

## ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ЛИТИЯ В ПОЛУПРОДУКТАХ И В АЛЮМИНИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИМПЕРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Предложена методика расчета количества лития во флотационном криолите для контроля содержания лития в алюминии в тех электролизных цехах, где не предусмотрено введение целевой добавки карбоната лития в электролит. Содержание 0,0001 % лития в алюминии из других цехов (В,С) будет достигнуто при работе одного цеха А в течение двух-трех месяцев. Рассчитано, что дополнительное увеличение содержания лития в алюминии в том цехе, где применяют карбонат лития, возможно за счет поступления лития с флотационным, регенерационным криолитом, ковшовым выбоем и оборотным электролитом. Дополнительное увеличение содержания лития в алюминии на 0,0001 % в цехе А будет достигнуто при работе (720 ванн на карбонате лития в цехе А) в течение одного месяца.

**Ключевые слова:** производство алюминия, литий, угольная пена, ковшовый выбой, флотационный креолит, оборотный электролит.

Литиевые добавки позволяют увеличить выпуск алюминия, уменьшить расход фторсолей, электроэнергии, анодной массы, снизить выбросы фторидов, увеличить срок эксплуатации электролизеров и, следовательно, уменьшить образование отходов футеровки [1, 2]. Выбросы газообразных фторидов уменьшают продуктивность лесных экосистем, которые являются основным звеном в гидрологическом цикле. Чем меньше леса, тем меньше речной сток, тем ниже уровень воды в водоемах, в частности в Ангаре и, конечно, выше цена на электроэнергию и затраты на производство алюминия. В России дешевые источники электроэнергии и менее жесткие требования по охране окружающей среды, чем в странах ЕС. В настоящее время алюминиевая промышленность в РФ предпочитает экстенсивный путь развития. Планируется расширение производства алюминия в Братске, Иркутске и строительство новых заводов в Тайшете и в районе Богучанской ГЭС. Построен алюминиевый завод в Саяногорске. Все заводы находятся в Сибири.

Алюминиевые заводы в США, Канаде, Китае и других странах потребляют карбонат лития. В СССР в период с 70-х по 90-е годы наиболее масштабные опытно-промышленные испытания литиевых добавок проведены на Красноярском, Новокузнецком, Днепровском алюминиевых заводах [3]. Как указано в работе [4], на БАЗе в составе электролита содержится 2,5 % фторида лития. В то же время происходит снижение чистоты алюминия по литию в тех электролизных цехах, где карбонат лития не применялся.

Цель работы: определить, через сколько времени содержание лития в алюминии достигнет 0,0001 % при поступлении в электролит различных литийсодержащих соединений, образовавшихся в технологическом процессе.

Исходные материалы и данные для расчета следующие: самообжигающиеся аноды, система «мокрой» газоочистки; уравнения содержания лития в алюминии [5, 6], угольной пене [6], пыли в зависимости от содержания лития в электролите, при этом карбонат лития добавляется в электролит, в расплаве образуется фторид лития (3 %);

удельный выход угольной пены 38 кг/тAl; удельный выход пыли, поступающей в систему организованного отсоса 17 кг/тAl; удельный выход оборотного электролита 2 кг/тAl и ковшового выбоя – 10 кг/тAl.

Расчет содержания лития в алюминии при условии поступления лития в составе флотационного криолита (цех В, С):

1. Содержание лития в угольной пене

$$C_{\text{уг.п}}^{\text{Li}} = 0,13 + 0,63 \cdot C_{\text{эл-т}}^{\text{Li}},$$

где  $C_{\text{эл-т}}^{\text{Li}}$  – содержание лития в электролите, %;

$C_{\text{уг.п}}^{\text{Li}}$  – содержание лития в угольной пене, %.

2. Удельные потери лития с угольной пеной

$$Y_{\text{уг.п}}^{\text{Li}} = \frac{C_{\text{уг.п}}^{\text{Li}} \cdot V_{\text{уг.п}}}{100\%},$$

где  $Y_{\text{уг.п}}^{\text{Li}}$  – удельные потери лития, т/тAl;

$V_{\text{уг.п}}$  – удельный выход угольной пены, т/тAl.

3. Количество лития, которое переходит в угольную пену при работе  $n$ - ванн (цеха А) на карбонате лития в течение определенного времени, если все ванны работают на одинаковом содержании лития в электролите, определяется так:

$$Q_{\text{уг.п}}^{\text{Li}} = Y_{\text{уг.п}}^{\text{Li}} \cdot m_{\text{алюм}}^{\text{сут}} \cdot n \cdot \tau$$

где  $Q_{\text{уг.п}}^{\text{Li}}$  – количество лития в угольной пене, т;

$n$  – количество ванн работающих на карбонате лития;  $\tau$  – время работы ванны на карбонате лития, сутки.

4. Количество лития, которое может быть извлечено из угольной пены во флотационный криолит, равно

$$Q_{\text{фл.кр}}^{\text{Li}} = Q_{\text{уг.п}}^{\text{Li}} \cdot \varepsilon,$$

где  $Q_{\text{фл.кр}}^{\text{Li}}$  – количество лития, извлечённое из угольной пены во флотационный криолит, т;  $\varepsilon$  – степень извлечения лития из угольной пены во флотационный криолит равна примерно 0,9, в долях.

5. Фактическое количество лития, поступившее в электролизные цеха в составе вторичного криолита (флотационный криолит – это часть вторичного), равно

$$Q_{\text{втор.кр}}^{\text{факт. Li}} = Q_{\text{фл.кр}}^{\text{Li}} \cdot \kappa,$$

где  $Q_{\text{втор.кр}}^{\text{факт. Li}}$  – количество лития в составе вторичного криолита, т;  $\kappa$  – часть лития, поступившая с флотационным криолитом в составе вторичного криолита во все электролизные цеха, в долях.

Расчет количества лития, поступающее в один цех, с флотационным криолитом имеет вид

$$Q_{\text{втор.кр}}^{\text{факт. Li}} = Q_{\text{фл.кр}}^{\text{Li}} \cdot \kappa \cdot 720 / 2250, \quad (1)$$

где 720 – количество электролизеров в одном цехе; 2250 – общее количество электролизеров во всех цехах.

6. Содержание лития в электролите ванны (цех В, С), в которую литий поступает из флотационного криолита в составе вторичного криолита, определяют по формуле

$$C_{\text{ванна Эл-т}}^{\text{Li}} = \frac{Q_{\text{втор.кр}}^{\text{факт. Li}} \cdot 100\%}{N \cdot m} \cdot \Pi,$$

где  $Q_{\text{к.выбоя}}^{\text{факт. Li}}$  – фактическое количество лития в ковшевом выбое, т;  $Q_{\text{об.эл-т}}^{\text{факт. Li}}$  – фактическое количество лития в оборотном электролите, т;  $Q_{\text{цех фл.кр-т}}^{\text{факт. Li}}$  – фактическое количество лития, поступающее в составе флотационного криолита в цех (1);  $Q_{\text{цех рег.кр}}^{\text{факт. Li}}$  – фактическое количество лития, поступающее в составе регенерированного криолита;  $N$  – количество ванн, в которые поступает данное количество лития;  $m$  – масса электролита в ванне, т;  $\Pi$  – потери лития из электролита с алюминием,

где  $Q_{\text{втор.кр}}^{\text{факт. Li}}$  – количество лития в составе вторичного криолита, т;  $N$  – количество ванн, в которые поступает вторичный криолит;  $m$  – масса электролита в ванне, т;  $\Pi$  – потери лития из электролита с алюминием, угольной пеной, пылью, футеровкой, зависящие от технологии, применяемой на заводе, в долях.

7. Содержание лития в алюминии рассчитывают по формуле (2), если  $C_{\text{эл-т}}^{\text{Li}}$  менее 0,1 %, и по формуле (3), если более 0,1 %:

$$C_{\text{алюм}}^{\text{Li}} = K \cdot C_{\text{эл-т}}^{\text{Li}}, \quad (2)$$

$$C_{\text{алюм}}^{\text{Li}} = 0,00105 + 0,00234 \cdot C_{\text{эл-т}}^{\text{Li}}, \quad (3)$$

где  $K$  – константа равновесия перехода лития из электролита в алюминий, равная  $4,8 \cdot 10^{-3}$  [6].

Рассчитано, что 0,0001 % лития в алюминии других цехов (В, С) будет достигнуто в целях работы одного цеха А (720 ванн на карбонате лития, 3 % LiF) в течение двух-трех месяцев при поступлении лития только в составе флотационного криолита. Через 2,5 года работы одного цеха на карбонате лития содержание лития в электролите других цехов будет примерно 0,33 %. Эти результаты согласуются с данными работы [7], где указано, что «отделение литийсодержащих материалов серии 8 от остальных заводских материалов за 2,5 года привело к тому, что концентрация лития на заводе стабилизировалась на 0,2–0,3 % лития».

*Расчет содержания лития в алюминии при поступлении лития в электролит в составе флотационного криолита, регенерированного криолита, ковшевого выбоя и оборотного электролита (цех А):*

1. Расчет содержания лития в электролите (цех А) производится по формуле

$$C_{\text{ванна Эл-т}}^{\text{Li}} = \frac{\left( Q_{\text{к.выбоя}}^{\text{факт. Li}} + Q_{\text{об.эл-т}}^{\text{факт. Li}} + Q_{\text{цех фл.кр}}^{\text{факт. Li}} + Q_{\text{цех рег.кр}}^{\text{факт. Li}} \right) \cdot 100\%}{N \cdot m} \cdot \Pi,$$

угольной пеной, пылью, футеровкой; для расчета принято  $\Pi = 0,5$ .

2. Расчет фактического количества лития в ковшевом выбое выполняется следующим образом:

1) содержание лития в ковшевом выбое

$$C_{\text{к.выбоя}}^{\text{Li}} = C_{\text{эл-т}}^{\text{Li}},$$

где  $C_{\text{эл-т}}^{\text{Li}}$  – содержание лития в электролите, %;

$C_{\text{к.выбоя}}^{\text{Li}}$  – содержание лития в ковшевом выбое, %;

2) удельные потери лития с ковшовым электролитом

$$Y_{\text{к.выбой}}^{\text{Li}} = \frac{C_{\text{к.выбой}}^{\text{Li}} \cdot Y_{\text{к.выбой}}}{100 \%},$$

где  $Y_{\text{к.выбой}}^{\text{Li}}$  – удельные потери лития с ковшовым выбоем, т/тAl;  $C_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}}$  – содержание лития в ковшовом выбое, %;  $Y_{\text{к.выбой}}$  – удельный выход ковшового выбоя, т/тAl;

3) количество лития, переходящее в ковшовый выбой при работе  $n$ -го числа ванн на карбонате лития в течение определенного времени, если все ванны имеют одинаковое содержание лития в электролите, равно

$$Q_{\text{к.выбой}}^{\text{Li}} = Y_{\text{к.выбой}}^{\text{Li}} \cdot m_{\text{алюм}}^{\text{сут}} \cdot n \cdot \tau,$$

где  $Q_{\text{к.выбой}}^{\text{Li}}$  – количество лития в ковшовом выбое, т;  $Y_{\text{к.выбой}}^{\text{Li}}$  – удельные потери лития с ковшовым выбоем, т/тAl;  $m_{\text{алюм}}^{\text{сут}}$  – суточная производительность ванны, т;  $n$  – количество ванн, работающих на карбонате лития;  $\tau$  – время работы ванны на карбонате лития, сут;

4) фактическое количество лития, поступившее в электролизные цеха в составе ковшового выбоя, равно

$$Q_{\text{к.выбой}}^{\text{факт Li}} = Q_{\text{к.выбой}}^{\text{Li}} \cdot p,$$

где  $Q_{\text{к.выбой}}^{\text{факт Li}}$  – фактическое количество лития в ковшовом выбое, т;  $p$  – доля лития, поступившая с ковшовым выбоем в цех (А), в долях.

3. Расчет количества лития в оборотном электролите выполняется в таком порядке:

1) содержание лития в оборотном электролите

$$C_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}} = C_{\text{эл-т}}^{\text{Li}},$$

где  $C_{\text{эл-т}}^{\text{Li}}$  – содержание лития в электролите, %;  $C_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}}$  – содержание лития в оборотном электролите, %;

2) удельные потери лития с оборотным электролитом

$$Y_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}} = \frac{C_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}} \cdot Y_{\text{об.эл-т}}}{100 \%},$$

где  $Y_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}}$  – удельные потери лития с оборотным электролитом, т/тAl;  $C_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}}$  – содержание лития в оборотном электролите, %;  $Y_{\text{об.эл-т}}$  – удельный выход оборотного электролита, т/тAl;

3) количество лития, переходящее в оборотный электролит при работе  $n$ -го числа ванн на карбонате лития в течение определенного времени, если все ванны имеют одинаковое содержание лития в электролите, равно

$$Q_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}} = Y_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}} \cdot m_{\text{алюм}}^{\text{сутки}} \cdot n \cdot \tau,$$

где  $Q_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}}$  – количество лития в оборотном электролите, т;  $Y_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}}$  – удельные потери лития с оборотным электролитом, т/тAl;  $m_{\text{алюм}}^{\text{сут}}$  – суточная производительность ванны, т;  $n$  – количество ванн, работающих на карбонате лития;  $\tau$  – время работы ванны на карбонате лития, сут;

4) фактическое количество лития, поступившее в электролизные цеха в составе оборотного электролита, равно

$$Q_{\text{об.эл-т}}^{\text{факт Li}} = Q_{\text{об.эл-т}}^{\text{Li}} \cdot p,$$

где  $Q_{\text{об.эл-т}}^{\text{факт Li}}$  – фактическое количество лития в составе оборотного электролита, т;  $p$  – доля лития, поступившая с оборотным электролитом в электролизные цеха, в долях.

Зная содержание лития в электролите цеха А и учитывая дополнительное поступление лития из литийсодержащих материалов, образовавшихся в технологическом процессе, по данной методике можно рассчитать, что дополнительное увеличение содержания лития в алюминии на 1 ppm в цехе А при работе (720 ванн на карбонате лития в цехе А) будет достигнуто в течение одного месяца.

С учетом приведенных уравнений в программе Excel создана «Методика расчета распределения лития в продуктах электролиза и определения условий, предотвращающих негативные последствия применения литиевых добавок в отдельных корпусах». Перспективным направлением в этой работе является производство литиевых соединений из природных рассолов [8].

## Выводы

1. Предполагается, что содержание лития в алюминии, составляющее 0,0001 %, в тех цехах (В, С), где карбонат лития не применяется, определяется поступлением лития с флотационным криолитом. Это значение достигается при работе одного цеха (А) на карбонате лития в течение двух-трех месяцев.

2. Предполагается, что если карбонат лития применяется в одном цехе (А), то на содержании лития в алюминии в этом цехе сказывается влияние того лития, который поступил дополнительно из ковшового выбоя (52,3 %), флотационного криолита (36,87 %), оборотного электролита (10,45 %), регенерационного криолита (0,41 %), и вследствие чего дополнительное увеличение лития в алюминии на 0,0001 % будет достигнуто через месяц.

*Литература*

1. Эдкинс, Э.М. Обоснование использования солей лития при электролизе алюминия / Э.М. Эдкинс // Техничко-экономический вестник БрАЗа. – 2001. – № 5. – С. 45–47.
2. Головных, Н.В. Перспективы использования литиевых реагентов в электролизе алюминия / Н.В. Головных, С.П. Истомин, Б.А. Завьялов // Цветная металлургия. – 2003. – № 2. – С. 14–16.
3. Игнатъев, О.С. Роль лития в совершенствовании технологии получения алюминия / О.С. Игнатъев // Научные школы Московского гос. ин-та (технологич. ун-та): 75 лет: становление и развитие. – М., 1997. – С. 106–110.
4. Марков, В.Н. Опыт совершенствования и перспективы развития электролитического производства / В.П. Марков // Цветные металлы. – 2005. – № 6. – С. 31–35.
5. Янченко, Н.И. Содержание лития в алюминии / Н.И. Янченко, О.Г. Ларионова // Цветные металлы. – 2001. – № 9–10. – С. 60–62.
6. Янченко, Н.И. Ресурсосберегающая технология производства алюминия из криолито-глиноземных расплавов с добавками соединений лития / Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.И. Янченко. – Иркутск, 2002. – 18 с.
7. Stejer.S. Application of Lithium Modified Electrolyte in High Current Density Aluminum Reduction Cells/ S.Stejer, V.Hullett and N.Urata //Light Metals.- 2001.- P.199-206.
8. Получение литиевых продуктов из сибирских рассолов для экологизации производства алюминия / А.Н. Баранов, А.Г. Вахромеев, Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, Н.И. Янченко. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2004. – 125 с.