шамот и их взаимодействие протекает гораздо быстрее, нежели у натриевого электролита. Анализ глубины повреждения шамота для двух электролитов (рис. 5) позволяет сделать вывод, что у литиевого электролита разрушающая способность практически в два раза больше, чем у натриевого. При взаимодействии литиевого электролита с шамотом в интервале температур до 1000 °С происходит значительное разрушение футеровочного материала по всему объему. Это объясняется отсутствием образования новых фаз, препятствующих дальнейшему разрушению футеровки.

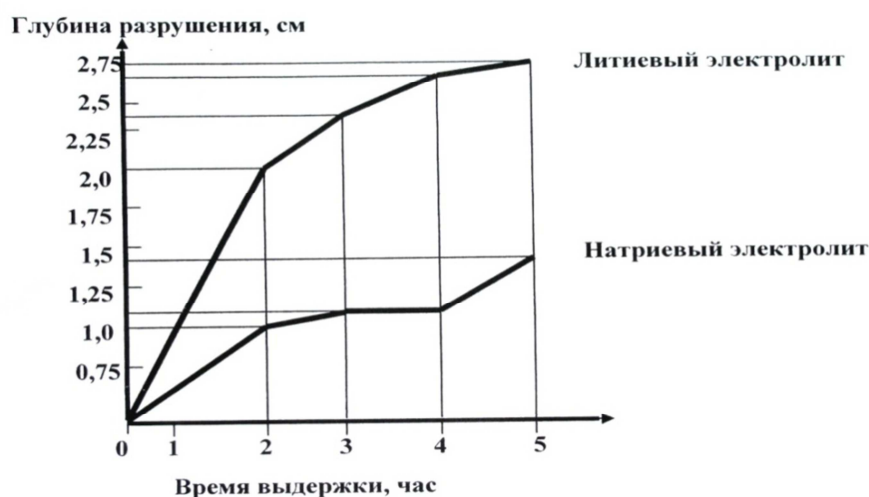


Рисунок 5. Зависимость глубины разрушения от времени выдержки

Химическое взаимодействие шамота с натриевым электролитом менее интенсивно по сравнению с литиевым из-за образования новых фаз – $\text{CaMgSiO}_2\text{O}_7$ (акерманит), NaAlSiO_4 (нефелин), действующих как диффузионный барьер для химического взаимодействия. Поскольку применение литиевых электролитов является перспективным в производстве алюминия из-за повышения ТЭП электролиза, исследование химического взаимодействия литиевого электролита при более высоких концентрациях LiF с механоактивированными шамотами требует дополнительных изысканий в этом направлении.

Проведенные исследования позволяют сделать выводы:

- прочность огнеупорных материалов, а значит, срок службы катода увеличивается при механоактивации шамотов;
- предварительная механохимическая активация шамотов уменьшает проникновение расплава электролита в огнеупорную футеровку;
- необходимы исследования механизма химического взаимодействия литиевых электролитов различного состава с механоактивированными огнеупорными материалами.

Список литературы

1. Салькова Е. А., Кулебакин В. Г. Исследование неформованных барьерных материалов на основе механоактивированных смесей для футеровки электролизеров // Новые огнеупоры. М., 2008. № 2. С. 61–64.
2. Naixiang F., Jianping P., Yaowu W., Yuezhong Di, You Jin, Liao Xian“ Research and application of energy saving technology for aluminum reduction in china”, Light Metals (2012), pp. 563-568.
3. Sørli M. and Øye H. A., Cathodes in Aluminium Electrolysis (Düsseldorf, Germany: Aluminium Verlag, 2nd ed., 2010).
4. Tschöpe K., Rutlin J., Grande T. “Chemical degradation map for sodium attack in refractory linings” , Light Metals (2010), pp. 871-876.
5. Schøning C. and Grande T.,”The Stability of Refractory Oxides in Sodium-Rich Environments”, JOM, 58 (2) (2006), pp. 58-61.
6. Schøning C., Grande T. and Siljan O.-J., “Cathode Refractory Materials for Aluminium Reduction Cells”, Light Metals (1999), pp. 231-238.

Рецензенты:

Поляков Петр Васильевич, доктор хим. наук, профессор, профессор ФГАОУ ВПО СФУ, г. Красноярск.

Беляев Сергей Владимирович, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Литейное производство черных и цветных металлов» ФГАОУ ВПО СФУ, г. Красноярск.