УДК 662.2.01, 001.891.53

# Analytical Methods of Researching the Aluminium Electrolysis Cell Fulfilled Lining Samples

Vladimir V. Somov<sup>a,b</sup>, Nina V. Nemchinova<sup>\*a</sup> and Natalia A. Korepina<sup>a</sup> <sup>a</sup>Irkutsk National Research Technical University 83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russia <sup>b</sup>«RUSAL ETC» LTD 37/1 Pogranichnikov Str., Krasnoyarsk, 660111, Russia

Received 08.02.2017, received in revised form 21.04.2017, accepted 12.06.2017

After shutting down a cell for re-lining, we deal with the Spent Pot Lining (SPL), consisting of carbon and refractory materials. Most of SPL, which contains a lot of valuable components, remains un-used due to the difficulties associated with the extraction of such components and is transported to a landfill for industrial waste. The paper describes some efficient analytical methods used to analyze the chemical composition of SPL, including obtaining data on the qualitative composition and (or) the proportion of components in the part of the lining that is being researched, including information on the local distribution and structure of substances. The information obtained in the course of research on the impurity profile of SPL samples is necessary and important for the purpose of forecasting the service life of the cell and developing further technology for disposing or re-cycling this type of waste. The paper discusses the results obtained by different research methods: X-ray diffraction (XRD) analysis, approximate quantitative X-ray fluorescence analysis, thermogravimetric analysis (TGA), electron microscopy, which, together, provide more information on the object of researching.

*Keywords: electrolysis cell, lining, analytical methods, chemical analysis, X-ray fluorescent analysis, electron microscopy, thermogravimetric.* 

Citation: Somov V.V., Nemchinova N.V., Korepina N.A. Analytical methods of researching the aluminium electrolysis cell fulfilled lining samples, J. Sib. Fed. Univ. Eng. technol., 2017, 10(5), 607-620. DOI: 10.17516/1999-494X-2017-10-5-607-620.

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: ninavn@yandex.ru

# Аналитические методы исследования образцов отработанной футеровки алюминиевого электролизера

В.В. Сомов<sup>а,6</sup>, Н.В. Немчинова<sup>а</sup>, Н.А. Корепина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Иркутский национальный исследовательский технический университет Россия, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83 <sup>б</sup>ООО «РУСАЛ ИТЦ» Россия, 660111, Красноярск, ул. Пограничников, 37/1

При отключении ванны на капитальный ремонт образуются отходы – отработанная футеровка электролизера (ОФЭ), состоящая из угольной и огнеупорной частей. Большая часть ОФЭ, содержащая много ценных компонентов, часто не используется из-за трудностей, связанных с их извлечением, и вывозится на полигон промышленных отходов. Статья посвящена описанию эффективных аналитических методов, применяемых для анализа химического состава ОФЭ с получением данных о качественном составе и (или) количественном соотношении составляющих исследуемой части футеровки, включая сведения о локальном распределении и строении веществ. Полученная в ходе исследований информация о примесном составе образцов ОФЭ необходима и важна для прогнозирования срока службы электролизера и разработки дальнейшей технологии утилизации или переработки данного вида отходов. В статье приведены результаты различных методов исследований: рентгеноструктурного (рентгенофазового), приближенно-количественного рентгенофлуоресцентного, термогравиметрического анализов, электронной микроскопии, которые в совокупности дают более полную информацию об объекте исследований.

Ключевые слова: электролизер, футеровка, аналитические методы, химический анализ, рентгенофлюоресцентный анализ, электронная микроскопия, термогравиметрия.

### Введение

ОК «РУСАЛ» уделяет большое внимание вопросам экологии и стремится свести к минимуму влияние своих предприятий, сертифицированных на соответствие международному стандарту системы экологического менеджмента ISO 14001, на окружающую среду.

Экологическая политика ОК «РУСАЛ», утв. приказом № РГМ-11-П029 от 26.10.2011, распространяется на все подразделения компании и включает ряд мероприятий:

- снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, включая выбросы парниковых газов;
- создание систем замкнутого оборотного водоснабжения для основных производственных процессов предприятий компании;
- увеличение доли переработки и использования отходов и их безопасное складирование;
- замена и утилизация электрооборудования, содержащего полихлорированные бифенилы;
- восстановление нарушенных земель и содействие сохранению биологического разнообразия;

 создание корпоративной системы менеджмента для управления экологическими аспектами и рисками.

Основные направления реализации экологической стратегии:

- внедрение передовых технологий на вновь вводимых мощностях;
- модернизация существующего производственного цикла на действующих предприятиях («ЭкоСодерберг», перевод на обожженный анод (ОА));
- замена устаревшего газоочистного оборудования;
- создание систем замкнутого оборотного водоснабжения или строительство современных очистных сооружений;
- строительство современных объектов складирования и переработки отходов для обеспечения их долгосрочного и надежного хранения;
- рекультивация нарушенных земель.

В соответствии с данной политикой природоохранная деятельность компании нацелена на последовательное улучшение экологических показателей с учетом применения наилучших доступных технологий и методов для увеличения доли переработки и использования отходов и их безопасное складирование [1].

Как известно, процесс производства алюминия электролизом расплавленных солей осуществляется при температуре 950÷970 °C в электролизере, состоящем из анодного и катодного устройств [2, 3]. Катодное устройство электролизера любого типа представляет собой стальной кожух с выложенной футеровкой из углеграфитовых подовых блоков и бортовых угольных или карбидокремниевых плит. Между стенками кожуха и блоками также размещается огнеупорная и теплоизоляционная футеровка. Катодная футеровка электролизеров в течение нескольких лет – периода службы ванны – постоянно находится в условиях электролиза и подвергается химическому воздействию реагентов процесса. Основными реакциями, при которых происходит разрушение катода, являются: поверхностные реакции, химические реакции внутри футеровочных материалов, реакции с огнеупорами и теплоизоляцией [4].

Одним из факторов, влияющих на разрушение углеграфитовой футеровки, служит постепенное внедрение натрия из электролита и его свободных ионов, приводящее к ее расширению, которое вызвано постоянным воздействием электролита на подовые материалы ввиду несмачиваемости подины алюминием и давлением движущегося слоя металла на поверхность катодных блоков.

Известно, что активность натрия на подовые и контактирующие с электролитом углеродсодержащие материалы будет возрастать с увеличением криолитового отношения (КО). Внедрение натрия в слои графита и другие углеродсодержащие части подины в настоящее время рассматривается как диффузионное движение от источника (электролита) с постоянной объемной концентрацией [2-6]. Одним из негативных последствий натриевого расширения считается увеличение размеров микротрещин, которые образуются на поверхности подины в пусковой период. После попадания в них электролита (внутрь структуры подовых и бортовых блоков) происходит последовательное проникновение натрия вглубь катода [5, 6].

Интенсивное воздействие криолитового расплава на огнеупорные слои, содержащие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (алюмосиликатные огнеупоры), также приводит к их быстрому растворению. В работах [7-9] установлено, что из образующихся алюмосиликатов натрия преобладает нефелин (при избыт-

ке глинозема в огнеупоре) или альбит (при избытке кремнезема в огнеупоре). Отмечается, что поступление расплава алюминия в полость высококремнеземистого огнеупора и последующее разрушение теплоизоляции может носить аварийный характер, так как SiO<sub>2</sub> быстро растворяется в расплаве алюминия, а  $Al_2O_3$  в бо́льшей степени переходит в осадок с образованием  $\beta$ - $Al_2O_3$  [8-10]. Учитывая эти факторы, на практике прибегают к чередованию слоев различными огнеупорами или используют межслойные барьерные засыпки [11].

Таким образом, для прогнозирования срока службы электролизера, подбора оптимальных теплоизоляционных и огнеупорных материалов возрастает роль аналитических методов контроля химического состава отработанной футеровки электролизера (ОФЭ), с помощью которых можно получить информацию о вещественных системах – качественном составе и (или) количественном соотношении составляющих исследуемой части футеровки, включая сведения о локальном распределении и строении веществ.

### Роль аналитических методов в металлургии

Металлургический процессы характеризуются протеканием сложных физико-химических превращений из исходного сырья и сопровождаются образованием нескольких различных промежуточных и конечных продуктов (твердом, жидком и газообразном состояниях), что требует применения различных методов анализа для выбора оптимальной технологии с получением качественного металла (сплава) с минимальным негативным воздействием на окружающую среду в виде различных отходов (газов, шлаков, шламов, пыли и т.д.).

Химический анализ обеспечивает контроль большого числа технологических процессов и качества продукции во многих отраслях промышленности. В частности, разработаны национальные и международные программы, нацеленные на создание эффективных систем; одна из программ (Remote Optical Sensing Evaluation – ROSE) была принята в рамках Европейского союза. В соответствии с этой программой для определения различных веществ в воздухе подобраны разные методы и приборы. В случае простых химических соединений для обнаружения продуцированных новых протеинов может быть использован иммунологический метод (ELISA, или так называемый Western Blot). Один из методов ELISA был аттестован в Европе для контроля частично переработанных материалов.

Результаты химического анализа имеют огромное значение в металлургической отрасли, поэтому большое внимание уделяется обеспечению и контролю качества данного вида анализа. Профессиональные аналитики-исследователи, работники аналитических служб, регулярно выполняющие конкретные анализы, метрологи, сотрудники различных государственных учреждений серьезно занимаются вопросами качества проведения химического анализа.

Аббревиатура QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) получила широкое распространение и в сфере химического анализа. Если говорить о нормативной документации по обеспечению и контролю качества результатов химического анализа, прежде всего нужно указать на документы Международной организации по стандартизации (International Organization for Standardization – ISO). Имеются также рекомендации организации Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry, образованной в 1993 г. на Питсбургской конференции, общества Eurochem, Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и т.д. Для обеспечения требований QA/QC разработаны специальные лабораторные информационные системы (Laboratory Information Management System – LIMS), осуществляющие компьютерный сбор, хранение и обработку всей лабораторной информации согласно регулирующим документам [12, 13].

### Результаты и их обсуждение

При отключении ванны на капитальный ремонт ОФЭ, предварительно очищенная от алюминия, электролита и глинозема, разбивается и извлекается из ванны. Утилизируются блюмсы и другие материалы, пригодные для повторного применения, а основная часть футеровки, содержащая много ценных компонентов, часто не используется из-за трудностей, связанных с их извлечением, и вывозится на полигон промышленных отходов (рис. 1).

В рамках экологической политики компании «РУСАЛ» разработана технология переработки угольной части ОФЭ. На начальном этапе проведения данной работы были выполнены аналитические исследования, основанные на изучении основных физико-химических свойств отработанной футеровки [14]. Термин «физико-химические методы анализа», введенный ученым Н.С. Курнаковым еще в конце XIX в. и широко используемый металлургами [15, 16], существует, по-видимому, только в русском языке. В англоязычной литературе используют понятие «инструментальные методы анализа». В наших исследованиях для проведения аналитического изучения состава и свойств отобранных проб ОФЭ использовались прогрессивные методы анализа и современное лабораторное оборудование, позволяющие получать достоверные и качественные результаты.

## Рентгеноструктурный (рентгенофазовый) анализ (X-ray diffraction analysis)

Основной задачей данного метода исследований является идентификация различных фаз из смеси на основе изучения дифракционной картины, даваемой изучаемым образцом. В нашей работе анализ проводился с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker, оснащенного зеркалом Гебеля и детектором VANTEC-1 PSD. Съемка выполнена в пошаговом режиме в диапазоне углов 20 от 5 до 70° с применением Cu<sub>α</sub>-излучения. Экспериментальные условия



Рис. 1. Отключенная на капитальный ремонт подина электролизера



Рис. 2. Рентгенограммы образцов ОФЭ: а – угольная часть; б – огнеупорная часть

проведения анализа следующие: 40 кВ, 40 мА, экспозиция 1 с, размер шага 0.02° 20. Расчет рентгенограмм выполнен с помощью программного обеспечения дифрактометра. Для идентификации фаз использовалась база порошковых дифрактограмм PDF-2 (рис. 2).

По результатам рентгеноструктурного анализа в исследуемых образцах были зафиксированы следующие фазы: в угольной части ОФЭ – Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (криолит), K<sub>1,44</sub>Al<sub>10,88</sub>O<sub>17,23</sub> (алюминат калия), CaF<sub>2</sub> (флюорит), C (графит), Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> (хиолит), Al (алюминий), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (магнетит); в огнеупорной части ОФЭ – Al<sub>2,35</sub>Si<sub>0,64</sub>O<sub>4,82</sub> (муллит), SO<sub>2</sub> (кварц), SiO<sub>2</sub> (тридимит), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (магнетит).

В угольной части ОФЭ углерод представлен в виде углеродистых соединений и аппроксимирован программой расшифровки дифрактограмм как кристаллический углерод. В огнеупорной части ОФЭ углеродсодержащих соединений не обнаружено.

# Приближенно-количественный рентгенофлуоресцентный анализ (Approximate and quantitative X-ray fluorescent analysis)

Данный метод используется для определения концентраций элементов от натрия до урана в диапазоне от 0,001 до 100 % в веществах различного происхождения. В наших исследованиях приближенно-количественный рентгенофлуоресцентный анализ исходных образцов на наличие примесных компонентов выполнялся на рентгеновском волнодисперсионном спектрометре S8 TIGER (Bruker, AXS) с рентгенооптической схемой по Соллеру, оснащенном рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 4 кВт. В рамках данного программного обеспечения для качественного анализа неизвестных образцов используют пакет бесстандартного анализа QUANT EXPRESS, который содержит набор универсальных калибровок, созданных с использованием образцов известного состава. Метод расчета в QUANT EXPRESS включает модели альфа-коррекции с теоретически рассчитанными коэффициентами и процедуру корректировки наложения линий. Исследуемые образцы были проанализированы в опции Full Analysis, которая включает приближенно-количественный анализ образца с определением основных и второстепенных элементов. Излучатели готовили прессованием двухслойных дисков с борной кислотой диаметром 40 мм под давлением 10 т. Результаты исследований представлены на рис. 3, 4.

Приближенно-количественный рентгенофлуоресцентный анализ зафиксировал в образце угольной части ОФЭ наличие F, Na, Al, Ca, Si, K, Mg, S, Fe, Cl, Ti, Sr, а в образце огнеупорной части – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO, SO<sub>3</sub>, W, Cr, Zr, Ni, Zn, Cu, Sr, Mn, Rb, Nb, Ba, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V.



Рис. 3. Результаты анализа образца угольной части ОФЭ



Рис. 4. Результаты анализа образца огнеупорной части ОФЭ

В угольной части ОФЭ присутствует углерод, однако он не может быть количественно определен в связи с тем, что программа приближенно-количественного анализа может только зафиксировать его наличие. Для количественного определения углерода были использованы другие методы (электронная микроскопия и термический анализ-масс-спектрометрия), которые позволяют более точно определить его содержание. Пробы, содержащие углерод, довольно трудно поддаются прессованию, их прессуют с обязательным добавлением связующего вещества, в качестве которого часто используют синтетический воск, в котором присутствует углерод. Нами не применялось связующее вещество, чтобы качественно показать наличие углерода в исследуемых образцах.

#### Электронная микроскопия (Electron microscopy)

Электронная микроскопия дает возможность с помощью электронного микроскопа исследовать микроструктуру тел при увеличениях до многих сотен тысяч раз (вплоть до атомномолекулярного уровня), изучить их локальный состав и локализованные на поверхностях или в микрообъемах тел электрические и магнитные поля (микрополя). Анализ исследуемых образцов футеровки с помощью метода электронной микроскопии выполнен с использованием электронного микроскопа фирмы Hitachi марки TM 3000, оснащенного датчиком X-Ray с детектором SDD XFlash 430H. С помощью электронного микроскопа были просканированы пробы, диаметр сканируемого участка составлял 8 мм, а глубина сканирования была равной 1 мкм (рис. 5).

Анализ поверхности исследуемых образцов показал, что проба угольной части ОФЭ неоднородна по размеру частиц и содержит микровключения, несмотря на то, что она была тщательно измельчена и усреднена. Образец огнеупорной части ОФЭ имеет более однородную поверхность.

По результатам электронной микроскопии в образце угольной части ОФЭ содержится (среднее значение из 3-х точек), мас. %, соответственно: F – 37,66; C – 23,02; Na – 16,667; Al – 9,8; O – 8,373; Ca – 2,64; K – 0,637; Si – 0,637; Mg – 0,375; S – 0,2.



Рис. 5а. Результаты электронной микроскопии образцов угольной части ОФЭ

Химический состав образца огнеупорной части ОФЭ представлен меньшим разнообразием примесных элементов, содержание которых составляет, мас. % соответственно: O – 50,4; Si – 33,19; Al – 7,2; C – 4,68; F – 2,32; Fe – 1,33; Na – 0,78; K – 0,57; Mg – 0,457.

Определение содержания элементов с помощью электронного микроскопа следует считать также приближено-количественным методом определения состава, так как чувствительность данного метода составляет более 0,01 %. Погрешность определения фтора достигает 6 %, однако эта погрешность меньше, чем в РФА.

### Термогравиметрический анализ (Thermogravimetric analysis)

Данный метод анализа заключается в наблюдении массы исследуемой навески вещества при изменении ее температуры. Результатом анализа являются ТГ-кривые — зависимости массы навески (или изменения массы навески) от температуры или времени.

Термогравиметрические (ТГ, или ТG от английского «Thermogravimetric», в %) исследования выполнены с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449



Рис. 56. Результаты электронной микроскопии образцов огнеупорной части ОФЭ

Jupiter. Образцы нагревали от 35 до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин в потоке воздуха. Масса навесок составляла около 35-37 мг. Исследование проводили в корундовых тиглях для получения данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), единицы измерения – мВт/мг (mW/mg). В англоязычной научно-производственной литературе данный метод обозначается как DSK – «Differential Scanning Calorimetry». В ходе эксперимента производили контроль качественного и количественного составов газовых продуктов термолиза с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 С Aelos. Энергия электронного удара составляла 70 эВ.

Согласно проведенным термогравиметрическим исследованиям образца угольной части ОФЭ (рис. 6) потеря массы на 0,12 % в начальный период нагревания (35-120 °C) и эндотермический эффект протекающих реакций связаны с выделением влаги, о чем свидетельствует сигнал масс-спектрометра, соответствующий массовому числу 18. В интервале температур 270-900 °C происходит разложение органической части пробы в две ступени: первая ступень (потеря массы составила 2,92 %) сопровождается образованием CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а вторая ступень



Рис. 6. Результаты термогравиметрического анализа образца угольной части ОФЭ: 1 – ТГ (ТG) кривая; 2 – кривая ДСК (DSK); масс-спектры (на оси Y как Ion Current 10<sup>-9</sup>/A): 3 (красная линия) – H<sub>2</sub>O; 4 (зеленая кривая) – F; 5 (бордовая линия) – CO<sub>2</sub>



Рис. 7. Результаты термогравиметрического анализа образца огнеупорной части ОФЭ: 1 – ТГ (ТG) кривая; 2 – кривая ДСК (DSK); масс-спектр (на оси Y как Ion Current 10<sup>-9</sup>/A): 3 (зеленая кривая) – F

(с потерей массы на 7,43 %) характеризуется разрывом связей углеродного скелета с образованием CO<sub>2</sub>. Данные процессы являются экзотермическими.

С температуры 600 °С и до конца эксперимента в газовую фазу выделается фтор. Заметная потеря массы (1,78 %) образца в интервале 900-1000 °С связана, по нашему мнению, с разрушением фторсодержащих соединений, зафиксированных рентгенофазовым методом анализа. И данное значение потери массы можно отнести количественно к содержанию F в исследуемом образце.

Проведенные термогравиметрические исследования образца огнеупорной части ОФЭ (рис. 7) показали, что потеря массы на 0,03 % в начальный период нагревания (35-120 °C) и эндотермический эффект также связаны с выделением влаги, которой в данной части ОФЭ уже значительно меньше. С температуры 575 °C и до конца эксперимента (1450 °C) выделяется фтор, интенсивное образование которого в газовой фазе начинается с 690 °C. Потеря массы пробы составила при этом 1,18 % и сопровождается выделением тепла. С 1291 °C начинает плавиться зола с достижением максимума при 1400 °C. Данный процесс сопровождается эндо-

Углеродистая часть												
Компонент	F	Na	Al	Ca	Si	K	Mg	0				
Содержание	50,35	17,51	16,44	6,77	2,01	1,49	0,73	0,65				
Компонент	S	Fe	Cl	Ti	Sr	C						
Содержание	0,60	0,86	0,33	0,10	0,06	2,11						
Огнеупорная часть												
Компонент	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO				
Содержание	75,174	15,788	2,686	2,167	1,089	0,932	0,871	0,647				
Компонент	CaO	SO <sub>3</sub>	W	Cr	Zr	Ni	Zn	Cu				
Содержание	0,357	0,118	0,029	0,023	0,012	0,005	0,007	0,005				
Компонент	Sr	Mn	Rb	Nb	Ba	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V					
Содержание	0,004	0,007	0,003	0,002	0,012	0,038	0,023					

Таблица. У	Кимический (	состав а	нализир	уемых і	проб О	ФЭ, мас.	%
						/	

термическим эффектом, который накладывается на экзотермический эффект выделения фтора в газовую фазу.

Согласно полученным данным, угольная часть ОФЭ имеет сложный состав, что требует серьезного анализа для разработки предложений по снижению примесных элементов в данном виде промышленного отхода (таблица, данные приближенно-количественного рентгенофлуоресцентного и термического методов анализа).

### Заключение

Информация о примесном составе образцов отработанной футеровки электролизера необходима для разработки дальнейшей технологии ее утилизации или переработки, а также для прогноза срока службы электролизной ванны.

Для выполнения аналитических исследований нами использовались разнообразные методы анализа (рентгеноструктурный (рентгенофазовый) анализ, приближенно-количественный рентгенофлуоресцентный анализ, электронная микроскопия, термогравиметрический анализ), поскольку каждый из них имеет свои достоинства, а совокупность применяемых методов дает полную информацию об объекте.

При выборе из имеющихся методов анализа какого-либо компонента состава футеровки необходимо руководствоваться, с одной стороны, возможностями приборного обеспечения лаборатории, с другой – требованиями к характеристикам метода: чувствительности, воспроизводимости, избирательности, универсальности, экономичности, оперативности, требуемому объему пробы. Также следует отметить, что для использования полученной информации необходим не только результат того или иного анализа, но и характеристики используемого аналитического метода, без которых невозможна корректная обработка и интерпретация результатов.

## Работа выполнена по НИР 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства и образования и науки РФ.

### Список литературы

[1] РУСАЛ. Экология [RUSAL. Ecology [Electronic resourse]]. Access: http://rusal.ru/ development/ecology/

[2] Grjotheim K., Kvande H. Introduction to Aluminium Electrolysis. Dusseldorf Aluminium Verlag, 1993, 260 p.

[3] Минцис М.Я., Поляков П.В., Сиразутдинов Г.А. Электрометаллургия алюминия. Новосибирск: Наука, 2001, 368 с. [Mintsis M.Ya., Polyakov P.V., Sirazutdinov G.A. Aluminum Electrometallurgy. Novosibirsk, Nauka, 2001, 368 p. (in Russian)]

[4] Sorlie M., Oye H. Cathodes in Aluminium Electrolysis (3rd edition). Dusseldorf: *Aluminium – Verlag Marketing and Kommunikation GmbH*, 2010, 199-223.

[5] Wang Z., Grande T. Sodium diffusion in cathode lining in aluminium electrolysis cells. *Light Metals*, 2010, 841-848.

[6] Xue J. Characterization of Sodium Expansion of Industrial Graphitic and Graphitized Cathodes. *Light Metals*, 2010, 849-854.

[7] Скурихин В.В., Гершкович С.И., Федорова О.С. Материалы для футеровки катодных кожухов алюминиевых электролизеров. *Цветные металлы Сибири*, сб. докл., 2013, 708-719 [Skurikhin V.V., Gershkovich S.I., Fedorova O.S. Lining matherials of cathode casings of aluminum electrolytic cells, *International Conference Aluminum of Siberia, Proceedings contain the materials*, 2013, 708-719 (in Russian)]

[8] Юрков А.Л. Огнеупоры и углеродистые катодные материалы для алюминиевой промышленности. Красноярск: Бона компании, 2005, 257 с. [Yurkov A.L. Fire-resistant and carbonaceous cathode materials for the aluminum industry, Krasnoyarsk, Bona company, 2005, 257 p. (in Russian)]

[9] Солхейм А., Разрушение футеровки подины в алюминиевых редукционных электролизерах. Ч. І. Химические равновесия при 1100 К, Цветные металлы Сибири: сб. докл. 2008, 78-84 [Solheim A. Deterioration of bottomlining in aluminium reduction cells. Part I: Chemical Equilibria at 1100 K, International Conference Aluminum of Siberia, Proceedings contain the materials, 2008, 78-84 (in Russian)]

[10] Юрков А.Л. Взаимодействие алюминия и сплавов на его основе с огнеупорными материалами. Цветные металлы, 2010, 47-53 [Yurkov A.L. Interaction of aluminum and alloys on his basis with fire-resistant materials, *Non-ferrous metals*, 2010, 47-53 (in Russian)]

[11] Патрин Р.К. Повышение эффективности ресурсосбережения при производстве алюминия электролизом на основе использования футеровочных материалов катода: дис. ... канд. техн. наук, СПб, 2015. 127 с. [Patrin R.K. Increase of efficiency of resource-saving by aluminum production by electrolysis on the basis of use the lining in materials of the cathode: diss...cand. Of techn.sci. St. Petersburg, 2015. 127 p. (in Russian)].

[12] Gore M.R., Szalai V.A., Ropp P.A. et. al. Analytical Chemistry. 2003. 6586-6591.

[13] Kuselman I. Application of Metrology, Chemometrics and Quality Assurance in Analytical Chemistry. *Reviews in Analytical Chemistry*. 2000. Vol 19. 217-234.

[14] Сомов В.В., Немчинова Н.В., Пьявкина А.А. О способах утилизации отработанной футеровки электролизеров алюминиевого производства. Вестник ИрГТУ, 2015, № 5, 155-161 [Somov V.V., Nemchinova N.V., Pyavkina A.A., On disposal methods of Aluminum production spent pot lining. Vestnik IrGTY. No. 5, 2015, 155-161 (in Russian)]

[15] Немчинова Н.В. Исследования фазового состава примесей рафинированного металлургического кремния. *Вестник ИрГТУ*. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2007, 1(2), 30-35 [Nemchinova N.V. Researches of phase composition of impurity of the refined metallurgical silicon. *Vestnik IrGTY*, 2007, No. 2, Vol. 1, 30-35 (in Russian)]

[16] Коростелев П.П. Химический анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1988, 361 с. [Korostelev P.P. The chemical analysis in metallurgy. Moscow, Metallurgy, 1988, 361 р. (in Russian)]