

Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2016, 9(6), 918-927

~ ~ ~

УДК 669.71:620.9.1

Heat-Resistant Concrete for Collector Bars of Aluminum Reduction Cells Insulation

**Sergey G. Shahrai^{*a}, Gennadiy V. Arkhipov^b,
Peter V. Polyakov^a, Yuri G. Mikhalev^a,
Antonina M. Ivanova^c, Tatiana G. Kalinovskaya^a,
Evgeniy R. Shaydulin^b and Yuriy O. Avdeev^b**

^aSiberian Federal University

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

^b«RUSAL ETC» LTD

37/1 Pogranichnikov Str., Krasnoyarsk, 660111, Russia

^c«Scientific and Technical Centre ELTER», Ltd

1, 26 Bakinskikhkomissarov Str., Krasnoyarsk, 660004, Russia

Received 14.05.2016, received in revised form 28.06.2016, accepted 15.07.2016

In aluminium reduction technology it's possible to reduce energy consumption and increase current efficiency by decreasing anode-cathode distance and horizontal currents in molten aluminium.

Horizontal currents can be decreased by replacing insulation between cathode carbon block and collector bar in area of "ledge border – anode periphery projection on lining". As an insulator it's technologically and economically preferable to use refractory concrete which have good adhesion to steel, and chemical resistance against cryolite-alumina melt, sufficiently low compressive strength, which prevents cathode carbon block destruction in case of insulator volume expansion due to electrolyte attack. Results of the refractory concrete properties studies results in order to select the optimal bar's insulator material composition are presented.

Keywords: aluminium cell, refractory concrete, horizontal currents, strength, modulus of elasticity, electrical resistance, energy efficiency.

Citation: Shahrai S.G., Arkhipov G.V., Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G., Ivanova A.M., Kalinovskaya T.G., Shaydulin E.R., Avdeev Yu.O. Heat-resistant concrete for insulation blooms of aluminum cells, J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol., 2016, 9(6), 918-927. DOI: 10.17516/1999-494X-2016-9-6-918-927.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: shahrai56@mail.ru

Жаростойкий бетон для электроизоляции блюмсов алюминиевых электролизеров

**С.Г. Шахрай^а, Г.В. Архипов^б,
П.В. Поляков^а, Ю.Г. Михалев^а, А.М. Иванова^в,
Т.Г. Калиновская^а, Е.Р. Шайдулин^б, Ю.О. Авдеев^б**

^аСибирский федеральный университет

Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

^бРУСАЛ ИТЦ

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

^вООО «НТЦ Элтер»

Россия, 660004, Красноярск, ул. 26 Бакинских комиссаров, 1

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

Снижение горизонтальных токов может быть достигнуто размещением электроизоляции между катодным угольным блоком и блюмсом на участке «граница настыли – проекция периферии анода на подину». В качестве электроизоляционного материала наиболее технологично и экономично использовать жаростойкий бетон, имеющий хорошую адгезию к стали и химическую стойкость к воздействию криолит-глиноземного расплава, достаточно малую прочность на сжатие, что исключит разрушение катодного угольного блока в случае увеличения объема электроизоляционной вставки под воздействием электролита. В статье приводятся результаты исследований свойств некоторых жаростойких бетонов с целью выбора оптимального состава материала для электроизоляции блюмсов алюминиевого электролизера.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер, жаростойкий бетон, горизонтальные токи, прочность, модуль упругости, электрическое сопротивление, энергоэффективность.

Введение

Одним из путей снижения удельного расхода электроэнергии является уменьшение МПР алюминиевого электролизера при одновременном повышении магнитогидродинамической (МГД) стабильности. Последнее может быть достигнуто уменьшением горизонтальной составляющей плотности тока в алюминии, что приводит к снижению скорости движения межфазной границы алюминий – электролит и амплитуды волн [1, 2].

Уменьшить горизонтальную составляющую плотности тока можно электроизоляцией угольного блока от блюмса около борта электролизера на участке «граница настыли – проекция периферии анода на подину». В качестве электроизоляционного материала (ЭМ) наиболее технологичным и экономичным может быть жаростойкий бетон, так как он имеет хорошую адгезию к стали и образует вокруг блюмса при застывании «короб», не проводящий электрический ток (рис. 1).

Важными свойствами ЭМ являются также химическая стойкость к воздействию криолитоглиноземного расплава, невысокий модуль упругости и достаточно малая прочность на сжатие (порядка 0,1 МПа при рабочих температурах). Потребность в электроизоляционном

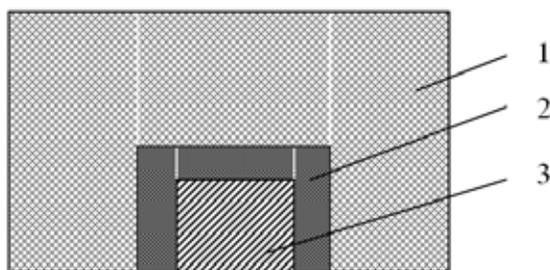
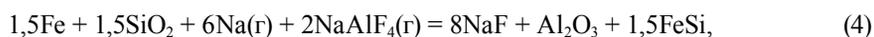
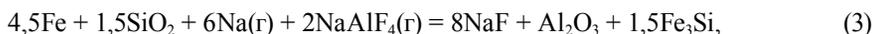
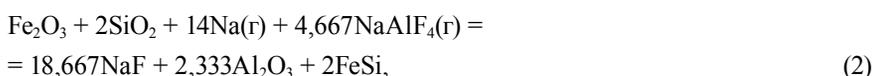
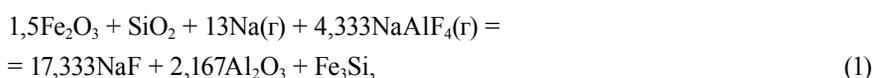


Рис. 1. Схема электроизоляции блюмса бетоном (поперечный разрез): 1 – подовый блок; 2 – бетонная вкладка; 3 – блюмс

материале с низкой прочностью и жесткостью обусловлена тем, что в процессе эксплуатации под воздействием электролита происходит объемное расширение бетона и существует риск образования трещин в угольном катодном блоке. Композиции для электроизоляционных вставок содержат помимо тонкомолотого наполнителя, связующего и отвердителя еще и наполнитель-разрыхлитель, или так называемый вспучиватель, снижающий прочность на сжатие.

В настоящее время для электроизоляции блюмсов зачастую используется бетон, включающий наполнитель шамотный ЗБШ кл. 4 в качестве наполнителя; вермикулит вспученный средний (Марка 150) в качестве материала, снижающего прочность на сжатие, жидкое стекло с плотностью $1,30 \div 1,36$ г/см³ в качестве связующего и кремнефторид натрия – как отвердитель для ускорения схватывания бетона. Этот состав не обладает достаточной химической стойкостью, поскольку в процессе эксплуатации электролизера оксиды кремния и алюминия, входящие в состав жаростойкого бетона, а также пары натрия и тетрафторалюмината натрия, проникающие сквозь тело бетона к блюмсу, контактируют с оксидами железа, покрывающими блюмс, и с самим железом. В результате на границе бетон – блюмс и в теле бетона могут образовываться интерметаллиды, например, по следующим реакциям:



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

Такие интерметаллиды, обладающие металлической проводимостью и снижающие электроизоляционные свойства бетонной вставки, действительно обнаруживаются в составе бетона, используемого для электроизоляции блюмсов, в электролизерах, проработавших достаточно долгое время (25 месяцев) [3]. По-видимому, могут проходить и другие реакции, при-

водящие к росту электропроводности, например, с образованием интерметаллидов железа с алюминием, таких как Fe_3Al , FeAl , Fe_2Al_3 , FeAl_2 , FeAl_3 , Fe_2Al_5 [4].

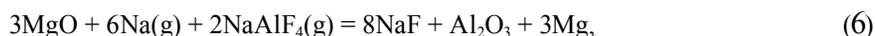
Цель работы – рекомендовать бетон, обладающий большой химической стойкостью и не уступающий по другим показателям бетону, используемому в настоящее время для электроизоляции блюмсов.

Обоснование состава бетона

Для снижения риска образования интерметаллидов целесообразным представляется использование магнезитового бетона, в котором наполнителем является магнезитовый порошок с высоким содержанием MgO (около 80 %), а отвердителем – нефелиновый шлак. Оксид магния устойчив к действию пара натрия. Изменение стандартной энергии Гиббса реакции



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



ΔG° которой при 900 °С равно 185,801 кДж, опасаться образования интерметаллидов с металлической проводимостью не следует, поскольку железо практически не взаимодействует с магнием [4]. Магний же, будучи сильным восстановителем, не будет находиться в свободном виде.

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



термодинамически маловероятно ($\Delta G^\circ = 656,224$ кДж) и не приводит к образованию интерметаллида Mg_2Ca [4], который является сильным восстановителем.

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

Подготовка и методика испытаний образцов бетона

Были подготовлены и испытаны четыре состава бетона (составы 1–4), приведенные в табл. 1, свойства которых сравнивали со свойствами образцов бетона с шамотным наполнителем (состав 0), используемого в настоящее время алюминиевыми заводами.

Подготовка образцов бетона осуществлялась предварительным смешиванием сухих компонентов в течение 8–10 мин с помощью мешалки для сухих смесей, приводимой в действие электродвигателем, до получения однородной массы. После добавления связующего (жидкого стекла) перемешивание велось в течение 10–15 мин до получения однородной смеси, которая заливалась в цилиндрические формы диаметром от 40 до 50 мм и высотой от 50 до 80 мм. Предварительная сушка и твердение бетона происходили при комнатной температуре в те-

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

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

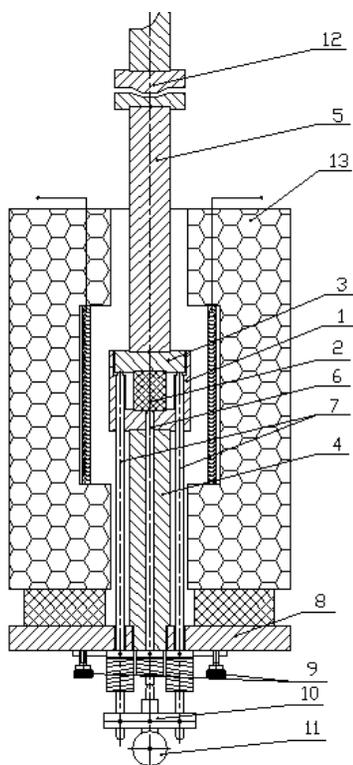


Рис. 2. Устройство для определения прочности и модуля упругости: 1 – стакан; 2 – образец; 3 – опорная площадка; 4 – нижняя опора; 5 – нагрузочный стержень; 6 – опорный стержень; 7 – измерительные стержни; 8 – опорная плита; 9 – опорные пружины с винтами-фиксаторами; 10 – держатель датчика; 11 – датчик;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

чение 48 ч. Затем образцы извлекались из форм и при температуре (120 ± 10) °С подвергались окончательной сушке в электродуговой печи в течение 3 ч.

В настоящей работе выбор приемлемого состава бетона определялся механическими характеристиками (модулем упругости и пределом прочности на сжатие) и электроизоляционной способностью. Последняя оценивалась после пропитки образцов при 970 °С в течение 48 ч электролитом с криолитовым отношением (КО) 2,7 с добавкой 3 мас.% глинозема.

Определение модуля упругости и предела прочности на сжатие производили на специальной установке ИК-4 [5] в устройстве, представленном на рис. 2. Оснастка для испытания изготовлена из стали марки 12Х18Н10Т.

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

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

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

Напряжение сжатия σ , МПа, определяли по формуле

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

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

Модуль упругости бетона E , МПа, определяли по тангенсу угла наклона прямолинейного участка диаграммы сжатия образца к оси деформаций

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

Предел прочности на сжатие вычисляли по формуле

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

где F_{max} – разрушающая нагрузка, Н.

Показателем электроизоляционной способности бетонов служит их удельное сопротивление. Однако измерить этот параметр после пропитки образцов бетона электролитом не удалось вследствие их разрушения и невозможности определить падение напряжения на фрагментах. Поэтому оценка электроизоляционной способности фрагментов образцов характеризовалась косвенно по силе тока, проходящего при данном напряжении через фрагменты при включении их в цепь постоянного тока.

Результаты и обсуждение

Результаты механических испытаний на сжатие образцов бетонов составов 1–4 и контрольного бетона состава 0 при различных температурах приведены на рис. 3 и 4.

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

Измерения модуля упругости, отражающего сопротивление упругой деформации бетонов при различных температурах, показывает, что жесткость бетонов состава 1 и 2 во всем интер-

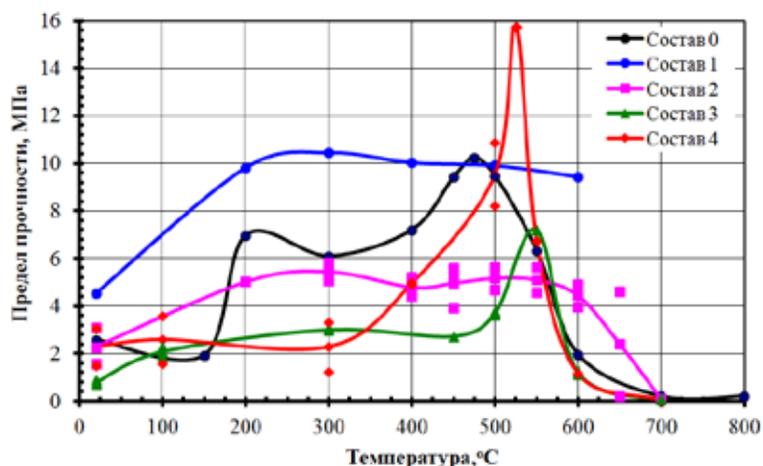


Рис. 3. Зависимость предела прочности на сжатие бетонов от температуры

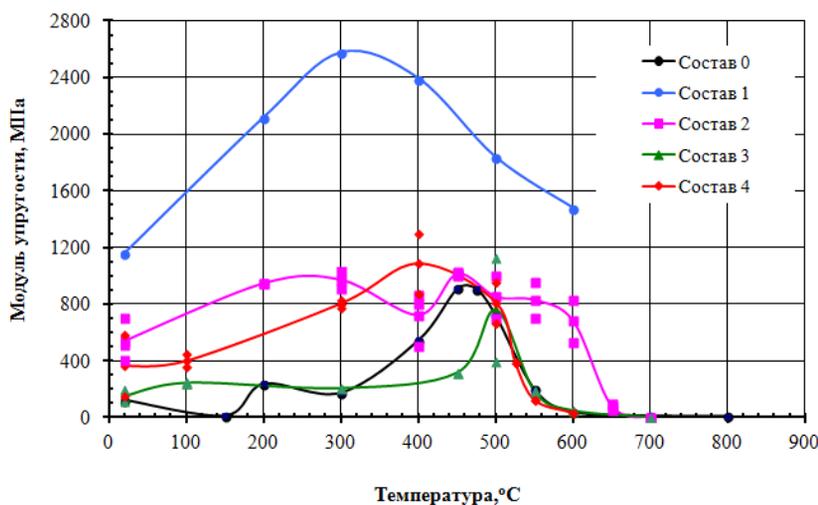


Рис. 4. Зависимость модуля упругости бетонов от температуры

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

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



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

Образующийся $\text{Si}(\text{OH})_4$ приобретает максимальную прочность после высушивания и перекристаллизации в SiO_2 с выделением воды. При этом кремнефтористый натрий является сильнодействующим плавнем, понижающим огнеупорные свойства бетонов на жидком стекле при рабочих температурах электролизера [6].

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

В дальнейших исследованиях бетоны составов 3 и 0 после их пропитки электролитом в одинаковых условиях сравнивали по электроизоляционной способности. Электроизоляционные свойства образца 3 оказались лучше, чем у образца 0, так как сила тока, проходящего через фрагменты образца 3, была практически равна нулю (меньше предела чувствительности амперметра – 0,001А) во всем диапазоне температур от 25 до 900 °С. Иная картина наблюдалась при испытании фрагментов бетона состава 0. При подъеме температуры от 25 до 500 °С сила тока, проходящего через фрагмент, была меньше предела чувствительности амперметра, в интервале температур 500–900 °С зафиксирована величина тока 0,05 А, при температуре выше 900 °С – 0,1 А. Таким образом, бетон состава 0 после пропитки при температуре >900 °С в течение 48 ч проводит ток, следовательно, увеличение времени пропитки в условиях действующего электролизера сделает материал еще более электропроводным. Большая электропроводность бетона состава 0 обусловлена, по-видимому, электропроводящими соединениями, образующимися в этом бетоне, которые отсутствуют в бетоне состава 3. Действительно, рентгенофазовый анализ бетонов после пропитки их электролитом показал (табл. 2), что составы бетонов существенно различаются.

В бетоне состава 0 присутствуют следующие соединения, которые не обнаружены в бетоне состава 3: $\text{Na}_{6,65} \text{Al}_{6,24} \text{Si}_{9,76} \text{O}_{32}$ – алюмосиликат натрия, $\text{Na Al}_{11} \text{O}_{17}$ – β -глинозем и $\text{Na}_5 \text{Al}_3 \text{F}_{14}$ – хиолит. Согласно [7] два первых соединения являются твердыми электролитами, обладающими ионной проводимостью. Рентгенофазовый анализ не показал присутствия интерметаллидов, которые, по-видимому, за столь короткое время испытания, как двое суток, не образуются.

Выводы

Исследованиями свойств жаростойких бетонов установлено, что для использования в условиях действующего электролизера в качестве материала для электроизоляции блюмсов предпочтителен бетон состава 3. Выбор в его пользу обосновывается химическим составом

Таблица 2. Фазовый состав образцов бетонов составов 0 и 3 после пропитки их электролитом, мас. %

Формула	Минерал	Образец состава 0	Образец состава 3
Na F	Виллиомит	4,13	11,8
Ca F ₂	Флюорит	1,47	3,74
Na Al ₁₁ O ₁₇		0,23	0
C	Графит	25	17,9
Na _{6,65} Al _{6,24} Si _{9,76} O ₃₂	Нефелин	54,8	0
Al ₂ O ₃		5,22	0
Na ₃ Al F ₆	Криолит	8,54	4,58
Na ₅ Al ₃ F ₁₄	Хиолит	0,47	0
Mg O	Периклаз	0	49,2
Mg Al ₂ O ₄		0	2,77
Mg Ca Si O ₄	Монтichelлит	0	3,64
K Na ₃ (Al Si O ₄) ₄	Нефелин	0	3,29
Na _{1,71} Al ₁₁ O ₁₇		0	2,89

(наполнителем является магнезит – материал, стойкий к воздействию паров натрия), прочностными характеристиками (модулем упругости и прочностью на сжатие менее 0,1 МПа в диапазоне температур 800–900 °С) и электроизоляционной способностью.

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

Список литературы

- [1] Rene von Kaenel, Jacques Antille, *Light Metals*, 2011, 569.
- [2] Zhou Dongfang, Yang Xiaodong, Liu Wei, *Light Metals*, 2012, 607.
- [3] *Разработка способов снижения потерь тепла, электрического сопротивления и повышения МГД стабильности электролизеров для производства алюминия: отчет о НИР / ФГАОУ ВО «Сиб. федер. ун-т»; рук. Поляков П.В.; исполн.: Михалев Ю.Г. [и др.]. – Красноярск, 2014. 184 с. № ГР. 114121750014. Инв. № 315041670003. [Developing ways to reduce heat loss and increase electrical resistance of the electrolytic cell MHD stability: Research report by «Siberian Federal University», Krasnoyarsk, Number 315041670003 2014, 184]*
- [4] *Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3Т.: Т.1 / Под общей ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с. [Diagrams of binary metallic systems: A Guide to 3T: Vol.1, ed. N.P. Lyakisheva, M.: Engineering, 1996, 992 (in Russian)]*
- [5] Архипов А.Г., Архипов Г.В. Пат. РФ № 2178884. (2002) [Arkhipov A.G., Russian patent, № 2178884, 2002]

[6] Электронный ресурс: <http://www.markmet.ru/ogneupornie-materialy/ogneupornye-betony-na-zhidkom-stekle>.

[7] Бурмакин, Е.И., Степанов Г.К., Шехтман Г.Ш., Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов. Ч.2. Киев: 1976. С.118 [Burmakin E.I., Stepanov G.K., Shechtman G.Sh., Abstracts of the VI All-Union conference on physical chemistry of ionic melts and solid electrolytes, Part 2. Kiev, 1976, 118 (in Russian)]