

Современные составы чугуна, применяемого для заливки анодов алюминиевых электролизеров

¹КАМЕНОВ Алмат Айтасович, докторант, almatkame@gmail.com,

^{1*}БОГОМОЛОВ Алексей Витальевич, к.т.н., профессор, bogomolov71@mail.ru,

¹БЫКОВ Петр Олегович, к.т.н., профессор, bykov_petr@mail.ru,

¹СЮНДИКОВ Мерхат Мадениевич, к.т.н., профессор, suyundikovm@mail.ru,

¹ЖУНУСОВ Аблай Каиртасович, к.т.н., профессор, zhunusov_ab@mail.ru,

¹НАО «Торайгыров университет», Казахстан, Павлодар, ул. Ломова, 64,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Целью данной работы является обзор современного зарубежного опыта для исследования заливочного чугуна, применяемого при монтаже анодов для электролизного производства алюминия на АО «Казахстанский электролизный завод». В ходе исследования был проведен анализ химического состава заливочного чугуна и подбор опытных составов чугуна с учетом рекомендаций. В результате исследования было выявлено, что одной из причин проблемы неполного снятия чугуна со стальных ниппелей анододержателей после демонтажа огарков и высокого перепада напряжения в контакте ниппель – анод является химический состав чугуна. Определены требования, предъявляемые к чугуну для заливки анодов. Установлено, что для достижения положительных результатов рекомендуется использовать заливочный чугун стабильного состава с низкой кристаллизационной усадкой и низким содержанием фосфора, повышенной жидкотекучестью.

Ключевые слова: обожженный анод, электролиз алюминия, заливочный чугун, анодомонтажное производство, демонтаж анода, стальной ниппель, перепад напряжений, химический состав, микроструктура, электросопротивление, модифицирование.

Введение

Единственным производителем алюминия на территории Республики Казахстан является АО «Казахстанский электролизный завод». Завод имеет собственный цех по производству и монтажу обожженных анодов. На сегодняшний день анодомонтажное производство предприятия является успешным и стабильным. Для повышения технико-экономических показателей данного производства имеет смысл оптимизировать состав заливочного чугуна. Периодически возникают проблемы неполного снятия чугуна со стальных ниппелей анододержателей после демонтажа огарков. Имеют место случаи относительно высокого перепада напряжения на месте соединения ниппель – анод, что увеличивает энергетические и технологические затраты.

В связи с этим целью работы являлось изучение мирового опыта по оптимизации состава заливочного чугуна, применяемого при монтаже анодов для электролизного производства алюминия.

Сейчас в мире проводится активная исследовательская работа по снижению потерь энергии в соединении между стальным проводником и угольными блоком. Это обусловлено тем, что кон-

такт анод-ниппель имеет наиболее критическое значение, перепад напряжения в нем может варьироваться в пределах 80-180 мВ [1]. В настоящее время для обеспечения хорошего электрического, механического и теплового контакта между анододержателем и угольным анодом используется чугун.

Литейные чугуны особого состава применяются во время монтажа анодов при заливке ниппелей. Стальные стержни устанавливаются в гнезда угольного анода, и расплавленный чугун заливается в зазор между стальным стержнем и отверстием анода. Чугуны по своей природе хрупкие, что является необходимым условием для того, чтобы удалить со стального ниппеля использованного анода заливку. Помимо этого, чугун обладает достаточной электропроводностью для обеспечения электрического контакта между стальным ниппелем и угольным блоком.

После электролиза аноды поступают в анодомонтажный цех, где, пройдя очистку от огарка, поступают на станцию снятия чугунной заливки с помощью гидравлического пресса фирмы Brochot. Чугунный пресс не всегда снимает часть чугунной заливки. Работникам предприятия приходится удалять чугун и дочищать ниппель вруч-

ную. Данная проблема требует технических решений по улучшению снятия (гарантированному удалению) чугуновой заливки.

Для решения проблемы неполного снятия чугуновой заливки другие предприятия отрасли начиная с 2016 года стали применять чугун другого химического состава с пониженным содержанием фосфора [1].

Объект и методы исследования

В составе литейного чугуна, который применяется при заливке стальных ниппелей, находятся углерод и кремний в объеме 3,0-3,7 и 2,0-3,6% соответственно.

Анализ ряда работ [2-4] показал, что до 2015 года на российских заводах в заливочном чугуне было высокое содержание фосфора в пределах 0,4-1,0%, начиная с 2016 года содержание фосфора было снижено и находится в диапазоне 0,2-0,6%. По зарубежной практике содержание фосфора, как правило, не превышает 0,1%.

АО «КЭЗ» были предоставлены образцы исходного заливочного чугуна для исследования.

Анализ химического состава чугуна проводили методом автоматического кулонометрического титрования по величине рН экспресс-анализатором и рентгено-флюоресцентным спектрометром.

Проведены подбор и обоснование опытных составов чугуна (таблица) с учетом рекомендаций [6-8].

Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены требования, предъявляемые к чугуну для заливки анодов.

Было выявлено что, применяемый на АО «КЭЗ» химический состав чугуна имеет углеродный эквивалент, близкий к оптимальному ($CE=4,3\pm0,1\%$), определяющий его хорошие литейные свойства. В зависимости от содержания основных элементов, с одной стороны, чугун может иметь избыточную усадку, которая характеризуется трещинообразованием в заливках при охлаждении, с другой стороны, в чугуне может присутствовать избыточное расширение, что приводит к разрушению анодного блока в конце цикла его работы и является причиной нарушения токораспределения и потерь электроэнергии.

Усадка и расширение могут являться ключевыми факторами улучшения энергоэффективности анода из-за создания отличного электрического контакта в месте «стальной ниппель – анодный блок» [4,5].

Углерод и кремний будучи преобладающими элементами чугуна определяют его свойства. Углерод оказывает большее влияние на жидкотекучесть, чем кремний. Кроме углерода и кремния также необходимо учитывать влияние фосфора на жидкотекучесть чугуна. Закономерность, описывающая минимальную эвтектическую температуру плавления чугуна, чаще всего описывается формулой 1, определяющей углеродный эквивалент CE :

Составы чугуна, применяемые для заливки анодов						
Наименование	C	Si	Mn	S	P	CE, %
Состав 1 (существующий на Заводе)	3,0-4,0	2,5-3,6	не более 0,9	не более 0,2	0,8-1,6	4,3
Состав 2 (Опытный)	2,5-2,6	3,4-3,6	не более 0,4-0,8	0,1	0,15	4,3
Состав 3 (Опытный)	3,2-3,4	2,8-3,0	0,5-0,8	0,05-0,1	0,1	4,2



$$CE = C\% + 0,3(Si\% + P\%). \quad (1)$$

$CE=4,3\%$ соответствует минимальной температуре перехода чугуна в жидкое состояние при -1150°C .

По итогам исследования составов чугуна было выявлено, что углерод и кремний в чугунной заливке оказывают различное влияние на падение напряжения в анодном блоке. По данным [6], наиболее благоприятным является высокое содержание углерода в чугуне, соответствующее диапазону 3,4-3,6%, и уменьшенное содержание кремния до 2,5%. Положительное влияние такого количества кремния заключается в увеличении объема чугуна при затвердевании, что проявляется в более низкой усадке при охлаждении и переходе из жидкого состояния в твердое.

Наличие в чугуне высокого содержания фосфора обеспечивает повышенную жидкотекучесть чугуна, тем самым уменьшает пространство между угольным блоком и шнупелем, это позволяет снизить перепад напряжения. Исходя из этого некоторые зарубежные производители алюминия по сей день применяют заливочные чугуны с фосфором высокого содержания. Например, на алюминиевых заводах Арабской Республики Египет применяют заливочный чугун следующего химического состава, мас. % [3]: С – 3,0-3,8; Si – 3,5-3,8; Mn – 0,4-0,8; P – 1,4-1,6; S < 0,05.

С другой стороны, известно отрицательное влияние фосфора на свойства заливочного чугуна. Повышенное содержание в заливочном чугуне делает возможным переход фосфора в расплав электролита, а из него в первичный алюминий. По данным зарубежных компаний [3], более 50% фосфора в электролите является результатом такого перехода, но на практике появление фосфора в электролите может происходить из-за повального оплавления шнупелей, что редкость на заводах с отлаженной технологией электролиза. По причине технологических затруднений очистки алюминия от фосфора в литейных отделениях его содержание в заливочном чугуне должно быть ограничено и доведено до минимума (не более 0,1%). Также необходимо иметь ввиду то, что фосфор увеличивает удельное электрическое сопротивление самого заливочного чугуна.

В работе [2] на основании анализа влияния элементов заливочного чугуна на его свойства и проведения серии лабораторных сравнительных экспериментов (определялась усадка, расширение, электросопротивление, твердость, прочность и литейные свойства) в качестве оптимального состава заливочного чугуна ООО «РУСАЛ» в 2017 году был принят опытный состав, 2,5-2,6% С, 3,4-3,6% Si, 0,4-0,8% Mn, до 0,1% S, до 0,15% P [1]. Данный состав имеет углеродный эквивалент $CE=4,3\%$.

Характер влияния серы и фосфора рассматривался в работе [1]. Было установлено, что электросопротивление чугуна увеличивается по мере

роста содержания в нем кремния и фосфора, причем кремний влияет более интенсивно, чем фосфор. Ряд источников [6-8] рекомендует снизить содержание фосфора и кремния. В связи с тем, что снижение содержания кремния негативно влияет на жидкотекучесть, необходимо повысить содержание углерода для сохранения достаточной жидкотекучести. Рекомендуется поддержание фосфора в пределах 0,5-1,5%, так как в структуре заливочного чугуна наблюдается значительное количество фосфидной эвтектики, которая повышает удельное электросопротивление.

Необходимо отметить, что графитовая фаза сама не является фактором, который способствует увеличению электропроводности чугуна. Позитивное влияние графитовых микропластин оказывается преимущественно в сторону литейных свойств заливочного чугуна. Отрицательно действуют на электропроводность отливок большая половина других примесей или легирующие добавки, находящиеся в чугуне.

Общее количество перепада напряжения в аноде, исходя из производственного опыта, колеблется в районе ± 75 мВ. Вследствие этого происходит неравномерная токовая нагрузка в анодах. К примеру, на электролизере 300 кА нагрузку по анодам в результате замеров можно считать как $7\pm 1,5$ кА.

После установки анода перепад напряжения в первые часы доходит до значения 350 мВ. За сутки данный показатель опускается до нормальных рабочих значений [1].

Согласно работе [8] объяснением этому является образовавшийся в результате усадки чугуна воздушный зазор (0,5-0,6 мм) между стенками шнупельного гнезда и чугунной заливкой.

Вследствие образованного зазора появляется высокое электросопротивление в контакте чугун-анод. Учитывая то, что коэффициент теплового расширения чугуна больше чем у анода в 2,5 раза, в ходе прогрева анода чугунная заливка и стальной шнупель расширяются, тем самым устраняя зазор. Уплотнение контакта при температуре $300-350^{\circ}\text{C}$ завершается и зазор исчезает.

Считается, что обычный чугун неэкономичен, не может обеспечить низкий перепад напряжения в месте токоподвод – анодный блок в связи с отсутствием нужного контактного давления на месте границ чугун-анод, чугун-токоподвод. Предлагаются другие составы чугуна. Например, чугун, содержащий легирующие добавки меди и алюминия [9].

Легирование заливочного чугуна алюминием приводит к увеличению в структуре чугуна количества графитовой фазы. Оно обеспечивает отличное контактное давление. Однако повышается и электрическое сопротивление чугуна. Это связано с тем, что графит сам характеризуется повышенным удельным электрическим сопротивлением.

Медь в чугуне наряду с марганцем приводит к аустенизации структуры чугуна. Это также влияет

неблагоприятно на электрическое сопротивление чугуна. Из-за меди повышается и плотность чугуна. Повышение плотности является положительным в связи с изменением контактного давления чугуна.

Исходя из этого, всё положительное влияние, которое оказывают медь и алюминий на чугун, сводится на нет общим увеличением электрического сопротивления чугуна.

С целью исследования влияния на электрическое сопротивление и структуру чугуна автором работы [10] использовались бескремнистые лигатуры для модификации чугуна. В ходе исследования автор установил, что значительное снижение электросопротивления (35,32 мОм·см) и получение чугуна с шаровидным графитом обеспечивается благодаря ковшовому введению в чугун 1,0% Ni₁₀Mg лигатуры. Однако в производственных условиях необходимую живучесть «тяжелые» магниевые лигатуры не способны обеспечивать. Исходя из результатов исследования автором было предложено использование чугуна следующего состава (%): 3,8-4,2 C; 1,0-1,5 Si; 0,1-0,3 Mn; <0,05 S; <0,1 P.

Выводы

По результатам исследований заливочного чугуна, применяемого при монтаже анодов для электролизного производства алюминия на АО «КЭЗ», можно сделать следующие выводы.

1. Требуется снизить содержание фосфора и кремния в чугуне, восполняя это повышением содержания углерода. Это необходимо для сохранения жидкотекучести чугуна. Когда содержание фосфора в пределах 0,5-1,5% в структуре чугуна наблюдается фосфидная эвтектика в значительном объеме, которая увеличивает удельное электрическое сопротивление.

2. Требуется провести экспериментальные исследования по разработке технологии выплавки оптимизированного состава чугуна (с малым содержанием фосфора) и его влиянию на процессы монтажа, эксплуатации и демонтажа анодов в производственных условиях АО «КЭЗ».

3. Необходимо изучение вопросов модифицирования чугуна различной лигатурой для получения необходимых свойств. Исследовать влияние модификаторов на структуру и электросопротивление чугуна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савина А.Н., Ланьшин А.В., Бабкин В.Г., Черепанов А.И., Кукарцев В.А. Чугун для заливки анодов с оптимизированным составом без добавления фосфора // Материалы между. Конгресса «Цветные металлы и минералы – 2017». – Красноярск, 2017. С. 496-503.
2. Hil I.B. Optimization of the Anode-Stub Contact: Material Properties Of Cast Iron / OyeBjarte Arne, Onsoien Morten Ingar. Nordmark Arne // Light Metals 2010. – Pp. 1073-1078.
3. Mohamed M. Ali et al. Int. Characterization of New Cast Iron Alloys for the Stub-Anode Connection in the Aluminium Reduction Cells / M. Mohamed Ali et al. Int. // Journal of Engineering Research and Application, Volume 3, Issue 5, Sep-Oct 2013. – Pp. 414-419.
4. Trempe O. Real-Time Temperature Distribution During Sealing Process and Room Temperature Air Gap Measurements of a Hall-Heroult Cell Anode / Olivier Trempe, Daniel Larouche, Donald Ziegler, Michel Guillot, and Mario Fafard // Light Metals, May 2011. – Pp. 991-996.
5. Trempe O. Etude experimentale et modelisation du scellement d'un ensemble anodique d'une cuve Hall-Heroult / Master Thesis, Universite, Quebec, Canada // 2011.
6. Гиршович Н.Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. М.; Л.: Машиностроение, 1966. – 564 с.
7. Лысенко О.Е., Галевский Г.В., Руднева В.В. Современное состояние мирового и отечественного производства обожженных анодов для алюминиевых электролизеров // Цветные металлы. – 2019. – С. 16-26.
8. Кондратьев В.В., Мехнин А.О., Иванов Н.А., Богданов Ю.В., Ершов В.А. Исследования и разработка рецептуры наномодифицированного чугуна для ниппелей анодов алюминиевых электролизеров // Металлург, 2012, № 1, 69-71.
9. Мирпочаев Х.А., Азизов Б.С., Муродиён А.Ш. Усовершенствование конструкции анодных токоподводов – смонтированных обожженных анодов электролизера для производства алюминия // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2008. № 10. С. 765-769.
10. Госников Г.А. Заливочные чугуны для обожженных анодов // Литейщик России. 2011. № 2. 26-27.

Алюминий электролизерлерінің анодтарын құю үшін қолданылатын шойынның заманауи құрамдары

¹КАМЕНОВ Алмат Айтасович, докторант, almatkame@gmail.com,

¹*БОГОМОЛОВ Алексей Витальевич, т.ф.к., профессор, bogomolov71@mail.ru,

¹БЫКОВ Петр Олегович, т.ф.к., профессор, bykov_petr@mail.ru,

¹СУЮНДИКОВ Мерхат Мадениевич, т.ф.к., профессор, suyundikovm@mail.ru,

¹ЖУНУСОВ Аблай Каиртасович, т.ф.к., профессор, zhunusov_ab@mail.ru,

¹«Торайғыров университеті» КеАҚ, Қазақстан, Павлодар, Ломов көшесі, 64,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Жұмыстың мақсаты – «Қазақстан электролиз зауыты» АҚ-да алюминийдің электролиз өндірісі үшін анодтарды монтаждау кезінде қолданылатын құймалы шойынды зерттеу үшін қазіргі заманғы шетелдік тәжірибеге шолу жасау. Зерттеу барысында шойынның химиялық құрамына талдау және ұсыныстарды ескере отырып шойынның тәжірибелік құрамын таңдау жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде күйікті бөлшектегеннен кейін анод ұстағыштардың болат ниппельдерінен шойынды толықтай алынбау проблемасының және ниппель – анод түйіспесіндегі жоғары кернеудің төмендеуі себептерінің бірі шойынның химиялық құрамы болып табылатындығы анықталды. Анодтарды құюға арналған шойынға қойылатын талаптар анықталды. Оң нәтижелерге қол жеткізу үшін төмен кристалдану шөгуге және фосфордың төмен құрамы; жоғары сұйық аққыштығы бар тұрақты құрамдағы құйылатын шойынды пайдалану ұсынылады.

Кілт сөздер: күйдірілген анод, алюминий электролизі, құйма шойын, анодты монтаждау өндірісі, анодты бөлшектеу, болатты емік, кернеудің айырмасы, химиялық құрам, микроқұрылым, электр кедергісі, түрлендіру.

Modern Compositions of Cast Iron Used for Pouring Anodes of Aluminum Electrolyzers

¹KAMENOV Almat, doctoral student, almatkame@gmail.com,

^{1*}BOGOMOLOV Alexey, Cand. Tech. Sci., Professor, bogomolov71@mail.ru,

¹BYKOV Petr, Cand. Tech. Sci., Professor, bykov_petr@mail.ru,

¹SUYUNDIKOV Merhat, Cand. Tech. Sci., Professor, suyundikovm@mail.ru,

¹ZHUNUSOV Ablai, Cand. Tech. Sci., Professor, zhunusov_ab@mail.ru,

¹NCJSC «Toraighyrov University», Kazakhstan, Pavlodar, Lomov Street, 64,

*corresponding author.

Abstract. The purpose of this work is to review modern foreign experience to investigate cast iron used in the installation of anodes for aluminum electrolysis production at JSC «Kazakhstan Aluminium Smelter». In the course of the study, the chemical composition of cast iron was analyzed and the selection of experimental cast iron compositions was carried out. The research revealed that one of the causes of the problem of incomplete removal of cast iron from steel nipples of anode holders after the dismantling of cinders and high voltage drop in the contact nipple – anode is the chemical composition of cast iron. The requirements for cast iron for casting anodes have been determined. It is established that to achieve positive results it is recommended to use cast iron of stable composition with low crystallization shrinkage and low phosphorus content; increased fluidity.

Keywords: baked anode, aluminum electrolysis, cast iron, anode assembly, anode dismantling, steel nipple, voltage drop, chemical composition, microstructure, electrical resistance, modification.

REFERENCES

1. Savina A.N., Lan'shin A.V., Babkin V.G., Cherepanov A.I., Kukarcev V.A. Chugun dlja zalivki anodov s optimizirovannym sostavom bez dobavlenija fosfora. – Materialy mezhd. Kongressa «Cvetnye metally i mineraly – 2017». – Krasnojarsk, 2017. Pp. 496-503.
2. Hil I.B. Optimization of the Anode-Stub Contact: Material Properties Of Cast Iron / OyeBjarte Arne, Onsoien Morten Ingar. Nordmark Arne // Light Metals 2010. – Pp. 1073-1078.
3. Mohamed M. Ali et al. Int. Characterization of New Cast Iron Alloys for the Stub-Anode Connection in the Aluminium Reduction Cells / M. Mohamed Ali et al. Int. // Journal of Engineering Research and Application, Volume 3, Issue 5, Sep-Oct 2013. – Pp. 414-419.
4. Trempe O. Real-Time Temperature Distribution During Sealing Process and Room Temperature Air Gap Measurements of a Hall-Heroult Cell Anode / Olivier Trempe, Daniel Larouche, Donald Ziegler, Michel Guillot, and Mario Fafard // Light Metals, May 2011. – Pp. 991-996.
5. Trempe O. Etude experimentale et modelisation du scellement d'un ensemble anodique d'une cuve Hall-Heroult / Master Thesis, Universite, Quebec, Canada // 2011.
6. Girshovich N.G. Kristallizaciya i svoystva chuguna v otlivkah. M.; L.: Mashinostroenie, 1966. – 564 p.
7. Lysenko O.E., Galevskij G.V., Rudneva V.V. Sovremennoe sostojanie mirovogo i otechestvennogo proizvodstva obozhzhennyh anodov dlja aljuminievyh jelektrolizerov // Cvetnye metally. – 2019. – Pp. 16-26.
8. Kondrat'ev V.V., Mehnin A.O., Ivanov N.A., Bogdanov Ju.V., Ershov V.A. Issledovanija i razrabotka receptury nanomodificirovannogo chuguna dlja nippel'ev anodov aljuminievyh jelektrolizerov // Metallurg. 2012. No. 1. 69-71.
9. Mirpochaev H.A., Azizov B.S., Murodijon A.Sh. Uovershenstvovanie konstrukcii anodnyh tokopodvodov – smontirovannyh obozhzhennyh anodov jelektrolizera dlja proizvodstva aljuminija // Doklady Akademii nauk Respubliki Tadjikistan. 2008. No. 10. Pp. 765-769.
10. Gosnikov G.A. Zalivochnye chuguny dlja obozhzhennyh anodov // Litejshhik Rossii. 2011. No. 2. 26-27.