

Физическая химия и физика металлургических систем Physical chemistry and physics of metallurgical systems

Научная статья
УДК 669.713.723
DOI: 10.14529/met250301

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УКРЫВНОГО МАТЕРИАЛА ОБОЖЖЁННЫХ АНОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА НА ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Н.В. Немчинова, ninavn@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9895-1709>

И.С. Ланцев, pixel95@inbox.ru

А.А. Тютрин, an.tu@inbox.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9983-2680>

А.А. Яковлева, ayakovistu@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5747-2864>

В.И. Дударев, vdudarev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2378-7574>

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, Россия*

Аннотация. Укрытие анодного массива электролизеров оказывает существенное влияние на технико-экономические и экологические показатели электролиза криолит-глиноземных расплавов, позволяет снизить расход электроэнергии, углеродных материалов и уровень выбросов загрязняющих веществ. Целью наших исследований явилось изучение влияния характеристик укывного материала на основные показатели электролиза криолит-глиноземных расплавов (на примере электролизеров с обожженными анодами типа РА-300Б). На алюминиевом предприятии для проведения испытаний была определена опытная группа из 12 электролизеров, где использовался чистый металлургический глинозем в качестве укывного материала. Была изменена схема засыпки анодных блоков для снижения количества примесей, приходящих из укывного материала в электролит и, следовательно, в получаемый алюминий. Согласно проведенным исследованиям на опытной группе электролизеров установлено, что химический состав укывного материала оказывают влияние на технологические параметры и качество алюминия-сырца. Показано, что изменение химического состава укывного материала анодов способствует снижению поступления Fe в алюминий-сырец из данного материала: снижение составило 0,004 % масс. В ходе проведенных экспериментов выявлено, что наличие обратного электролита в составе укывного материала вызывает изменение уровня электролита на электролизерах типа РА-300Б. Был сделан вывод, что необходимо изменять количество обратного электролита в составе материала в зависимости от конкретной величины уровня электролита в ванне, связанной с поступлением Na (как элемента, определяющего величину криолитового отношения) с глиноземом. Таким образом, показано, что в текущих условиях производства представляется возможным производство первичного алюминия с меньшим содержанием основных примесей (Fe и Si).

Ключевые слова: первичный алюминий, электролиз, электролизер, обожженные аноды, укывной материал, дробленый электролит, корка, глинозем

Для цитирования: Изучение влияния укывного материала обожженнх анодов алюминиевого электролизера на основные показатели электролиза / Н.В. Немчинова, И.С. Ланцев, А.А. Тютрин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2025. Т. 25, № 3. С. 5–20. DOI: 10.14529/met250301

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE COVERING MATERIAL OF THE BAKED ANODES OF THE ALUMINUM ELECTROLYSER ON THE MAIN INDICATORS OF ELECTROLYSIS

N.V. Nemchinova, *ninavn@yandex.ru*, <http://orcid.org/0000-0001-9895-1709>

I.S. Lantsev, *pixel95@inbox.ru*

A.A. Tyutrin, *an.tu@inbox.ru*, <http://orcid.org/0000-0001-9983-2680>

A.A. Yakovleva, *ayakovistu@mail.ru*, <http://orcid.org/0000-0002-5747-2864>

V.I. Dudarev, *vdudarev@mail.ru*, <http://orcid.org/0000-0003-2378-7574>

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Abstract. Covering the anode array of electrolyzers has a significant impact on the technical, economic and environmental performance of cryolite-alumina melt electrolysis, allows reducing the consumption of electricity, carbon materials and the level of pollutant emissions. The purpose of our research was to study the effect of the characteristics of the covering material on the main indicators of the electrolysis of cryolite-alumina melts (using electrolyzers with baked anodes of the RA-300B type as an example). At the aluminum plant, an experimental group of 12 electrolyzers was determined for testing, where pure metallurgical alumina was used as a covering material. The backfill scheme of the anode blocks was changed to reduce the amount of impurities coming from the covering material into the electrolyte and, consequently, into the resulting aluminum. According to the studies carried out on the experimental group of electrolyzers, it was found that the chemical composition of the covering material affects the process parameters and quality of raw aluminum. It is shown that the change in the chemical composition of the anode covering material helps to reduce the Fe influx into raw aluminum from this material: the decrease was 0.004% by weight. The experiments revealed that the presence of recycled electrolyte in the covering material causes a change in the electrolyte level in RA-300B electrolyzers. It was concluded that it is necessary to change the amount of recycled electrolyte in the material depending on the specific value of the electrolyte level in the bath associated with the influx of Na (as an element determining the cryolite ratio) with alumina. Thus, it is shown that under current production conditions it is possible to produce primary aluminum with a lower content of the main impurities (Fe and Si).

Keywords: primary aluminum, electrolysis, electrolyzer, baked anodes, covering material, crushed electrolyte, crust, alumina

For citation: Nemchinova N.V., Lantsev I.S., Tyutrin A.A., Yakovleva A.A., Dudarev V.I. Study of the influence of the covering material of the baked anodes of the aluminum electrolyser on the main indicators of electrolysis. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2025;25(3):5–20. (In Russ.) DOI: 10.14529/met250301

Введение

Производство алюминия-сырца электролизом криолит-глиноземного расплава является динамично развивающейся отраслью российской промышленности, характеризуется разработками, направленными на расширение рудной базы для получения глинозема, совершенствование технологии, решение экологических проблем [1–6].

Современные предприятия по получению первичного алюминия оснащены электролитическими ваннами с предварительно обожженными анодами (ОА). Как известно, электролизер с предварительно обожженными анодами представляет собой металлургиче-

ский агрегат, в котором протекают электрохимические превращения в криолит-глиноземном расплаве с получением первичного алюминия на катоде и выделением углеродсодержащих газов (СО и СО₂) на аноде. Электролит (криолит с добавкой фтористого алюминия и фторидов кальция и магния) обладает меньшей плотностью, чем алюминий. Ванны с ОА характеризуются стабильностью технологии, более высоким выходом по току (η_t), меньшим удельным расходом электроэнергии, минимальным количеством выбросов парниковых и фторсодержащих газов [7].

Укрытие анодного массива ванны (рис. 1) представляет собой кристаллическую корку,



a)



b)

Рис. 1. Укрывной материал анодного массива ванны с обожженными анодами:
a – российского предприятия; b – алюминиевого завода Ирана (https://dzen.ru/a/ZBhHcWn-0lmB93_b)
Fig. 1. Covering material of the anode array of the bath with prebaked anodes:
a – Russian company; b – aluminum plant of Iran (https://dzen.ru/a/ZBhHcWn-0lmB93_b)

образованную на поверхности электролита электролизера. Данная корка со временем утолщается (за счет слоев глинозема) и связывается с гарнисажем.

Назначение укрывного материала анодного массива электролизеров

Укрывной материал играет важную роль в процессе получения алюминия: снижает скорость окисления анода кислородом воздуха, способствует поддержанию стабильного теплового баланса ванны, поддерживает уровень электролита в заданном значении, обеспечивает оптимальную форму рабочего пространства ванны, адсорбирует летучие фториды (HF , NaAlF_4 и AlF_3), предотвращает потери тепла, достигающие 153 кВт, и затраты электроэнергии на их компенсацию [8–10]. Таким образом, укрытие анодного массива оказывает существенное влияние на технико-экономические и экологические показатели электролиза, позволяет снизить расход электроэнергии, углеродных материалов и уровень выбросов загрязняющих веществ.

В статье [9] авторами представлен обзор практик алюминиевых заводов по созданию и совершенствованию укрытия анодного массива. Алюминиевые заводы, эксплуатировавшие электролизеры малой мощности, использовали в качестве укрывного материала глинозем, обладающий низкой теплопроводностью, но высокой газопроницаемостью. Эксплуатация более мощных электролизеров потребовала эффективной защиты анода от окисления, сокращения выбросов диоксида углерода, стабилизации теплового баланса ванны при

большом значении тока, оптимизации потерь тепла через верх укрытия.

В странах-производителях алюминия с активным увеличением объемов производства первичного алюминия ужесточились экологические законодательства, ограничивающие удельные выбросы фторида водорода не более 2 кг/т Al. Изменились и требования к УМ: потребовалась более надежная защита анода от окисления и больший отвод тепла. Этим требованиям глинозем не отвечал, поэтому в состав УМ стали вводить добавки дробленого электролита, доля которого на различных заводах колебалась в широких пределах – от 0 до 100 % масс. [11].

В период активного внедрения в технологию производства алюминия мощных электролизеров (с силой тока более 250 кА), начиная с 1990-х гг, и в связи с ужесточением требований к энергоэффективности и экологической безопасности, актуальной задачей становится максимальное сокращение величины выбросов фтористых веществ в рабочую зону, для этого стали использоваться системы точечного автоматического питания глиноземом (АПГ) и более плотные и прочные укрывные материалы. Повышение эффективности улавливания фторидов в системе газоочистки и доли фторированного глинозема в сырье приводит к увеличению уровня электролита в ваннах [9].

Защита от окисления анода

Обожженный анод является участником процесса и сгорает примерно на 2 см в сутки. Между ОА расстояние составляет ~ 40 см. Угольные аноды погружены в электролит

не полностью, часть углерода анода остается в открытом доступе для воздуха. И возникает проблема окисления боковых и продольных частей кислородом, что приводит к увеличенному расходу материала анодных блоков и увеличению содержания углекислого газа в рабочей зоне. При полном отсутствии укрытия масса анодного огарка снижается более чем на 50 % от его среднего значения [12].

Уменьшение окисления анода, а вместе с тем и снижение экологической нагрузки алюминиевого производства является одной из наиболее важных функций укрывного материала в алюминиевой ванне [13]. Так, авторы в работе [14] указывают, что аноды подвергаются окислению воздухом из-за неправильного покрытия, пористости и теплопроводности ОА, наличия химических катализаторов. Горение воздуха приводит к более сильному верхнему окислению и снижению веса ОА, что, в свою очередь, увеличивает выбросы CO_2 . Однако использование укрывного материала на верхней и четырех сторонах ОА может помочь предотвратить серьезное окисление воздухом, образуя барьер против проникновения кислорода внутрь пор, тем самым уменьшая верхнее окисление ОА на 3–4 мм.

Снижение тепловых потерь

Потери тепла через укрывные материалы составляют около 11 %, до 48 % потерь от общего числа приходится на верхнюю часть электролизера с ОА [15]. Высота засыпки ограничивает потери тепла. При большом слое укрывного материала (более 180 мм) появляются локальные перегревы, в результате чего корка плавится и обваливается в электролит.

Авторами в работе [16] были исследованы и предложены составы укрывных материалов, обеспечивающие более надежную защиту анода от окисления, возможность получения прочных корок, увеличение или снижение интенсивности отвода тепла от анодного массива, что позволяет регулировать межполюсное расстояние и устранять магнитогидродинамическую нестабильность электролизера.

Отличительной особенностью описываемого авторами [17] способа является укрытие анодного массива, включающее загрузку криолит-глиноземной шихты, состоящей из смеси дробленого электролита (до 80 % масс.) и глинозема (до 50 % масс.), на поверхность

анодного массива в два слоя. Первый слой загружают толщиной 5–10 см в виде криолит-глиноземной шихты, а второй слой толщиной 3–5 см из глинозема загружают на корку спеченной криолит-глиноземной шихты через 1–1,5 ч после загрузки первого слоя. Данный способ имеет промышленный интерес, так как применение двухслойного укрытия обеспечивает низкие потери тепла от поверхности укрытия, надежную защиту анода от окисления (что ведет к снижению выбросов парниковых газов), снижение операционных затрат, связанных с подготовкой укрывного материала, снижение времени образования прочной корки, защищающей анод от окисления [17].

Химический состав укрывного материала обожженных анодов

В качестве укрытия ОА применяются первичный (смесь молотого электролита и свежего глинозема) и вторичный (дробленый и перемешанный сьем порошкового материала и корки электролита с анодных огарков) материалы. Для корректировки состава добавляется свежий или возвратный (после сухой очистки газов) глинозем (рис. 2).

Качество укрытия зависит от характеристик исходных материалов: дробленых оборотного электролита и корок, свежего глинозема, технологии их переработки и смешивания, способов транспортировки и хранения, операций загрузки в электролизер УМ и физико-химических свойств последнего – химического и гранулометрического составов, газопроницаемости, теплопроводности, текучести, угла естественного откоса, устойчивости к разрушению, толщины слоя [16]. Многие предприятия используют оборотный измельченный электролит в качестве дополнительного компонента УМ.

Однако отработанный электролит имеет более высокое содержание фтора, чем основная масса расплавленного электролита, и при застывании образует смесь криолита и хиолита. В результате глиноземные частицы связываются в более плотную монолитную корку с высокой прочностью за счет расплавляющихся фторидов [8, 18]. Также недостатком использования оборотного электролита является высокое содержание железа и кремния, которое обусловлено попаданием частиц от используемого технологического инвентаря, что приводит к снижению чистоты получаемого алюминия [19].



a)



b)



c)



d)

Рис. 2. Компоненты укрывного материала: а – оборотный электролит; б – криолитсодержащее сырье (после двух стадий дробления) до смешивания с глиноземом; с – криолитсодержащее сырье до классификации; д – глинозем с отделения газоочистки

Fig. 2. Components of the covering material: a – recycled electrolyte; b – cryolite-containing raw material (after two stages of crushing) before mixing with alumina; c – cryolite-containing raw material before classification; d – alumina from the gas cleaning department

Охлажденные пробы электролита отечественных алюминиевых заводов имеют достаточно сложный фазовый состав; он состоит из Na_3AlF_6 (криолита), $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хиолита), NaCaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (разновидностей кальциевого криолита), $\text{NaAl}_7\text{O}_{11}$ (β -глинозема), Al_2O_3 (глинозема), NaMgF_3 (нейборита), CaF_2 (флюорита), $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ (веберита), NaF (виллиомита). Важно подобрать оптимальное соотношение этих составляющих при формировании УМ. При постепенном подплавлении (за счет высокой температуры) укрытия фто-

ристые соли и глинозем переходят в электролит. Правильно подобранный состав УМ поможет поддерживать заданный уровень и состав электролита, восполняя его потери при замене ОА, и не нарушит эффективность работы АПГ в автоматизированном режиме.

После определения гранулометрического состава укрывного материала, как правило, в составе УМ принято контролировать 4 фракции: пыль ($-0,125$ мм); мелочь ($0,125-0,25$ мм); средний класс ($0,25-2,0$ мм); крупный класс ($2,0-12,5$ мм).

Целью наших исследований явилось изучение влияния характеристик укрывного материала на основные показатели электролиза криолит-глиноземных расплавов (на примере электролизеров с обожженными анодами типа РА-300Б).

Испытание укрывного материала разного состава

На алюминиевом предприятии, оснащенном ваннами с ОА, проводилась оценка влияния состава УМ на технологические параметры процесса электролиза и качество получаемого алюминия-сырца. Для проведения испытаний была определена опытная группа из 12 электролизеров. В качестве электролизеров-свидетелей (СЭ) участвовали остальные электролизеры.

На опытных электролизерах в качестве УМ использовался чистый металлургический

глинозем. Была изменена схема засыпки анодных блоков для снижения количества примесей, приходящих из укрывного материала, в электролит.

При проведении испытаний основное сырье (глинозем, алюминий фтористый) использовалось одинаковое на всей серии электролиза, включая испытываемые электролизеры (табл. 1–3).

Данные по содержанию Si и Fe в алюминии-сырце за период проведения программы испытаний представлены на рис. 3 и 4.

Данные рис. 3 показывают, что содержание железа в первичном алюминии на опытной группе ниже, чем на остальных электролизерах серии. Резкое увеличение содержания железа в период с 17.12.2022 по 10.01.2023 связано с наличием оплавлений ниппельной чугунной заливки на 3 опытных электролизерах.

Таблица 1

Данные по глинозему, поступившему в производство в период с 01.11.2022 по 17.03.2023

Table 1

Data on alumina received for production in the period from 01.11.2022 to 17.03.2023

Изготовитель	Партия	Вес, т	Содержание в пробе, % масс.	
			SiO ₂	Fe ₂ O ₃
UTKAL ALUMINA INTERNATIONAL	MANTA	14 022,018	0,007	0,004
Xiamen Xiangyu Aluwin Co., Ltd	GAO XIN	7 708,108	0,014	0,01
VINACOMIN (Vietnam/Вьетнам)	XIN HAI	10 448,445	0,007	0,004
VINACOMIN (Vietnam/Вьетнам)	DS	1 707,868	0,008	0,004
BEIJING JINSENNADE TRADING CO.	Yuan Chen	3 224,1	0,005	0,006
PT BINTAN ALUMINA INDONESIA	MV CS	21 109,136	0,011	0,01
BEIJING RUSAL TRADE COMPANY LI	HUI DA	7 672,767	0,007	0,007
PT BINTAN ALUMINA INDONESIA	MV SEA	14 025,518	0,007	0,007
BEIJING RUSAL TRADE COMPANY LI	Xin Lin Hai	8 168,762	0,008	0,008
PT BINTAN ALUMINA INDONESIA	MV	7 047,223	0,009	0,01
Well Harvest Winning Alumina	DE LONG	7 060,618	0,008	0,009
Xiamen Xiangyu Aluwin Co., Ltd	HUI DA	11 916,935	0,007	0,005
BEIJING RUSAL TRADE COMPANY LI	Chang Lian	2 977,544	0,009	0,011
PT BINTAN ALUMINA INDONESIA	MV SEA	10 542,132	0,011	0,009
Xiamen Xiangyu Aluwin Co., Ltd	JIA LI	4 502,284	0,006	0,007
BEIJING RUSAL TRADE COMPANY LI	MV DS	9 960,768	0,01	0,009
PT BINTAN ALUMINA INDONESIA	MV AHU	9 565,588	0,007	0,011
Xiamen Xiangyu Aluwin Co., Ltd	GUO	8 922,516	0,007	0,01
BEIJING RUSAL TRADE COMPANY LI	Union Glory	7 016,041	0,007	0,01
Well Harvest Winning Alumina	HUI DA	69,759	0,008	0,009
BEIJING RUSAL TRADE COMPANY LI	Hong Tong	124,3088	0,01	0,01
BEIJING RUSAL TRADE COMPANY LI	Yu Chang	5 284,684	0,011	0,013
PT BINTAN ALUMINA INDONESIA	DE LONG	5 058,43	0,01	0,01

Таблица 2
Протокол испытаний свойств фтористого алюминия (за период с 01.11.2022 по 31.01.2023).
Изготовитель АО «АПАТИТ» (Россия)

Table 2
Test report for the properties of aluminum fluoride (for the period from 01.11.2022 to 31.01.2023).
Manufacturer "APATIT" JSC (Russian Federation)

Физико-химические характеристики											
Содержание в пробе, % масс.										УЕО, град.	Насыпная плотность, кг/м ³
AlF ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ + Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SO ₄	ППП	Влага	Прочие		
95	0,07	0,008	0,078	0,012	3	0,09	1	0,04	0,702	33	0,75
95	0,1	0,009	0,109	0,012	1	0,05	1	0,04	2,68	33	0,76
95	0,16	0,009	0,169	0,013	2	0,05	1,3	0,06	1,239	33	0,75
96	0,16	0,008	0,168	0,016	1	0,06	1,2	0,06	1,328	33	0,76
95	0,16	0,009	0,169	0,013	2	0,07	1,3	0,05	1,229	32	0,74
94	0,13	0,004	0,134	0,01	2	0,05	0,9	0,14	2,632	32	0,73
93	0,12	0,004	0,124	0,009	2	0,05	1	0,14	3,553	33	0,72
96	0,09	0,007	0,097	0,013	1	0,06	1,1	0,06	1,573	32	0,74
94	0,1	0,007	0,107	0,007	2	0,07	1,6	0,23	1,879	33	0,73

Таблица 3
Протокол испытаний свойств анодных блоков (за период с 01.11.2022 по 31.01.2023).
Изготовитель Shandong Chenyang New Carbon (Китай)

Table 3
Test protocol for the properties of anode blocks (for the period from 01.11.2022 to 31.01.2023).
Manufacturer "Shandong Chenyang New Carbon" (China)

Физико-химические характеристики*													
ρ _{действ.} , г/см ³	ρ _{кажущ.} , кг/м ³	σ _с на сжатие, МПа	УЭС, Ом·м	Р.с. в CO ₂ , CRR, %	Р.с. в CO ₂ , CRD, %	Содержа- ние, % масс.		Содержание в золе, % масс., ×10 ⁻³					Возду- хопро- ницае- мость, нПм
						Зола	S	Fe	Si	Na	Ca	Ni	
2,07	1,58	38,6	55	94,3	0,4	0,28	1,83	0,0219	16,7	7,1	27,1	15,2	1,25
2,087	1,57	33,3	54	94	0,4	0,23	1,74	21,6	19,6	10,2	21,1	17,6	0,94
2,086	1,6	38,2	53	94,6	0,4	0,18	1,79	16,5	18,2	005,9	10	13,3	1,52
2,074	1,6	37,8	53	93,8	0,7	0,25	1,75	17,1	19	5,9	15,3	11,9	1,91
2,067	1,59	37,7	55	93	0,9	0,31	1,75	22,4	20,8	10,3	34,6	19,4	1,89

*ρ – плотность; σ_с – предел упругости; УЭС – удельное электросопротивление; р.с. – реак-
ционная способность.

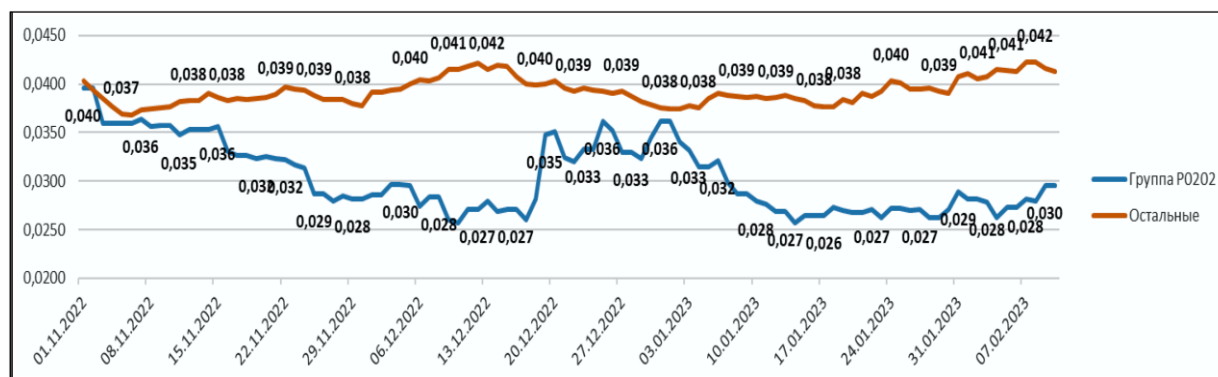


Рис. 3. Динамика изменения содержания Fe в первичном алюминии
за период с ноября 2022 по февраль 2023 года

Fig. 3. Dynamics of change in Fe content in primary aluminum
for the period from November 2022 to February 2023

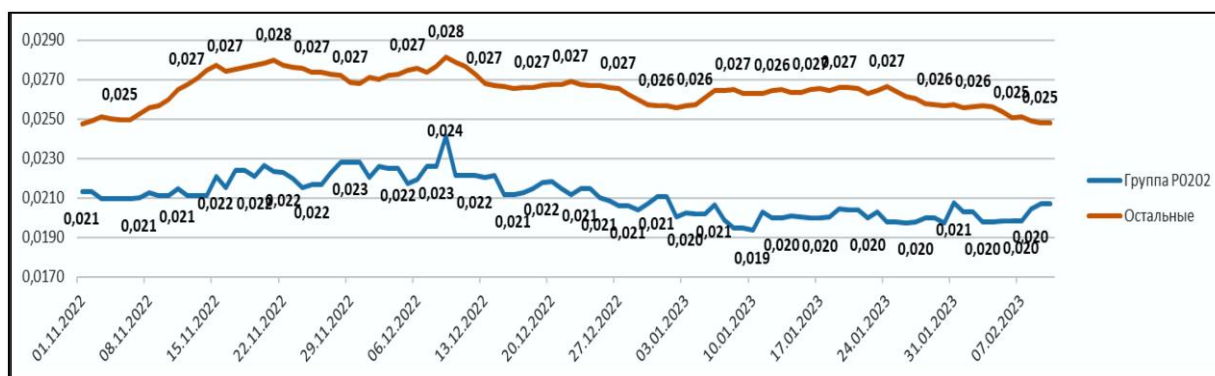


Рис. 4. Динамика изменения содержания Si в первичном алюминии за период с ноября 2022 по февраль 2023
Fig. 4. Dynamics of change in Si content in primary aluminum for the period from November 2022 to February 2023

В связи с этим был изменен цикл замены анодов для исключения оплавок ниппельной заливки и ухудшения вследствие этого сортности алюминия-сырца: с 29,33 сут на 28,0 сут с 03.11.2022 года. Первое обновление массива произошло 01.12.2022 года, второе обновление – 29.12.2022 года, и третье обновление – 26.01.2023 года.

Для отображения фонового содержания примесей Fe в первичном алюминии из данных химического анализа были исключены электролизеры с оплавками ниппельной заливки (рис. 5).

Среднее содержание железа в алюминии-сырце на опытной группе за период декабрь 2022 – февраль 2023 составило 0,027 % масс.

На рядовых электролизерах серии электролиза засыпка вновь установленных анодов укрывным материалом осуществляется посредством технологического крана. Состав укрывного материала: криолит-глиноземная

пыль, уловленная аспирационной системой, дробленый электролит и глинозем.

В исследованиях была изменена схема засыпки вновь установленных ОА. Для поддержания материального баланса с технологического крана подавался дробленый электролит (фракции –8+4 мм) в количестве 300 кг на 1 электролизер. До 22.12.2022 засыпка дробленого электролита производилась с помощью крана; в процессе исследований с 22.12.2022 засыпка технологическим краном дробленого электролита изменилась на ручную. После засыпки ОА дробленным электролитом укрытие анодного массива производилось чистым глиноземом. Рассчитанный теоретический приход Fe из сырья приведен в табл. 4.

Для расчета данных в табл. 4 приняты следующие расходные коэффициенты на 1 т алюминия: глинозем – 1929 кг, алюминий фтористый – 14 кг, анодные блоки (нетто) – 413 кг, УМ – 80 кг.

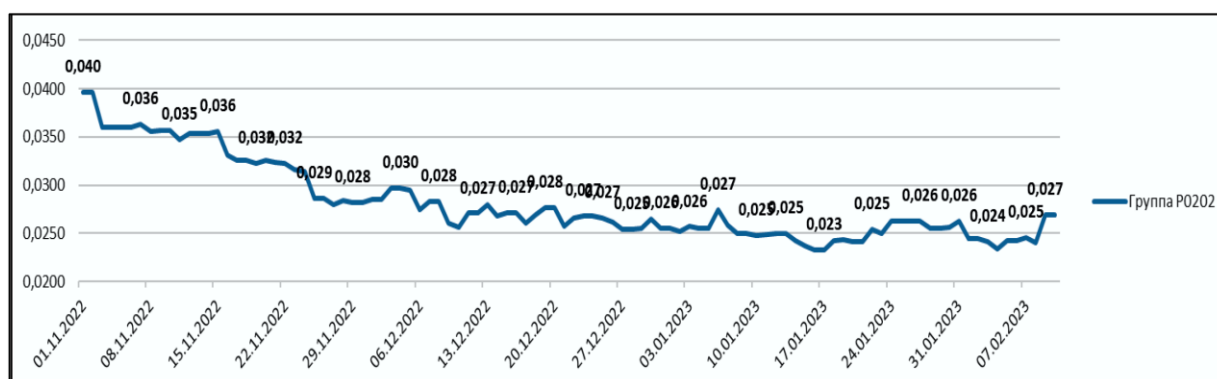


Рис. 5. Динамика изменения содержания Fe в первичном алюминии за период с ноября 2022 по январь 2023 (без учета оплавок)
Fig. 5. Dynamics of change in Fe content in primary aluminum for the period from November 2022 to January 2023 (excluding melts)

Расчет прихода железа в первичный алюминий из сырьевых материалах

Таблица 4

Table 4

Calculation of the iron input into raw aluminum from raw materials

Электролизеры	Материал	Среднее содержание Fe (с пересчетом из оксида), % масс.	Коэффициент перехода	Содержание Fe в Al-сырце, % масс.
Опытная группа электролизеров	Анодные блоки	0,0220	0,68	0,006
	Алюминий фтористый	0,0049	0,97	0,000
	Глинозем	0,0070	0,97	0,013
	УМ	0,0070	–	0,001
			Сумма	0,019
			Факт	0,027
			Δ	0,008
Рядовые электролизеры серии	Анодные блоки	0,0350	0,68	0,010
	Алюминий фтористый	0,0049	0,97	0,000
	Глинозем	0,0070	0,97	0,013
	УМ	0,0600	–	0,005
			Сумма	0,028
			Факт	0,035
			Δ	0,007

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что при изменении химических составов ОА и укывного материала приход железа снизился на опытной группе электролизеров на 0,008 %. Изменение содержания железа в УМ с 0,06 до 0,007 % произошло по причине того, что вместо состава УМ (пыль + глинозем + оборотный электролит разной фракции) использовали только дробленый электролит (фракции 4–8 мм) и глинозем.

Данные по гранулометрическому составу готового укывного материала и оборотного электролита приведены в табл. 5–7.

Уровень электролита за период проведения испытаний находится в границах допуска (рис. 6). Отклонения связаны с недостаточ-

ным вовлечением дробленного (оборотного) электролита в состав УМ обожженных анодов электролизеров опытной группы.

Целевое значение температуры электролита на исследуемых электролизерах определено на уровне 970 ± 8 °С. За период проведения испытаний температура электролита находилась в установленных температурных границах. Превышение установленного максимально допустимого значения температуры вызвано изменением схемы засыпки ОА, что повлияло на тепловой баланс и, как следствие, на повышенный расход фтористого алюминия, необходимого для приведения к целевым значениям криолитового отношения (КО) и температуры (рис. 7).

Таблица 5

Гранулометрический состав укывного материала

Table 5

Granulometric composition of covering material

Номер образца	Определяемый показатель	Результаты измерений (испытаний)				
		+8 мм	–8+4 мм	–4+1 мм	1+0,5 мм	–0,5 мм
Криолитсодержащий материал, отобранный после дробления в конусной дробилке	Гранулометрический состав/Выход класса крупности, %	26,97	6,08	36,12	4,47	22,54
Готовый УМ		10,13	30,68	21,77	4,92	32,32

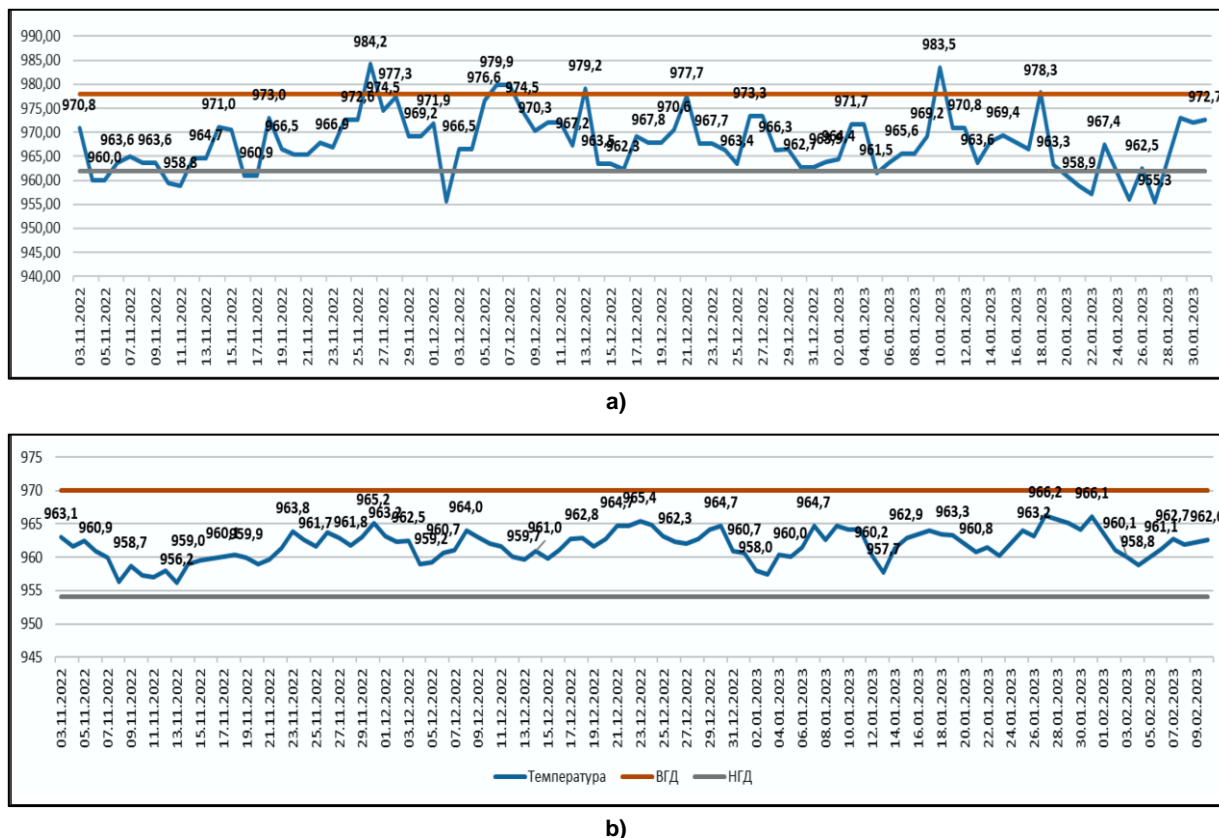


Рис. 7. Динамика изменения температуры электролита:
a – на опытной группе электролизеров; b – на электролизерах-свидетелях
Fig. 7. Dynamics of electrolyte temperature change:
a – on the experimental group of electrolyzers; b – on the witness electrolyzers

Целевое значение КО на исследуемых электролизерах установлено на уровне $2,30 \pm 0,1$. Превышение максимального допустимого его значения (рис. 8) обусловлено подбором технологических параметров.

Исходя из данных рис. 9, можно сделать вывод, что потребление фтористого алюминия на опытной группе выше по сравнению с его расходом на остальных электролизерах серии. Так, средний расход на опытной группе составил 18 кг/т (при среднесерийном 14 кг/т).

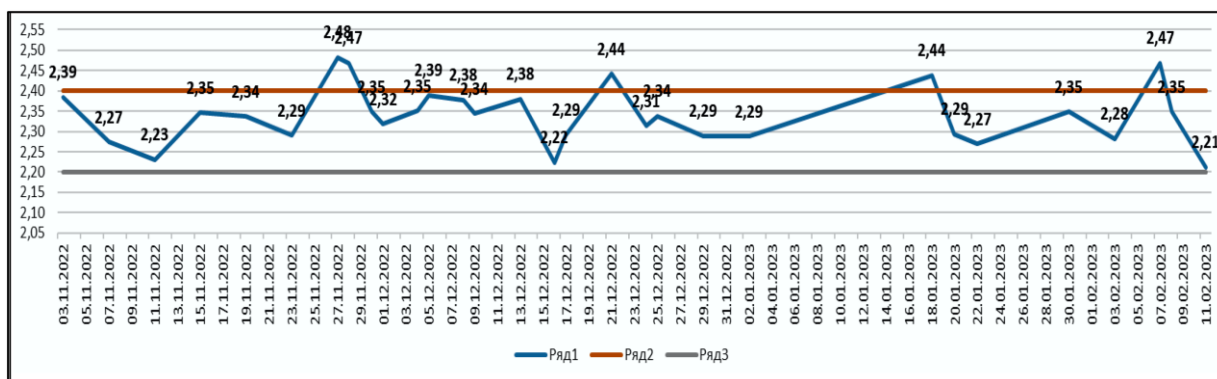
Основные технико-экономические показатели опытных ванн в исследуемый период представлены в табл. 8.

Заметное отклонение величины η_t от целевого значения в декабре 2022 года на исследуемых электролизерах повлияло на распределение токовых линий между анодом и катодом, расположение пузырьков газа, выделяющихся на анодах и влияющих на сопротивление электролита, а также на гидродинамику электролита – движение потоков, вызванное разницей температур и выделением газа.

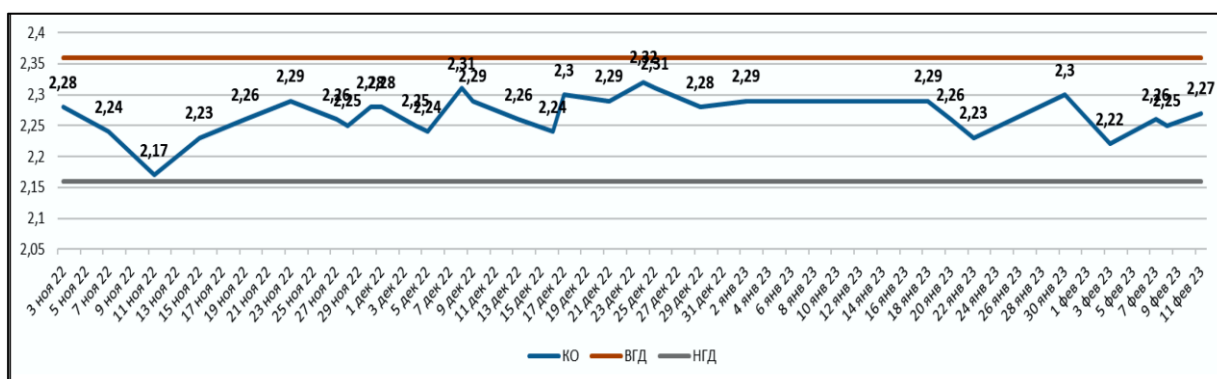
Также снижение η_t оказало влияние на электрические параметры ванн, что впоследствии отразилось на расходном коэффициенте ОА. В целом показатель находился на удовлетворительном уровне, но отклонение от целевого значения может свидетельствовать о снижении эффективности процесса и о необходимости оптимизации и проведения дальнейших исследований.

Среднее значение η_t на опытной группе ванн за период проведения исследований составило 95,97 %, удельный расход технологической электроэнергии – 12 678,20 кВтч/т, что указывает на повышенные тепловые потери или нерациональное использование электроэнергии. Это может быть связано с характеристиками укрывного материала.

Удельный расход ОА составил 527,10 кг/т, что превышает нормативное значение, которое составляет примерно 520,0 кг/т. Это может быть обусловлено увеличением потерь анода из-за его окисления или особенностями эксплуатации ванн в условиях изменения технологических параметров.



a)



b)

Рис. 8. Динамика изменения криолитового отношения:
а – на опытной группе электролизеров; б – на электролизерах-свидетелях
Fig. 8. Dynamics of cryolite ratio change:
a – on the experimental group of electrolyzers; b – on the witness electrolyzers

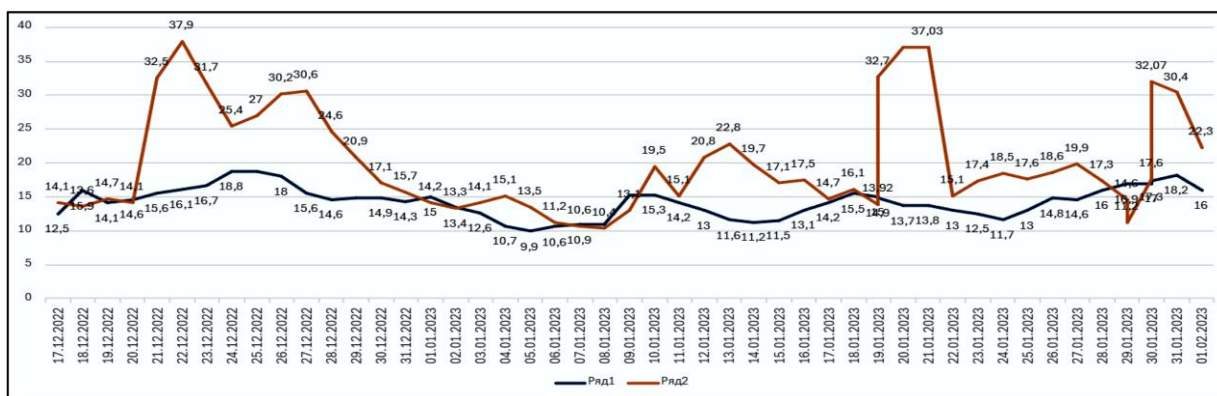


Рис. 9. Динамика расхода фтористого алюминия
Fig. 9. Dynamics of aluminum fluoride consumption

Таблица 8

Основные технико-экономические показатели опытных электролизеров

Table 8

Main technical and economic indicators of experimental electrolyzers

Наименование показателей	Ноябрь 2022 г.	Декабрь 2022 г.	Январь 2023 г.	Среднее значение показателя
η_{Γ} , %	99,64	91,98	96,00	95,97
Расход ОА брутто, кг/т	504,14	554,02	525,12	527,10
Удельный расход технологической электорэнергии, кВт·ч/т	12 205,08	13 201,76	12 667,61	12 678,20

Заключение

Качество и состав укрывного материала оказывают влияние на технологические параметры и качество алюминия-сырца, согласно проведенным исследованиям на опытной группе электролизеров с предварительно обожжёнными анодами типа РА-300Б.

Показано, что изменение химического состава укрывного материала анодов способствует снижению поступлению Fe в алюминий-сырец из данного материала: снижение составило 0,004 % масс.

За период проведения исследований на опытных ваннах было произведено 343 т алюминия-сырца марки P0202. В ходе экспериментов установлено, что операция «Засыпка анодов» по используемой схеме требует большего времени на выполнение данной технологической операции (увеличение составило 5 мин на 1 электролизер). Установлено, что расход фтористого алюминия на опытной группе выше на 4 кг/т по сравнению со среднесерийным расходом. Это связано с тем, что изменение состава укрывного материала в опытной группе повлияло на уровень электролита и тепловой баланс ванны. Это, в свою очередь, потребовало дополнительного расхода фтористого алюминия для получения

значения КО в заданных пределах и стабильности технологии с точки зрения поддержания оптимальных параметров электролиза (КО, температуры, достаточного содержания в расплаве Al_2O_3 , минимального содержания примесей, отсутствие резких скачков уровня электролита и частых анодных эффектов). Если значения основных параметров процесса электролиза будут значительно варьироваться от целевых значений, то это может привести к увеличению энергозатрат и расхода реагентов, ухудшению качества алюминия и снижению η_r .

В ходе проведенных экспериментов выявлено, что наличие обратного электролита в составе УМ вызывает изменение уровня электролита на опытных электролизерах (типа РА-300Б). Был сделан вывод, что необходимо изменять количество обратного электролита в составе УМ в зависимости от конкретной величины уровня электролита в ванне, связанной с поступлением Na (как элемента, определяющего величину КО) с глиноземом.

Согласно проведенным экспериментальным исследованиям и полученным данным, в текущих условиях производства представляется возможным производство первичного алюминия с меньшим содержанием основных примесей (Fe и Si).

Список литературы

1. Shoppert A., Valeev D., Loginova I. Novel method of bauxite treatment using electroreductive Bayer process // *Metals*. 2023. Vol. 13, iss. 9. P. 1502. DOI: 10.3390/met13091502
2. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production / O.A. Dubovikov, V.N. Brichkin, A.D. Ris, A.V. Sundurov // *Non-ferrous Metals*. 2018. No. 2. P. 11–16. DOI: 10.17580/nfm.2018.02.02. EDN: VAYILV
3. Reduction in power consumption at UC RUSAL's Smelters 2012–2014 / V. Mann, V. Buzunov, N. Pitertsev et al. // *Light Metals 2015* / M. Hyland (ed.). Springer, Cham, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-48248-4_128. EDN: VADMNZ.
4. Изучение вещественного состава глиноземсодержащего материала алюминиевых электролизеров для использования в технологии первичного алюминия / А.Е. Бурдонов, Е.В. Зелинская, Л.В. Гавриленко, А.А. Гавриленко // *Цветные металлы*. 2018. № 3. С. 32–38. DOI: 10.17580/tsm.2018.03.05. EDN: YUCHKI.
5. Использование кека выщелачивания от переработки огнеупорной футеровки демонтированных электролизеров в производстве цемента / А.А. Петровский, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, Н.А. Корепина // *iPolytech Journal*. 2022. Т. 26, № 4. С. 697–708. DOI: 10.21285/1814-3520-2022-4-697-708. EDN: EGMMXU.
6. Пуск РА-400 на Тайшетском алюминиевом заводе / И.И. Пузанов, И.Н. Волохов, Р.Ю. Быков, С.А. Муравьев // *Цветные металлы и минералы – 2024: сб. тез. докл. XII Междунар. конгресса (г. Красноярск, 9–13 сентября 2024 г.)*. Красноярск, 2024. С. 213–215. EDN: ZZCDFB.
7. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Руда и металлы, 2001. 670 с.
8. Укрывной материал алюминиевых электролизеров / В.Ю. Бажин, А.В. Смань, А.А. Власов, М.В. Молин // *Технические науки: теория и практика – 2014: сб. тез. докл. II Междунар. науч. конф. (г. Чита, январь 2014 г.)*. Чита: Изд-во «Молодой ученый», 2014. С. 33–34. EDN: SWKHJD.

9. Укрытие анодного массива как подсистема алюминиевого электролизера / С.Г. Шахрай, П.В. Поляков, Г.В. Архипов и др. // *Металлург.* 2014. № 12. С. 84–90. EDN: TCBZBL.
10. Effects of Composition and Granulometry on Thermal Conductivity of Anode Cover Materials / Н. Wijayarathne, М. Hyland, М. Taylor et al. // *Light Metals 2011* / S.J. Lindsay (ed.). Springer, Cham, 2011. DOI: 10.1007/978-3-319-48160-9_71
11. Richards N.E. Anode covering practices // *Proceedings of the 6th Australasian Aluminium Smelting Technology Conf. and Workshop (Queenstown, 22–27 November, 1998)*. 1998. P. 143–152.
12. Янко Э.А. Производство алюминия: пособие. СПб.: Санкт-Петербургский университет, 2007. 304 с.
13. Effect of Cover Material on the Oxidation Speed of Prebaked Anodes / С. Li, Y. Zhou, Y. Wang, D. Chai // *Light Metals 2018* / O. Martin (eds.). Springer, Cham, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-72284-9_168
14. Mohanty B., Ghosh M. Coating of anodes to reduce air oxidation // *TRAVAUX 50: Proceedings of the 39th Intern. ICSOBA Conf. (22–24 November, 2021)*. 2021. P. 743–754.
15. Liu X., Taylor M.P., George S.F. Crust formation and deterioration in industrial cells // *Light Metals*. 1991. P. 489–494.
16. Исследование свойств укрывных материалов обожженных анодов алюминиевого электролизера / С.Г. Шахрай, П.В. Поляков, А.М. Иванова, Е.Р. Шайдулин // *Цветные металлы*. 2016. № 1. С. 39–44. DOI: 10.17580/tsm.2016.01.06. EDN: VWTINB.
17. Пат. 2586184, Российская Федерация, МПК С25С 3/10. Способ укрытия анодного массива / С.Г. Шахрай, П.В. Поляков, А.В. Скуратов, и др.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет». № 2015103579/02; заявл. 02.03.2015; опубл. 06.10.2016.
18. Смань А.В. Стабилизация теплового и материального баланса высокоамперного электролизера в условиях повышенной токовой нагрузки: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. СПб., 2015. 158 с.
19. Apelt T. Thermal conductivity of granular anode cover materials from industrial aluminium reduction cells: BE Undergraduate Thesis, Dept. of Chemical Engineering, University of Queensland, Oct. 1992.

References

1. Shoppert A., Valeev D., Loginova I. Novel method of bauxite treatment using electroreductive Bayer process. *Metals*. 2023;13(9):1502. DOI: 10.3390/met13091502
2. Dubovikov O.A., Brichkin V.N., Ris A.D., Sundurov A.V. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for aluminum production. *Non-ferrous Metals*. 2018;(2):11–16. DOI: 10.17580/nfm.2018.02.02. EDN: VAYILV.
3. Mann V., Buzunov V., Pitertsev N., Chesnyak V., Polyakov P. Reduction in Power Consumption at UC RUSAL’s Smelters 2012–2014. In: *Hyland M. (eds.) Light Metals 2015*. Springer, Cham, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-48248-4_128. EDN: VADMNZ.
4. Burdonov A.E., Zelinskaya E.V., Gavrilenko L.V., Gavrilenko A.A. [Study of the material composition of alumina-containing material of aluminum electrolyzers for use in primary aluminum technology]. *Tsvetnye metally*. 2018;(3):32–38. (In Russ.) DOI: 10.17580/tsm.2018.03.05. EDN: YUCHKI.
5. Petrovskiy A.A., Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Korepina N.A. Use of leaching cake from refractory lining of dismantled electrolyzers in cement production. *iPolytech Journal*. 2022;26(4):697–708. (In Russ.) DOI: 10.21285/1814-3520-2022-4-697-708. EDN: EGMMXU.
6. Puzanov I.I., Volohov I.N., Bykov R.Yu., Muravyov S.A. [Launch of RA-400 at the Taishet Aluminum Plant]. In: *Non-ferrous Metals and Minerals – 2024: Coll. Abstracts of Reports of the XII Int. Congress (Krasnoyarsk, September 9–13, 2024)*. Krasnoyarsk, 2024. P. 213–215. (In Russ.) EDN: ZZCDFB.
7. Yanko E.A. *Anody alyuminiyevykh elektrolizerov* [Anodes of Aluminum Electrolyzers]. Moscow: Ruda i metally, 2001. 670 p. (In Russ.)
8. Bazhin V.Yu., Sman A.V., Vlasov A.A., Molin M.V. [Covering Material for Aluminum Electrolyzers]. In: *Engineering Sciences: Theory and Practice – 2014: Coll. Abstracts of Reports of*

the 2nd Int. Scientific Conf. (Chita, January 2014). Chita: Molodoy uchenyy Publ., 2014. P. 33–34. (In Russ.) EDN: SWKHJD.

9. Shakhrai S.G., Polyakov P.V., Arkhipov G.V., Shaidulin E.R., Sman A.V. [Anode Array Cover as a Subsystem of an Aluminum Electrolyzer]. *Metallurgist*. 2014;(12):84–90. (In Russ.) EDN: TCBZBL.

10. Wijayarathne H., Hyland M., Taylor M., Grama A., Groutso T. Effects of Composition and Granulometry on Thermal Conductivity of Anode Cover Materials. In: *Lindsay S.J. (eds.) Light Metals 2011*. Springer, Cham, 2011. DOI: 10.1007/978-3-319-48160-9_71

11. Richards N.E. Anode covering practices. In: *Proceedings of the 6th Australasian Aluminium Smelting Technology Conf. and Workshop (Queenstown, 22–27 November, 1998)*. 1998. P. 143–152.

12. Yanko E.A. *Proizvodstvo alyuminiya: posobie* [Aluminum production: manual]. St. Petersburg: St. Petersburg University, 2007. 304 p. (In Russ.)

13. Li C., Zhou Y., Wang Y., Chai D. Effect of Cover Material on the Oxidation Speed of Prebaked Anodes. In: *Martin O. (eds.) Light Metals 2018*. Springer, Cham, 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-72284-9_168

14. Mohanty B., Ghosh M. Coating of anodes to reduce air oxidation. In: *TRAVAUX 50: Proceedings of the 39th Intern. ICSOBA Conf. (22–24 November, 2021)*. 2021. P. 743–754.

15. Liu X., Taylor M.P., George S.F. Crust formation and deterioration in industrial cells. In: *Light Metals*. 1991. P. 489–494.

16. Shakhrai S.G., Polyakov P.V., Ivanova A.M., Shaidulin E.R. [Study of the properties of covering materials for baked anodes of aluminum electrolyzers]. *Tsvetnye metally*. 2016;(1):39–44. (In Russ.) DOI: 10.17580/tsm.2016.01.06. EDN: VWTINB.

17. Shakhrai S.G., Polyakov P.V., Skuratov A.V., Arkhipov G.V., Shaidulin E.R., Bazhin Yu.G., Agapitov S.V., Yasinsky A.S., Avdeev Yu.O. *Sposob ukrytiya anodnogo massiva* [Method of covering anode array]. Patent RF 2586184, no. 2015103579/02; decl. 02.03.2015; publ. 06.10.2016. (In Russ.)

18. Sman' A.V. *Stabilizatsiya teplovogo i material'nogo balansa vysokoampernogo elektrolizera v usloviyakh povyshennoy tokovoy nagruzki: dis. kand. tekhn. nauk: 05.16.02* [Stabilization of thermal and material balance of a high-current electrolyzer under conditions of increased current load. Cand. sci. diss.: 05.16.02]. St. Petersburg, 2015. 158 p. (In Russ.)

19. Apelt T. Thermal conductivity of granular anode cover materials from industrial aluminum reduction cells: BE Undergraduate Thesis, Dept. of Chemical Engineering, University of Queensland, Oct. 1992.

Информация об авторах

Немчинова Нина Владимировна, д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой металлургии цветных металлов, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; pinavn@yandex.ru.

Ланцев Илья Сергеевич, магистрант группы МЦМ-23 кафедры металлургии цветных металлов, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; pixel95@inbox.ru.

Тютрин Андрей Александрович, канд. техн. наук, доц., доц. кафедры металлургии цветных металлов, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; an.tu@inbox.ru.

Яковлева Ариадна Алексеевна, д-р техн. наук, проф., проф. кафедры химии и биотехнологии им. В.В. Тутуриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; ayakovistu@mail.ru.

Дударев Владимир Иванович, д-р техн. наук, проф., проф. кафедры химии и биотехнологии им. В.В. Тутуриной, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; vdudarev@mail.ru.

Information about the authors

Nina V. Nemchinova, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of Non-Ferrous Metals Metallurgy, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia; ninavn@yandex.ru.

Пья S. Lantsev, Master's Student of MСm-23 group of the Department of Non-Ferrous Metals Metallurgy, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia; pixel95@inbox.ru.

Andrey A. Tyutrin, Cand. Sci. (Eng.), Ass. Prof., Ass. Prof. of the Department of Non-Ferrous Metals Metallurgy, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia; an.tu@inbox.ru.

Ariadna A. Yakovleva, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Prof. of the Department of Chemistry and Biotechnology named after V.V. Tutturina, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia; ayakovistu@mail.ru.

Vladimir I. Dudarev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Prof. of the Department of Chemistry and Biotechnology named after V.V. Tutturina, Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia; vdudarev@mail.ru.

Статья поступила в редакцию 25.03.2025

The article was submitted 25.03.2025