КОРРОЗИЯ ЧУГУННЫХ СЕКЦИЙ ГАЗОСБОРНОГО КОЛОКОЛА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ЭКОСОДЕРБЕРГ

Юрьев А.Б.1, д.т.н., доцент, врио ректора (rector@sibsiu.ru)
Темлянцев М.В.1, д.т.н., профессор кафедры теплоэнергетики и экологии (uchebn_otdel@sibsiu.ru)
Деев В.Б.2, д.т.н., профессор, ведущий эксперт кафедры обработки металлов давлением (deev.vb@mail.ru)
Феоктистов А.В.3, д.т.н., доцент, директор (feoktistov_av@kasict.ru)
Пинаев Е.А.4, директор по электролизному производству (Evgeniy.Pinaev@rusal.com)

1 Сибирский государственный индустриальный университет (654007, Россия, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)
2 Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)
3 Кузбасский колледж архитектуры, строительства и цифровых технологий (654006, Россия, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 15)
4 АО «РУСАЛ Красноярск» (660111, Россия, Красноярск, ул. Пограничников, 40)

Аннотация. Представлены результаты исследования процессов высокотемпературной газовой коррозии, которой подвергаются секции газосборных колоколов электролизеров ЭкоСодерберг, выполненных из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом марки ВЧ 50. Для исследования удельных потерь массы секций в процессе эксплуатации использован гравиметрический метод. Микроструктура чугуна, строение, химический и фазовый состав продуктов коррозии исследованы с помощью методов оптической, электронной микроскопии и электронно-микрозондового анализа. Установлено, что удельные потери массы секций в процессе эксплуатации достигают 0,36 – 0,46 г/(см²·мес.), процесс коррозии чугунных секций газосборных колоколов ЭкоСодерберг характеризуется высокой неравномерностью по площади. Наблюдаются случаи вывода секций из эксплуатации по причине локальных сквозных «прогаров» при потере массы 19 – 24 кг. При относительно равномерной коррозии максимально допустимая потеря массы секций составляет 25 – 30 кг. Для осуществления прогнозных оценок на основе экспериментальных данных получена зависимость потерь массы секций от времени эксплуатации. Установлено, что продукты коррозии секций состоят из оксидов железа и легирующих элементов чугуна, для большинства проб характерно наличие повышенного содержания C, S, F, K, Al, Na. Продукты коррозии имеют выраженное слоевое строение, содержат большое количество дефектов в виде пор и трещин. Слои отличаются по химическому, фазовому составу и макроструктуре. Для всех исследуемых проб характерно циклическое чередование относительно плотных слоев оксидов железа Fe₂O₃ и Fe₃O₄ и более пористых прослоек между ними. Прослоики характеризуются повышенным содержанием углерода и фтора. Сера по толщине продуктов коррозии распределена равномерно. Особенностью исследованных образцов продуктов коррозии является высокая дефектность, рыхлость, наличие большого количества пор, трещин, нарушенной сплошности, низкая адгезия к поверхности чугуна. Это является следствием наличия фаз и соединений, имеющих различные коэффициенты температурного расширения. Установлен и научно обоснован механизм формирования слоев продуктов коррозии.

Ключевые слова: высокотемпературная коррозия, газовая коррозия, высокопрочный чугун, газосборный колокол, состав продуктов коррозии, технология ЭкоСодерберг.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-883-890

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время российские предприятия, производящие первичный алюминий, осуществляют активный переход на технологию ЭкоСодерберг [1]. Его очевидными преимуществами являются снижение уровня вредных выбросов фторидов, прылы, диоксида серы и смолистых веществ, повышение среднесуточной эффективности укрытия электролизеров [2]. Реализация технологии ЭкоСодерберг потребовала внесения изменений в конструкцию электролизеров, в частности газосборного колокола (ГСК), а также существенно изменила условия его эксплуатации [3]. Анализ опыта работы секций газосборных колоколов электролизеров ЭкоСодерберг АО «РУСАЛ Красноярск», выполненных с применением литейных технологий из высокопрочного чугуна марки ВЧ50 с шаровидным графитом, показал, что температура газов в центральных куполах системы газоудаления достигает 800 °C, а максимальные температуры чугунных секций составляют 600 – 620 °C, минимальные находятся на уровне 220 – 230 °C.
Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 11-12

По данным работы [2] при составе анодных газов на входе в пространство под ГСК, %: 76 CO₂; 22 CO; 1,4 N₂; 0,4 H₂; 0,2 CH₄ после их дожигания средняя объемная доля газов на выходе составляет, %: 0,45 CO; 16,9 O₂; 77,3 N₂; 5,3 CO₂, скорость движения газов в подколонно-каждом пространстве достигает 0,08 м/с. Неотъемлемой составляющей газовой атмосферы являются пары воды. Кроме того, анодные газы содержат интенсивирующие высокотемпературную газовую коррозию чугуна фтористые соединения (HF) (< 300 мг/м³), элементарную серу, оксиды серы (до 240 – 270 мг/м³) и ванадия, смолистые вещества, основными источниками которых являются криолит Na₃AlF₆ и продукты испарения электролита.

По данным работы [4], в общем случае при электролизе алюминия пылегазовая смесь может содержать газообразные компоненты (HF, CF₄, C₂F₆, SiF₄, SO₂, SO₃, H₂S, CS₂, COS, CO₂, CO), смолистые вещества и твердые частицы (C в виде углеродной сажи, Al₂O₃, NaₓAl₆F₁₆, Na₂Al₅F₁₄, K₂Na₃AlF₁₆, AlF₃, CaF₂, MgF₂).

Рост температур службы в совокупности с агрессивным воздействием газовой среды привели к интенсификации процессов коррозии чугунных секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг. Это стало причиной сокращения сроков их эксплуатации вследствие локальных прогаров. Более важным, с точки зрения обеспечения качества первичного алюминия, является загрязнение его расплава примесями железа [5], поступающими с продуктами коррозии чугунных секций ГСК. По данным работы [6], поряда 20 % всего железа, поступающего в расплав первичного алюминия из носцевых источников, вносится именно продуктами коррозии чугунных секций ГСК.

В связи с этим проведены комплексные исследования процессов высокотемпературной газовой коррозии секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг, выполненных на ковчеговых чугунных марки ВЧ50 с шаровидным графитом.

Методы исследования

Методика включала оценку с помощью гравиметрического метода удельных потерь массы секций с единицы площади П (г/см²) и с единицы площади в единице времени Δm (г/(см²·мес.)) параболических секций С-8МБЭ (Э) в процессе эксплуатации. С помощью весов определяли массу новых секций (до эксплуатации) и после эксплуатации (при этом внутреннюю поверхность очищали от остатков электролита и продуктов коррозии). Полученную разность масс использовали в расчетах величин П и Δm. Химический состав чугуна и продуктов коррозии определяли с помощью рентгенографического спектрального анализатора. Для исследования микроструктуры чугунов и продуктов их коррозии использовали методы оптической (микроскопа ОЛИМПУС – GX 51 F и ЛабоМет – И1), электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп (SEM, TESCAN VEGA 3) и электронного микрозондового анализа (EMPA, OXFORD AZtec). Микрошлифы изготавливали из образцов, отрезанных от секций, посредством шлифовки на наждачной бумаге различной зернистости и полировки на сукне с использованием оксида хрома. Для выявления микроструктуры чугунов использовали 4 %-ный спиртовый раствор азотной кислоты.

Результаты исследований, их анализ и обсуждение

В результате оценки удельных потерь массы секций в процессе эксплуатации установлено, что они достигают 0,36 – 0,46 г/(см²·мес.). На рис. 1 представлена зависимость потерь массы от времени эксплуатации.

Увеличение времени эксплуатации (рис. 1) приводит к снижению интенсивности коррозионных процессов. Это явление связано с образованием на поверхности чугуна слоя продуктов коррозии, замедляющего диффузионные процессы [7].

Характерно, что процесс высокотемпературной газовой коррозии чугунных секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг характеризуется высокой неравномерностью по площади внутренней поверхности (рис. 2, а, б). Наблюдаются случаи вывода секции из эксплуатации по причине локальных сквозных прогаров (рис. 2, а, в) при потере массы всего 19 – 24 кг. При относительно равномерной коррозии (рис. 2, в) максимально допустимая потеря массы секций составляет 25 – 30 кг.

Проведено исследование микроструктуры высокопрочного чугунов марки ВЧ50 с шаровидным графитом (модифицированных модификатором марки ФСмг9К2Р3М1Ба4), применяемых для изготовления секций ГСК, содержание химических элементов которых составляло, % (по массе): 4,04 – 2,83 С; 2,53 – 3,04 Si; 0,45 – 0,63 Mn; 0,07 – 0,23 Cr; 0,07 – 0,14 Ni; 0,07 – 0,14 Cu; 0,010 – 0,026 S; 0,020 – 0,064 P.

Рис. 1. Зависимость потеря массы чугунных секций от времени эксплуатации

Fig. 1. Dependence of weight loss of cast iron sections on operation time
Графит в чугуне новой секции ГСК представлен в виде сфер (рис. 3, а, б), преимущественный средний размер по всему сечению образцов составляет 46 – 60 мкм. Микроструктура – феррит + перлит + графит (высокопрочный чугун на феррито-перлитной основе).

Форма и вид частиц графита образцов чугуна до и после эксплуатации отличаются. Преимущественный средний размер графита образцов чугуна после эксплуатации со стороны рабочего края 67 – 103 мкм (рис. 3, в), сами частицы имеют форму неправильной (неровной) сферы. Частицы графита с противоположной стороны образца более правильного размера, преимущественный средний размер 54 – 74 мкм (рис. 3, г).

На фотографиях микроструктуры поверхностных слоев чугунных секций, контактирующих с атмосферой электролизера, отчетливо видны участки окисления металлической массы вдоль графитовых включений, что хорошо согласуется с результатами исследований [8].

Исследования микроструктуры и химического состава продуктов коррозии с помощью сканирующей электронной микроскопии и электронного микрозондового анализа показали, что они имеют выраженное слоевое строение, а также содержат большое количество дефектов в виде пор и трещин. Слои отличаются по химическому, фазовому составу и микроструктуре. Для всех исследуемых проб характерно циклическое чередование относительно плотных слоев оксидов железа Fe₂O₃ и Fe₃O₄ и более пористых прослоек между ними. Прослояки характеризуются повышенным содержанием оксидов железа и графита.
ем углерода и фтора. Сера по толщине продуктов коррозии распределена достаточно равномерно.

Отличительной особенностью исследованных образцов продуктов коррозии является высокая дефектность, рыхлость, наличие большого количества пор, трещин, нарушений сплошности (рис. 4), низкая адгезия к поверхности чугуна. Это является следствием наличия фаз и соединений, имеющих различные коэффициенты температурного расширения.

Циклические изменения температуры секции в процессе эксплуатации приводят к возникновению структурных и фазовых напряжений в продуктах коррозии, способствующих ее разрыхлению.

Важным является тот факт, что при изменении температуры секции от 220 до 620 °C на поверхности чугуна в продуктах коррозии при температурах более 560 – 570 °C формируется слой вюстита, который при меньших температурах распадается на железо и магнетит. Цикличность этого процесса отрицательно сказывается на сплошности и защитных свойствах слоя продуктов коррозии.

Источником углерода в прослойках продуктов коррозии является также газовая атмосфера, которую в результате реакции взаимодействия расплавленного алюминия с оксид углерода

\[ 4\text{Al} + 6\text{CO} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C}; \]

\[ 2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C} \]

в качестве одного из продуктов содержит углерод в форме графита или сажи, образующего угольную пену [9, 10].

Наличие в прослойках углерода связано, в том числе, с параллельно протекающими процессами обезуглероживания чугуна в газовой среде, содержащей окислительные и восстановительные компоненты.

По данным работ [8, 11] вследствие обезуглероживания оксидная пленка может частично восстанавливаться, становиться рыхлой и тонкой, наблюдается ее вслучивание и формирование наростов, заполненных сажистым углеродом.

На рис. 5 представлена схема динамики и механизма высокотемпературной газовой коррозии чугунных секций газосборного колокола электролизеров ЭкоСодерберг. Исходное состояние (рис. 5, а) соответствует микрорельефу новой секции, поверхность которой не покрыта продуктами коррозии. В процессе эксплуатации под воздействием температуры менее 570 °C и окислительной среды на поверхности чугуна формируется слой продуктов коррозии из гематита и магнетита (рис. 5, б). Далее вследствие структурных, фазовых и термических напряжений в нем образуются трещины, сколы и другие нарушения сплошности (рис. 5, в). Интенсификация их образования способствуют явления роста чугуна, циклические изменения температуры секции, увеличение толщины слоя продуктов коррозии. Нарушения сплошности открывают контакт поверхностям чугуна с атмосферой.
Атмосфера, содержащая, в том числе и твердые частицы (в частности углерода, например в виде сажи или графита), проникает в полость, в которой происходит отложение этих частиц на ее стенках, а окислительные агрессивные газы формируют на поверхности чугуна новый слой гематита и магнетита (рис. 5, а) и окисляют окружающий полость магнетит до гематита. При этом стенки полости, содержащие соединения с различным химическим и фазовым составом, при изменениях температуры секции начинают исполнять роль сильного концентратора напряжений и образующиеся в них трещины служат очередными каналами для проникновения окислительной атмосферы (рис. 5, б, в).

Таким образом, в макрообъеме происходит многократное образование таких полостей и нарушений сплошности, приводящих к формированию на поверхностях секции рыхлого слоя продуктов коррозии. Под действием сил тяжести и газовых потоков происходит частичное обрушение продуктов коррозии, что дополнительно интенсифицирует коррозионные процессы и загрязняет расплав первичного алюминия примесями железа. Важным является переход в температурную область более 570 °С и дальнейшее охлаждение. В таких условиях на поверхности чугуна образуется вюстит, который при охлаждении распадается. Этот процесс вызывает дополнительные напряжения, способствующие нарушению защитных свойств слоя продуктов коррозии. Наличие в полостях углерода при определенных условиях способствует протеканию восстановительных процессов, например восстановлению гематита до магнетита. Фторсодержащие и серосодержащие компоненты атмосферы являются интенсификаторами высокотемпературной газовой коррозии и увеличение их содержания в газах, контактирующих с чугунны-
Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 11-12

Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Том 63. № 11-12

ми секциями газосборного колокола, приводит к более быстрому их разрушению.

Исследования, проводимые в настоящей работе, дополняют и во многом подтверждают механизмы и особенности коррозии чугунных секций ГСК, представленные в работах [5, 12, 13]. Интенсификация процессов коррозии чугунных секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг вызвана, в первую очередь, повышением температуры их службы и переходом на применение в анодной массе коксов с более высоким содержанием серы и ванадия [5, 14 – 20].

**Выводы**

Проведено исследование процессов высокотемпературной газовой коррозии секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг, выполненных из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом марки ВЧ 50.

Установлено, что удельные потери массы секций в процессе эксплуатации достигают 0,36 – 0,46 г/(см²·мес.), процесс коррозии чугунных секций ГСК электролизеров ЭкоСодерберг характеризуется основной неравномерностью по площади. Наблюдаются также выходы секций из эксплуатации из-за причин локальных сквозных «прогаров» при потере массы 19 – 24 кг. При относительно равномерной коррозии максимально допустимая потеря массы секций составляет 25 – 30 кг.

Для осуществления прогнозных оценок на основе экспериментальных данных получена зависимость третьи массы секций от времени эксплуатации. Установлено, что продукты коррозии секций состоят из оксидов железа и легирующих элементов чугуна, для большинства проб характерно наличие повышенного содержания C, S, F, K, Al, Na. Продукты коррозии имеют выраженное слоевое строение, содержат большое количество дефектов в виде пор и трещин. Слои отличаются по химическому, фазовому составу и макроструктуре. Для всех исследуемых проб характерно циклическое чередование относительно плотных слоев оксидов железа Fe₂O₃ и Fe₃O₄ и более пористых прослоек между ними. Прослойки характеризуются повышенным содержанием углерода и фтора. Сера по толщине продуктов коррозии распределена равномерно. Особенность исследованных образцов продуктов коррозии – высокая дефектность, рыхлость, наличие большого количества пор, трещин, нарушений сплошности, низкая адгезия к поверхности чугуна. Это является следствием наличия фаз и соединений, имеющих различные коэффициенты температурного расширения.

Установлен и научно обоснован механизм формирования слоев продуктов коррозии.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Buzunov V., Mann V., Chuchuk E. et al. The first results of the industrial application of the EcoSoderberg technology at the Krasnoyarsk aluminium smelter // TMS Light Metals. 2013. P. 573 – 576.

2. Виноградов А.М., Пинаев А.А., Виноградов Д.А. и др. Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга // Металлургия цветных металлов. 2017. № 1. С. 19 – 30.

Рис. 5. Схема динамики и механизма высокотемпературной газовой коррозии чугунных секций газосборного колокола

Fig. 5. Diagram of the dynamics and mechanism of high-temperature gas corrosion of GCB cast iron sections
CORROSION OF CAST IRON SECTIONS OF GAS-COLLECTING BELLS OF ECOSODERBERG ELECTROLYSER

A.B. Yur’ev1, M.V. Temlyantsev1, V.B. Deev2, A.V. Feoktis-tov3, E.A. Pinaev4

1 Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia
2 National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia
3 Kuzbass College of Architecture, Construction and Digital Technologies, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia
4 JSC “RUSAL – Krasnoyarsk”, Krasnoyarsk, Russia

Abstract. The article presents results of the research of high-temperature gas corrosion of sections of EcoSoderberg electrolyzers’ gas-collecting bells (GSB) made of high-strength VCh50 cast iron with spherical graphite. The gravimetric method was used to study the specific mass losses of the sections due to corrosion. The microstructure of cast iron, structure, chemical and phase composition of corrosion products were studied using optical, electron microscopy and electron microprobe analysis. It was established that the specific weight loss of the sections during operation reaches 0.36 – 0.46 g/(cm² month). Corrosion of cast iron sections of EcoSoderberg electrolyzers’ GSB is characterized by high unevenness by area. There are cases of decommissioning sections due to local through “burnouts” with a weight loss of 19 – 24 kg. With relatively uniform corrosion, the maximum allowable weight loss of the sections is 25 – 30 kg. To make predictive estimates based on experimental data, dependence of the sections’ mass loss on the operating time was obtained. It was found that the corrosion products of the sections consist of iron oxides and alloying elements of cast iron. Most samples are characterized by increased content of C, S, Fe, K, Al, and Na. Corrosion products have a pronounced layered structure and contain a large number of defects in the form of pores and cracks. The layers differ in chemical, phase composition, and macrostructure. All the studied samples are characterized by cyclic alternation of relatively dense layers of iron oxides Fe₂O₃ and Fe₃O₄ and more porous layers between them. The layers are characterized by increased content of C and F. Sulfur is evenly distributed over the thickness of corrosion products. The studied samples of corrosion products have high defectiveness, friability, large number of pores, cracks, discontinuities, and low adhesion to the surface of cast iron. This is due to the presence of phases and compounds with different coefficients of thermal expansion. The mechanism of corrosion products layers formation was established and scientifically proved.

Keywords: high-temperature corrosion, gas corrosion, high-strength cast iron, cast iron section, gas-collecting bell, composition of corrosion products, EcoSoderberg technology.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-883-890

REFERENCES

1. Buzunov V., Mann V., Chuchuk E., Frizorger V., Pinaev A., Nikitin E. The first results of the industrial application of the EcoSoderberg technology at the Krasnoyarsk aluminium smelter. TMS Light Metals. 2013, pp. 573–576.
2. Vinogradov A.M., Pinaev A.A., Vinogradov D.A., Puzin A.V., Shadrin G.V., Zor’ko N.V., Somon V.V. Improving the efficiency of Soderberg electrolyzers’ shelter. Metallourgiya tsvetnykh mettallov. 2017, no. 1, pp. 19–30. (In Russ.).
3. Shakhaev S.G., Sugak E.V. Problems of cleaning gas emissions from aluminum plants and ways to solve them. Tekhn. ekon. vestn. “Russkogo alyuminiya”. 2006, no. 14, pp. 38–42. (In Russ.).
4. Mintsis M.Ya., Polyakov V.P., Sinatsudinov G.A. Elektrometallur-giya alyuminiya [Electrometallurgy of Aluminum]. Novosibirsk: Nauka, 2001, 368 p. (In Russ.).
5. Terent’ev A.A., Nozhko S.I. Quality of raw aluminum for the production of aluminum wire rod. Sistemy. Metody. Tekhnologii. 2018, vol. 37, no. 1, pp. 136–141. (In Russ.)
6. Baranov A.N., Guseva E.A., Krasnoperov A.N., Pobedash A.S., Yudin A.N. Investigation of corrosion processes in aluminum production and development of new methods of protection of metals. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2008, vol. 49, no. 4, pp. 5264–268.
7. Temlyantsev M.V., Mikhailenko Yu.E. Okislenie i obezuglero- zhivanie stali v protsessakh nagreva pod obrabotku davleniem [Oxidation and Decarburization of Steel at Heating for Pressure Treatment]. Moscow: Teplotekhnik, 2006, 200 p. (In Russ.).
8. Bobro Yu.G. Legirovannye chuguny [Alloyed Cast Iron]. Moscow: Mashgiz, 1976, 170 p. (In Russ.)
9. Bobro Yu.G. Zharostoikie i rostoustoichivye chuguny [Heat- and Growth-Resistant Cast Iron]. Moscow: Mashgiz, 1960, 170 p. (In Russ.)
10. Malyshev G.P., Volchk P.P. Improving the operational stability of gas-collection bells of electrolysis baths with upper current lead. In: Sh. nauch. tr. “Metallurgy”. Vyp. 12 [Coll. of Sci. Papers “Metallurgy”; Issue 12]. Zaporizhia: Izd-vo ZGIA, 2005, pp. 129–133. (In Russ.)
11. Shimanskii I.A. Povyshenie korrozionnoi stoikosti itykh chugunn- nykh izdelii v usloviiakh vysokeotemperaturnoi gazovoi korrozii: avtoref. dis... cand. tekh. nauk [Improving the corrosion resistance of cast iron products under high-temperature gas corrosion: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Krasnoyarsk, 2012, 22 p. (In Russ.)
12. Edwards L.S., Neyrey K.J., Lossius L.P. A review of coke and anode desulfurization. TMS Light Metals. 2007, pp. 895–900.
13. Adams A., Cahill R., Belzile Y., Cantin K., Gendron M. Minimizing impact of low sulfur coke on anode quality. TMS Light Metals. 2009, pp. 957–962.
14. Gomes A.S., Heilgendorff R.M. Carbon plant performance with blended coke. TMS Light Metals. 2005, pp. 659–663.