

**А.Н.ХРАПКОВА**, аспирантка, (812)328-84-59

**В.М.СИЗЯКОВ**, д-р техн. наук, профессор, (812)328-82-65

**В.Ю.БАЖИН**, д-р техн. наук, доцент, (812)328-84-59

*Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург*

**A.N.KHRAPKOVA**, post-graduate student, (812)328-84-59

**V.M.SIZYAKOV**, Dr. in eng. sc., professor, (812)328-82-65

**V.YU.BAZHIN**, Dr. in eng. sc., associate professor, (812)328-84-59

*National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТОРИДОВ АЛЮМИНИЯ С ВЫСОКОЙ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ДЛЯ СИСТЕМ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПИТАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ**

Обсуждается проблема автоматического питания электролизера фторидом алюминия с высокой насыпной плотностью. Изучается возможность уменьшения удельного расхода фторида алюминия в связи с выбором рациональных физико-химических характеристик.

**Ключевые слова:** фторид алюминия, индекс пыления, текучесть.

## **USING OF ALUMINUM FLUORIDE WITH HIGH BULK DENSITY FOR ALUMINA FEEDING SYSTEMS OF REDUCTION POTS**

The problem of auto-feeding of aluminum fluoride with high bulk density is discussed. The possibility of reducing the specific consumption of aluminum fluoride in relation to the rational choice of physical and chemical characteristics is studied.

**Key words:** aluminum fluoride, the dusting index, flowability.

Основными составляющими компонентами электролитов в процессе электролитического получения алюминия из криолит-глиноземных расплавов являются криолит и фторид алюминия, также в электролит попадают вместе с сырьем или искусственно вводятся фториды кальция, натрия, магния и лития. Эти корректирующие добавки уменьшают температуру плавления электролита, повышают поверхностное натяжение расплава на границе с алюминием, что приводит к увеличению выхода по току. Получают фторид алюминия искусственным путем на специализированных предприятиях [3].

Мировой выпуск фторида алюминия [2] (по данным «Aluminumtoday») в 2010 г.

составил 830 тыс.т, при этом 59 % (490 тыс.т/год) выпускают китайские производители и экспортируют для других алюминиевых предприятий 120 тыс.т. Другими наиболее крупными представителями на рынке по выпуску фторидов алюминия являются фирмы, тыс.т/год: «Rio Tinto Alcan» (Канада) – 60; «Noralf» (Норвегия) – 40; DDF (Испания) – 20; «Fluorsid» (Италия) – 80; «Alufluor» (Швеция) – 23; ICF (Тунис) – 45.

В отличие от отечественных производителей, на зарубежных алюминиевых предприятиях к качеству фторидов предъявляются более строгие требования [3]. Так, по данным фирмы «Alcoa» (США) [5], помимо проверки по системе международного качества ISO/NP 12926-1, ISO/NP 12926-2, все поступающие

фториды проходят дополнительный контроль по американской системе ASTM, например, по E1621 при помощи рентгенофлуоресцентного анализа определяется содержание следующих компонентов:  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$ . При этом дополнительно проверяются: потеря массы при прокаливании, %; массовая доля влаги, %; угол естественного откоса, град.; массовая доля частиц, «–45» мкм; удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ ; насыпная плотность,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Наиболее перспективным для производства алюминия электролитическим способом является использование фторидов с высокой насыпной плотностью и низким индексом пыления. Это позволяет зарубежным алюминиевым производителям снизить удельный расход фторида алюминия на 20-25 %, в частности, за счет эффективного использования в смесях с глиноземом и организации отдачи сырья через системы автоматического питания глиноземом (АПГ) [1].

В России годовой выпуск  $\text{AlF}_3$  (по данным «Aluminumtoday») составляет 70 тыс.т и основным производителем фторидов (45 тыс.т) является ОАО «Полевской криолитовый завод», входящий в состав ОК РУСАЛ. В небольшом количестве фторид алюминия выпускают Ачинский глиноземный комбинат (АГК) и Южно-Уральский криолитовый завод и другие химические предприятия, связанные с получением минеральных удобрений. В России фторид алюминия выпускается по ГОСТ 19181-78 и по ряду требований не соответствует системе международного качества ISO, в частности, по насыпной плотности  $0,88 \text{ г}/\text{м}^3$  с более высоким индексом пыления.

Установлено, что показатель потерь фторида алюминия оказывает влияние на его физико-химические свойства. Одним из них является гранулометрический состав. Фторид алюминия состоит из зерен, которые являются агломератами более мелких кристаллов. Обычно размеры зерен изменяются от 10 до 200 мкм. Частицы крупнее 150 мкм растворяются в электролите достаточно медленно, но по данным [4] повышенное количество фракции «–45» мкм также увеличивает время растворения, а наличие мелкой фракции приводит к пылению при транспортировании и загрузке фторида.

Исследование гранулометрического состава образцов проведено при помощи лазерного анализатора MasterSizer 2000 (табл.1).

Другой важной характеристикой является индекс пыления, который определяли на приборе ПМ-1, в основе которого лежит принцип действия пылемера Перра [1]. Изготовленный для исследования прототип агрегата Перра позволил смоделировать пыление фторида алюминия при загрузке его в слой и на поверхность электролита через бункера системы АПГ. Индекс пыления рассчитывался по уравнению

$$\text{ИП} = \frac{m_1 d^2}{m_0 D^2},$$

где  $m_1$  – масса пыли в коллекторе, мг;  $m_0$  – масса исходной навески глинозема (100 г);  $d$  – диаметр коллектора (35 мм);  $D$  – диаметр камеры (140 мм).

Результаты исследования индекса пыления фторида алюминия следующие:

| Производитель                     | Индекс пыления, мг/г |
|-----------------------------------|----------------------|
| ОАО «Полевской криолитовый завод» | 0,0138               |
| ОАО «ФосАгро»                     | 0,0045               |
| «Wei Lai Future Aluminum»         | 0,0055               |

Согласно этим данным, индекс пыления для исследуемых образцов фторида алюминия различных производителей составляет 0,0045-0,0138 мг/г. Повышенные индексы пыления приводят к росту потерь глинозема, что следует из анализа расхода глинозема на алюминиевых предприятиях России [3].

Текучесть – следующая анализируемая характеристика, обеспечивающая возможность качественного автоматизированного питания электролизера фторидом алюминия с гарантированным дозированием. Текучесть фторида алюминия определяет его способность вытекать из различных емкостей и тесно связана с другими физико-химическими свойствами, что является важным для их приближенной оценки.

Для определения текучности фторида алюминия использовался стандартный метод, разработанный в лаборатории компании «Alcoa» [3]. Сущность метода заключается в определении времени, требуемого для

Таблица 1

## Результаты гранулометрического анализа образцов фторида алюминия

| Производитель                             | Гранулометрический состав, мкм |             |              |       |              |             |                |                |                 |                 |
|---|--------------------------------|-------------|--------------|-------|--------------|-------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
|   | +0 – 5                         | +5,0 – 10,0 | +10,0 – 45,0 | +20,0 | +45,0 – 75,0 | +75 – 100,0 | +100,0 – 125,0 | +125,0 + 150,0 | – 150,0 + 200,0 | +200,0 – 2000,0 |
| ОАО «Полевской криолитовый завод», Россия | 7,70                           | 9,42        | 25,26        | 15,54 | 15,92        | 15,29       | 16,86          | 9,53           | 4,89            | 5,04            |
| «Wei Lai Future Aluminum», Китай          | 0,77                           | 2,68        | 5,95         | 4,18  | 7,76         | 25,73       | 24,64          | 19,93          | 8,92            | 3,57            |
| ОАО «ФосАгро», Россия                     | 0,45                           | 3,31        | 3,33         | 3,04  | 9,07         | 17,54       | 13,57          | 10,37          | 4,50            | 40,35           |

Таблица 2

Зависимость текучестит  $AlF_3$  от времени

| Скорость вращения, об./мин | «Полевской криолитовый завод», Россия | «Wei Lai Future Aluminum», Китай | ОАО «ФосАгро», Россия |
|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
|                            | Время истечения, с                    |                                  |                       |
| 0                          | –                                     | 0,14                             | 0,37                  |
| 100                        | –                                     | 0,14                             | 0,82                  |
| 200                        | –                                     | 0,15                             | 0,36                  |
| 300                        | –                                     | 0,15                             | 0,39                  |
| 400                        | –                                     | 0,15                             | 0,38                  |
| 500                        | 3077,32*                              | 0,15                             | 0,37                  |
| 600                        | 149,74**                              | 0,14                             | 0,39                  |

\*  $AlF_3$  не вытекает из воронки.

\*\* Долговременные остановки, которые устраняются перемешиванием.

Таблица 3

Зависимость текучестит  $AlF_3$  от угла наклона воронки

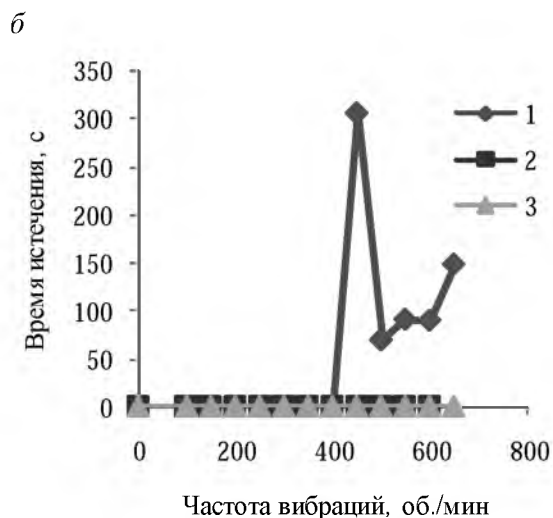
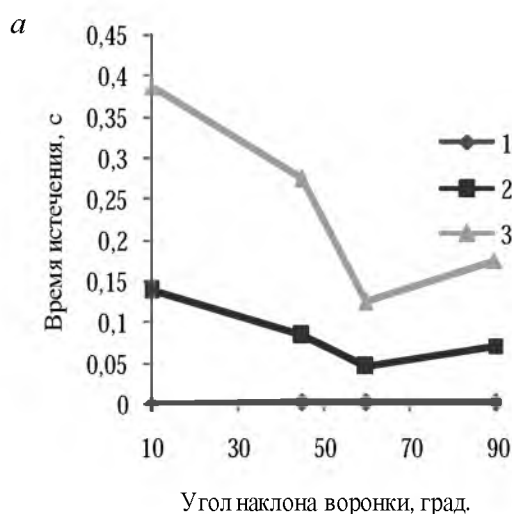
| Угол наклона воронки, град. | «Полевской криолитовый завод», Россия | «Wei Lai Future Aluminum», Китай | ОАО «ФосАгро», Россия |
|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
|                             | Время истечения, с                    |                                  |                       |
| 10                          | –                                     | 0,14                             | 0,37                  |
| 45                          | –                                     | 0,08                             | 0,28                  |
| 60                          | –                                     | 0,05                             | 0,13                  |
| 90                          | –                                     | 0,07                             | 0,18                  |

Таблица 4

Зависимость текучести  $AlF_3$  от частоты вибрации

| Скорость вращения, об./мин | «Полевской криолитовый завод», Россия | «Wei Lai Future Aluminum», Китай | ОАО «ФосАгро», Россия |
|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
|                            | Время истечения, с                    |                                  |                       |
| 0                          | –                                     | 0,04                             | 0,13                  |
| 100                        | –                                     | 0,04                             | 0,13                  |
| 200                        | –                                     | 0,05                             | 0,13                  |
| 300                        | –                                     | 0,05                             | 0,14                  |
| 400                        | –                                     | 0,05                             | 0,16                  |
| 500                        | 69,81*                                | 0,05                             | 0,17                  |
| 600                        | 90,60*                                | 0,05                             | 0,16                  |

\* Долговременные остановки, которые устраняются перемешиванием.



Зависимость времени истечения фторидов алюминия от угла наклона воронки (а) и частоты вибрации (б)  
1-3 – образцы №1-3 соответственно

вытекания 100-граммовой навески глинозема через медную воронку. Номинальный вертикальный угол в воронке  $10^\circ$ , а диаметр отверстия в наконечнике 7,0 мм. В результате этого происходит самопроизвольное истечение большинства исследуемых образцов. Текучесть образцов фторида алюминия определялась при насыпной плотности с вибрацией воронки от 100 до 600 об./мин (табл.2).

Полученные результаты свидетельствуют о сложной зависимости времени истечения фторида алюминия от его физико-химических свойств. Образец № 1 (Полевской криолитовый завод) при небольших вибрациях «зависает» на долгое время и его необходимо постоянно перемешивать в воронке. У образцов № 2 (Wei Lai Future Aluminum) и 3 (ФосАгро) с увеличением частоты вибрации практически не изменяется время истечения.

На следующем этапе исследования получены зависимости текучести от изменения угла откоса воронки (табл.3, рисунок, а).

Высокие показатели текучести у фторидов наблюдаются, когда угол откоса воронки  $60^\circ$ , а при его увеличении время истечения возрастает.

Далее определялась зависимость времени истечения от вибрации при угле откоса воронки  $60^\circ$  (табл.4, рисунок, б).

Анализ результатов опытов (см. табл.2) свидетельствует о том, что с увеличением угла наклона воронки уменьшается время исте-

чения фторида алюминия, при этом характер зависимости не меняется. Фторид алюминия, производимый ОАО «ФосАгро», имеет лучшие показатели текучести в сравнении с образцом, произведенным ОАО «Полевской криолитовый завод», а также меньший индекс пыления. Кроме того, этот  $\text{AlF}_3$  обладает высокой насыпной плотностью ( $2,88 \text{ г/см}^3$ ) и характеризуется аналогичными свойствами в сравнении с фторидом алюминия, произведенным в Китае. Высокие показатели текучести фторида, произведенного ОАО «ФосАгро», обеспечивают устойчивую работу автоматических систем питания электролизера, снижение удельного расхода фторида алюминия за счет уменьшения потерь с пылевыносом и испарением с поверхности электролита [2], что подтверждается практическими результатами подачи этих фторидов через систему АПГ на электролизерах ОА-300М1 Уральского алюминиевого завода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Васюнина И.П. Потери фторсолей и возможности их уменьшения. Красноярск, 2005.
2. Влияние состава электролита на потери фторидов в различных температурных условиях / В.Ю.Бажин, А.А.Власов, Д.Д.Шарипов, Р.Ю.Фещенко // Расплавы. 2011. № 1.
3. Исаева Л.А. Пыление и текучесть глинозема с различными физико-химическими свойствами /

Л.А.Исаева, А.Б.Браславский, П.В.Поляков // Цветная металлургия. 2008. № 6.

4. *Кондратьев В.В.* О потерях глинозема при производстве алюминия на электролизерах с верхним токоподводом / В.В.Кондратьев, Э.П.Ржечицкий // Сборник докладов XI Международной конференции «Алюминий Сибири – 2005», Красноярск, 2005.

5. *Stephen J. Lindsay*, Aluminium Fluoride – a users guide // Light Metals. 2010.

#### REFERENCES

1. *Vasyunina I.P.* Loss of fluoride salts and possibility of its reduction. Krasnoyarsk, 2005.

2. The influence of bath composition on the loss of fluoride in different temperature conditions / V.Yu.Bazhin, A.A.Vlasov, D.D.Sharipov, R.Yu.Feschenko // Melts. 2011. N 1.

3. *Isaeva L.A.* Dusting and flowability of alumina with different physico-chemical properties / L.A.Isaeva, A.B.Braslavskii, P.V.Polyakov // Nonferrous metallurgy. 2008. N 6.

4. *Kondratiev V.V.* On the loss of alumina in the production of aluminum pots with top current lead / V.V.Kondratev, E.P.Rzhitskii // Proceedings of the XI International Conference «Aluminium of Siberia – 2005». Krasnoyarsk, 2005.

5. *Stephen J. Lindsay*, Aluminium Fluoride – a users guide // Light Metals. 2010.