

РАЗДЕЛ III

ПОЛУЧЕНИЕ
АЛЮМИНИЯ

ОХРАНА ЗДОРОВЬЯ, ВНЕШНЯЯ И ВНУТРЕННЯЯ ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Г.А. Ойя¹, Л. Хеллебо²

¹ Факультет материаловедения и технологии
Норвежский университет науки и технологии, Норвегия

² Hydro Aluminium, Норвегия

ОХРАНА ЗДОРОВЬЯ

Рак – это заболевание, которое не раз обсуждалось в связи с алюминиевой промышленностью, особенно проблемы, связанные с воздействием полиароматических углеводородов (ПАУ). Норвегия обладает уникальным опытом исследования этого заболевания в алюминиевой промышленности и имеет многочисленные отчеты по заболеванию раком. Основой отчетов стали исследования состояния здоровья рабочих шести алюминиевых заводов [1]. При этом проводилось серьезное исследование состояния 11103 человек мужского пола с общей продолжительностью 272 554 рабочих часов в год. Заводы указаны в Таблице 1. Следует отметить, что исследование проводилось на заводах, использующих технологии открытых электролизеров с обожженными анодами, электролизеров Содерберга с боковым токоподводом, электролизеров Содерберга с верхним токоподводом и закрытых электролизеров с обожженными анодами.

Результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 1
Участие заводов в проводимом исследовании [1]

Завод	Человек – год	Год начала
Ейдехавн	21 083	1914
Ардал	92 094	1947
Санндал	51 523	1984
Мосжен	40 464	1958
Хоянгер	42 020	1919
Тисседал	22 370	1915
Общее количество	272 554	

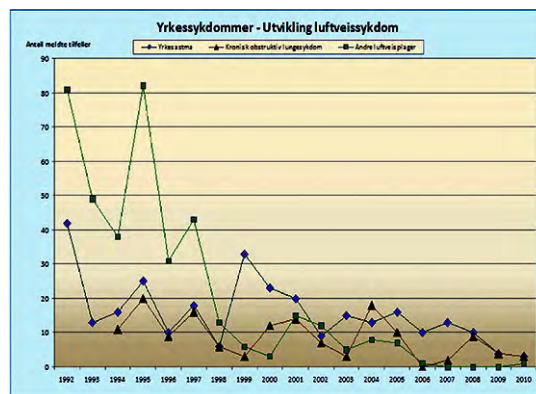


Рис. 1. Зарегистрированный уровень респираторных заболеваний на норвежских алюминиевых заводах [2]

Следует отметить, что в результате этого грандиозного исследования не было выявлено корреляции между ПАУ и воздействием фтористых выбросов и раком легких с отношением СКЗ 1.0. Известная зависимость между курением и раком легких имеет коэффициент 20. Растущее количество случаев возникновения рака мочевого пузыря имеет СКЗ = 1.3. Неизвестно, является ли эта зависимость результатом воздействия ПАУ или высокой температуры. Высокая температура может стать причиной обезвоживания организма с длительной задержкой мочи с повышенной концентрацией и содержанием канцерогенных веществ.

Однако хорошо известно, что астма связана с воздействием пыли и фтористых веществ. Впрочем, в Норвегии наблюдается снижение остроты данной проблемы (рис. 1).

Таблица 2

Наблюдаемые и ожидаемые случаи различных типов рака среди 11 103 рабочих норвежских алюминиевых заводов мужского пола в последующий период с 1953 до 1996, сопровождаемый стандартизированным коэффициентом заболеваемости (СКЗ). (доверительный интервал = 95%) [1]

Орган, пораженный раком	Обнаружен (кол-во)	Ожидаемый (кол-во)	СКЗ	Довер. инт. 95%
Любой орган (140-204)	1503	1453,8	1,0	1,0-1,1
Верхние дыхательные пути (141, 143-8, 161)	41	44,7	0,9	0,6-1,1
Губы (140)	20	18,5	1,1	0,7-1,7
Пищевод (150)	11	17,7	0,6	0,3-1,1
Желудок (151)	122	119,8	1,0	0,9-1,2
Толстая кишка (153)	126	119,9	1,1	0,9-1,3
Прямая кишка (154)	86	76,4	1,1	0,9-1,4
Печень (155,0)	1	9,7	1,0	0,5-1,9
Поджелудочная железа (157)	46	49,5	0,9	0,7-1,2
Гортань (161)	24	18,4	1,3	0,8-1,9
Легкие (162, без учета 162.2)	189	183,1	1,0	0,9-1,2
Плевра (162.2)	1	5,2	0,2	0,0-1,1
Простата (177)	305	275,9	1,1	1,0-1,2
Яички (178)	17	20,3	0,8	0,5-1,3
Почки (180)	55	52,2	1,1	0,8-1,4
Мочевой пузырь (181)	130	101,7	1,3	1,1-1,5
Злокачественная меланома (190)	25	49,8	0,5	0,3-0,7
Прочие кожные покровы (191)	48	50,3	1,0	0,7-1,3
Мозг и нервная система (193)	33	39,0	0,9	0,6-1,2
Щитовидная железа (194)	11	7,8	1,4	0,7-2,5
Неуточненные (199)	67	57,4	1,2	0,9-1,5
Лимфома Ходжкина (201)	10	9,5	1,1	0,5-1,9

ВНЕШНЯЯ ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

Современные заводы с технологией обожженных анодов

В настоящее время заводы используют сухую газоочистку, в которой глинозем поглощает пары фтора и в дальнейшем подается в электролизеры. Экологически лучшие заводы выбрасывают только 0,15 кг F/т Ал, из которых 0,02 кг F/т Ал поступают из сухой газоочистки. Многие заводы также используют морскую воду или оборотную воду для поглощения зеленовато-желтого диоксида серы.

Проблема внешней окружающей среды, связанная с современными заводами, использующими технологию обожженных анодов – это проблема не сегодняшнего дня, и во многих случаях природа оправилась в тех местах, где раньше выбросы в атмосферу приводили к серьезным нарушениям, что демонстрируется ростовыми кольцами дерева из Ардала (рис. 2).

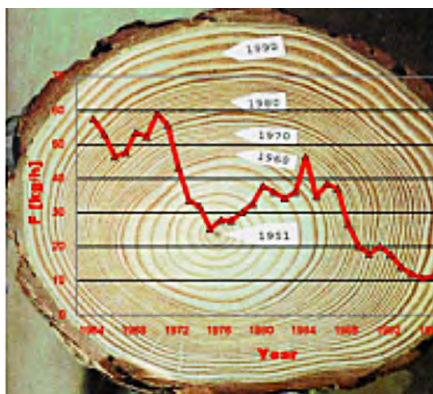


Рис. 2. Дерево из Ардала. Дерево начало снова расти после того, как загрязнение воздуха прекратилось. Диаграмма показывает загрязнение фтористыми веществами

Электролизеры с самообжигающимся анодом (электролизеры Содерберга)

Электролизеры с самообжигающимся анодом (Содерберга) создают больше проблем с вредными выбросами, особенно с выбросами ПАУ с верхней части анода.

Использование более сухой анодной массы позволило частично решить эту проблему. На Алюминииум Листа верхняя часть анода была закрыта, и это снизило выбросы ПАУ в окружающую среду до уровня, соответствующего достаточно строгим требованиям, предъявляемым в Норвегии.

Отработанная футеровка

Отработанная футеровка, которая содержит фтористые вещества и цианиды, остается проблемой для окружающей среды. Широко используемые методы переработки:

1. Отсыпка грунта (Не окончательное решение)
2. Процесс компании Рейнольдс, при котором отработанная футеровка обрабатывается в печи обжига вместе с известняком и антиагломерационным материалом, а затем используется для отсыпки грунта. (Не самое лучшее решение).
3. Процесс компании Гидро Рио Тинто. Цианиды разрушаются, и полученные продукты CaF_2 и окись железа отправляются на участок складирования красного шлама. NaOH повторно используется на существующем заводе по производству глинозема.
4. Ранее использовалась как шлак для рафинирования стали.
5. Добавляется в небольших количествах в установки по обжигу цемента. (Не все заводы примут эти отходы из-за содержания натрия).

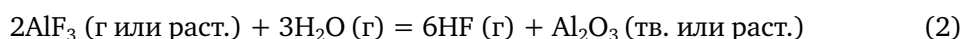
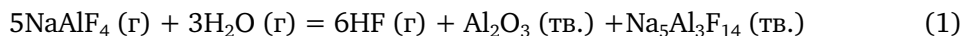
ВНУТРЕННЯЯ ВОЗДУШНАЯ ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

Введение

Проблема воздуха в корпусе электролиза все еще остается нерешенной из-за:

HF Пыль Тепло ПАУ SO_2 Шум

Выбрасываемый газ – это HF, образующийся в результате реакции между водой и NaAlF_4 (г) или электролитом:



Источники выбросов фтористых соединений в корпусе электролиза следующие:

Обработка электролизеров, открытый электролит, незакрытое укрытие электролизера, конструкция электролизера, вентиляция в корпусе, подача глинозема, транспортировка анодных огарков.

На многих заводах с технологией самообжигающегося анода в корпусе электролиза необходимо носить полностью закрывающий респиратор. Это неудобное решение, и на многих алюминиевых заводах респираторы носят только при выполнении определенных работ.

Поскольку процесс производства алюминия становится все более высоко технологичным, необходимо использовать высококвалифицированных электролизников, и производственные условия для них должны быть удовлетворительными.

Первый шаг – это количественное определение проблем посредством:

- Постоянного мониторинга HF.
- Постоянного мониторинга пыли.
- Измерения температуры.

Контроллеры HF ХАЛ существуют в двух вариантах:

Короткая оптическая длина пути (0,3–50 м)

– Скрубберы, металлоконструкция анода, единичные электролизеры, и т. д.

Длинная оптическая длина пути (50–300 м)

– Выбросы в корпусе электролиза, наблюдение

Результат:

– Контроллеры показывают, при каких операциях выбросы HF и пыли выше.

Как добиться хорошего воздуха в корпусах электролиза

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УКРЫТИЯ

Важно сократить до минимума незакрытые участки, такие как между укрытием и штангой анода, канал газоотсоса, хорошее укрытие центральным листом и хорошая конструкция всего укрытия.

ВНИМАТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТ

Сокращать время с убранным укрытием, снизить количество открываемых листов укрытия, сокращать частоту анодных эффектов и их продолжительность, не оставлять открытыми отверстия системы подачи глинозема. Хороший контроль системы подачи глинозема и ее техническое обслуживание, контроль электролита и правильное укрытие. Свести до минимума анодные эффекты во время пуска и хорошо укрывать во время пуска, поддерживать хороший температурный режим и контроль процесса, предотвращение выливания металла. Добиваться увеличения срока службы (сокращать пуски).

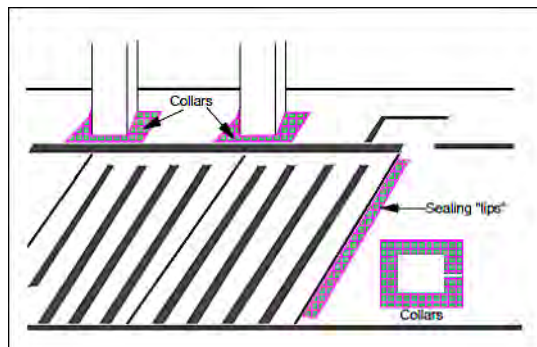


Рис. 3. Схематическое изображение анодного щита

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ДЕЙСТВИЯ

а) Использование усиленного всасывания, см. рис. 4.

Когда укрытие снято или поднято, четыре узла могут быть отключены без выбросов в корпус.

б) Быстрое удаление огарков и вынутых материалов из корпуса и транспортировка их в помещения с вытяжкой.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАКРЫТОЙ КАБИНЫ ПРИ ЗАМЕНЕ АНОДА

Давление воздуха в кабине ниже, чем на улицах города и даже ниже, чем в дорожном туннеле.

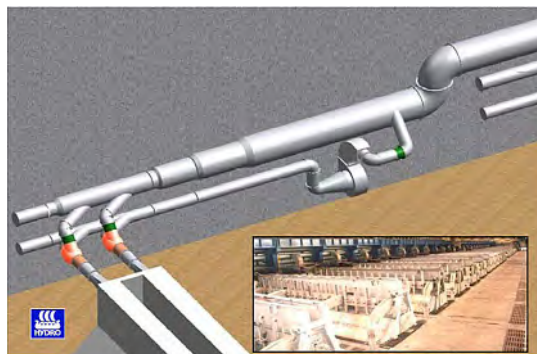


Рис. 4. Усиленная система газоотсоса

Воздействие высокой температуры

Физическая работа и экологические факторы совместно составляют общую тепловую нагрузку на человека.

- Физическая работа: силовая нагрузка и интенсивность работы
- Экологические факторы
 - Температура воздуха
 - Теплоотдача горячих поверхностей
 - Влажность
 - Скорость движения воздуха
- Одежда/индивидуальные средства защиты

Влияние теплового напряжения может потенциально оказаться фатальным и является проблемой техники безопасности. Серьезность зависит от величины температуры и напряжения, возраста, физической подготовки, акклиматизации и обезвоживания. Тепловое напряжение является наиболее серьезной категорией опасности для здоровья. За тепловым напряжением можно следить при помощи прибора Вернон Глоуб Температур, который измеряет нагрузку излучаемого тепла, а также влияние скорости воздушных потоков.

Влажный термометр (гигрометр), который измеряет охлаждение испарением, включая скорость воздушных потоков и влажность.

Термометр с сухим шариком, который измеряет температуру окружающего воздуха. Такие измерения должны стать основой для изменения привычного режима работы:
 Работа/отдых Охлаждение во время отдыха Вода
 Использование дистанционного управления операциями (см. выше).

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Введение

Цель заключается в том, чтобы сделать алюминиевую промышленность одной из самых безопасных.

Причина травм:

96 % из-за поведения

4 % из-за условий.

Забота о технике безопасности должна исходить от руководства.

Сколько руководителей уже сталкивались с этим?

«Сделайте безопасность равноправной» – такой же, как себестоимость, тоннаж, качество.

«Заботьтесь о безопасности, что бы вы ни делали»

– Безопасный контакт.

– Исследования опасности.

– Оценка рисков.

Очень важно иметь прозрачную и ответственную организацию техники безопасности. Если организация неудовлетворительная, необходимо привлекать знающих консультантов для ее организации.

Никогда не проходите мимо отклонения – если вы что-то пропустите, значит, вы принимаете отклонение как стандарт.

Треугольник Генриха (рис. 4) иллюстрирует относительную количественную величину различных проблем безопасности. Чтобы уменьшить серьезные несчастные случаи, приводящие к травмам, необходимо начать с проблем у основания треугольника Генриха.

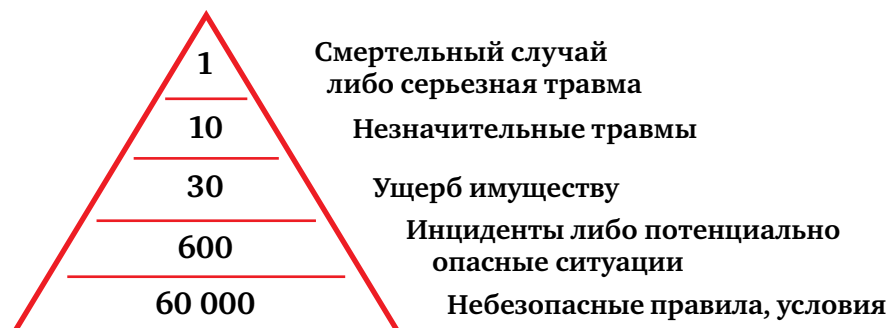


Рис. 4. Треугольник Генриха

Когда несчастный случай произошел, важно задать следующие вопросы:

- Следовал ли человек стандартной процедуре?
- Была ли проведена оценка риска перед выполнением задания?
- Было ли задание выполнено в спешке?
- Следует ли изменить стандартную процедуру?
- Следует ли изменить физические условия?
- Следует ли использовать дополнительные средства защиты для обеспечения безопасности?

Если пострадавший не следовал стандартной процедуре

- Как можно избежать опасного поведения в будущем?
- Доводились ли правила техники безопасности ясно?
- Получил ли работник соответствующее обучение?

Организация техники безопасности на основе управления рисками может включать следующие этапы:

Методологии оценки угрозы безопасности

Быстрая классификация угрозы: отправная точка – идентификация опасности, и разряд связанных с ней угроз.

Исследование опасности и оперативность: анализ влияния потенциальных отклонений процесса на безопасность и оперативность устранения угрозы.

Оценка уровня общей безопасности: выявление критического развития событий и отдельных защитных уровней. Расчет надежности мер по обеспечению безопасности, лучшие меры, снижающие угрозу.

Количественный анализ угрозы: проведение расчета угрозы и ее сравнение с приемлемыми количественными критериями.

Примеры обычных процедур по охране здоровья, окружающей среды и технике безопасности (ЗОТБ)

- Все менеджеры выполняют 10 циклов ЗОТБ ежегодно. Сосредоточьтесь на обычных процедурах, условиях работы и хозяйственных работах.
- Ежемесячные встречи в рамках ЗОТБ.
- Регистрация З₁, З₂, и несчастных случаев с их тщательной проработкой.
- Выявление нежелательных рабочих процедур.
- Наблюдение одного электролизника за другим.
- Допуск к работе и соответствующие инструкции как для постоянных, так и для временных рабочих (предпринимателей).
- Руководитель наблюдает за привычками работника и потенциально опасными ситуациями и операциями.

Примеры предупреждения несчастных случаев

Допуск к работе

Цель заключается в том, чтобы гарантировать безопасную работу:

- Для работы на установках, имеющих высокое напряжение, или для работы с опасными материалами должна существовать система допуска к работе.
- Допуск к работе нужен также для выполнения других видов деятельности, например, при работе на высоте.

ВИЗУАЛЬНЫЕ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ

- Тип предупреждения, используемого на определенном участке, должен быть определен в зависимости от характера и уровня ассоциируемой угрозы.
- Оценка риска должна проводиться до выбора и монтажа средства безопасности.
- Использование проходов.



Рис. 5. Типичные ограждения

БЛОКИРОВКА

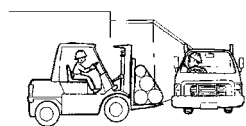
Средства блокировки ограничивают доступ рабочих, которые не прошли обучение по технике безопасности.

ЛИЧНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ СРЕДСТВА

Очки и щитки, перчатки, респираторы, обувь, фартуки, беруши приносят пользу, только если их используют.

БЕЗОПАСНОСТЬ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

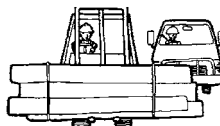
Будьте бдительны



Любой груз на вашем транспортном средстве должен быть надежно закреплен



Не приближайтесь



Не торопитесь

Рис. 6. Как вести себя, если используются транспортные средства

Примеры несчастных случаев



Рис. 7. Столкновение портального крана с мобильным подъемником в Льюсе в 2002 г. – Несчастный случай. Работа в зоне портальных подъемных кранов, чтобы предотвратить серьезные несчастные случаи, требует тщательного планирования, разъяснения и внимания

Соответствующие средства предупреждения: обучение, система допусков к работам, система предупредительных знаков.

Соответствующий анализ элемента риска: анализ техники безопасности.

Несколько недель тому назад при аналогичных обстоятельствах погиб подрядчик на заводе Алюнорф.



Рис. 8. Взрыв воды/расплавленного металла в литейном отделении в Туа, 2003 г. Литейный стол со слитками упал в литейную яму

Последствия: значительные материальные повреждения; остановка производства на 5 дней; потенциальная угроза травмирования рабочих и даже фатального исхода.

Непосредственная причина: все четыре кабеля, державших стол, были изношены и, в конце концов, порвались.

Косвенная причина: плохая процедура инспектирования.

Основная причина: неясные обязанности – систематическое техническое обслуживание не проводилось должным образом.

Уроки из подобных несчастных случаев не были извлечены.

- Металлическая лента порвалась.
- Антифрикционное масло для металлической ленты нагрелось и воспламенилось.
- Противопожарная система (CO₂) не смогла справиться с огнем.
- Большие материальные повреждения.
- Остановка производства на 180 дней.
- Материальный ущерб и производственные потери: ~ US\$ 10 миллионов. Потенциальная угроза травмирования рабочих и даже фатального исхода.



Рис. 9. Пожар на прокатном стане, Малайзия, 2002 г.

Причина: – Ненадлежащее управление рисками:
– Когда было сделано исследование опасности и оперативности – после несчастного случая – недостатки противопожарной системы были быстро установлены (техническое препятствие)

Двигающие силы нежелательной и требуемой культуры безопасности **НЕЖЕЛАТЕЛЬНОЙ**

Плохое руководство, отсутствие преданности, отчетности и последствия плохой работы.

Плохая система отчетности и расследования.

Слабая вовлеченность работников

ТРЕБУЕМОЙ

Ответственность руководства, которое хвалит и поощряет за безопасное поведение.

Соответствие между тем, что люди делают и что они говорят.

Правдивые отчеты.

Ясно установленные ценности, видение, стратегии и цели.

Сопричастность работников и доверие к ним.

Ясно установленные обязанности и ответственности.

Открытая и понятная передача информации.

Обучение всех служащих

История Гидро Алюминий, Санндал

У Гидро Алюминий, Санндал был высокий уровень несчастных случаев с большими потерями в 80-х годах. Поэтому в 1990 г. были приглашены консультанты и была запущена серьезная программа по технике безопасности. Внимание было сосредоточено на так называемых инцидентах (непредвиденных несчастных случаях): опасное поведение или повреждение материалов. Несчастные случаи и инциденты были охарактеризованы следующим образом:

Н1: Травмы, приводящие к отсутствию больного на рабочем месте в течение одного или более дней.

Н2: Травмы, требующие медицинского вмешательства (напр.: порез, требующий наложения швов) или несчастный случай, который требует замены работника (напр.: человек получил травму ноги и не может носить специальную обувь). В этом случае пострадавшему предоставляют работу в диспетчерской.

Потенциально опасные ситуации: в 70% наблюдается опасное поведение без телесных повреждений. Остальные случаи – повреждение материалов, автомобилей и т.д. или незначительные травмы, порезы, которые не требуют медицинского вмешательства.

Чтобы сократить бюрократизм, все несчастные случаи Н1 и Н2 и потенциально опасные ситуации рассмотрены в масштабе предприятия на основе стандартизированной процедуры в соответствии с общей базой данных, см. рис. 10.

На рис. 11 показаны травмы Н1. Количество травм было снижено от уровня 90 в год до приблизительно 15, и затем далее снизилось от 0 до 5. Эта диаграмма по-

казывает фактические числа. Согласно международным стандартам, полезно разделять травмы как:

LTI (Травмы, ведущие к потере рабочего времени) Травмы H1 на 1000.000 рабочих часов.

TRI (Все зарегистрированные несчастные случаи) H1+H2 на 1000.000 рабочих часов.

LTI, TRI и несчастные случаи без медицинского вмешательства даны на рис. 12.

Примечательная особенность – значительное увеличение несчастных случаев, о которых поступают сообщения, не требуют медицинского вмешательства, поскольку число серьезных несчастных случаев снизилось. Большое число таких сообщений можно считать важным достижением техники безопасности. Определенные меры были предприняты в 2008 г., когда число сообщений реально снизилось с 5000 до 3500 и продолжает снижаться.

Анализ несчастных случаев дан в Таблице 3.

INCIDENT REPORT SHEET – HYDRO SUNNDAL

Medical Damage	New Accident	Unsafe Conditions
Title, Time, Unit, Place		
Description		
Observer (optional)		
Probable Emergences and Probable Recurrence		
Recurrence 0 – 14 days 14 days - 6 months 6 months – 1 year 1 - 5 years Seldom		
Personnel damage	Death	Serious Permanent
Material damage	> 5 mill.	> 1 mill.
Environmental	Serious	Medium
	Small	Less Insignificant Pollution
	Medical treatment	First aid
	> 500,000	> 50,000
	< 50,000	
Reason		
Conclusions		
Date and Responsible		
Control (later)		
Ser. Material Damage		
Signature		

Рис. 10. Диаграмма несчастных случаев

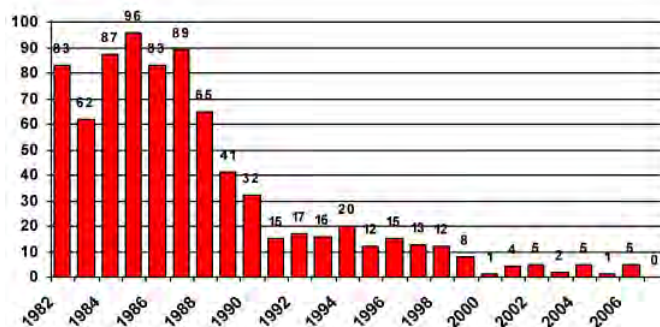


Рис. 11. Несчастные случаи без медицинского вмешательства

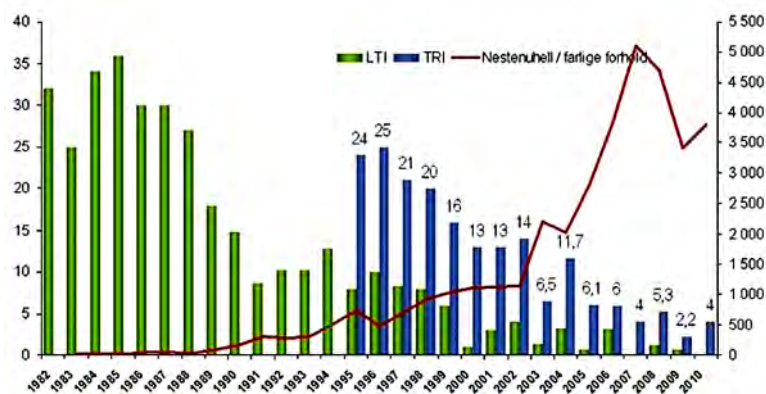


Рис. 12. Значения LTI and TRI и несчастные случаи.
Значение LTI в 2007 г. и 2010 г. равно нулю

Таблица 3

Анализ несчастных случаев

Отсутствие внимания	21 %	Отсутствие мотивации	6 %
Неточное следование правилам проведения операции	17 %	Неудовлетворительный контроль со стороны руководства	3 %
Плохая конструкция	17 %	Отсутствие ограждений	2 %
Ненужная суета	12 %	Отсутствие инструктирования	1 %
Плохое техническое обслуживание или плохое выполнение хозяйственных работ	12 %	Неправильно выполненные закупки	1 %
Неправильная оценка рисков	9 %	Неполная или неправильная документация	0,3 %

Принципы техники безопасности (Гидро)

- Травмы и повреждения не происходят сами по себе, они имеют причину и, следовательно, их можно избежать.
- Никакая работа не является настолько важной, чтобы не было времени выполнить ее безопасно.
- Каждый несет ответственность за собственную безопасность и безопасность коллег.
- Руководство несет ответственность за установление правил безопасности.
- Каждый обязан зарегистрировать опасные условия работы и опасное поведение.
- Все должны пройти обучение технике безопасности.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ромунстад, А. Андерсен, Т. Хальдорсен. Скандинавский журнал «Работа, окружающая среда, охрана здоровья» 26 (2000) 461.
2. Секретариат норвежской алюминиевой промышленности по охране окружающей среды.

СИЛА ТОКА – ВАЖНЫЙ ИНСТРУМЕНТ

Дж. Добра, К.Т. Станескью, К. Иоан, М. Ион

VIMETCO ALRO, г. Слатина, Румыния

Краткий обзор

После переоборудования на автоматизированную систему управления точечной подачей, алюминиевый завод Алро в Румынии произвёл важные конструктивные модификации, включившие модернизацию конфигураций анодов и катодов, существенно изменяющие тепловой баланс электролизёров. Во избежание потенциальных рисков, все конструктивные модификации проводились на специальном испытательном участке, предназначенном для подготовки к применению к серии электролизёров в промышленном масштабе.

До мирового кризиса в течение 8 месяцев электролизёры успешно проработали на испытательном участке при силе тока 130 кА, в то время как серия электролизёров работала при силе тока 122,5 кА. Новая конструкция электролизёров оказалась очень гибкой, позволяющей силе тока снижаться в серии электролизёров до 112 кА в качестве ключевого фактора в антикризисной стратегии завода. К концу 2010 года сила тока была снова увеличена до отметки 124 кА с темпом набора силы тока 3 кА в месяц. Данная статья описывает используемую силу тока в качестве инструмента, чтобы приспособиться к быстрым переменам на рынке, основываясь на гибкую конструкцию электролизёров.

Ключевые слова: Сила тока, конструкция, электролизёр, анодный эффект

История Алро

Существующий с 1965 на основе технологии Пешине, алюминиевый завод Алро повышал производственные мощности, достигая в 80-х максимальной производительности 263.500 тонн, когда в эксплуатации было четыре корпуса с 176 электролизёрами по 65 кА каждый и 6 корпусов с 128 электролизёрами по 83 кА каждый (расположенные параллельно, с торцевым подъёмником, электролизёры с обработанной обожженной боковой стенкой).

В период с 1990 по 1991, после румынской революции 1989, перемена в государственных приоритетах, дефицит энергии и низкие цены на металл привели к сокращению мощностей до 110,000 тонн/год. Часть остановленных мощностей была восстановлена в течение 1994, а в 1995 году руководство Алро решило модернизировать все шесть корпусов с более высокой силой тока путём перевода электролизёров на автоматизированную систему управления точечной подачей, покрытием кожухом и сухой очисткой газов. Процесс модернизации был завершён во второй половине 2002 года, когда были реконструированы последние два корпуса и была введена в промышленную эксплуатацию вторая установка сухой очистки газов.

В этот период произошло важное видоизменение конструкции футеровки:

- длина катода увеличена с первоначального размера 1920 мм до 2400 мм;
- графитовые плиты в боковой стенке были заменены на плиты из карбида кремния;
- шамотные кирпичи были изъяты из задней стороны плит боковой стенки футеровки;
- сила тока была увеличена с 85 до 94 кА.

В 2002 году после всестороннего анализа было решено, что при определённых изменениях конструкции, но с сохранением тех же размеров кожуха, электролизёр Алро сможет работать с более высокой силой тока, более 120 кА, в сравнении с первоначальной величиной 83 кА, что приведёт Алро к существенному повышению мощностей, оцениваемым первоначально в 30%. На рисунке 1 показан процесс изменения производства горячего металла и литья на заводе Алро в период 45 лет его работы.

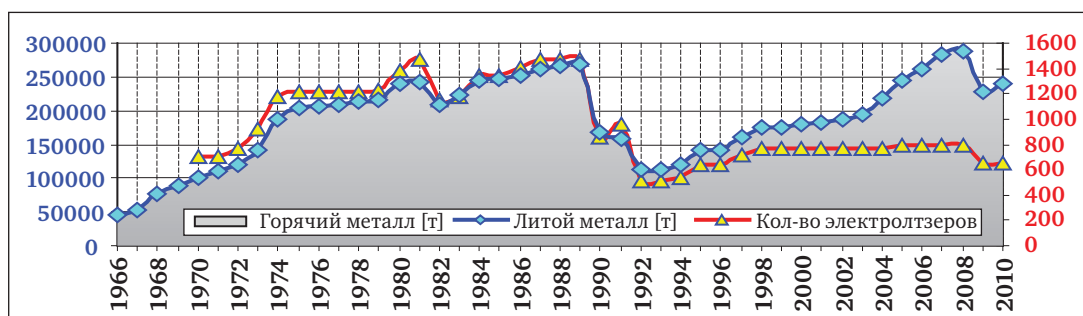


Рис. 1. Процесс изменения производства металла

Повышение силы тока до кризиса

Сразу же после переоснащения в последнем квартале 2002 года, было выбрано 15 электролизёров из корпуса 7 для создания испытательного участка, чтобы провести испытание конструкционных изменений до применения в промышленных масштабах.

Первоначально на испытательном участке было установлено четыре разных модели футеровки и три вида конструкции кожуха (первоначально традиционной на заводе Алро была конструкция на 94 кА). Таблица 1 представляет основные характеристики каждой конструкции:

Таблица 1.

Основные технические характеристики каждой конструкции, установленной на испытательном участке

Техническая характеристика	UST	EUT	Алро2	Испытательный стенд Алро	Традиционная конструкция Алро
Количество электролизёров	3	3	3	3	2
Длина блока (мм)	2740	2740	2740	2740	≤2400
Содержание графита в блоке (%)	100	30	30	30	<15
Изоляция нижней боковой стены	да	да	нет	нет	нет
Боковая стена	Листы SiC	Комбинированные блоки	Комбинированные блоки	Листы SiC	Листы SiC

Из-за значительно изменённого при высокой силе тока теплового баланса, необходимой стала улучшенная конструкция кожуха. Существующие кожухи Алро, сконструированные более тридцати лет назад, были без подины и установлены на бетон. Такое расположение предполагает крайне ограниченную способность теплоотдачи через подину электролизёра и, поэтому, может ограничить способность повышения силы тока.

Проведённое взятие образцов выявило, что после года эксплуатации кирпичи в нижних слоях плавятся и образуют монолит, индифферентный к используемому материалу. Возникли вопросы, не сократит ли монолитное образование срок службы электролизёров, поэтому позже была испытана конструкция с вентилируемым кожухом. Проведённое взятие образцов с этого электролизёра показало, что электролит впитывается только в один слой шамотных кирпичей в подине вентилируемого электролизёра, тогда как в типовом электролизёре электролит впитывается во все слои, включая слои изоляции. Это ясно указало на то, что должно рассматриваться решение по эксплуатации вентилируемой подины электролизёра, коль монолитное образование в подине электролизёра оказывает вредное действие на срок службы электролизёра.

Рисунок 2 ниже демонстрирует процесс изменения силы тока на испытательном участке.

В таблице 2 ниже представлены результаты работы на испытательном участке при силе тока 120, 125 и 130 кА.



Рис. 2. Процесс изменения силы тока на испытательном участке

Таблица 2

Результаты работы на испытательном участке при различной силе тока

Параметр/сила тока	120 кА	125 кА	130 кА
Кпд по току (%)	94,93	95,79	96,24
Эффективное напряжение (В)	4,194	4,224	4,188
Общее напряжение (В)	4,324	4,359	4,323
Средняя высота металла (см)	25,3	29,4	34,2
Мощность постоянного тока (кВт/т)	13567	13558	13384
Общая масса графита (кг/т)	546	557	539
Использование AlF_3 (кг/т)	22,4	26,9	22,5
АЭ/электролизёр/день	0,085	0,146	0,049
Fe (%)	0,087	0,119	0,127
Si (%)	0,046	0,055	0,038

Стоит упомянуть, что все три электролизёра конструкции UST до сих пор эксплуатируются, имеют хорошие эксплуатационные параметры, хотя один из электролизёров был остановлен для взятия образцов и вновь пущен в эксплуатацию после того, как два графитовых катодных блока, которые были извлечены для анализа нижних слоёв шамотных кирпичей, были заменены на полуграфитовые блоки. Срок службы всех трёх электролизёров превышал 2750 дней и подходил к отметке 3000 дней. После восстановительного периода, вследствие воздействия повышения силы тока на электролизёры старой конструкции, средний срок службы электролизёров в 2010 году на алюминиевом заводе превысил 2000 дней.

Поскольку установка электролизёров новой конструкции займёт несколько лет, для того, чтобы работать с более высокой силой тока, опыт, полученный от работы на испытательном участке с 15 электролизёрами, был применён в корпусах, как только это стало возможным.

Начиная со старой традиционной конструкции электролизёров, была спроектирована видоизмененная конструкция для поддержки изменившегося теплового баланса, чтобы заменить вышедшие из строя электролизёры до того, как будет возможность провести испытания и создать наилучшую конструкцию на испытательном участке.

Выполненные изменения состояли из следующих мероприятий:

- увеличена длина катодных блоков с 2400 до 2740 мм, чтобы сохранить одинаковое распределение тока по катоду;
- содержание графита в катоде было увеличено до 30 %;
- уменьшена толщина боковой стены, чтобы вместить более длинный катодный блок;
- размеры катодной штанги были изменены, чтобы можно было отводить больше тепла через катодную штангу, улучшить контакт между штангой и блоком и обеспечить достижение наибольшей эффективности распределения тока по катоду;
- была также изменена форма центрального канала катодных блоков;
- толщина листа кожуха была удвоена;
- в верхней части кожуха было использовано съёмное покрытие, а штанги были армированы, чтобы увеличить сопротивление кожуха и свести к минимуму его прогибание.

Опыт на испытательном участке показал, что различия между конструкциями, которые здесь испытываются, доводятся до минимума, так как наш электролизёр не имеет подины, под кожухом нет воздушной вентиляции, а после одного года эксплуатации на подине образуется сплавленный монолит.

Размеры анода были изменены в два этапа (первоначальные размеры анода были $1000 \times 750 \times 620$ мм), чтобы сохранить плотность тока $0,8 \text{ А/см}^2$ при 120 кА:

- до 108 кА были использованы аноды размером $1100 \times 750 \times 620$ мм (две сдвоенные угольные части 550 мм)
- от 108 кА были использованы аноды с одним угольным блоком размером $1250 \times 750 \times 620$ мм.

Конструкция траверсы и штыри также были видоизменены с симметричной траверсы со штырями 90 мм на асимметричную траверсу 130 мм. Проведено даже испытание траверсы с тремя штырями 145 мм, расположенными на одной линии, но промышленное производство не состоялось по экономическим причинам.

Ещё одна важная проблема, с которой пришлось столкнуться, это частота анодных эффектов, отмеченная после первой стадии увеличения силы тока. Для того, чтобы решить эту проблему, была необходима отладка стратегии подачи. Она заключалась в следующем:

- Изменение соотношения между периодичностью быстрой и медленной подачи глинозёма.
- Изменение параметров, которые управляют добавлением глинозёма после технологических операций, таких как замена катода и выливка металла, которые являются причиной неконтролируемого поступления глинозёма.

Была изменена также и схема установки анодов, как показано на диаграммах ниже:

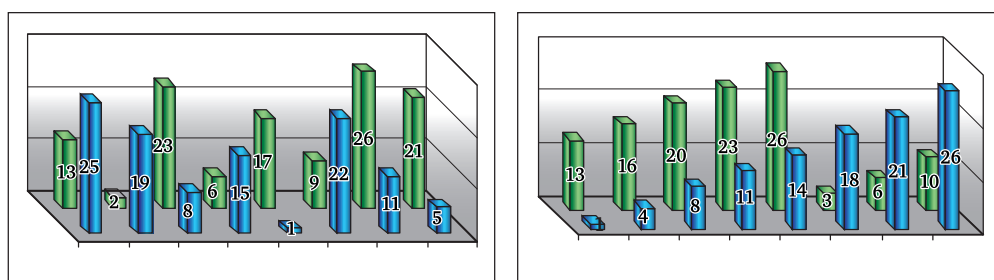


Рис. 3. Старая схема установки анодов (слева).
Новая схема установки анодов (справа)

Цифры показывают количество дней, оставшихся до замены анода.

У электролизёра Алро только два питателя и, поэтому, он более чувствителен к анодным эффектам, когда один из питателей выходит из строя. Изменения, выполненные по стратегии подачи, компенсировали повышенное количество глинозёма, который должен идти в электролизёр (на 25% больше), и не понадобился дополнительный питатель.

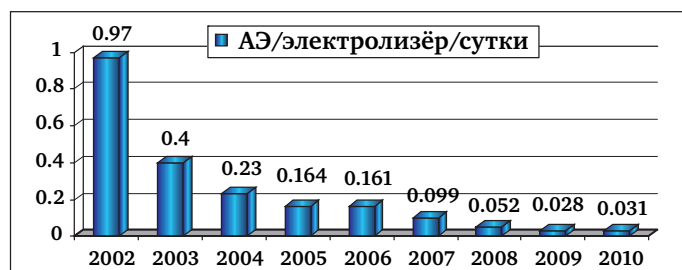


Рис. 4. Процесс изменения частоты анодных эффектов в Алро за последние 9 лет

Вышеуказанные действия, однако, помогли нам снизить частоту анодных эффектов до 0,15 АЭ/электролизёр/сутки. Для того, чтобы и дальше снижать АЭ, в программное обеспечение системы управления была загружена подпрограмма, которая обнаруживает сбои в подаче глинозёма (питатель или дробилка забиты, пустой бункер, загрузочное отверстие забито и т.д.) и подаёт сигнал на компьютер, который, в свою очередь, включает звуковую сигнализацию.

Принцип обнаружения основан на отслеживании за процессом образования псевдосопротивления, чтобы предварительно установить интервалы (5–9 минут) с начала сверхскоростной подачи глинозёма. В тот момент сохраняется набор первоначальных значений с целью сравнения, как-то:

- среднее сопротивление за последнюю минуту;
- установленное сопротивление;
- скорость увеличения сопротивления.
- время с момента последней технологической операции, которая приводит к изменению установленного сопротивления (например, при замене анода)

Чтобы предварительно установить интервалы, программа определяет среднее сопротивление за последнюю минуту интервала. На основе этих значений создаётся кривая процесса образования псевдосопротивления, которая сравнивается со стандартной кривой критического состояния. После определённого числа последовательных повышений свыше установленного ограничения, объявляется о сбое в подаче глинозёма.

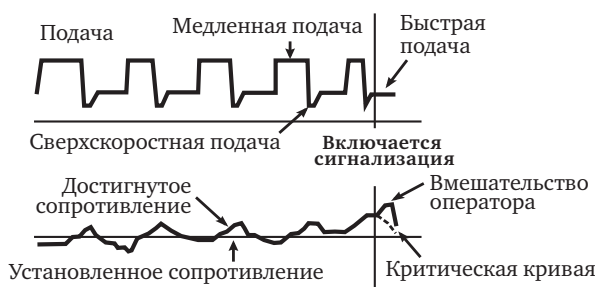


Рис. 5. Обнаружение неисправности в оборудовании

Снижение анодных эффектов является стратегически важным вопросом по правилам, предписанным Евросоюзом в отношении парникового эффекта с далеко идущей целью снижения выбросов CO_2 по меньшей мере на 20 % к 2020 году по сравнению с 1990 годом. У C_2F_6 и CF_4 большие показатели по парниковому эффекту 9200 и 6500 эквивалентов CO_2 . На рисунке ниже изображено снижение выбросов PFCs на заводе Алро:

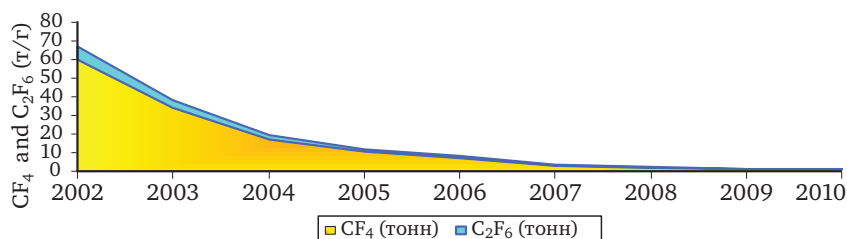


Рис. 6. Снижение выбросов PFC на заводе Алро

Чтобы обеспечить достижение наивысшей эффективности теплового баланса с балансом массы электролизёра, необходимы были несколько изменений:

- Была изменена стратегия введения присадки AlF_3 изменением зависимости между температурой электролита, избытком AlF_3 и количеством AlF_3 , который нужно добавить. Уставка температуры была изменена с 957°C до 954°C , а избыточная уставка AlF_3 с 10 % до 11 %.
- Центральные бетонные плиты между электролизёрами были заменены на металлические решётки, чтобы способствовать отведению повышенного тепла.
- Глубина укрывного слоя анода была уменьшена ниже 10 см.
- Поток всасывания двух установок сухой очистки газа был увеличен.

Процесс изменения силы тока как реакция на кризис

В конце 2008 года было решено сократить силу тока до наименьшего возможного значения, чтобы уменьшить выпуск металла. Сначала сила тока на испытательном участке была снижена до того же уровня, что и в главной серии электролизёров,

затем был отсоединён бустер. После этого через 40 дней за ноябрь и декабрь сила тока была уменьшена на 12 кА с максимального значения 122,4 в IV серии электролизёров до 110,5 кА. Далее была попытка снизить ток до 108 кА в начале января 2009 года, но из-за высокого шума сила тока была снова увеличена до 112 кА, до уровня, который как оказалось является минимально требуемым для безопасной работы. С февраля 2009 года по сентябрь 2010 года сила тока была медленно увеличена с 112 до 115 кА. Начиная с октября 2010 года, когда экономика восстановилась, сила тока была увеличена до 124 кА с темпом повышения 3 кА в месяц. Этот процесс изменения представлен на рисунке ниже:

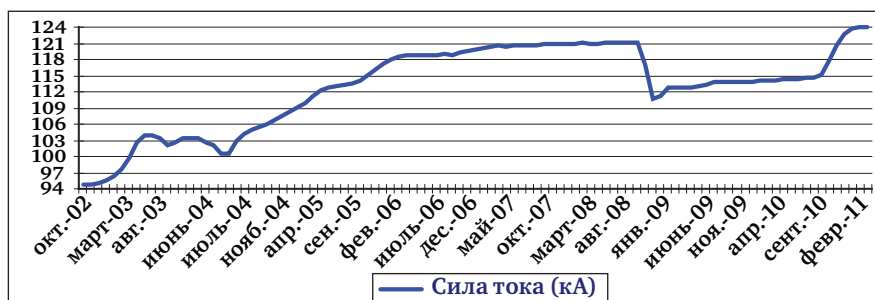


Рис. 7. Процесс изменения силы тока на всём алюминиевом заводе (с октября 2002 года по апрель 2011 года)

Для того, чтобы быть в состоянии работать в диапазоне тока между 112 и 114 кА, были применены следующие действия:

- запас металла электролизёров был сокращён на 20 %;
- поток всасывания установок сухой очистки газа был снижен на 10 %;
- температура электролита была повышена на 2–3 °С;
- была скорректирована стратегия подачи глинозёма;
- была скорректирована стратегия введения присадки фторида алюминия, а уставка для избытка AlF_3 была снижена на 2 %;
- был увеличен укрывной слой анода;
- металлические решётки между электролизёрами были частично забиты.

Важнейшей проблемой были угловые аноды, которые расходовались неравномерно в силу взаимодействия с более толстой настелью, что приводило к усилению шумов. Для коррекции ситуации эти аноды засыпались более толстым слоем глинозёма по сравнению с остальными анодами в электролизёре. Когда было возможно, горячие аноды которые недавно выгружены из печи для обжига и армированы штырями, использовались для замены угловых анодов.

Изменена также и методика нагрева и пуска:

- время для осуществления шунтирования было увеличено;
- был скорректирован ввод присадок кальцинированной соды и фторида алюминия в первые 3 месяца.

Таблица 3

Операционные результаты Алро в 2010 году

Параметр	Значение
Средняя сила тока (кА)	115,1
КПД по току (%)	95,82
Общее напряжение (В)	4,30
Мощность постоянного тока (кВт/т)	13360
Чистая масса графита (кг/т)	427
Общая масса графита (кг/т)	524
АЭ/электролизёр/сутки	0,031
Fe (%)	0,104
Si (%)	0,044

Выводы

Опираясь на гибкую конструкцию электролизёров, сила тока действительно является важным инструментом для изменения на 10% производительности алюминиевого завода в качестве быстрого реагирования на рыночные изменения. Это требует, однако, упорной работы в части сведения к минимуму изменений энергопотребления, и команда алюминиевого завода справилась с этой задачей. Более сложную работу ещё предстоит выполнить: открыть дополнительную конструкцию и функциональные изменения для снижения в дальнейшем энергопотребления выбросов CO₂, чтобы оставаться конкурентоспособными на рынке с нашими электролизёрами с низкой силой тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Станеску и др., «Программа повышения мощности электролизёров на заводе Алро», Лёгкие металлы 2005, с. 311–316.
2. К. Радулеску и др., «Технология автоматической регулировки времени подачи глинозёма в электролизёры», Лёгкие металлы 2006, с. 279–300.
3. К. Станеску и др., «Повышение производства на заводе Алро», Лёгкие металлы 2007, с. 269–273.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПОВЫШЕНИЯ СИЛЫ И ПЛОТНОСТИ АНОДНОГО ТОКА НА ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА СОДЕРБЕРГА

С.Г. Шахрай¹, В.В. Коростовенко¹, А.Н. Баранов², В.В. Кондратьев², Э.П. Ржечицкий³

¹ ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

² Иркутский государственный национальный исследовательский университет,
г. Иркутск, Россия

³ ОАО «СибВАМИ», г. Иркутск, Россия

Характер образования и схода пузырей анодного газа в подколольное пространство в условиях повышения силы тока.

Рост мирового спроса алюминия в среднем на 3–4% в год удовлетворяется строительством новых, а также модернизацией существующих заводов путем повышения их производительности. Достигается это повышением силы и плотности анодного тока, в частности на электролизерах Содерберга с верхним токоподводом сила и плотность анодного тока повышены, соответственно, до 174–180 кА и 0,75 А/см² против проектных показателей 156 кА и 0,65 А/см². В итоге производительность электролизеров увеличилась, в среднем, на 25% и в настоящее время достигла 52–54 кг/Ал час против проектных 40–42 кг/Ал час.

При такой производительности объем образующихся анодных газов достиг 41–43 нм³/час против 3638 нм³/час, когда электролизеры работали на проектной силе и плотности анодного тока. Изменился и характер поведения пузырьков газа на аноде. В течение последних десятилетий этой проблеме посвящено множество исследований [1–15]. В частности, в работе [16] установлено, что размер пузырьков газа быстро возрастает при увеличении плотности тока на анодах большой площади.

Исследования массопереноса на межфазной границе металл-электролит, выполненные А.И. Бегуновым с использованием физической модели вертикального двумерного разреза электролизера в масштабе 1:1 показали следующие результаты. При изменении ширины анода от 0,8 до 2,8 м объемный расход газового потока на кромке анода изменяется от $0,72 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$ м³ с⁻¹ [17; 18]. При этом наблюдается рост амплитуды волны в 5–6 раз. Благодаря большому расходу газового потока на кромке анода Содерберга происходят эмульгирование, перенос капелек эмульсии металла и последующее их окисление [19].

Также повышение силы тока увеличило тепловую нагрузку на анод и изменило характер его спекания. В среднем повышение силы тока на каждые 2 кА увеличивает высоту конуса спекания анода на 1 см. С увеличением высоты конуса спекания происходит снижение высоты слоя КПК, что оказывает негативное влияние на процессы, протекающие в верхнем слое анода. Чем быстрее коксуется анод и чем выше конус спекания, тем длиннее путь газов, стремящихся к поверхности анода и тем сильнее их давление. Высокая температура верха анода приводит к тому, что анодная масса после загрузки расслаивается. Расслоение сопровождается образованием на поверхности анода отстоев пека и оседанием крупных частиц кокса на конус спекания. Таким образом формируется один слой анода – крупнозернистый, имеющий увеличенную пористость, что повышает осыпаемость и увеличение выхода пены в 1,5–2 раза. Второй слой, состоящий из пылевой фракции и пека, более подвержен образованию трещин и расслоению анода. Увеличению выхода пены способствует и возможное скопление пека по периферии анода и ухудшение состояния его боковой поверхности в условиях повышения силы тока.

Изменение высоты конуса спекания сопровождается перераспределением температур и в нижней части анода – увеличением тепловой нагрузки именно на эту часть анода, что также способствует увеличению скорости разрушения анода и образованию трещин на его подошве. Кроме этого, возможно образование на подошве лунок за счет попадания подштыревой анодной массы сразу же в зону высоких температур и ее периодических протеканиях под штырь [20] (рис. 1).



Рис. 1. Состояние подошвы анода в условиях его эксплуатации на повышенной силе и плотности тока



Рис. 2. Выбивание анодных газов в атмосферу корпуса при забивании подкололольного пространства оплесами

Увеличение объема образования в единицу времени, рост пузырей и давления анодных газов, а также наличие значительных неровностей на подошве анода в условиях повышения силы и плотности тока привели к тому, что частота забивания подкололольного пространства оплесами и пылевыми отложениями увеличилась в 3–4 раза и более. Это, в итоге, сопровождается ухудшением экологических и экономических показателей электролизного производства, т. к. при забивании подкололольного пространства анодные газы выбрасываются непосредственно в атмосферу корпуса (рис. 2).

Забивание подкололольного пространства оплесами происходит вследствие недостаточного объема и площади поперечного сечения газоходного канала, образованного ГСК, боковой поверхностью анода и расплавом. На эксплуатируемых электролизерах площадь поперечного сечения подкололольного пространства составляет $0,05 \text{ м}^2$ и в четырех точках оно имеет «пережимы» площадью $0,0375 \text{ м}^2$, расположенные под бункерами системы АПГ. Их наличие обусловлено необходимостью загрузки в электролизер глинозема в точках с максимальной циркуляцией электролита [21; 22]. Отложения в подкололольном пространстве способны полностью перекрыть путь газам к горелочным устройствам (рис. 3), а сама конструкция мундштука системы АПГ сложна для ее герметизации глиноземом (рис. 4).

Увеличение частоты забивания подкололольного пространства оплесами, а также рост выхода пены диктуют необходимость более частого выполнения операций, связанных с разгерметизацией ГСК. В эти периоды его эффективность улавливания анодных газов падает до 60 %, фтористого водорода – до 35 % [23]. Учитывая, что средняя продолжительность этих операций в сутки составляет 2 часа, выбросы загрязняющих веществ в атмосферу корпуса в эти периоды составит:

– анодного газа:

$$P_{\text{обр}}^{\text{аз}} = \frac{V_{\text{г}}^{\text{н}} \tau}{20} = \frac{329,5 \cdot 2}{20} = 33 \frac{\text{нм}^3}{\text{мАл}}, \quad (1)$$

в т. ч. оксида углерода:

$$P_{\text{обр}}^{\text{СО}} = P_{\text{обр}}^{\text{аз}} \cdot X_{\text{СО}} \cdot \rho_{\text{СО}} = 33 \cdot 0,25 \cdot 1,25 = 10,3 \frac{\text{кг}}{\text{мАл}}, \quad (2)$$

– фтористого водорода:

$$P_{\text{обр}}^{\text{HF}} = \frac{m_{\text{эл}}^{\text{HF}} \tau}{20} = \frac{4,0 \cdot 2}{20} = 0,4 \frac{\text{кг}}{\text{мАл}}, \quad (3)$$



Рис. 3. Характер отложений в подкололольном пространстве



Рис. 4. Характер обвалов корки вокруг мундштука бункера АПГ

где: $P_{обр}^{аз}$, $P_{обр}^{CO}$ и $P_{обр}^{HF}$ – величина выбросов, соответственно, анодного газа, оксида углерода и фтористого водорода в периоды очистки подколокольного пространства от отложений; V_{ε}^H – объем анодного газа, выделяющегося в атмосферу корпуса и равный ему объем воздуха, поступающего в подколокольное пространство в период удаления отложений, $\text{нм}^3/\text{т Al}$; τ – продолжительность выполнения операций, час/т Al; X_{CO} – объемная доля CO в подколокольном пространстве в период удаления отложений, доли ед.; ρ_{CO} – плотность CO при нормальных условиях, $\text{кг}/\text{м}^3$; $m_{эл}^{HF}$ – количество фтористого водорода, образующегося в процессе электролиза, $\text{кг}/\text{т Al}$.

Также потери фтористого водорода происходят и в периоды загрузки порций сырья в электролизер системой АПГ, вследствие мгновенного протекания реакций взаимодействия влаги, содержащейся в глиноземе с криолитом и фтористым алюминием:



Учитывая, что средняя влажность глинозема составляет 0,4–0,6% масс., и иногда достигает 1,0% масс., количество образующегося фтористого водорода в результате протекания реакций 4; 5 может составлять от 15 до 40 $\text{кг}/\text{т Al}$.

Потери фтористого водорода в периоды загрузки глинозема обусловлены конструктивными особенностями системы АПГ, которая загружает сырьё с наружной стороны ГСК. При этом основная часть мгновенно образующегося фтористого водорода выбрасывается в атмосферу корпуса (рис. 5, 6).

Сравнительные характеристики работы электролизеров С-8; С-8 БМ на проектной силе тока и в условиях ее повышения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные характеристики работы электролизеров С-8; С-8 БМ на проектной силе тока и в условиях ее повышения

Показатель	Ед. изм.	Значение	
		проект	достигнутое
Сила тока	кА	156	174–180
Плотность тока	$\text{А}/\text{см}^2$	0,65	0,75
Производительность электролизера	$\text{кг Al}/\text{час}$	41–42	50–52
Объем образующихся анодных газов	$\text{нм}^3/\text{час}$	36–37	41–43
Площадь поперечного сечения подколокольного пространства, в т. ч. под бункером АПГ	м^2	0,05 –	0,05 0,0375
Средняя частота забиваний подколокольного пространства оплесами и отложениями и связанная с ними разгерметизация ГСК	$\text{раз}/\text{т Al}$	1	3–4
Средние затраты времени на выполнение операции «очистка подколокольного пространства от отложений»	$\text{час}/\text{т Al}$	0,5	2,0
Выбросы загрязняющих веществ в периоды удаления отложений из подколокольного пространства: – оксида углерода – фтористого водорода	$\text{кг}/\text{т Al}$	2,6 0,1	10,3 0,4
Количество фтористого водорода, образующегося в периоды загрузки глинозема системой АПГ	$\text{кг}/\text{т Al}$	–	15–40



Рис. 5. Выбивание пыли из-под мундштука АПГ в момент загрузки в электролизер порции глинозема



Рис. 6. Выбивание пыли и газов из-под мундштуков АПГ в момент загрузки в электролизер порции

Анализ влияния герметичности ГСК на тепловой баланс электролизера и работу горелочных устройств

В периоды разгерметизации ГСК сгорание анодных газов происходит в подколокольном пространстве (рис. 4, 7), что смещает тепловой баланс электролизера в сторону прихода тепла.

Приход теплоты за счет сгорания анода и его унос с отходящими газами определяют термодинамическими расчетами [24, 25].

Тепловой эффект сгорания углерода (анода) в процессе электролиза определяют согласно зависимости:

$$Q_{ан} = P_{CO_2} \cdot \Delta H_T^{CO_2} + P_{CO} \cdot \Delta H_T^{CO}. \quad (6)$$

Количество теплоты, уносимой от электролизера с анодными газами, согласно зависимости:

$$Q_{газ} = P_{CO_2} \cdot \Delta H_{T_2CO_2}^{T_1} + P_{CO} \cdot \Delta H_{T_2CO}^{T_1}, \quad (7)$$

где: P_{CO_2} и P_{CO} – количество образующихся в электролизере CO_2 и CO , кг/час; ΔH_T^{CO} и $\Delta H_T^{CO_2}$ – теплоты реакций 8; 9, кДж/кг; $\Delta H_{T_2CO_2}^{T_1}$ и $\Delta H_{T_2CO}^{T_1}$ – изменение теплосодержания CO_2 и CO в интервале температур от T_2 до T_1 , кДж/кг.



Результаты расчета, в зависимости от эффективности ГСК, прихода теплоты от сгорания углерода (анода) и уноса с анодными газами представлены в табл. 2; 3 и на рис. 10, которые показывают, что в условиях повышения силы и плотности тока приход теплоты от окисления анода и ее унос с анодными газами вырос, в среднем на 20%. Однако, приход теплоты непостоянен и зависит от количества образующихся оксида и диоксида углерода которые, в свою очередь, зависят от эффективности ГСК. Из представленных данных видно, что разгерметизации ГСК, напр., при очистке подколокольного пространства от отложений приход теплоты от окисления анода в среднем на 20% выше, при работе с герметичным ГСК. При этом унос теплоты с анодными газами в такие периоды увеличивается лишь на 7%.

Таблица 2

Количество теплоты, выделяющейся в процессе сгорания анода

Эффективность ГСК	Количество образующихся анодных газов, кг/час				Теплота реакции, кДж/час	
	CO_2		CO		проект	факт
	проект	факт	проект	факт		
0,98	39,7	47,7	17,3	20,8	423223,5	508562,5
0,95	42,3	50,8	16,8	20,2	457913,5	533911,0
0,88	43,1	51,7	15,6	18,7	446914,7	536039,9
0,85	45,3	54,3	15,1	18,1	464611,9	556918,9
0,75	45,7	54,8	13,3	16,1	461085,5	553497,4
0,7	47,4	56,8	12,5	15,0	473128,4	567038,8
0,6	50,1	60,1	10,8	12,9	490560,9	588257,5
0,5	52,8	63,4	9,0	10,8	507598,8	605476,2

Приведенные выше расчеты не учитывают количество теплоты, выделяющейся при сгорании оксида углерода в подколокольном пространстве при разгерметизации ГСК. Если предположить, что весь кислород, поступающий в подколокольное пространство, взаимодействует с оксидом углерода по реакции:



тогда количество выделившейся при этом теплоты, и изменение содержания CO в подколокольном пространстве будут иметь следующие значения (табл. 3).



Рис. 7. Горение анодных газов в подколокольном пространстве при разгерметизации ГСК

Таблица 3

Количество теплоты, уносимой от электролизера с анодными газами

Эффектив- ность ГСК	Количество образующихся анодных газов, кг/час				Теплота реакции, кДж/час	
	CO ₂		CO			
	проект	факт	проект	факт	проект	факт
0,98	39,7	47,7	17,3	20,8	58480,3	70279,0
0,95	42,3	50,8	16,8	20,2	60615,8	72821,2
0,88	43,1	51,7	15,6	18,7	60187,4	72183,7
0,85	45,3	54,3	15,1	18,1	62184,6	74215,5
0,75	45,7	54,8	13,3	16,1	60455,3	73650,7
0,7	47,4	56,8	12,5	15,0	61360,7	73551,1
0,6	50,1	60,1	10,8	12,9	62353,2	74741,1
0,5	52,8	63,4	9,0	10,8	63241,9	75931,2

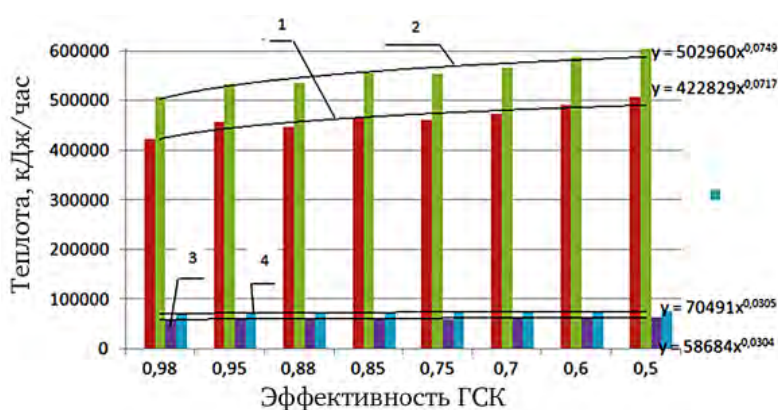


Рис. 8. Зависимости количества теплоты окисления анода и уноса теплоты с анодными газами от эффективности ГСК: 1 – приход теплоты от окисления анода при работе электролизера на проектной силе тока; 2 – приход тепла от окисления анода при работе электролизера в условиях повышения силы тока; 3 – унос тепла с анодными газами при работе электролизера на проектной силе тока; 4 – унос тепла с анодными газами при работе электролизера в условиях повышения силы тока

Таблица 4

Содержание CO в анодных газах под ГСК и количество теплоты, выделяющееся при его сгорании в подколокольном пространстве

$\varepsilon_{\text{аг}}^{\text{гск}}$ ГСК, доли ед.	Масса O ₂ под ГСК; кг/т Al.	Количество CO, кг/т Al;		Объемная доля CO, доли ед.		Количество теплоты при сгорании CO*, кДж/т Al
		образующего- ся $K_{\text{co}}^{\text{обр.}}$	после реак- ции 1.14	образую- щегося X_{co}	после реакции 10	
0,98	4,5	415,9	412,0	0,41	0,406	41340
0,95	11,2	403,3	392,5	0,39	0,38	114480
0,88	26,8	374,2	350,7	0,37	0,34	249100
0,85	33,5	361,8	332,5	0,36	0,33	310580
0,75	55,9	320,3	271,4	0,32	0,27	518340
0,7	70,2	299,6	238,2	0,30	0,24	650840
0,6	93,6	258,0	176,1	0,25	0,17	868140
0,5	117,0	216,6	114,2	0,21	0,11	1085440

* – удельная теплота сгорания CO 13250 кДж/м³ или 10600 кДж/кг

Данные табл. 4 показывают, что в периоды выполнения на электролизере технологических операций, связанных с разгерметизацией ГСК концентрация СО в подколокольном пространстве достигает критического значения, ниже концентрационного предела воспламенения [26]. При такой концентрации СО происходит погасание горелочных устройств, и анодные газы в эти периоды эвакуируются от электролизера без дожигания. При этом в газоходах происходит резкий рост отложений, т. к. смолистые вещества и углеродная составляющая пыли, содержащиеся в анодных газах, в полном объеме поступают в систему организованного газоотсоса. Согласно данным [26, 27] температура воспламенения угольной пыли находится в пределах 550–800 °С и зависит от наличия в ней летучих веществ. Учитывая, что угольная пыль, содержащаяся в эвакуируемых анодных газах представлена частицами кокса, прошедшего предварительную прокалку на стадиях приготовления анодной массы и спекания анода, температура его воспламенения значительно выше. Вынос углерода возможно оценить по запыленности анодного газа, и содержанию в пыли углерода. При проектном объеме газоотсоса от электролизера 652 м³/час, средней запыленности анодного газа 2 г/м³ и доле углерода в пыли ~30% эта величина составит порядка 0,39 кг/час или около 8 кг/т Al.

Учитывая время выполнения технологической операции «очистка подколокольного пространства от отложений» – порядка 2 час/т Al, а также интенсивность забивания подколокольного пространства оплесами, когда анодные газы выбрасываются в атмосферу корпуса и происходит погасание горелочных устройств, снижение КПД горелок составляет 20–30%.

Сравнивая теплоты реакций сгорания анода и оксида углерода в подколокольном пространстве (табл. 3, 4), можно увидеть следующее. При работе с герметичным ГСК влияние теплоты сгорания СО под ГСК незначительно, порядка 8% от количества теплоты реакции окисления анода. Однако, при эффективности ГСК ниже 75% (появление дымок, ликвидация анодного эффекта, негерметичное укрытие) теплота сгорания СО под ГСК становится доминирующей, и в периоды технологических обработок электролизера она превышает теплоту окисления анода в 1,5 и более раз. Здесь же следует отметить, что рост теплоты окисления анода при снижении эффективности ГСК носит практически линейный характер, в то время как рост теплоты сгорания оксида углерода под ГСК близок к параболической зависимости (табл. 5, рис. 11).

Таблица 5

**Зависимости теплоты реакций сгорания анода и оксида углерода
в подколокольном пространстве от эффективности ГСК**

$\mathcal{E}_{\text{аз}}^{\text{ЭК}}$ ГСК, доли ед.	Теплота реакции сгорания, кДж/час	
	анода	СО под ГСК
0,98	508562,5	41340
0,95	533911,0	114480
0,88	536039,9	249100
0,85	556918,9	310580
0,75	553497,4	518340
0,7	567038,8	650840
0,6	588257,5	868140
0,5	605476,2	1085440

Выводы

1. Повышение силы и плотности тока, соответственно, до 174–180 кА и 0,75 А/см² и более, обеспечило увеличение производительности электролизера в среднем на 25%. При этом возросла тепловая нагрузка на анод и изменился характер образования и схода анодных газов: увеличилась высота конуса спекания; имеют место случаи расслоения анодной массы, образование трещин на подошве анода; увеличился выход пены в 1,5–2 раза; выросло давление и размер пузырей анодных газов, сходящих из-под подошвы анода в подколокольное пространство.

2. Рост размера и пузырей, и давления анодного газа привело к увеличению частоты забивания подколокольного пространства оплесами в 3–4 раза. Их удаление сопряжено с разгерметизацией ГСК. В эти периоды удельные выбросы загрязняющих веществ составляют: фтористого водорода ~ 0,4 кг/т Al; оксида углерода – 10, 3 кг/т Al.

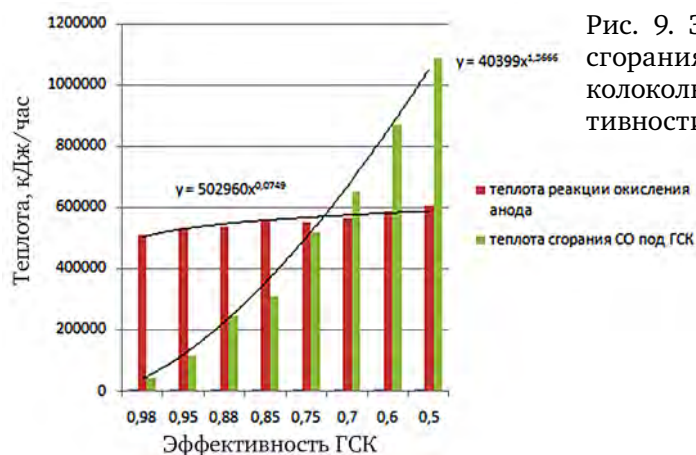


Рис. 9. Зависимости теплоты реакций сгорания анода и оксида углерода в подколокольном пространстве от эффективности ГСК

3. Частые забивания оплесами и пылью подколокольного пространства являются следствием его недостаточной пропускной способности, а именно – площади поперечного сечения, равной $0,05 \text{ м}^2$. Также подколокольное пространство в четырех точках имеет «пережимы» площадью поперечного сечения $0,0375 \text{ м}^2$, расположенные под мундштуками системы АПГ.

4. При разгерметизации ГСК сгорание оксида углерода происходит в подколокольном пространстве. При этом происходит погасание горелочных устройств, вследствие концентрации оксида углерода на входе в них ниже концентрационного предела воспламенения. В то же время значительно возрастает приход теплоты к аноду за счет сгорания СО под газосборным колоколом, количество которой, в зависимости от эффективности ГСК, превышает теплоту окисления анода в 1,5–1,8 раз.

5. Увеличение в 3–4 раза частоты забиваний подколокольного пространства оплесами и отложениями и связанные с ними случаи погасания горения сокращают КПИ горелочных устройств на 20–30 %.

6. Погасание горелочных устройств сопровождается выносом в газоходный тракт недожженных углерода и смолистых от каждого электролизера в количествах, соответственно, 8 кг/тAl и 3–8 кг/т Al. В итоге интенсивность зарастания газоходной сети отложениями возрастает в 2–3 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen John J. J. Some physical model studies of gas-induced flows in aluminum cells. JOM, v.46, n.11, Nov. 1994, p. 15–19.
2. Chen J. J. J. and Zhao J. C. Bubble distribution in a melt treatment water model. Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), 1995, p. 1227–1231.
3. Shekhar R. and Evans J. W. Physical modeling studies of electrolyte flow due to gas evolution and some aspects of bubble behavior in advanced Hall cells: Part I. Flow in cells with a flat anode. Metallurgical and Materials Transaction B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, v. 25, n. 3, Jun 1994, p. 333–340.
4. Shekhar R. and Evans J. W. Physical modeling studies of electrolyte flow due to gas evolution and some aspects of bubble behavior in advanced Hall cells: Part II. Flow and inter-polar resistance in cells with a grooved anode. Metallurgical and Materials Transaction B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, v. 25, n. 3, Jun 1994, p. 341–349.
5. Shekhar R. and Evans J. W. Physical modeling studies of electrolyte flow due to gas evolution and some aspects of bubble behavior in advanced Hall cells: Part III. Predicting the performance of advanced hall cells. Metallurgical and Materials Transaction B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, v. 27, n. 1, Feb 1996, p. 19–27.
6. Shekhar R. and Evans J. W. Modeling studies of electrolyte flow and bubble behavior in advanced Hall cells: Light Metals 1990, p. 243–248.
7. Fortin S., Kingston Ont., Gerhardt M. and Gesing A. Physical Modeling of Bubble Behavior and gas release from aluminium reduction cell anodes. Light Metals: Proceedings of sessions, AIME Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), 1984, p. 721–741.

8. Solheim A. and Thonstad J. Model experiments of mass transfer at the electrolyte-gas interface in aluminium cells. Light Metals: Proceedings of sessions, AIME Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), 1987, p. 239–245.
9. Cassayre Laurent, Utigard, Torstein A. and Bouvet Sylvie. Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes. JOM, v 54, n 5, May 2002, p. 41–45.
10. Xue J, Oye H. Bubble behavior-gell voltage oscillation during aluminium electrolysis and the effects of sound and ultrasound [A]. Light Metals: Proceedings of sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), 1995, p. 265–270.
11. Xu Junli, Shi Zhongning, Gao Bingliang, et al. Bubble behavior on metal anode of aluminium electrolysis. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, (In Chinese), 2004, Vol 14, No.2: 298–301.
12. Wang Xiangwen and Tabereaux Alton T. Anodic phenomena – Observations of anode overvoltage and gas bubbling during aluminium electrolysis. Light Metals: Proceedings of sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), 2000, p. 239–247.
13. Thomas M. Hyde and Barry J. Welch. The gas under anodes in aluminium smelting cells/Part. I: Measuring and modeling bubble resistance under horizontally oriented electrodes. Light Metals 1997, p. 333–340.
14. R.J. Aaberg, V. Ranum, K. Williamson and B.J. Welch. The gas under anodes in aluminium smelting cells. Part. II: Gas volume and bubble layer characteristics. Light Metals 1997, p. 341–346.
15. Purdie J.M., Bilek M., Taylor M.P. et al. Impact of anode gas evolution on electrolyte flow and mixing in aluminium electrowinning cells. Light Metals: Proceedings of sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), 1993, p. 355–360.
16. Zhaowen Wang, Bingliang Gao, Haitao Li, Zhongnin Shi, Xiaodong Lu, Zhuxian Qiu. Исследования поведения пузырьков на аноде при электролизе алюминия/Сб. докл. XI Междунар. конф. «Алюминий Сибири – 2005» (Красноярск, 13–15 сент. 2005). – Красноярск, 2005. – С. 135–139.
17. A.I. Begunov, B. S. Gromov. Light Metals 1994/ – pp. 295–304.
18. Бегунов А.И., Цымбалов С.Д. Макрокинетика потерь металла в алюминиевых электролизерах. – С-Петербург.: Наука. – 1994. – 77 с.
19. Бегунов А.И. Решения по радикальной модернизации электролизных производств с анодами Содерберга Российской алюминиевой промышленности /А.И. Бегунов, А.А. Бегунов//Сб. докл. II Междунар. конгр. «Цветные металлы – 2010» (Красноярск, 2–4 сент. 2010). – Красноярск, 2010. – С. 581–588.
20. Черских И.В. Поведение анода в условиях работы на повышенной силе тока / И.В. Черских, Г.В. Галивец, К.И. Стеблин, С.Г. Андрущенко//Сб. докл. X Междунар. конф. «Алюминий Сибири – 2004» (Красноярск, 7–10 сент. 2004). – Красноярск, 2004. – С. 99–106.
21. Леви О.Э. Внедрение АПГ точечного типа на электролизерах С-8 БМ на КрАЗе / О.Э. Леви, В.В. Пингин, К.Ф. Никандров, Ю.В. Куликов//Технико-экономический вестник БрАЗа. – 2002. – № 6. – С. 34–37.
22. Козьмин Г.Д. Освоение и эксплуатация способа автоматической подачи глинозема в электролизные ванны /Г.Д. Козьмин, Ф.К. Тепляков//Технико-экономический вестник БрАЗа. – 2002. – № 6. – С. 11–16.
23. Буркат, В.С. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия / В.С. Буркат, В.А. Друкарев. – СПб., 2005. – 275 с.
24. Борисоглебский Ю.В. Расчет и проектирование алюминиевых электролизеров. Учебное пособие /Ю.В., Борисоглебский. – Л.: изд. ЛПИ им. М.И. Калинина. – 1981. – 80 с.
25. Криворученко В.В. Тепловые и энергетические балансы электролизеров/В.В. Криворученко, М.А. Коробов. – М.: гос. научн.-техн. изд. литературы по черной и цветной металлургии. – 1963. – 320 с.
26. Гурвич, С.М. Справочник химика-энергетика: т. 3. Энергетическое топливо. (Характеристика и контроль качества)/С.М. Гурвич. – М.: Энергия, 1972. – 215 с.
27. Горбунов В.И. Вентиляция шахт. Лекции для студентов. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – 2007. – 112 с.
28. Порцевский А.К. Вентиляция шахт. Аэрология карьеров. Лекции для студентов горных специальностей. – М.: Московский государственный открытый университет. – 2004. – 71 с.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОАМПЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ

В.Ю. Бажин, В.М. Сизяков

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

В проектах новых алюминиевых заводов сохраняется устойчивая тенденция использования в качестве основного агрегата – электролизера с предварительно обожженными анодами (ОА). Одной из основных задач, стоящих перед алюминиевыми производителями, является снижение прямых затрат на электролитическое производство.

Введение

Анализ современного состояния проблемы показывает, что недостаточно выполнены системные исследования по оценке значимости каждого из основных ТЭП на высокоамперных электролизерах, поскольку на российских предприятиях создавать технологию, которая бы соответствовала мировым прогрессивным технологиям с заданными затратами ресурсов начали сравнительно недавно. На высокоамперных электролизерах отечественных конструкций С-255, РА-300, РА-400, ОА-300 М1, ОА-300 М2 достигнуты показатели выхода по току 93,5–94,2% при расходе электроэнергии – 13300–13500 кВт·ч/т [1, 2]. Аналогичные зарубежные модели электролизеров (АР-30, АР-50, GP-320, SY-350, DX-350, HAL-250, NEUI-500) имеют показатели выхода по току – 95,2–95,7%, а расход электроэнергии – 12200–13000 кВт·ч/т, при более низком расходе сырья и материалов [3]. Таким образом, для российской алюминиевой промышленности сохраняются тенденции повышения ресурсосберегающего функционирования высокоамперных электролизеров на основе развития инновационных технологий. Необходимо проведение исследования влияния изменяющихся в объеме электролита таких параметров как температура ликвидуса и перегрев электролита, концентрационное поле глинозема в электролите, магнитная и газовая динамика расплава.

Контроль и управление основными параметрами при помощи интегрированных систем питания АПГ

Лучшие показатели удельного расхода глинозема 1915–1925 кг/т достигнуты на предприятиях с высокоамперными электролизерами (ХАЗ и 5 серия ИркАЗ), использующих современные зарубежные системы транспортировки глинозема на корку электролизера. Но по статистическим данным расход глинозема на тонну алюминия-сырца на российских предприятиях выше на 5–10 кг, чем на подобных производствах за рубежом [4].

В ходе исследования выявлено, что во время хранения и доставки к ваннам на глинозем оказывается воздействие, которое приводит к изменению его физико-химических свойств. После транспортировки глинозем Al_2O_3 характеризуется менее разветвленной поверхностью, чем первичный «песчаный» глинозем и фторированный глинозем газоочисток. Ухудшение свойств тесно связано с логистикой и оборудованием доставки сырья на электролизер до поверхности криолитоглиноземного расплава.

Для понимания механизмов взаимного влияния гранулометрического состава и содержания примесей в глиноземе в зависимости от условий транспортировки проведено исследование образцов глинозема на всех участках транспортировки методами электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа на растровом микроскопе JSM-6460 LV с аналитической приставкой INCA (Oxford).

При изучении образцов определено, что потери глинозема 5–10 кг/т связаны с истиранием (рис. 1. б), пылением (рис. 1. в) во время транспортировки, а также с безвозвратными потерями во время выполнения технологических операций при разгерметизации электролизера. Система автоматического питания АПГ при сниже-

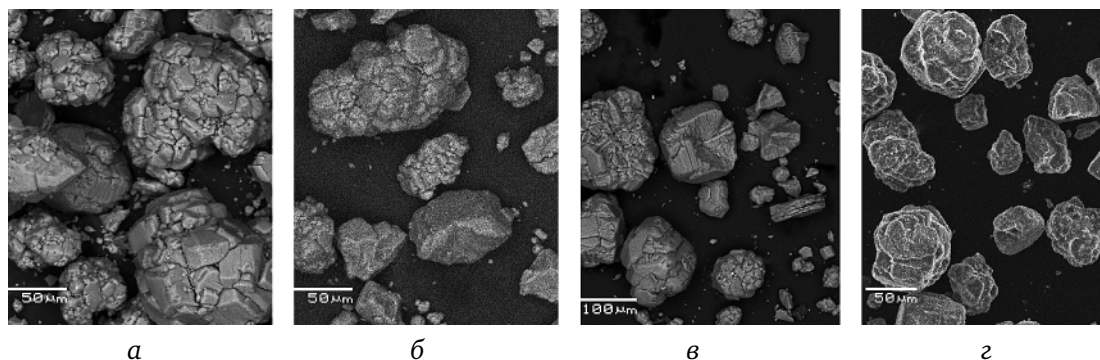


Рис. 1. Микроструктура образцов глинозема на различных стадиях транспортировки:
а – глинозем в корпусном силосе, б – глинозем в бункере;
в – глинозем с пылью; з – глинозем ГОУ

нии качества глинозема во время его доставки неудовлетворительно адаптируется, и сырье неэффективно растворяется в МПР, что приводит к образованию изолирующих подовых осадков и увеличению частоты анодных эффектов. Длительность периода адаптации с АПГ прямо пропорционально влияет на диссипацию электролизера. Фторированный глинозем газоочисток (рис. 1. г) характеризуется минимальным содержанием мелкой фракции и повышенным содержанием примесей, при этом содержание крупной фракции +152,5 мкм значительно ниже, чем в исходном состоянии. Микроструктурные исследования частиц фторированного глинозема свидетельствуют об агломерировании фторидов и глиноземной пыли (поверхностных осколков), а также увеличении удельной площади поверхности частиц. Изучение проб глинозема на различных участках транспортировки, подтверждает, что в пробах присутствует большое количество мелкой фракции. Этот фактор является основной причиной ухудшения текучести глинозема и нестабильной работы АПГ.

Повышение мощности электролизера остается наиболее рациональным способом повышения эффективности производства алюминия и требует более глубокого изучения гидродинамики электролизера, в т. ч. с отдельной оценки влияния газогидродинамической и магнитодинамической составляющих конвекции, которые и определяют концентрационное поле глинозема в МПР. Сложность и трудоемкость исследований динамики расплава на промышленных электролизерах и физических моделях ведет к разработке более современного экономичного метода исследований – контролю содержания глинозема в МПР при непрерывном мониторинге электрических параметров. Суть запатентованного метода [5] состоит в параллельной идентификации содержания глинозема в объеме электролита с зафиксированным уровнем шумов на АСУТП. Контроль процесса растворения наиболее эффективно проводится по отклонению приведенного напряжения на анодах, находящихся в районе питателей АПГ, где магнитное поле и динамика расплава минимальны. Этот факт позволяет более качественно распознать шумы, связанные с изменением концентрационного поля глинозема (рис. 2).



Рис. 2. Концентрационное поле глинозема на различных участках

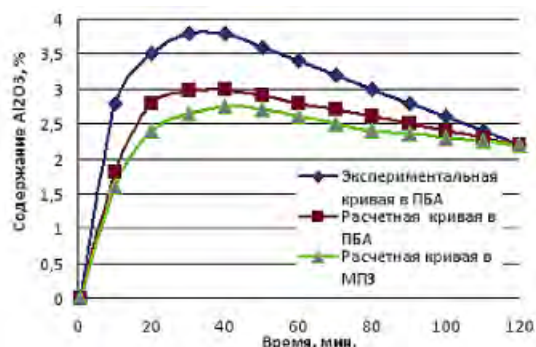


Рис. 3. Изменение концентрации глинозема во времени: 1 – кривая ПБА; 2, 3 – расчетные кривые ПБА и МПР

По уточненным данным концентрация глинозема определяется количеством одновременно загружаемого в расплав глинозема и достигает на мощных электролизерах 1,5–2,8 масс. %. Установлено, что распределение концентрации глинозема в МПР повторяет вид векторов скоростей и контуры магнитного поля горизонтальной V_x . В местах наиболее интенсивного течения расплава концентрация глинозема усредняется равномерно.

Большое влияние на протекание электродных процессов оказывают растворение и перенос в расплаве Al_2O_3 , которые были изучены путем расчета и измерений текущей концентрации для одновременно протекающих процессов растворения, переноса и расхода глинозема. Сравнение результатов расчета и эксперимента представлено на рис. 3.

Кривая 1 показывает изменение концентрации Al_2O_3 в середине поперечной стороны электролизера на силу тока 300 кА, а кривые 2, 3 – расчетные изменения концентрации оксида алюминия в пространстве «борт-анод» ПБА и МПР. Максимальная концентрация глинозема устанавливается через 10–15 мин. после пробивки криолитоглиноземной корки и подачи оксида алюминия в расплав. Ее величина определяется количеством одновременно загружаемого в расплав глинозема и достигает 3,9 масс. % (кривая 1, рис. 3).

Анализ экспериментальных данных показывает, что время усреднения концентрации глинозема в объеме электролита высокоамперного электролизера в нормальном режиме питания составляет 15 мин., а в режиме перепитки – 20–25 мин. Таким образом, наиболее равномерным концентрационное поле глинозема в МПР наблюдается в режиме недопитки, когда содержание становится стабильным по высоте слоя электролита через 7–10 мин.

Главной проблемой управляемости электролитического восстановления алюминия, является то, что не все основные технологические параметры контролируются постоянно. Такие показатели как концентрация глинозема, температура, криолитовое отношение, уровень металла и электролита регистрируются периодически (1 раз в 1–3 суток) при помощи ручных измерений. Предлагается контролировать электролитический процесс по четким граничным условиям при помощи систем АПГ, которые являются основным элементом управления электролизером и интегрируют через автоматизированную систему АСУТП значения основных параметров по обратным сигналам датчиков. После преобразования полученных данных от АСУТП подается сигнал на дифференцированное питание электролизера (по точкам питания) глиноземом и фторидами по специальному алгоритму с учетом граничных значений (табл. 1).

Таблица 1

Граничные значения основных параметров электролиза

Параметр	Граничные условия	Техническое решение
Температура	950–955 °С	Встроенные термодатчики
Криолитовое отношение	2,25–2,35	По электропроводности
Уровень электролита	18–22 см	По величине импульса тока
Уровень металла	17–20 см	По касанию пробойника подины

Показатель концентрации глинозема Ca в электролите функционально зависит от основных параметров: качество глинозема A_m (угол откоса, содержание влаги, содержание α -фазы), криолитовое отношение, температура, уровень расплава. Зная объем расплава V_3 , можно задать дискретный объем дозирования Mg по питателям АПГ.

$$Ca = V_3 / M_2 \cdot n = f(A_m, T, KO, H_3, H_{me}) \quad (1)$$

где, A_m – качество глинозема; T – температура электролита; KO – криолитовое отношение; H_3 – уровень электролита; H_{me} – уровень металла.

Мониторинг при помощи интегрированных систем АПГ представляет собой алгоритм системного нейрокомпьютинга в диалоговом окне с помощью запатентованной программы NN Contol+ [6]. Алгоритм построения и функционирования диагностической системы через систему АПГ использует нейросетевую модель для определения технологического состояния электролизера (рис. 4).

Здесь, входные значения X_1 – температура электролита, X_2 – уровень шумов, X_3 – значение криолитового отношения, X_4 – напряжение, X_5 – значение измеренного уровня электролита. Выходные параметры: Y_1 – концентрация глинозема, Y_2 – значение объема расплава, Y_3 – уровень шумов, Y_4 – уровень металла, Y_5 – расход фторида алюминия, Y_6 – содержание фторида кальция, Y_7 – значение расхода глинозема, Y_8 – частота АЭ; Y_9 – температура днища кожуха. Все параметры взаимно зависимы и вызывают изменение технологической ситуации.

Алгоритм адаптации модели в диагностической системе заключается в обновлении данных, содержащихся в обучающей выборке, с данными, поступающими в результате наблюдения за ходом технологического процесса через интегрированную систему АПГ, и повторном обучении сети в случае, если ошибка диагностики технологической ситуации недопустимо велика. После получения диагностики процесса электролиза, система выдает рекомендации на управление через АСУТП. Впервые система АПГ перестает быть «черным ящиком» для АСУТП алюминиевого электролизера и управление электролизером переходит на новый уровень – появляется обратная связь, т. е. регулирование подачи сырья становится дискретным.

Этот способ управления процессом электролиза отличается от широко применяемого контроля по нечетким множествам или измерения параметров по одному, которые часто приводят к тому, что устранение отклонения одной категории сопровождается ухудшением ситуации из-за возникновения ранее не наблюдавшихся показателей. Отклонение полученных результатов от требуемых значений качества не превышает 2%.

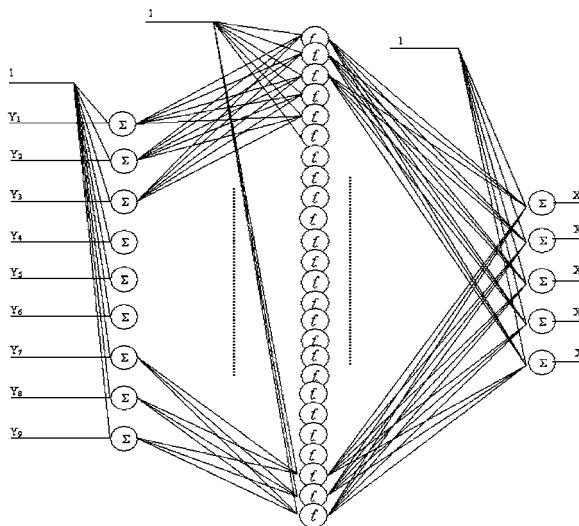


Рис. 4. Структура нейросетевой модели процесса в системе диагностики

Оптимизация физико-химических свойств электролита системы $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при низком криолитовом отношении (2,25–2,35)

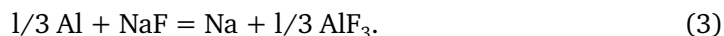
Главным достоинством работы высокоамперных электролизеров на кислых электролитах является снижение температуры ликвидуса, что позволяет вести процесс при низких температурах 948–955 °С. В «кислых» электролитах значительно уменьшается вероятность разряда на катоде ионов Na^+ (возрастает доля ионов Al^+ в расплаве), что благоприятно влияет на величину выхода по току. Следовательно, стабилизация криолитового отношения – одна из основных задач для повышения эффективности производства алюминия, которая связана с ресурсосбережением расходных материалов.

При работе с переизбытком AlF_3 необходимо использовать «песчаный» глинозем для решения проблемы улавливания фторидов из отходящих электролизных газов, а также для того, чтобы обеспечить удовлетворительное растворение в электролите. При загрузке фторированного глинозема газоочисток в электролите образуются различные оксифторидные комплексы. Их структуры определяются концентрацией глинозема, при этом величина криолитового отношения сильно влияет на величину анионных долей в этих расплавах.

При изучении отобранных в различных условиях послойных проб электролита установлено, что на границе «металл-электролит» в криолитоглиноземных расплавах в условиях кислых электролитов преобладают в основном две реакции: взаимодействие алюминия с фторидом алюминия при образовании монофторида алюминия



и реакция обмена фторида натрия с алюминием



Течение этих реакций в значительной степени определяется активностью фторидов алюминия в расплаве, т.е. криолитовым отношением и температурой. При повышении температуры электролита более 960 °С устойчивыми соединениями алюминия становятся субоксид Al_2O и субгалогениды, в том числе AlF . Монофторид алюминия образуется при взаимодействии фторида алюминия и алюминия во время возникновения локальных перегревов электролита при более высоких температурах (990 °С). Реакция образования субфторида алюминия протекает главным образом в кислых электролитах, при высоких активностях фторида алюминия. При повышении температуры реакция сдвигается вправо, а при понижении – происходит распад субфторида на мелкодисперсный алюминий и фторид алюминия. В табл. 2 приведена растворимость алюминия и натрия в электролите и натрия в металле при 960 °С при концентрации глинозема 2,5 % и скоростях расплава 12–15 см/с.

Таблица 2

Растворимость алюминия и натрия в электролите и натрия в алюминии при 960 °С (при концентрации глинозема 2,6 %)

Растворимость, масс. %	Криолитовое отношение							
	2,20	2,25	2,30	2,35	2,40	2,45	2,50	2,60
Na в электролите	0,061	0,062	0,063	0,064	0,066	0,069	0,088	0,104
Al в электролите	0,114	0,111	0,107	0,104	0,099	0,079	0,063	0,041
Na в Al	0,004	0,004	0,006	0,008	0,009	0,012	0,018	0,021

Активность натрия почти на порядок выше, чем субфторида алюминия в расплаве криолита и резко снижается с ростом концентрации AlF_3 , в то время как активность AlF возрастает. Из этого следует важный практический вывод: чтобы избежать больших потерь алюминия на сверхмощном электролизере за счет реакции образования натрия, криолитовое отношение электролита следует стабилизировать в низких пределах (2,25–2,35).

Повышение концентрации оксида алюминия при постоянном КО, ведет к уменьшению содержания натрия, в то же время растворимость алюминия остается практически постоянной. Увеличение температуры с 960 до 975 °С приводит к тому, что растворимость оксида алюминия в электролите увеличивается в 0,5 раза; концентрация растворенного алюминия при этих же условиях повышается всего на 7–9 %.

Несмотря на сравнительно малые значения растворимости алюминия и натрия в электролите, сильная циркуляция расплава в сверхмощных алюминиевых электролизерах приводит к быстрому переносу катодных продуктов к аноду, где они окисляются, что вызывает значительные потери металла. Для более кислого расплава с КО = 2,25–2,35 наиболее вероятно образование комплексов: $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ – ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$); $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ – (NaAlF_4); $\text{NaF} \cdot 2\text{AlF}_3$ – (NaAl_2F_7), а ион AlF_6^{3-} частично диссоциирует на ионы AlF^{4-} и F^- . Ионы AlF_6^{3-} и AlF^{4-} имеют динамическую природу, поэтому в условиях высоких скоростей расплава возникая в одном месте, они распадаются в другом, и их следует рассматривать как слабую сольватную атмосферу ионов F^- вокруг AlF^+ , которые необходимо стабилизировать.

По мере роста концентрации растворенного глинозема строение оксифторидных комплексов усложняется, соотношение количеств ионов фтора и кислорода в них понижается. Если работать с концентрацией глинозема в расплаве в пределах 1,5–3,5 %, то можно упорядочить количество образующихся оксифторидных комплексов. При больших концентрациях Al_2O_3 (более 4,5 %) в заэвтектической области, образуются сетки из алюминий-кислородных ионов с включенными в них ионами фтора. Вязкость таких расплавов резко увеличивается, особенно с уменьшением криолитового отношения до 2,1, при этом в расплаве отмечается преобладание фторидных комплексов над оксифторидными. При частичной кристаллизации электролита на поверхности расплава происходит разрушение комплексов, криолит кристаллизуется отдельно от глинозема и на поверхности образуется твердый раствор глинозема в криолите, который переходит в настывы и осадок.

Анализ проб электролита в различных точках выявил, что на высокоамперном алюминиевом электролизере постоянно происходят динамические изменения состава электролита, связанные с приходом и расходом поступающих в расплав веществ и наибольшим изменениям подвержено криолитовое отношение электролита. От подшвы анода к верхним слоям металла идут диффузионные потоки оксифторидных комплексов, а в сторону границы раздела «электролит-воздух» движутся пузырьковые потоки, которые образуют газовые прослойки. Изменение криолитового отношения на границе «металл-электролит» в шахте мощного электролизера происходит в пограничном слое (0,8–1,0 мм), в котором концентрация оксида алюминия изменяется существенно. При этом анодный слой имеет более низкое КО, чем основной объем электролита, несмотря на то, что этот слой постоянно перемешивается выходящими анодными газами. В результате пузырьковых эффектов, испарения влаги, гидролиза, нейтрализации Na_2O и CaO , образования перфторуглеродов во время АЭ, изменяется баланс по фтору, который динамично изменяет величину КО.

Повышение амперной нагрузки вызывает изменение баланса фтора по расходной части и увеличению роста содержания фторсодержащих веществ, поступающих в системы газоудаления (до 10–15 кг F/т Al), что приводит к повышению общих потерь фтора.

Расчеты баланса по фтору сводятся в общую схему потоков, которая служит инструментом для разработки алгоритмов питания электролизера фторированным глиноземом и добавками фторидов. В расчетном балансе по фтору для электролизеров РА-300 Б (проект «Строительство БоА3») предполагается снижение расхода фторида алюминия до 18–20 кг/т Al, в основном за счет стабилизации КО при корректировке высокоплотным AlF_3 . Статью баланса, связанную с количеством фторидов, испарившихся с открытой поверхности во время технологических операций, когда электролизер находится определенное время разгерметизированным (замена анодов, обработка, перетяжка) можно отнести к безвозвратным потерям. В связи с этим, важной в части ресурсосбережения и снижения экологического воздействия является задача снизить эти потери.

Компенсация высокой амперной нагрузки и уменьшение влияния МГД-полей

С увеличением амперной нагрузки изменяется динамика движения металла и электролита, скорости которых определяются величинами индукции магнитного поля (B_x , B_y , B_z) и плотностью горизонтальных и вертикальных составляющих тока. Установка анодных стояков и модернизация анодной ошиновки на электролизерах ОА максимально снижает влияние B_y – поперечной горизонтальной составляющей МГД-поля.

Для определения МГД-ситуации на высокоамперном электролизере потребовалось выполнить большое количество измерений распределения тока, индукции магнитного поля, формы границы раздела «металл-электролит», МГД-устойчивости электролизеров и др. Снижение влияние B_x – горизонтальной составляющей компенсируется технологическими мероприятиями, связанными с физико-химическими свойствами электролита (вязкость, плотность, поверхностное натяжение) за счет изменения концентрации глинозема и КО.

В условиях высокоамперного электролиза за счет более сильного МГД воздействия на слой металла, возрастает скорость этого слоя, когда повышается значение горизонтальной магнитной составляющей – B_x и увеличивается турбулентность расплава. Металл при движении со скоростью $v = 10\text{--}17$ см/с увлекает за собой слой электролита.

В направлении вертикальной магнитной составляющей – B_z возникают точки соприкосновения и разрушения пограничного слоя на границе «металл-электролит». Послойный отбор проб электролита при помощи специальных пробоотборников подтверждает наличие зон активации при трении слоев. Стабилизация температуры и криолитового отношения при регулировании содержания Al_2O_3 позволяет снизить влияние потока расплава на величину МПР.

Влияние B_x – горизонтальной составляющей также компенсируется и техническими мероприятиями. Алгоритмы идентификации МГД-нестабильности, основанные на форме кривой рабочего напряжения, широко применяются в новых поколениях АСУТП и контролируются уровнем шумов $\Delta U_{\text{ш}}$.

Для уменьшения асимметрии распределения индукции магнитного поля разработаны элементы общесерийной ошиновки с применением эквипотенциальных узлов в торцах корпусов, что позволяет существенно снизить B_x с целью предотвращения развития МГД-нестабильности. Расположение катодных шин вне проекции анодного массива уменьшает в 2–3 раза вертикальную составляющую B_z .

Комплексные измерения распределения тока в подине, рабочего напряжения и температуры электролита на высокоамперных электролизерах показали, что увеличение дисперсии среднестатистического значения тока в катодных стержнях на 2–3% приводит к снижению выхода по току на 0,20–0,25%. Для электролизеров типа РА-300 и ОА-300 М1 при повышении тока выше проектных значений отмечены высокие уровни для составляющей B_x , которые вызваны силами, направленными вдоль поверхности алюминия и существенно деформируют ее. В связи с этим повышение амперной нагрузки должно быть компенсировано техническими и технологическими мероприятиями.

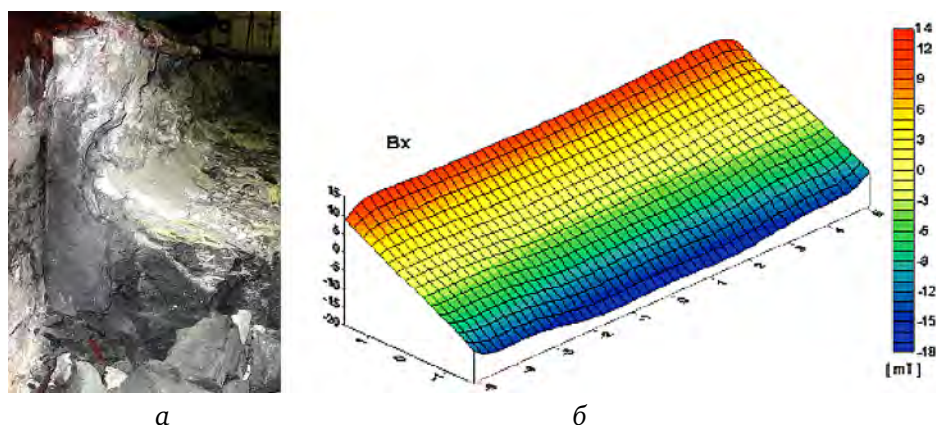


Рис. 5. Разрушение боковой футеровки ОА-300 М1 на выходной стороне (а) и изменение продольной B_x – компоненты (б) при увеличении токовой нагрузки на 15 кА

Вследствие превышения i_x более чем в 3 раза увеличиваются значения скоростей потоков расплава, которые направлены к выходной стороне электролизера, что приводит к ускоренному износу бортовой футеровки и искажению формы рабочего пространства (рис. 5).

Этот вывод согласуется с текущими замерами ФРП и результатами сухой выбивки отключенных электролизеров ОА-300 М1 на капитальный ремонт, где обнаружен 90% износ карбидокремниевых плит боковой футеровки на стороне В (рис. 5. а) по сравнению с минимальным износом со стороны А, где располагаются анодные стойки. Магнито-динамическая разбалансированность электролизера также подтверждается данными полученными при изучении концентрационного поля глинозема и различным содержанием углерода в электролите на входной и выходной стороне электролизера [6]. Дисбаланс расхода анодов и высокий градиент концентрационного поля глинозема проявляется на крайних серийных электролизерах, расположенных в районе транспортных галерей корпусов.

Компенсация влияния B_z соседнего ряда электролизеров обеспечивается специальными эквипотенциальными перемычками, которые передают часть тока с катодных стержней вблизи середины противоположной стороны от соседнего ряда электролизеров на противоположную сторону электролизера шиной, которая устанавливается под днищем катодного кожуха. Расчетные МГД показатели дают предпосылки для устойчивой работы электролизеров при силе тока 320 кА и более. В результате, даже при значениях B_x и B_y электролизер имеет высокую МГД-устойчивость и удовлетворительные ТЭП.

Уменьшение составляющей B_z на высокоамперных электролизерах ОА обусловлено меньшими величинами горизонтальных токов и объемом ферромагнитных масс в анодном устройстве. Эти факторы обеспечивают увеличение выхода по току примерно на 2,5%. В то же время остаются высокие значения составляющей B_x , которая вызывает силы, направленные вдоль поверхности алюминия и деформирующие ее.

Усовершенствование схемы и конструкции ошиновки обеспечивает повышение МГД-устойчивости более чем на 0,22 В. Выполнение указанных требований позволяет обеспечить приемлемые показатели многоконтурной схемы циркуляции расплава в электролизной ванне со скоростью 10–12 см/с, перекосом 2–3 см и достаточным запасом МГД-устойчивости. В связи с этим в проекте «Строительство Богучанского алюминиевого завода» предусматривается расход электроэнергии 1300–13200 кВт·ч/т.

Разработка технологии пирометаллургической переработки на основе аналитического исследования твердых техногенных отходов футеровки

Проблемы повышения стойкости и снижения уровня пропитки футеровочных материалов катодного устройства тесно связаны с уменьшением статей расхода фторидов в материальном балансе и увеличением срока эксплуатации электролизера. Объектом исследования были электролизеры ОА-300 М1, отключенные в капитальный ремонт после 5 лет эксплуатации.

Современные тенденции увеличения срока службы электролизеров (более 2000 суток) направлены на использование максимально графитизированных угольных подовых блоков и боковой футеровки из карбидокремниевых плит. Предложены запатентованные решения для увеличения срока службы и уменьшения потерь фторидов [7], которые связаны с использованием сухих барьерных материалов сложного состава на основе нефелинов, углеграфитовых межблочных вставок, изменением конструкции боковой футеровки, а также с применением стойких защитных покрытий на выходной стороне электролизера.

В отличие от стандартного метода составления карт отходов по содержанию элементов в различных участках футеровки катодного устройства изучено послойное образование простых и комплексных соединений. Установленные закономерности физико-химических превращений футеровочных материалов в зависимости от срока службы электролизера и условий его эксплуатации дают возможность обоснования проектных вариантов. Они обеспечивают рациональное извлечение полезных компонентов из отходов твердой футеровки, а также сбалансированное распределение капитальных затрат и инвестиций.

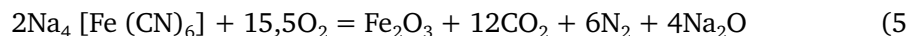
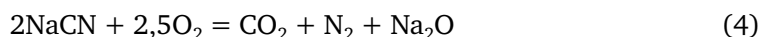
Вопрос утилизации твердых отходов получил новое содержание в связи с современными требованиями по экологической безопасности техногенных производств. В России отсутствует промышленный опыт переработки отходов катодной футеровки, поэтому дальнейшее производство алюминия по электролитической технологии приводит к ухудшению экологической обстановки в соответствующих промышленных зонах.

Известно несколько разработанных и запатентованных способов утилизации и переработки отходов электролизного производства. Однако до промышленной реализации доведены лишь некоторые из них: пирометаллургические способы компании Chalco (Китай) и гидрометаллургический способ концерна Rio Tinto Alcan (Канада) [8].

Зapatентованное решение схемы пирометаллургической переработки отработанной футеровки алюминиевых электролизеров позволяет провести нейтрализацию вредных веществ и получить инертные углеродсодержащих и силикатных материалы при максимальном извлечении фторидов. Исходное сырье направляется по трем потокам (углеродный, силикатный, карбидокремниевый поток) и представляет собой смесь отработанной футеровки, известняка и каталитической добавки в соответствии с заданной пропорцией.

Технологический режим в рабочем объеме реверсивной барабанной вращающейся печи определяется процессами нагревания сырья, сжигания углерода и охлаждением получаемого продукта при движении материалов сначала в одном направлении, и затем в противоположном. Процесс нагревания сопровождается повышением температуры сырья и изменяется при смене направления движения шихты, за счет тепла, передаваемого от продуктов горения газообразного топлива.

Обработку измельченных отходов проводят в 2 периода. В первом периоде цианиды нейтрализуются на стадии переработки огнеупорных материалов футеровки катода за счет регулирования дутьем кислорода.



Содержание растворимых F^- и CN^- на выходе из печи анализировали с помощью ДТА.

При соприкосновении с воздухом при нагревании, фтористый алюминий улетучивается или реагирует с влагой воздуха. Фторид кальция появляется, когда фтористый алюминий нагревается вместе с оксидом кальция или известняка, который вводится в стехиометрических количествах и равномерно смешан с фтористым алюминием. Результаты опытов представлены в таблице 3. Видно, что во время обработки отработанной футеровки электролизера, фтористый алюминий является самым легкоустраняемым компонентом, но при этом фторид натрия удалить более сложно.

Таблица 3

Потеря веса фторида алюминия при прокаливании, масс. %

№ обр.		750 °C	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C
1	Воздух	38.8	58.9	65.4	69.2	72.6
2	СаО	22.3	21.8	21.7	23.9	25.0
3	Продукт	29.1	28.9	30.1	31.2	30.5

Фторид алюминия имеет низкую химическую стойкость во время прокалики в присутствии кислорода и соединений кальция. Почти весь фтористый алюминий реагирует с образованием Al_2O_3 и CaF_2 при прокаливании вместе с оксидом кальция или известняком на воздухе при температурах выше 800 °C. Только небольшая часть фторида натрия реагирует с образованием $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ и CaF_2 , когда она взаимодействует с оксидом кальция или известняком при нагреве выше 800 °C.

Результатом и продуктами пирометаллургического процесса являются инертные углеродные и силикатные материалы, которые можно использовать в различных отраслях промышленности. Извлеченные и регенированные фториды кальция и алюминия являются оборотными статьями материального баланса электролизера, позволяющими снизить себестоимость алюминия-сырца на 5–7%.

Таким образом, разработка технологии переработки и утилизации твердых отходов позволяет создать проект техногенного производства для отечественных и зарубежных алюминиевых предприятий с 85 % -ным извлечением фторидов. Ожидаемая средняя концентрация растворимых $[\text{F}]$ и $[\text{CN}]$ в твердом остатке соответственно 38.7 мг/л и 0.054 мг/л.

Выводы

Высокие ТЭП мощных электролизеров с обожженными анодами обеспечиваются обязательным применением технических и технологических мероприятий, основными из которых являются: использование кислых электролитов ($\text{КО} = 2,25\text{--}2,35$); оптимальные уровни металла и электролита; расчетное значение межэлектродного расстояния; работа на низких концентрациях глинозема в электролите (1,5–2,8%); использование глинозема «песочного» типа; применение интегрированных точечных систем АПГ; повышение МГД-стабильности; увеличение срока службы электролизеров.

1. Снижение потерь глинозема на 10–15 кг/т зависит от решения задач логистики транспортных схем глинозема и способов подачи смесей на криолитоглиноземную корку при помощи объемных дозаторов клапанного типа.

2. Выявлены концентрационные и температурные области метастабильности криолит-глиноземных расплавов, для которых доказано их соответствие уровню и профилю МГД-полей.

3. Проведенные лабораторные и промышленные эксперименты в условиях повышенных скоростей расплава подтверждают, что максимальная эффективность процесса достигается в диапазоне – $\text{КО} = 2,25\text{--}2,35$.

4. Разработанные алгоритмы дискретного питания электролизных ванн глиноземом и смесями при помощи интегрированных систем АПГ позволяют автоматизировать процесс за счет мониторинга основных параметров.

5. Минимизация анодных эффектов основывается на эффективности растворения глинозема в кислых электролитах с преобладанием оксифторидных комплексов определенного состава соответствующих заданному интервалу криолитового отношения.

6. Выбранные с помощью математического моделирования технические решения по модернизации катодной и серийной ошиновки позволяют компенсировать высокую амперную нагрузку и уменьшить влияние МГД-полей за счет снижения B_x – горизонтальной поперечной и B_z – вертикальной составляющих магнитного поля.

7. По результатам сухой выбивки и текущем контроле ФРП установлены закономерности физико-химических превращений в футеровочных материалах катодного устройства высокоамперного электролизера в зависимости от его срока службы.

8. Разработан план мероприятий для достижения максимальных технико-экономических показателей процесса переработки отходов футеровки, с 85 % -ным извлечением фторидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пингин В.В. Высокоамперные технологии РУСАЛа – 8 лет динамичного развития/В.В. Пингин, А.В. Завадяк, Г.В. Архипов и др. 2-й Международный конгресс «Цветные металлы – 2010». Красноярск: Версо. 2010. -С. 442–456.

2. Глушкевич М.А. Совершенствование существующих и разработка новых решений при проектировании алюминиевого производства/М.А. Глушкевич, А.Б. Поддубняк, А.А. Кузаков//Цветные металлы. 2009. № 2. -С. 38–41.

3. Tabereaux A. Aluminum industry upgrade set in motion by new wave of high amperage prebakes//Light metals. 2007. -Р. 28–30.

4. Ершов В.А. Определение эффективности работы алюминиевых электролизеров при переходе на использование укрупненного глинозема марки Г-00 К/Н.В. Евсеев, Н.С. Сираев и др.//Цветные металлы № 12, 2006. -С. 51–55.

5. Пат. РФ на изобретение № 2011116273. Способ контроля технологических параметров электролита алюминиевого электролизера. Авторы: Бажин В.Ю., Сизяков В.М., Лупенков А.В., Власов А.А., Фещенко Р.Ю. опубл. 23.04.2011.

6. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2007611221. «NN Control». А.Г. Бабенко, Г.Л. Хазан, В.Ю. Бажин, В.Г. Лисиенко. Зарегистр. 22.03.07

7. Пат. 2010134138 РФ. Подина электролизера для получения алюминия/Авторы: Бажин В.Ю., Сизяков В.М., Бричкин В.Н., Власов А.А. Патрин Р.К. Зарегистр. 13.08.10.

8. Chen X. Development Status of Processing Technology for Spent Potlining in China//Light Metals 2010, – Р. 859–861.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА КОМПЬЮТЕРНОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ

Н. В. Головных¹, В. А. Бычинский¹, А. В. Мухединова¹, И. И. Шепелев², К. В. Чудненко¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт Геохимии им. А. П. Виноградова
Сибирского отделения РАН, г. Иркутск, Россия

² ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия

ЧАСТЬ 1. МЕТОДОЛОГИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Введение

Прогнозирование оптимальных показателей современных высокотехнологичных производств невозможно без компьютеризированного системного анализа, основанного на математических моделях, описывающих многофакторные характеристики технологических процессов [1]. Нами осуществлен инновационный подход к проблеме компьютерного моделирования сложных физико-химических процессов, имеющих место на различных этапах производства при получении металлов и неметаллов, органических и неорганических соединений, переработке и рециклинге отходов.

Для этой цели использован прошедший многолетнюю проверку при решении целого ряда теоретических и прикладных задач программный комплекс (ПК) «Селектор», разработанный в лаборатории физико-химического моделирования Института геохимии СО РАН имени А. П. Виноградова [2].

В рамках технических возможностей ПК использование компьютерных моделей распространено на природные и техногенные системы. Данная методика универсализирована и адаптирована к разным превращениям вещества и энергии. Применительно к различным отраслям знаний и дисциплин фундаментального и прикладного характера разработан ряд стандартизированных моделей. Подготовлены к моделированию систематизированные группы физико-химических процессов. Наряду с научными задачами значительное внимание уделяется использованию компьютерных моделей в технических системах мониторинга и управления.

Методы и средства компьютерного моделирования

В настоящее время достигнуты значительные успехи в развитии теории физико-химического моделирования – ФХМ [Ватолин, 1994; Karpov, 1997; Shvarov, 2000], позволяющей создавать современные компьютерные алгоритмы для расчета сложных равновесий и динамики физико-химических систем. Нами однозначно сделан выбор в пользу метода минимизации свободной энергии – МСЭ [Карпов, 1981; Чудненко, 2007], который определяет равновесное соотношение фаз с учетом кинетических особенностей процессов и метастабильных состояний компонентов. Метод МСЭ – в отличие от метода расчета по константам равновесия химических реакций МКР – позволяет избежать трудностей, связанных с выбором и ранжированием химических реакций [3].

Свободная энергия является одним из фундаментальных параметров состояния термодинамических систем [4]. От начального и конечного состояния свободной энергии зависит интенсивность протекания физико-химических процессов. В точке завершения самопроизвольного процесса запас свободной энергии, согласно второму началу термодинамики, будет минимальный, что одновременно соответствует максимуму связанной энергии – энтропийного фактора. Минимум свободной энергии отвечает равновесному фазовому и компонентному составу системы, что достигается благодаря протеканию определенных физико-химических превращений.

В рамках моделируемой системы существует возможность минимизации свободной энергии с помощью шести термодинамических потенциалов (потенциала Гиббса, потенциала Гельмгольца, энтальпии, внутренней энергии, энтропии со знаком минус для изотальпического и изоэнергетического режимов), отвечающих различным физико-химическим условиям. Тем не менее, жесткий баланс между свободной и связанной энергией позволяет при необходимости сводить минимизацию всех потенциалов к наиболее универсальному из них – потенциалу Гиббса.

Известен метод, основанный на расчете максимума энтропии, однако он эффективен при моделировании простых гомогенных систем [5]. В геохимических исследованиях, связанных с изучением сложных гетерогенных систем, предпочтение отдается минимизации потенциала Гиббса.

Важным преимуществом физико-химических задач, решаемых с использованием алгоритмов МСЭ, является систематизированный пакет входной информации, обеспечивающий быстрый сборку и запуск компьютерных моделей, а также упрощающий их отладку и верификацию. Таким пакетом служат: а) базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ и отдельных фаз, б) массивы мольных количеств исходных компонентов расходуемых сырьевых и технологических материалов, в) параметры технологических видов и порций энергии, г) цифровые схемы и параметры взаимодействия сопряженных стадий процессов.

Большинство параметров точности операторов вычислительных процедур стандартизировано (имеется режим по умолчанию), однако, при необходимости их можно корректировать – в случае экспериментального характера задачи. Универсальность, и, одновременно, гибкость системы управления при выполнении модельного счета позволяет пользователю осуществить точную привязку модели к технологическому процессу, полнее сосредотачиваться на характере и особенностях моделируемого объекта, сделав тем самым моделирование творческим, и, следовательно, высокоэффективным занятием.

Профессором И. К. Карповым сформулирован один из основных математических принципов поиска и расчета минимума свободной энергии системы, отвечающего равновесному составу сформированной мультисистемы [2], согласно которому в точке $\min G(x)$, достигается баланс сумм потенциалов зависимых и независимых компонентов, т. е. осуществляется двойственное решение. Это позволяет найти значение искомых величин – мольных количеств зависимых компонентов и их распределение по фазам.

С целью математических вычислений при поиске и расчете $\min G(x)$ разработан метод-алгоритм внутренних точек (МВТ), основанный на системе итерационных уравнений, построенных по взвешенному методу наименьших квадратов, причем в качестве весовых аргументов используются мольные количества независимых компонентов и величины их отклонений от верхних и нижних ограничений [3].

В общем, расчетный блок МСЭ системы включает:

- 1) составление модельного списка независимых компонентов системы – исходного компонентного состава;
- 2) подбор и расчет начальных приближений зависимых (индивидуальных) компонентов системы – стехиометрического состава мультисистемы;
- 3) расчет и корректировку потенциалов Гиббса, энтропии, энтальпии, теплосодержания индивидуальных компонентов в зависимости от физико-химических и термодинамических параметров;
- 4) итерационную селекцию и определение численного состава рассчитанных фаз и индивидуальных компонентов в соответствии с дифференциальными критериями – критериями Куна-Таккера [2, 3].

На основании равновесий, рассчитанных по координате изменения определенного технологического параметра (температуры, соотношения компонентов, динамики фаз), делается вывод о характере моделируемого процесса, протекании той или иной химической реакции и фазовых изменениях в ходе процесса. Неравновесные процессы и стадии единого процесса могут моделироваться как подсистемы временного равновесия фаз всей системы, с общим термодинамическим потенциалом, его выбор априорно определяется условиями существования подсистем.

1. Сложные динамические системы (мегасистемы)

Моделирование сложных динамических систем – мегасистем, отображающих реальные технологические процессы, позволяют исследовать данные процессы в пространстве и временном развитии (эволюции). Динамика моделируемого процесса реализуется благодаря тому, что отдельные сопряженные подсистемы при переработке сырья обмениваются потоками вещества и энергии, оставаясь в состоянии метастабильного или динамического равновесия (смены равновесий).

Модель мегасистемы формируется как совокупность взаимодействующих термодинамических подсистем – резервуаров. Резервуар обычно соответствует технологической зоне, либо сопряженной стадии процесса. Его структура характеризуется мультисистемой – матрицей зависимых компонентов – индивидуальных химических соединений и фаз. Резервуары, отличаясь составом и температурой, стабильно существуют в технологическом пространстве в период протекания исследуемого процесса. Между резервуарами и внешней средой осуществляется определенный обмен, поддерживается материальный и энергетический баланс. Массоперенос осуществляется в виде потоков подвижных фаз с различной скоростью переноса. Внутри резервуаров, что особенно характерно для сложных гетерогенных систем, возможно образование и поглощение фаз и компонентов, вызванных изменением физико-химических условий, обусловленных смешением, охлаждением, нагреванием, абсорбцией. В каждую единицу времени (цикл) совершается расчет равновесия во всех резервуарах, и затем – перемещение вещества с потоками, согласно коэффициентам переноса.

Использованный в данной работе ПК «Селектор» снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности и архитектуры. Его алгоритм позволяет производить расчеты химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где могут присутствовать водные растворы электролитов, газовые смеси, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма.

С учетом определенных поправок на термодинамические свойства и активность компонентов отдельных веществ, а также кинетических особенностей химических превращений компьютерное физико-химическое моделирование может производиться для самых разнообразных природно-техногенных условий, включая области космических скоростей, температур и давлений. В целом, расчет сложных мультисистем может включать до 100 независимых и до 1000 зависимых (индивидуальных) компонентов. Обеспечение баз термодинамических данных составляет до 15000 индивидуальных химических соединений, веществ и минералов. Число выполняемых итераций при расчете глобального минимума от 100 (нормальный режим) до 300 (режим «оврага»). Скорость расчета – до 1 млн. единичных операций в минуту.

2. Моделирование процессов при вводе в систему энергии

Ввод дополнительного запаса энергии в систему производится с помощью шкалы регулирования термодинамической величины – активности компонентов. При этом свободная энергия системы может быть минимизирована в следующем векторном виде:

$$G(x) = g x / (RT) + x \ln (x/X\alpha) + x \ln \gamma + x (\Delta G_A), \quad (1)$$

где g – вектор изобарно-изотермических потенциалов компонентов; x – вектор молярных количеств компонентов в системе; $X\alpha$ – общее число молей компонентов в фазе α ; γ – вектор коэффициентов активности компонентов; ΔG_A – энергия, затрачиваемая на повышение активности компонентов, необходима для совершения химической работы.

Величину ΔG_E в уравнении (1) требуется увеличивать до тех пор, пока не будет совершено определенное количество химической работы и получено необходимое количество продукта. Количественный учет данной величины при минимизации интегральной функции $G(x)$ производится, исходя из следующих соображений.

1. При загрузке подготовленного сырья в технологический аппарат происходит его активация, исходные компоненты приобретают максимальную активность и вступают в химическое взаимодействие. Часть потенциальной энергии затрачивается на совершение работы, свободная энергия системного цикла резко уменьшается.

2. Под действием кинетических сил (градиентов температуры, давления, осмоса, электрического поля) промежуточные продукты перемещаются в смежные резервуары, где завершается их преобразование в вещества, обладающие минимальной активностью и реакционной способностью – с наименьшим запасом свободной энергии.

3. На завершающем этапе процесса осуществляется вывод из системы полученных продуктов и отходов (выбросов), при этом в окружающую среду поступает технологическое вещество, а также выносятся и рассеиваются остаточная энергия.

Непосредственно порядок моделирования технологических процессов при вводе в систему энергии предусматривает включение в матрицу массивов исходных данных отдельных мультисистем и расчетных параметров подвижных фаз и компонентов, отвечающих их наиболее реакционно-способному состоянию, вызванному энергетической активацией и совершением последующей химической работы.

Чтобы поддерживать технологический цикл процесса, и обеспечивать непрерывную химическую работу, совершаемую системой, производится синхронизация поступления сырья и ввода энергии [6]. При этом термодинамические потенциалы системы стабилизируются на определенном уровне. Отлаженный процесс характеризуется минимальным изменением энтропии ($\Delta S \rightarrow \min$), в отличие от стихийно затухающего процесса, при котором энтропия стремится к максимуму ($S \rightarrow \max$).

ЧАСТЬ 2. РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (на примере производства алюминия)

Основные задачи и объекты моделирования

Компьютерные физико-химические модели, раскрывающие механизм фазовых превращений исходных компонентов, позволяют на основе заводских данных и экспериментальных исследований не только уточнять оптимальные условия переработки исходного сырья, но и выполнять оперативно системный анализ и корректировать технологические процессы на различных производственных этапах.

При выполнении системного анализа и оптимизации технологических процессов с помощью метода физико-химического моделирования (ФХМ) целесообразно выделить базовые физико-химические объекты, моделируемые как единые системы, взаимодействующие с окружающей средой [6]. Для достижения оптимального баланса компонентов имитируются стационарные процессы, в которых учитывается вклад и динамика протекания сопряженных стадий, варьируются условия массо- и энергообмена. В изолированных нерегулируемых системах моделируются самопроизвольные процессы.

Поскольку технологические балансы остаются открытыми по отношению к окружающей среде, их необходимо оптимизировать за счет минимизации выбросов и отходов, что позволяет повышать выход продукта и извлечение полезных компонентов, а также улучшать экономические и экологические показатели производства.

Разработка балансовой модели технологических процессов предусматривает предварительный анализ сырья, материалов и отходов, на основании чего готовятся компьютеризированные базы составов исходных веществ и компонентов.

Постановочная часть моделирования включает подготовку программных установок, формирование массивов входных физико-химических данных и внутренних сценариев развития процессов. При подготовке программного обеспечения разрабатываемой модели учитываются характеристики основных и вспомогательных производств и переделов, технологические и физико-химические параметры процессов и компонентов, условия ввода в систему энергии, и ее преобразования.

Разрабатываемая компьютерная модель имеет структурное и функциональное описание. Для представления балансовых динамических моделей (мегасистем) используются блок-схемы, которые отображают особенности технологических процессов и корректно представляют их внутренний сценарий развития.

При анализе процессов получения алюминия электролитическим способом важнейшее значение имеет состав криолит-глиноземных расплавов и их корректировка в процессе электролиза [7]. При этом необходимо контролировать следующие процессы:

- 1) растворение и диссоциация глинозема (требуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с образованием в расплаве фтористых солей комплексных соединений и ионов;
- 2) восстановление алюминия из растворенного глинозема под действием электрической энергии, подводимой с помощью угольного анода;
- 3) поведение материалов электролизеров, служащих ванной для сбора восстановленного жидкого алюминия, и одновременно катодным устройством.
- 4) улавливание и отвод отходящих газов с помощью укрытий и газоотсосов, соединенных с системами газоочистки.

В целом производственный цикл получения чернового алюминия может быть рассмотрен с помощью отдельных моделей технологических процессов и подсистем.

1. Статическая модель криолит-глиноземного расплава

В основу компьютерной модели расплавленных компонентов положен физико-химический процесс растворения глинозема в расплаве криолита и других фтористых солей. При отладке модели использованы данные по распределению химических элементов в пробах электролита, отобранных на алюминиевом заводе.

Структура компьютерной модели включает массивы исходных данных; результаты расчетов изменения содержания фаз и структурных соединений в зависимости от температуры в интервале $t = 500\text{--}1100^\circ\text{C}$ и КО от 1,0 до 3,5. Коэффициенты фугтивности и мольные объемы газов рассчитывались по трехпараметрическому уравнению состояния Ли-Кеслера с использованием критических параметров газов [8]. Термодинамические свойства отдельных веществ взяты из баз данных ПК «Селектор», определенная их часть подготовлена на основании литературных данных [9].

Образование жидкой фазы при нагревании шихтовых материалов отмечается при температурах выше $680\text{--}730^\circ\text{C}$. Фаза расплава представлена гомогенной смесью криолита, хиолита, фторидов натрия, алюминия, кальция, глиноземом. Расплав электролита характеризуется технологическим модулем или криолитовым отношением (КО), задаваемым путем изменения мольных соотношений NaF/AlF_3 . Можно выделить при $930\text{--}970^\circ\text{C}$ две области равновесных составов электролита: первая – с низким модулем ($\text{КО} \leq 2,2$), где растворителем является преимущественно хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$; и вторая – с более высоким модулем ($\text{КО} > 2,2$), в которой растворитель представлен криолитом Na_3AlF_6 с примесью хиолита. В жидком состоянии также возможно существование ряда соединений: NaAlF_4 , Na_2AlF_5 , AlF_3 , SiO_2 , Na_2SiO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 .

Растворимость глинозема в расплавах фтористых солей определяется равновесным соотношением в системе Al_2O_3 (ж) и твердыми фазами, содержащими глинозем. При $\text{КО} > 2,2$ и $t \geq 930^\circ\text{C}$ концентрация Al_2O_3 (ж) может достигать 19% масс.

Основу твердых фаз, находящихся в равновесии с расплавом в области КО от 1,7 до 3,5, составляет криолит и глинозем ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), при $\text{КО} < 1,7$ – глинозем. В качестве примесей в состав твердых фаз могут входить алюминаты, алюмосиликаты, силикаты, сульфиды, сульфаты, карбонаты, карбиды, твердый углерод.

Газовая фаза – близкая к равновесию смесь газов, выделяющихся из расплава. В моделях расплава с $\text{КО} \leq 2,0$ установлен высокий выход газовой фазы. Основные компоненты газовой фазы – NaAlF_4 и AlF_2O , содержание других незначительно. При повышении температуры эмиссия фтора из низкомолекулярного расплава увеличивается, в интервале от 900°C до 1000°C она возрастает с 8 до 15%. Образование газовой фазы в моделях расплава с $\text{КО} \geq 2,2$ отличается меньшими масштабами, потери фтора при 1000°C не превышают 1,2% (0,5% при $\text{КО} = 2,55$).

2. Балансовая динамическая модель электролиза

В условиях стабильного режима электролиз рассматривается как динамически равновесный процесс. Его технологический баланс поддерживается за счет того, что сопряженные резервуары (газоочистка – анод – электролит – катод – подина электролизера) находятся в состоянии метастабильного временного равновесия и обмениваются между собой и внешней средой потоками вещества и энергии.

Данный процесс сопровождается фазовыми превращениями компонентов. Так, основные структурные соединения расплава – Na_3AlF_6 (ж), $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (ж) – переходят

в кристаллическое состояние, а также диссоциируют на ионы натрия Na^+ и алюмофторидов AlF_6^{3-} , AlF_4^- . Соединение NaAlOF_2 (ж) и другие оксифториды, образующиеся при взаимодействии глинозема с криолитом, частично распадаются на ионы Na^+ и AlF_2^- . Повышенная летучесть фторидов при нагревании сырьевых материалов вызывает выделение из расплава ряда газообразных компонентов (NaAlF_4 , AlF_2O).

Поступающая в систему электрическая энергия повышает запас ее внутренней энергии, что способствует увеличению термодинамической активности компонентов, прежде всего, ионов AlF_4^- , AlF_6^{3-} , AlF_2^- в криолит-глиноземном расплаве [10].

Ионы, участвуя в процессе электрохимического разложения растворенного глинозема и затрачивая энергию на выделение жидкого алюминия Al (ж) на катоде, снижают свою термодинамическую активность, что приводит к изменению важной технологической характеристики – электрохимического потенциала Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \left[\ln(a/a^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \sum \ln(a/a^0)_{\text{пр}} \right], \quad (2)$$

где $(a/a^0)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – отношение активности глинозема при текущей концентрации и концентрации насыщения; $(a/a^0)_{\text{пр}}$ – то же для примесей.

В результате разрядки ионов, окисления угольного анода и других химических реакций, сопровождающих процесс электролиза, наряду с получением новых конденсированных фаз происходит образование значительного количества газообразных соединений (CO , CO_2 , CF_4 , HF). Анализ показывает, что компоненты расплавов в условиях электролиза подвергаются глубоким физико-химическим преобразованиям. Согласно моделированию: 62,1 % алюминия находится в ионизированном состоянии (AlF_4^- , AlF_2^- , AlF_6^{3-}); степень испарения расплава 1,82 % (NaAlF_4 , OAlF_2); при $E = 1,44$ В начинает выделяться жидкий алюминий (1,32 % от массы системы).

Полный цикл работы электрохимической системы характеризуется уменьшением ее свободной энергии ΔG (Дж), количество которой равноценно изменению электрохимического потенциала E (В):

$$-\Delta G = nFE \quad (3)$$

где n – число зарядов электричества; F – константа Фарадея (Дж/В).

Таким образом, каждый электрохимический цикл строго подчиняется закономерностям, вытекающим из уравнений 2 и 3. В соответствии с этим величину энергии ΔG_A в уравнении (1) можно регулировать в определенных пределах. Путем расчетов потенциала Нернста контролируется рабочее напряжение процесса электролиза.

Результаты верификации статической модели криолит-глиноземного расплава и динамической модели электролиза хорошо согласуются с теоретическими положениями, известными в электрометаллургии, и адекватны производственно-статистическим данным, что позволяет решать следующие практические задачи в производстве алюминия: 1) контролировать удельные расходы сырья и электроэнергии, оптимизировать дозировку и режимы питания электролизеров; 2) определять требования к составу и свойствам сырья и производственных материалов; 3) прогнозировать выход и качество металла; 4) корректировать условия образования и сокращения выбросов и отходов.

Системный анализ технологических процессов

1. Образование отходов газоочистки

В моделируемых газах электролиза установлены: NaAlF_4 , AlOF_2 , HF , AlF_3 , NaF , SiF_4 . Преобладающим фторсодержащим компонентом является тетрафторалюминат натрия NaAlF_4 , содержание которого в производстве не контролируется. Соотношение отдельных соединений определяется величиной КО, а также температурами зон газоочистки.

Снижение температуры отходящих газов по мере выноса соединений фтора в системы газоудаления сопровождается следующими превращениями:



Конечными продуктами превращений (1–4) служат высокодисперсные натриево-алюминиевые фториды и глинозем в конденсированной фазе, а в газовой фазе – фтористый водород, который, являясь конечным продуктом разложения и гидролиза фторидов, поступает в составе охлажденных газов в систему очистки газов. Снижение криолитового отношения расплава $KO < 2$ приводит к резкому увеличению фторсодержащих выбросов и ухудшению растворимости глинозема в расплаве.

Возможность превращений, установленная термодинамическим анализом, хорошо согласуется с производственными данными. Присутствие частиц размером менее 30 мкм в составе газопылевых выбросов нельзя объяснить только механическим уносом при загрузке сырьевых материалов. Образование высокодисперсных отходов суммарно достигает 40 кг при выпуске 1 т Al, что согласно результатам физико-химического моделирования есть следствие конденсации компонентов газовой фазы в системах газоочистки. Очевидно, избежать полностью образования высокодисперсных отходов в процессе электролиза невозможно, поэтому требуется улавливание, технологическая переработка и рециклинг указанных отходов [11].

2. Оптимизация баланса основных компонентов

Чтобы снизить удельный расход сырья на производственных сериях электролиза, а также сократить выбросы и объемы образования отходов, необходимо улучшать технологический баланс фтора и других компонентов.

При выполнении балансовых инженерно-технологических обследований использовались данные производственной статистики, инструментальных замеров и химических анализов. На данном этапе были систематизированы балансовые показатели основных технологических процессов электролизного производства [12].

В ходе технологических расчетов была использована компьютерная балансовая модель электролиза. В приходной части моделируемого материального баланса учитывалось поступление в производственный процесс глинозема, фтористых солей и присадок, анодных и катодных материалов (в соответствии с технологическими нормами). В расходной части учитывался выпуск металла, поступление газопылевой фазы в систему газоотсоса и атмосферу корпуса при обслуживании электролизеров, инжекция расплавов в слой футеровочных материалов (по данным производственной статистики).

Выводы

Таким образом, методология компьютерного физико-химического моделирования технологических процессов основана на алгоритме минимизации свободной энергии термодинамической системы. В ходе моделирования наряду с равновесными условиями учитывается метастабильность фаз и компонентов. Сложные динамически неравновесные процессы моделируются с помощью объединения отдельных подсистем в мегасистему, в которой сопряженные резервуары (зоны) связаны потоками подвижных фаз, что позволяет имитировать различные варианты превращений и перемещений вещества и энергии. При вводе в систему дополнительной энергии в матрице исходных данных компьютерной модели предусматриваются наиболее реакционно-способные фазы и активные компоненты, что поддерживает в непрерывном состоянии технологический цикл процесса. На основании заводских опытно-экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования могут быть определены наиболее оптимальные условия и параметры ведения технологических процессов. Это позволяет значительно улучшить производственные показатели при получении металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цымбал В. П. Математическое моделирование металлургических процессов. Учебное пособие для вузов. М., Металлургия, 1986. – 240 с.
2. Karpov I. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A. Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms//American Journal of Sciences. – 1997. – V.297. – P.767–806.

3. Чудненко К. В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач. Автореферат диссертации доктора геолого-минералогических наук. – Иркутск, ИрГТУ, 2007. – 54 с.
4. Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. под ред. В. А. Михайлова. – М., БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 533 с.
5. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М., Металлургия, 1994. – 352 с.
6. Чудненко К. В., Головных Н. В. Использование метода физико-химического моделирования при оптимизации техногенных систем и технологических процессов. Экологические проблемы Северных территорий и пути их решения. Материалы III-ей Всероссийской научной конференции с международным участием. – Апатиты, Издательство Кольского научного центра РАН, 2010 г. – С 31–36.
7. Металлургия алюминия/Ю. В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 2000. – 438 с.
8. Lee B. I., Kesler M. G. Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three Parameter Corresponding//American Institute of Chemical Journal. – 1975. – Vol. 21. – P. 510–527.
9. Micov M., Nagy L. T., Tunega D., Liška M., Perichta P. The structure and energetics of cryolite melts//Theoretica Chimica Acta. – 1998, № 6, Vol. 99. – P. 378–383.
10. Гротхейм К., Кванде Х. Трактровка процесса Холла-Эру для производства алюминия. Алюминий Ферлаг. Дюссельдорф, 1986. – 172 с.
11. Головных Н. В. Технология комплексной переработки и утилизации углеродсодержащих отходов. – Цветная металлургия, 2009, № 6. – С. 29–37.
12. Golovnykh N. V., Dorofeyev V. V., Bychinsky V. A., Polonsky S. B. A concept of technical measures aimed at improvement of fluorine balance during aluminium reduction//15-th International Symposium of IKSIBA «Aluminium Industry within World Economy: Problems and Trend of Development». Edited and published by JSC “VAMI”, S. Petersburg, 2004, Travaux IKSIBA, Vol. 31, No 35, P. 236–240.

НА ПУТИ К НОВОМУ МЕТОДУ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

А.И. Бегунов, А.А. Бегунов, Е.А. Анциферов

Национальный Исследовательский Иркутский государственный
технический университет, г. Иркутск, Россия

Алюминий – самый распространённый металл земной коры (~8%) с уникальным сочетанием потребительских качеств малой плотности, высокой электропроводности и коррозионной стойкости. Используемый метод его производства электролизом фторидно-оксидных расплавов, предложенный в 1886 г. П. Эру и Ч. Холлом, является архаичным и не отвечающим современным требованиям экологического характера. Среди основных его недостатков можно отметить такие, как:

1. Высокий расход энергии, составляющий не менее 12 кВт·час/кг металла.
2. Низкая единичная производительность электролизёров (не более 3–4 тонн в сутки), необходимость использования сотен или даже тысяч ванн на одном заводе.
3. Высокие капитальные затраты при сооружении заводов.
4. Принципиальная невозможность проведения процесса в герметичной аппаратуре, т.к. периодически приходится раскрывать электролизёр и вводить в него твёрдофазное сырьё, извлекать металл, переставлять штыри или аноды, извлекать пену и т.д.

В связи с изложенным целесообразно кратко рассмотреть пути получения алюминия, предложенные за последние примерно 200 лет. Известны классические решения по металлотермическим способам получения алюминия восстановлением его из хлорида алюминия калием (Вёлер, 1828 г) или натрием (С. К. Девиль, 1854 г) по реакции:



где М – щелочной металл [1].

К сожалению, для восстановления алюминия по реакции (1) требуется слишком высокий расход энергии, соответствующий, например, для натрия порядка 33 кВт·час на 1 кг алюминия.

Известные решения по типам предлагаемых процессов могут быть классифицированы следующим образом:

I. Металлотермическое восстановление

1. Предложения Вёлера и С. К. Девиля по восстановлению алюминия из AlCl_3 щелочными металлами [1].
2. Процесс Toth с восстановлением алюминия из хлорида марганцем [5].
3. Восстановление алюминия из хлорида натрием в реакторе барботажного типа [6].

II. Восстановление углеродом

1. Электротермическое прямое восстановление из глинозёма [2].
2. Восстановление через $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и Al_4C_3 [1].
3. Восстановление в доменной печи с последующим разделением металлического сплава [2].
4. Карботермическое восстановление с получением металла через субхлорид AlCl [2].
5. Прямое электротермическое восстановление алюминия с растворением его в свинце (Процесс Кувахара [4]).

III. Электролиз различных систем

1. Электролиз хлоридов, известный как процесс ALCOA [2].
2. Электролиз нитрида алюминия AlN [2].
3. Электролиз сульфида алюминия Al_2S_3 [2].
4. Электролиз водных растворов с капаящим галлиевым катодом [7–9].

Все известные альтернативные процессы не имеют в предложенных вариантах преимуществ перед методом Эру-Холла. Однако, имеющиеся и отмеченные выше его недостатки слишком очевидны и требуют отказа от электролиза криолито-глинозёмных расплавов и дальнейшего поиска новых путей, основанных на необычных физических и технологических принципах.

Электролиз водных растворов с капаящим галлиевым катодом позволяет получать алюминий совместно с водородом при выходах по току обеих катодных продуктов по $\sim 50\%$ каждого [7]. Такая схема при её реализации была бы крайне заманчивой как для задач водородной энергетики, так и металлургии алюминия будущего. При этом галлий является довольно распространённым элементом (табл. 1).

Таблица 1

Содержание в литосфере, % масс. По А. П. Виноградову [10]

№ п. п.	Металл	Содержание, % масс
1	Галлий	$(1,5-1,7) \cdot 10^{-3}$
2	Молибден	$3 \cdot 10^{-4}$
3	Кадмий	$5 \cdot 10^{-5}$
4	Вольфрам	$1 \cdot 10^{-4}$
5	Свинец	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Однако, производство его весьма невелико, что связано со стремлением галлия, как рассеянного элемента, уходить в различные продукты и материалы. Например, при электролизе криолито-глинозёмных расплавов для суммарного содержания галлия в 131 ppm 66 частей уходит с газовой фазой и 65 – с металлом [2]. Стоимость одной тонны галлия приближается к миллиону долларов и использование его в крупномасштабных производствах нереально. По экологическим причинам неприемлемо использование в качестве маточного катодного металла ртути или легкоплавких сплавов на основе олова, свинца, сурьмы, индия. Ещё каких-либо металлов или сплавов, которые были бы жидкими в водных растворах, в природе не существует.

Наши длительные попытки добиться успеха в задаче совместного разряда катионов алюминия и протонов с использованием твёрдого катода не увенчались успехом [11].

Щелочные расплавы.

По температурным условиям весьма привлекательна двойная система КОН – NaOH [12–14]. В ней при температуре 220°C существует эвтектика, что позволяет использовать расплав при температурах процесса около $220-230^\circ\text{C}$, содержании NaOH (30–60) % мол. Глинозём, очевидно, в такой системе должен растворяться. Не менее очевидно и то, что на катоде в таких условиях можно надеяться выделить алюминий. Однако, в действительности глинозём растворяется, но с образованием нерастворимого и недиссоциирующего осадка алюмината натрия с температурой плавления 1650°C (!) Электролиз с выделением алюминия в такой системе, по-видимому, невозможен [15].

Расплавы KF – HF [16].

При производстве фтора так называемым высокотемпературным электролизом ($\sim 100^\circ\text{C}$) в качестве электролита используется двойной фторид $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ с выделением водорода на катоде и фтора на аноде. Если бы фторид алюминия растворялся в таком электролите, на катоде при некоторых условиях можно было бы получить вместе с водородом и алюминий. К сожалению, по нашим данным AlF_3 в таком электролите не растворяется. Более того, задача представляется неразрешимой и по экологическим характеристикам. В самом деле, для электролитического получения фтора в качестве исходного сырья используется газообразный фтористый водород, а в качестве продуктов получают газообразные же водород на катоде и фтор на аноде. Электролизёр благодаря этому выполняется герметичным и полностью автоматизированным. При переходе к системе $\text{KF} \cdot \text{HF} - \text{AlF}_3$ гипотетически получаемый алюминий для тем-

ператур около 100 °С находится в твёрдофазном виде и для его извлечения необходима разгерметизация электролизёра с поступлением в атмосферу огромных количеств фтористого водорода, что совершенно недопустимо.

Выводы

1. Рассмотренные системы непригодны для массового крупнотоннажного производства алюминия.
2. Необходимы поиски новых физических принципов и условий получения алюминия при поддержке как ведущих стран, так и общественных международных фондов.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Джуа. История химии. – М.: Мир, 1975. – 477 с.
2. K. Grjotheim and Q. Zhuxian. Molten Salt Technology. Shenyang, 1991. P. 435.
3. Placy J.D., W.G. Devenportj.//J. Metals. 1974. Vol.26, № 7. P. 25–28.
4. Kuwahara K. Fr.Pat. № 8105183, 1981.
5. Grjotheim K., Welch B.//J. Metals. 1981. Vol.33, № 9. P. 28–32.
6. Бегунов А.И., Шевелева Н.Н., Яковлева А.А. Заявка на изобретение РФ № 5034052 от 25.03.92.
7. Бегунов А.И. Патент РФ № 2.138.582 от 17.04.97 г.
8. Бегунов А.И.//Алюминий Сибири – 99. Сб. докл. 5 Междун. конф., – Красноярск, 1999. С 42–48.
9. Begunov A.I.//Alum. of Siberia – 99, 5 Intern. Conf. Sept. 7–9, 1999 Krasnoyagsk 1999, P 39–43.
10. Справочник химика. Т. 1./под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1963, 1071 с, т. 2, 1964, 1168 с.
11. Физическая химия водных растворов солей лёгких металлов./Под ред. А.И. Бегунова. – Иркутск: ИрГТУ. 2006. 227 с.
12. G. Von Hevesy.//Z. Phys. Chem. 1910. Vol.73, № 6. P. 667–684.
13. H. W. W. Otto and R. P. Seward.//J. Chem. Eng Data. 1964. Vol.9, № 4. P. 507–508.
14. J. M. Sangster and A. D. Pelton. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1987. P. 4–231.
15. Бегунов А.И., Анциферов Е.А., Соболева А.А.//Материалы Межд. научно-техн. конф. «Металлургия лёгких и тугоплавких металлов». Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2008, С. 7–9.
16. Прикладная электрохимия./Под ред. Н.Т. Кудрявцева. – М.: Химия, 1975–551 с.

РАЗРАБОТКА КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

В.А. Крюковский¹, М.П. Петухов¹, П.В. Поляков²

¹ ОК РУСАЛ, г. Москва, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Одним из главных направлений развития электролитического производства алюминия является разработка технологии инертных (малорасходуемых) анодов, применение которых позволит исключить потребление углерода и производство парниковых газов. Приведенные в [1] результаты исследований показали, что наиболее перспективными видами малорасходуемых анодов (МРА) являются металлические (на базе Ni, Cu, Fe – РУСАЛ, Рио Тинто) и керамометаллические (на базе оксидов Ni, Fe, Co- АЛКОА). Многочисленные лабораторные испытания этих анодов показали результаты, отвечающие коммерческим требованиям (скорость расходования менее 1,0 см/год, содержание железа в алюминии не более 0,30% вес, содержание других примесей не более 0,03% вес). Эти же аноды в крупнолабораторных и опытно-промышленных испытаниях показывают значительно худшие результаты, не отвечающие коммерческим требованиям по скорости расходования, содержанию железа в алюминии и др. Известно, что АЛКОА в течение последних десяти лет дважды намечала и отменяла начало промышленного внедрения технологии МРА (после испытаний на группе промышленных электролизеров). Фирма МОЛТЕК (в настоящее время права собственности принадлежат Рио Тинто), показывая в отчете низкое содержание железа в алюминии, в экономических расчетах закладывает расход анодов, равный 40% вес. за полгода эксплуатации электролизера на силу тока 20 кА [1].

Главными причинами неудовлетворительных результатов опытно-промышленных испытаний, по мнению АЛКОА, являются недостаточная термо-механическая и химическая стойкость испытуемых МРА, особенно на границах электрод-расплав – окружающая среда, обусловленная высокой агрессивностью расплава при ~ 950 °С и различными КТР компонентов анода, а также высокое электросопротивление и ненадежность узла подвода тока к аноду.

Отсюда следует вывод о целесообразности концентрации исследовательских ресурсов на стадии опытно-промышленных испытаний технологии МРА. Очевидно, что первоочередной задачей является разработка такой технологии и конструкции МРА, применение которой позволит минимизировать влияние отмеченных выше недостатков и не потребует дорогостоящей реконструкции существующих электролизеров при последующем их переводе на технологию МРА.

В качестве такой переходной технологии мы предлагаем комбинацию современного электролизера с обожженными анодами и биполярного электрода (БПЭ), установленного в межэлектродном пространстве электролизера. Очевидным преимуществом этой идеи является то, что БПЭ не требует подвода тока вообще, а его полное погружение в расплав исключит возникновение очагов интенсивной коррозии на границах, чему будет способствовать также применение расплава с температурой не более 900 °С. Таким образом будут устранены главные недостатки технологии МРА, отмеченные АЛКОА.

Кроме того, установка БПЭ в виде отдельных пластин, расположенных почти горизонтально под каждым обожженным анодом, позволит использовать существующие конструкции электролизеров практически без изменений, что существенно упростит перевод на технологию с использованием МРА в будущем.

В качестве БПЭ предлагается [2] стальная пластина, нижняя окисленная поверхность которой выполняет функции анода, выделяющего кислород, а верхняя – покрытая TiB₂ – функции катода по отношению к угольным аноду и катоду электролизера. Таким образом, установив в межэлектродное пространство электролизера БПЭ на расстоянии ~ 30 мм от анода и катода, получим два электролизера в одной ванне

и, соответственно, двукратное увеличение производства алюминия, и снижение потребления углерода (производства парниковых газов). При этом затраты на перевод существующих конструкций электролизеров на комбинированную технологию с использованием МРА сведутся к установке при плановом капитальном ремонте электролизера стальных пластин, предварительно термо- и химически обработанных [2].

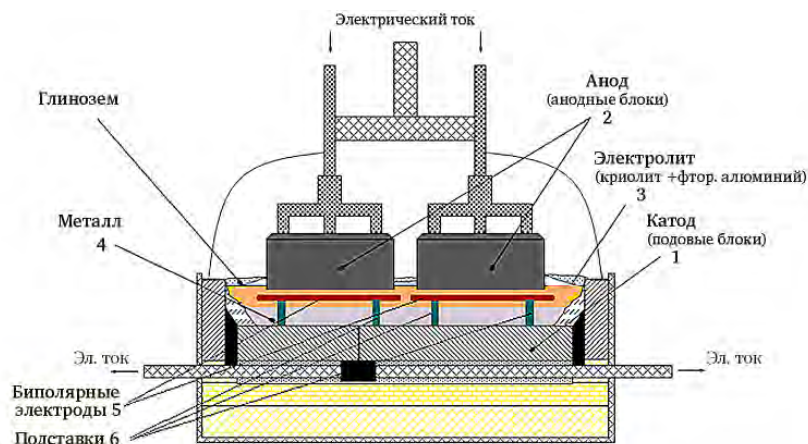


Рис. 1. Конструкция электролизера с биполярными электродами

Одновременно возникает два новых вопроса:

- насколько эффективным будет применение отдельных пластин вместо сплошного, на все сечение электролизера, биполярного электрода (другими словами, какая доля тока войдет в катод нижней ячейки, минуя БПЭ, через промежутки между БПЭ – пластинами);
- насколько сильно будет загрязняться алюминий вследствие растворения оксида железа из БПЭ полностью погруженного в расплав (другими словами, какова будет чистота производимого алюминия). Следует отметить, что скорость растворения оксида железа из полностью погруженного в расплав БПЭ не определялась вообще.

Поэтому первоочередной задачей создания комбинированной технологии с использованием МРА являются лабораторные исследования поведения БПЭ в ячейке. После этого можно переходить к опытно-промышленным испытаниям.

Выполним примерный расчет токов, протекающих через БПЭ (I_1) и электролит вокруг БПЭ (I_2), при следующих допущениях:

- размеры БПЭ – $145 \times 70 \times 5$ см; размеры зоны электролита, не перекрываемой БПЭ 2 см по длинным и 10 см по коротким сторонам,
- удельное сопротивление электролита при температуре менее 800°C – $0,8 \text{ Ом/см}$ [3], сила тока в расчете на один анод – 8600 А .

Если исходить из эквипотенциальности всех электродов, то в первом приближении имеем

$$\rho \frac{l_1}{S} I_1 + E + \rho \frac{l_2}{S} I_1 = \rho \frac{l_1 + l_2 + l_3}{S_*} I_2, \quad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление электролита;

S – площадь анода, равная площади биполярного электрода;

I_1 – ток, текущий через БПЭ;

l_1 – межэлектродное расстояние в верхней ячейке;

E – равновесная ЭДС плюс перенапряжение для нижней ячейки, выделяющей кислород;

l_2 – межэлектродное расстояние для верхней ячейки;

l_3 – толщина БПЭ;

S_* – площадь зазора между БЭП и непроводящей стенкой;

I_2 – байпасный ток.

$$I_1 + I_2 = I \quad (2)$$

Получим при $l_1 = l_2 = 3 \text{ см}$; $l_3 = 5 \text{ см}$; $E = 2,4 \text{ В}$; $I = 8600 \text{ А}$; $i = 0,85 \text{ А/см}^2$; $\rho = 0,8 \text{ Ом см}$; $S_* = 980 \text{ см}^2$; $S = 10150 \text{ см}^2$; $I_2 = 700 \text{ А}$.

Близкие результаты получены Гротхеймом и Кванде в 1990 г [4]: доля тока, проходящего мимо БПЭ в лабораторной ячейке аналогичной конструкции, не превышает 10% и может быть уменьшена увеличением толщины БПЭ и уменьшением сечения для байпасного тока.

Другая проблема – растворение оксида железа (активного слоя МРА) и восстановление его на алюминиевом катоде также теоретически не представляется неразрешимой. Известно, что коэффициент массопереноса растворяющегося вещества с анода в электролит на порядок больше, чем коэффициент массопереноса с электролита в катод [1]. Это означает, что в стационарных условиях расплав будет насыщен ионами железа и его растворение с поверхности анода в расплав будет затруднено. Снижение температуры процесса до 750–900 °С также будет способствовать этому (по данным АЛКОА [5] – почти на порядок). Пользуясь известными данными по коэффициентам массопереноса с анода в электролит (κ_a) и с электролита в катод (κ_k) [1], выполним расчет ожидаемого содержания железа в алюминии.

Количество алюминия, произведенного с единицы площади катода в единицу времени при плотности тока 0,8 А/см² равняется $P_{Al} = 0,336 \cdot 0,90 \cdot 0,8 = 0,24$ г/см²: где 0,336–электрохимический эквивалент, г/А х ч; 0,90 выход по току. Количество железа выделившегося за это время составит $P_{Fe} = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 4,4 \cdot 10^{-3} \cdot 3600 = 6,2 \cdot 10^{-4}$ г/см², где, $4 \cdot 10^{-5}$ см/с –коэффициент массопереноса с электролита в катод; $4,4 \cdot 10^{-3}$ г/см³ концентрация насыщения железа в электролите. Отношение количества железа, выделившегося на катоде, к количеству алюминия, выделившегося на катоде за то же время, представляет содержание железа в алюминии в стационарных условиях: $C_{Fe} = 6,2 \cdot 10^{-4} / 0,24 = 0,26$ % вес.

Учитывая, что в предлагаемом варианте верхняя ячейка будет иметь содержание железа не более 0,10% (уровень обычного электролизера с угольным анодом и смачиваемым катодом), а нижняя – примерно 0,26% (испытания АЛКОА [5] для МРА на базе окислов железа при температуре не более 900 °С показали 0,16–0,32 % вес Fe), среднее содержание железа в электролизере с БПЭ не должно превышать 0,20%, что вполне отвечает коммерческим требованиям.

Что касается энергетического баланса, то он может быть достигнут, учитывая последние работы по интенсификации теплообмена на границе кожух-воздух.

ПРЕДЛОЖЕНИЕ. Провести испытания идеи БПЭ в лабораторной ячейке в условиях низкотемпературного электролиза, параллельно проводимым по плану ИТЦ РУСАЛ исследованиям инертных анодов. По результатам испытаний оформить патенты на состав и технологию изготовления биполярных электродов, конструкции электролизера с использованием БПЭ, технологии производства алюминия на электролизерах с БПЭ и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad. Inert Anodes for Aluminium Electrolysis. Aluminium –Verlag, 2007.
2. O. Crotaz, J. J. Duruz. International patent, WO00/06804, Feb2000.
3. V. A. Kryukovsky et al. Light Metals 2006, T. J. Galloway ed., TMS, Warrendale, PA, (2006), 409.
4. F. Naixiang, Q. Zhuxian, K. Groyheim, H. Kvande. Light Metals, 1990, ed. C. M. Bickert (1990), 379.
5. DiMilia et al. United States patent, 7,507,322, 2009.

РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МАЛОРАСХОДУЕМЫХ(ИНЕРТНЫХ) АНОДОВ

*Е. Н. Самойлов¹, Ю. А. Лайнер¹, Е. А. Левашов², Л. Л. Рохлин¹,
В. Я. Дашевский¹, Д. Ю. Рожков¹*

¹ Учреждение российской академии наук Институт металлургии
и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

Разработка электролитического способа получения алюминия с использованием малорасходуемых (инертных) анодов (МРА) вызвана, прежде всего, необходимостью улучшения экологической ситуации на алюминиевых предприятиях и сокращения расхода электроэнергии. С переходом на инертные аноды стоимость производства первичного алюминия должна снизиться на 15–20%, расход электроэнергии и стоимость капитальных вложений на 25%. В настоящее время за рубежом («Алкоа», «Молтек» и др.) и у нас в стране (РУСАЛ, ИМЕТ, МГУ, СФУ и др.) ведутся обширные исследования по выбору, прежде всего, необходимого материала анода, так как условия работы анода очень жесткие: температура криолито-глиноземного расплава составляет 960 °С при выделении атомарного кислорода [1, 2].

В ИМЕТ РАН исследования по разработке принципов создания материалов и способов получения инертных анодов проводятся с 2001 года по инициативе академика РАН Лякишева Н. П. при поддержке ОАО «Русал» по трем основным направлениям: металлические соединения, керметы и композиционные материалы [3]. В данной статье обобщены некоторые работы, выполненные ИМЕТ РАН, по данной проблеме.

Методика тестирования образцов

Оценка стойкости МРА проводилась на электролитической ячейке, которая представляет собой (рис. 1) графитовый тигель диаметром 80 мм и высотой 115 мм с электроизолирующей вставкой из алунда, имеющей отверстие на дне. Токоподвод к катоду осуществляется через реторту, изготовленную из нержавеющей стали, и слой жидкого алюминия, благодаря которым происходит электрический контакт через отверстие в электроизолирующей вставке с графитовым тиглем. Испытуемый материал, из которого изготовлен анод, соединяется с токоподводом из металлического стержня при помощи резьбового соединения. Другие виды соединений, опробованные нами, по тем или иным причинам были отклонены [4].

Ячейка в сборе, состоит из металлической реторты, графитового тигля и алундовой электрозащитной вставки. Терморегулятор обеспечивает поддержание температуры с точностью ± 2 °С. Ячейка питается от источника стабилизированного тока. Для контроля силы тока и напряжения в цепь постоянного тока включены амперметр и вольтметр.

Металлические сплавы

Тестирование образцов анодов из металлических сплавов проводилось в криолито-глиноземном расплаве при поддержании следующих условий:

- криолитовое отношение электролита – 2,6;
- содержание глинозема в электролите – 4–6 %;
- температура электролиза, °С – 960 ± 2 ;
- межполюсное расстояние (МПП), см – 4,5–5,0;
- плотность тока на аноде, А/см² – 0,8;
- длительность электролиза, час – 7–16;
- погружение анода в электролит, см – $\approx 1,0$.

В рамках выбора материала для инертного анода, работающего при электролитическом получении алюминия, найдены некоторые зависимости коррозионной стойкости металлического сплава от его структурного и фазового состояния. В качестве модельного выбран наиболее изученный сплав системы Fe-Ni-Al с содержанием алюминия около 10 масс. %. Исследование сплава в литом состоянии показало наличие в его структуре двух фаз: β -фазу, представляющую собой твердый раствор железа в соединении NiAl с ОЦК решеткой, и γ твердого раствора алюминия в ГЦК Ni-Fe твердом растворе. Показано, что γ -фаза значительно лучше сохраняется в деградировавшем в процессе электролиза слое, в то время как темная фаза- β полностью окислилась [5].

Для уточнения состава структурных составляющих был выполнен микрорентгеноспектральный анализ в точечных областях сплава (рис. 2), (зона А: Al-5,56; Fe-35,83; Ni-58,61; зона В: Al-15,16; Fe-20,52; Ni-64,32. (масс. %)

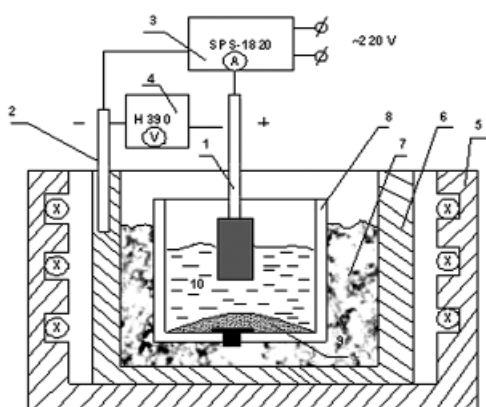


Рис. 1. Схема лабораторного электролизера: 1 – анод, 2 – катодный токоподвод; 3 – источник постоянного тока; 4 – регистрация напряжения на ячейке; 5 – печь сопротивления; 6 – металлический стакан; 7 – графитовая крошка; 8 – электроизолирующая вставка; 9 – катодный алюминий; 10 – электролит

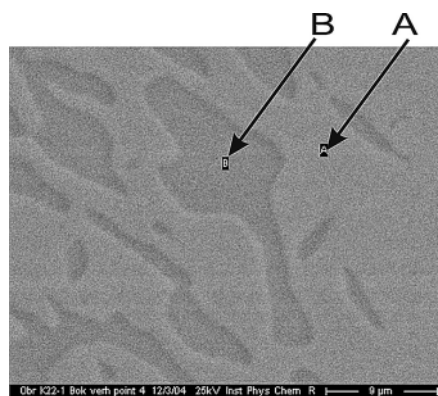


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок сплава: 60 % Ni + 30 % Fe + 10 % Al. Помечены точечные зоны А и В, в которых проводился микрорентгеноспектральный анализ

Судя по результатам анализа химический состав материала образца в светлых и темных участках (γ - и β -фазы) отличается друг от друга по содержанию Al и Fe. Таким образом, Fe-Ni-Al сплав с содержанием Al более 10 масс. % представляет собой эвтектику, состоящую из γ - и β -фаз. [6]. В однофазной области, согласно диаграмме состояния, γ -фаза должна иметь несколько большее, чем 50 % содержание никеля, а массовая доля Al не должна превышать 8 %. Учитывая эти результаты, были выплавлены и исследованы сплавы системы Ni-Fe-Al с низким содержанием алюминия (3–5 масс. %) с тем, чтобы получить в структуре только одну γ -фазу. Деградиционная стойкость однофазного материала при электролизе значительно выросла.

Одним из важных факторов получения гомогенной структуры является отжиг, а еще более эффективно – проводить высокотемпературную механическую обработку (ВТМО) с последующим отжигом. Влияние качества отжига видно на рис. 3.

В плохо отожженных сплавах, где сохранилась столбчатая структура зерен, наследованная при охлаждении сплава, окисление по границам направлено строго к центру (а). В образце, который прошел длительный отжиг и имел

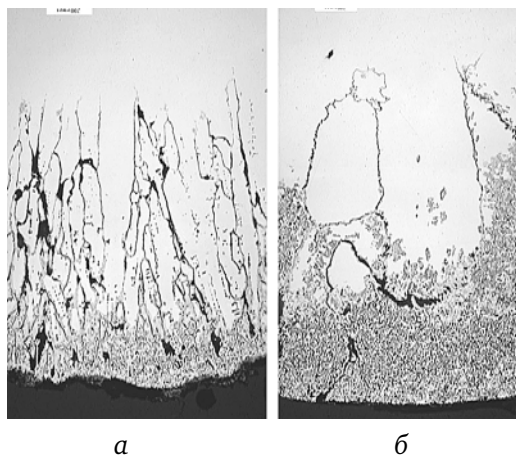


Рис. 3. Коррозия по границам зерен:
а – плохо отожженный сплав
б – сплав с равновесной структурой

равновесную структуру, также произошло окисление по границам, однако такая строгая направленность границ от поверхности к центру отсутствует (б).

Образцы, полученные с применением технологии ВТМО, почти сохраняют свою геометрическую форму после проведения электролизных испытаний; дефектный слой, образовавшийся на их поверхности, имеет меньший разброс по толщине по сравнению с образцами, которые не подвергались ВТМО. Данные отличия связаны с более высокой однородностью химического состава, полученной благодаря применению высокотемпературнойковки и отжигу. Образующаяся равновесная структура способствовала увеличению стойкости к электрохимической коррозии анодов одинакового состава.

По существу, взаимодействует с электролитом и обеспечивает работоспособность анода не столько сам сплав Fe-Ni, а соединения оксидов NiO и Fe₂O₃, которые образуют на поверхности никелево-железную шпинель NiFe₂O₄, при наличии легирующих добавок на рабочей поверхности материала возможно образование более сложных ферритов.

Практически во всех образцах сплавов после электролиза в приповерхностных слоях анода, имевшего контакт с криолито-глиноземным расплавом (к. г. р.), обнаружен прокорродировавший слой. Окисление поверхностного слоя анода связано с образованием NiFe₂O₄, Cu₂O, NiO, FeAl₂O₄, которые защищают сплав от интенсивной деградации. На поперечном срезе электрода виден ободок в виде кольца, имеющий отличный от основного металла контраст, который наблюдается во всех без исключения испытанных образцах. В зависимости от состава Fe-Ni-Al сплава, наличия небольших добавок легирующих элементов толщина кольца (приповерхностный слой) изменялась от 0,11 до 2 мм. Более плотный слой можно получить предварительным отжигом анода при температуре 1000–1100 °С. Созданию плотного самовосстанавливающегося окисленного слоя способствуют добавки Ce, Nb, Mn, Zr.

Было изучено окисление поверхности образцов сплавов при отжиге на воздухе и электролизе. Деградация Ni-Fe-Al однофазных сплавов происходит по двум основным механизмам: окисление поверхностного слоя анода с образованием рыхлой пленки, содержащей, в основном NiFe₂O₄; NiO; Fe₂O₃, а также слоя уже деградировавшего материала, в порах которого находятся компоненты к. г. р.; проникновение компонентов к. г. р. по границам зерен в глубь анода.

Структурное состояние материала анода, как было нами показано [6], оказывает заметное влияние на процесс сопротивления коррозии электрода. При исчезновении дендритов границы зерен г ГЦК Ni-Fe твердого раствора в той или иной степени могут также стать предпочтительными местами для окисления. Выделению по границам зерен также способствует распространение окисления вдоль этих зерен. При отсутствии выделений из г ГЦК Ni-Fe твердого раствора по границам зерен предпочтительное распространение окисления по ним подавляется. Пластическая деформация сплавов Ni-Fe-Al с однофазной структурой приводит к измельчению зерен г-твердого раствора. Отжиг деформированных сплавов сопровождается рекристаллизацией, которая приводит к образованию равновесных зерен. Такая равновесная однофазная структура с отсутствием кристаллов вторых фаз с раздробленными после деформации и изолированными частицами примесей должна обеспечивать в соответствии с существующими теориями о коррозионной стойкости металлических материалов, наибольшую стойкость анода в процессе электролиза.

Керметы, порошковая металлургия

Нами исследована возможность применения некоторых методов порошковой металлургии для синтеза керметов. Разработана технология формирования анодов из трехфазных (никелевый феррит, оксид никеля и металлическая составляющая) материалов, предусматривающая оптимизацию режимов спекания, подбор оптимального фракционного состава порошков, стабилизационный отжиг спеченных керметов.

Технология получения порошка шпинели NiFe₂O₄ заключается в смешении порошков оксида железа Fe₂O₃ и оксида никеля NiO, прессовании заготовок, термообработке прессовок на воздухе при температуре 1000–1200 °С и размоле спеченных заготовок. Общая технологическая схема получения керметов заключается в смешении порошков феррита никеля NiFe₂O₄, оксида никеля NiO и металлических порошков (меди, серебра), прессовании до плотности около 60% и спекании в потоке аргона [4, 7].

Результаты проведенных исследований спекания прессовок по десяти режимам показали наибольшую целесообразность следующего режима спекания: нагрев за 4 часа до 1350 °С, выдержка при этой температуре 4 часа, далее охлаждение с печью. Средняя плотность образцов составила 5,5 г/см³ при разбросе плотности от 5,46 до 5,52 г/см³.

Химический состав определялся как на основной фазе (шпинели) так и на фазах, содержащих много никеля и меди. Ошибка определения содержания Fe, Ni и Cu составляла ≈ 0,2 ат. %. Сравнительными исследованиями химического состава структурных составляющих керметов (шпинели, фазы на основе оксида никеля и металлической фазы на основе меди) в центральной и подошвенной части образцов после отжига при 1000 °С в течение 10 и 50 часов установлена их стабильность.

При проведении тестовых испытаний была отмечена хорошая стабильность прохождения электролиза. Обратная э. д. с. находилась на уровне 2,1–2,3 в, газ хорошо выделялся. Керметные аноды после тестирования не имеют следов коррозии. Как правило, после тестовых испытаний геометрические размеры анодов не изменились (рис. 4).

Тестирование образцов в электролите показало, что за время электролиза (8–16 часов) их геометрические размеры остались прежними, заметных признаков коррозии не имеют, наблюдается незначительный износ.

Сравнение микроструктур материала в исходном состоянии и после тестирования показало, что пропорции между металлической фазой и фазами NiO и NiFe₂O₄ не меняются и остаются для работавшего в криолите образца приблизительно такими же, как и для образца в исходном состоянии (рис. 5).



Рис. 4. Кермет, состава NiFe₂O₄; 18% NiO; 17% Cu; частицы Cu < 10 мкм после 8 час. электролиза

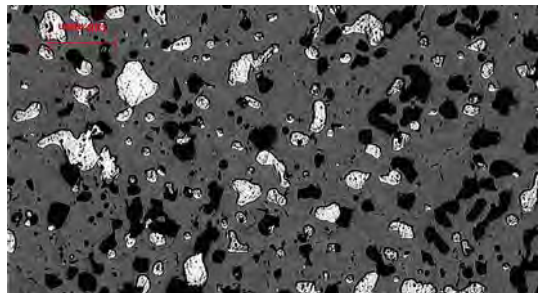


Рис. 5. Микроструктура кермета после электролиза 8 час

Керметы, плазменное напыление

Для получения анода из кермета применяли также метод плазменного напыления [4, 8]. При получении керметных анодов состава NiFe₂O₄–18%NiO–17%С и плазменным напылением в ИМЕТ РАН был разработан и реализован способ с местной газовой защитой, что позволяет устранить тепловое воздействие плазменного потока на формируемое покрытие и напылять компактные материалы толщиной несколько миллиметров. Существенное значение имеет подготовка исходного, напыляемого порошка кермета. Исследовано два метода подготовки порошка: первый предусматривает приготовление механической смеси керамики и металла, второй – металлическая и керамическая составляющие соединены в одной частице механическим легированием с последующим спеканием и размолотом, которое поводилось в планетарной мельнице. При напылении этих двух видов порошков получаем совершенно разную структуру: в первом случае медные дискообразные частицы толщиной примерно 6 мкм перемешаны с частицами керамики (рис. 6 а), во втором случае металлическая компонента не фиксируется оптической микроскопией в состоянии после напыления (рис. 6 б).

Вытянутые и ориентированные вдоль линий электрического тока медные частицы – это преимущества структуры, сформированной плазменным напылением, по сравнению со структурой, полученной при прессовании.

При последующем отжиге металлический компонент выделяется из твердого раствора в виде мелкодисперсных шариков, диаметр которых пропорционален времени и температуре отжига. Металлический компонент кермета относительно равномерно распределен в кермете.

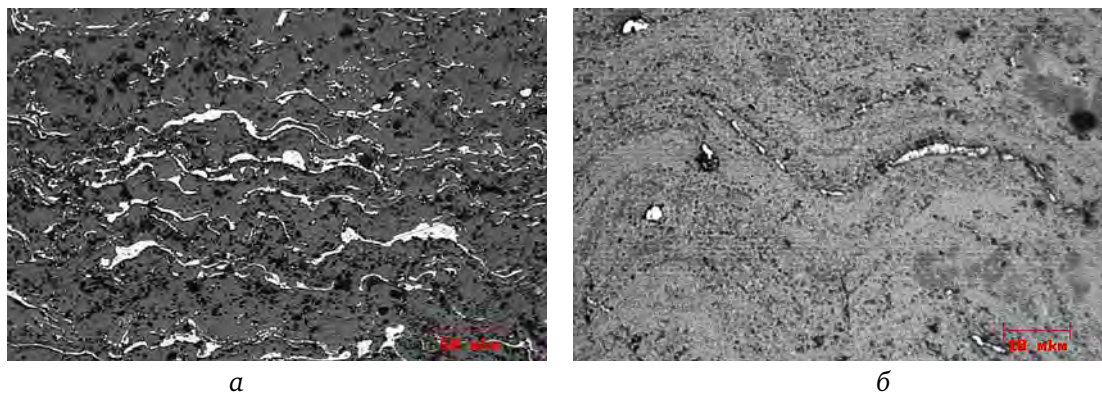


Рис. 6. Шлиф поперечного сечения керметного анода $\text{NiO-NiFe}_2\text{O}_4\text{-17\%Cu}$
 а – механическую смесь металла и керамики; б – порошки, внутри каждой частицы которых присутствуют и металл, и керамика

Испытания керметов, полученных плазменным напылением, показали, что расчетный износ анодов на лучших образцах составил 0,75 мм в год [7].

Композиционные материалы

В нашей работе проводились исследования образцов, относящихся к классам металлических сплавов и керметов. При этом среди всех наших образцов по технологии их получения и материалу рабочего слоя можно выделить пять типов анодов [4, 9–11]:

1 тип – однородные металлические аноды из сплава $\text{Ni-6Al-10Cu-11Fe-X}$, полученные по технологии СВС-спекания, где X – небольшая (1–3 %) добавка некоторых элементов. Для образцов данного типа после электролизных испытаний характерно вследствие их высокой остаточной пористости (28–35 %), некоторое увеличение массы, наличие легко отделяемых окисленных слоёв, а также некоторое набухание нижней части, которая погружалась в электролит.

2 тип – однородные металлические аноды из сплава $\text{Ni-6Al-10Cu-11Fe-3Zn}$, полученные методом горячего прессования при давлении 300 атм и температуре синтеза 1000, 1200 и 1300 °С. В процессе электролизных испытаний не происходило набухания и увеличения массы образцов, а, напротив, образцы теряли массу, в результате отслоения продуктов окисления. Значительного увеличения стойкости в криолито-глиноземном расплаве, на данном типе анодов не наблюдалось (рис. 7).

3 тип – капсулированные аноды, полученные по гибридной технологии, сочетающей в себе СВС-спекание и плазменное напыление керметного покрытия. В этом случае плотное керметное плазменное покрытие состава $\text{Cu – 17\%, NiFe}_2\text{O}_4\text{ – 65\%, NiO – 18\%}$ должно защитить пористую металлическую сердцевину, полученную СВС-спеканием, от атомарного кислорода и фтористых солей (рис. 8).

4 тип – капсулированные аноды, полученные по гибридной технологии, сочетающей в себе горячее прессование и плазменное напыление керметного покрытия. Сердцевина этого типа анодов изготовлена методом горячего прессования, и может быть как металлической, так и металлокерамической, как однородной, так и градиентной. При плазменном напылении керметного покрытия оказалось, что в большинстве случаев покрытие растрескивается сразу после его нанесения.

5 тип – однородные и градиентные металлокерамические аноды, полученные методом горячего прессования. Технология горячего прессования способна обеспечить получение плотных керметных материалов с высоким содержанием оксидных фаз. Кроме того, возможно изготовление градиентных образцов с плотным и надежно закрепленным керметным наружным слоем. Образцы данного типа показали в нашей работе наибольшую стойкость на электролизных испытаниях.

Новым техническим решением в создании инертного анода является синтез капсулированного материала, представляющего собой беспористую многослойную композицию с барьерными защитными слоями, способными увеличить стойкость анода одновременно и к воздействию атомарного кислорода, и к электрохимической коррозии в процессе электролиза. Внешний беспористый слой из оксидной керамики

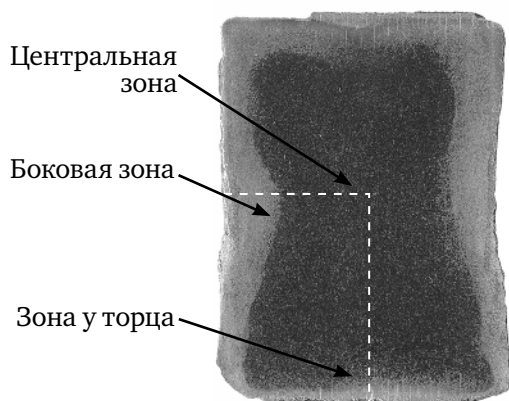


Рис. 7. Характерный вид разреза образцов, прошедших испытания

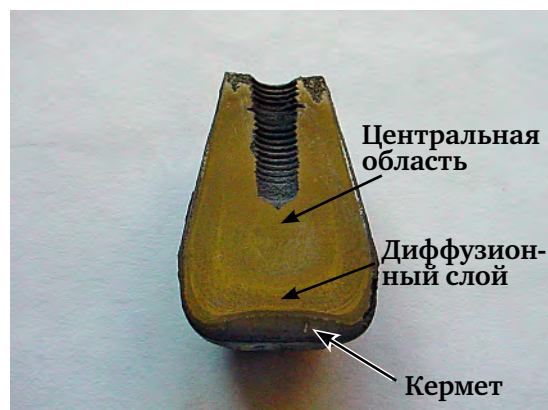


Рис. 8. Капсулированный анод с однородной пористой сердцевиной

и кермета защищает материал от воздействия атомарного кислорода (в процессе разрезания ионов кислорода на аноде). Термин «капсулированный» указывает на необходимость полной изоляции поверхности анода (включая и место контакта с электрической шиной) путем нанесения беспористого оксидного (керметного) покрытия, например, по технологии плазменного напыления. Следующий слой (или несколько слоев при разных соотношениях оксида и металла) – перемешанный, выполненный из смеси оксида с интерметаллидом, несет в себе двойную защиту. От воздействия атомарного кислорода защищает оксидная составляющая, а наличие интерметаллида снижает химический потенциал протекания электрохимической коррозии. Наконец, центральная часть анода состоит из металлического сплава (интерметаллида), обладающего высокой тепло- и электропроводностью и приемлемой устойчивостью против электрохимической коррозии. В этом случае металлическая сердцевина позволяет достаточно просто решить проблему крепления шины. Изготовление внутренних слоев анода осуществлялось методами порошковой металлургии или методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Синтезированные аноды прошли электролизные испытания, в ходе которых установлена их относительно высокая стойкость: образцы отработали 72 ч без заметной коррозии.

Отработаны оптимальные технологические режимы горячего прессования, обеспечивающие получение беспористых керметных материалов с высоким содержанием оксидных фаз. Изготовлены градиентные композиционные аноды с надежно закрепленным керметным наружным слоем.

Максимальную стойкость к криолито-глиноземному расплаву на электролизных испытаниях показали металлокерамические образцы, изготовленные по технологии горячего прессования. Это связано, прежде всего, с тем, что при высоком содержании NiFe_2O_4 и NiO рабочий материал этих образцов имеет низкую остаточную пористость. При этом скорость проникновения по механизму межзеренной миграции компонентов криолита в глубь образца невысока, а окисление металлической связки сильно тормозится за счет закрепления образующейся окалины между частицами NiFe_2O_4 и NiO . В процессе электролизных испытаний градиентного образца в ряде случаев происходило проникновение компонентов криолита в металлическую сердцевину образца, что, по-видимому, обусловлено одной из двух следующих причин:

- образование расслоенных трещин вблизи границы раздела между слоем с 70%-ным содержанием оксидных фаз и металлическим слоем, из-за резкого рассогласования по ТКР. Данная причина может быть устранена с помощью градиентного подхода, т.е. создания в исходных анодах плавного перехода по концентрации оксидных фаз в направлении от поверхности к центру.
- диффузия алюминия из объема металлической сердцевины к границе раздела с керметом, активированная металлотермической реакцией с ферритом никеля и выделением на поверхности атомарного кислорода. Это приводит к образованию оксида алюминия и последующему вытеснению криолита (который изначально проник в образец путем миграции по границам зерен) в направлении центра анода.

Перспективным направлением является также сочетание технологии горячего прессования с последующим плазменным напылением на поверхность анода беспористого защитного оксидного слоя. Однако для этого необходимо продолжить исследования по оптимизации режимов плазменного напыления с целью обеспечения высокой адгезии и низкой остаточной пористости напыленного керметного слоя. При этом керметный слой может формироваться на градиентном материале с плавным концентрационным профилем, либо на однородном образце с повышенным содержанием оксидной фазы.

Помимо подбора самого материала ведутся исследования по разработке низкотемпературного электролита, который бы позволил снизить температуру на 150–200 °С. При этих температурах (850 °С и ниже) скорость растворения глинозема снижается и поэтому для такого электролита более перспективен калиевый криолит. Другая проблема – создание смачиваемых алюминием покрытия-подины, решение которой позволит уменьшить межполюсное расстояние до 1,5–2 см. Перспективной представляется технология с использованием электролизеров с биполярными вертикальными электродами, одна сторона которых – катодная, смачивается алюминием, а другая – инертный анод. В настоящее время РУСАЛом в Красноярске создан целый ряд электролизных установок до силы тока 5 кА, где предполагается проведение длительных ресурсных испытаний по оценке материалов инертного анода и смачиваемого катода, разработке новой конструкции электролизера с вертикальными электродами для выдачи необходимых данных для промышленной реализации электролизеров с инертными анодами [11].

Заключение

Проведены исследования по разработке принципов создания материалов и способов получения малорасходуемых (инертных) анодов для алюминиевых электролизеров по трем основным группам: металлическим сплавам, керметам, композиционным материалам. Подобран базовый сплав в системах Ni–Fe–Al (Cu)–Me для инертных анодов с получением однородной структуры путем использования прокатки и отжига. По керметным материалам опробованы различные составы, режимы прессования и спекания, для получения керметных анодов газотермическим напылением была разработана и реализована технология с местной газовой защитой, основным конструкционным элементом которой является насадка к плазмотрону. Новым техническим решением по созданию инертного анода является синтез капсулированного градиентного материала, представляющего собой беспористую многокомпонентную композицию с барьерными защитными слоями, способными увеличить стойкость одновременно и к воздействию атомарного кислорода и к электрохимической коррозии в процессе электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер Ю. А. Перспективные способы получения алюминия и соединений на его основе // Технология легких сплавов. 2010. № 1, с. 55–66.
2. Инертные аноды в электролитическом производстве алюминия. Рожков Д. Ю., Лайнер Ю. А., Самойлов Е. Н. // Химическая технология. 2004. № 12. с. 21–28.
3. Лайнер Ю. А., Самойлов Е. Н., Ветчинкина Т. Н. Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН – 70 лет. // Сб. научн трудов под ред. Акад. К. А. Солнцева. – М.: Интерконтакт Наука. 2008. С. 329–370.
4. Лайнер Ю. А., Лякишев Н. П., Алымов М. И., Калита В. И., Левашов Е. А., Сенатулин Б. Р. Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2004, с. 50–59.
5. Лякишев Н. П., Лайнер Ю. А., Самойлов Е. Н., Рохлин Л. М., Дашевский В. Я., Рожков Д. Ю. Сборник тезисов докладов. II-я международная научно-практическая конференция. Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы. 20–22 ноября 2006 г. МИСиС. Москва. 2006. С. 40–43.
6. Самойлов Е. Н., Лайнер Ю. А., Коган Д. О., Гусев А. О., Шехерев В. А. Сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. «Проблемы и перспективы». Москва. 16–18 февраля 2009 г. М.: МИСиС. С. 262.

7. Синтез и испытание инертных анодов при электролизе криолито-глиноземных расплавов. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Калита В.И., Лайнер Ю.А., Самойлов Е.Н., Ветчинкина Т.Н., Рожков Д.Ю.//Химическая технология, М.: 2006 г., № 5, стр. 19–24.

8. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Калита В.Н., Лайнер Ю.А. Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности России//РАН – ОАО «Русский алюминий», – М.: 2003. Вып. второй. С. 121–134.

9. Исследование синтеза и стойкости инертных анодов при электролизе криолито-глиноземных расплавов. Лякишев Н.П., Лайнер Ю.А., Рожков Д.Ю., Левашов Е.А., Самойлов Е.П., Сенатулин Б.Р. Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2005 г., № 6, С. 23–29.

10. Синтез и испытание однородных и градиентных материалов для инертных анодов при электролизе криолито-глиноземных расплавов. Лайнер Ю.А., Левашов Е.А., Самойлов Е.Н., Ветчинкина Т.Н., Рожков Д.Ю., Сенатулин Б.Р. Химическая технология. 2007 г., № 2, с. 69–76.

11. Создание технологии электролиза на инертных анодах. Д.А. Симаков, А.В. Фролов, А.О. Гусев. ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия. Второй международный конгресс «Цветные металлы-2010», 2–4 сентября, г. Красноярск, Раздел VI, Получение алюминия.

ВЯЗКОСТЬ КОКСОПЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В.К. Фризоргер¹, Э.М. Гильдебрандт², Е.П. Вершинина², Е.Н. Маракушина¹

¹ ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

² Институт цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВПО
«Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Введение

Главные требования к качеству анода Содерберга алюминиевого электролизёра заключаются в обеспечении экологической безопасности, низком расходе углерода и малом удельном электрическом сопротивлении этого узла. Достижение таких задач обеспечивается, в основном, тремя взаимосвязанными способами:

- созданием и внедрением новых конструктивных и технологических разработок;
- корректировкой качества анода и условий проведения электролиза по результатам технологического опробования анодной массы или по свойствам образцов, отобранных из тела анода;
- изучением физико-химических свойств исходных материалов и процессов, протекающих при производстве анодной массы и формировании анода в алюминиевом электролизёре.

В последние годы активно внедряются новые технологические решения и, на наш взгляд, меньше внимания уделяется изучению физико-химических свойств массы и процессов, протекающих в аноде.

Анод алюминиевого электролизёра представляет собой композиционный материал, состоящий из каменноугольного пека и нефтяного кокса. В последние годы изменилось соотношение между этими компонентами. Если в «жирной» анодной массе содержание пека составляло 32%, то в «сухом» аноде оно уменьшилось до 28%, а в «коллоидном» – до 24%.

Одновременное снижение содержания пека и увеличение дисперсности пылевой фракции кокса при существующей технологии смешения может привести к агрегации частиц кокса. При этом снижается степень гомогенизации, если под этим понимать равномерность компонентного и зернового составов кокса в любых микрообъёмах системы [1]. В технологическом плане возникает «непромес» анодной массы. Например, в изломе одного из случайно выбранных комков массы обнаружена поверхность, не смоченная пеком (рис. 1), что свидетельствует о плохом смешении.



Рис. 1. Область кокса, не смоченная пеком

Существующая технология анода Содерберга основана на смешении жидкого пека с коксовой шихтой с образованием анодной массы. Фракционный и гранулометрический состав шихты включает как крупные, так и мелкие частицы. В последнее время отмечается тенденция увеличения в ней содержания мелкодисперсной фракции кокса ($-0,074$ мм или $-0,044$ мм). Возникающие при этом трудности образования

однородной коксопекковой смеси привели к созданию новой двухстадийной схемы смешения. В этом случае сначала смешивается и гомогенизируется жидкий пек с пылевой фракцией кокса, с образованием пылепекковой композиции (ППК). Затем производится смешение ППК с крупными фракциями коксовой шихты по традиционной схеме. Вязкость таких композиций в интервале температур 348–473 К изучалась в работе [2]. Измерения проводились на компрессионном вискозиметре для «жирной» анодной массы и пылепекковых композиций, включающих 10, 25, 40, 50, 60 и 70 % мельничной пыли нефтяного кокса с 80 % содержанием частиц класса – 0,074 мм.

По нашему мнению, полезно рассматривать ППК как один из специфических классов структурированных дисперсных систем. Их текучесть обусловлена наличием жидкой дисперсионной среды – каменноугольного пека, коксовая фракция является полидисперсной твёрдой фазой композиции.

В данной работе приведены обобщённые результаты исследований вязкости пылепекковых композиций, проведённых за последние годы [3, 4] в рамках проекта «Экологический Содерберг».

Вязкость пека

Вязкость – важнейшая реологическая характеристика – от которой зависят температурные режимы работы оборудования складов пека и смесителей при производстве анодной массы, рецептура коксопекковой композиции и условия формирования анода. Контроль и разработка научно-обоснованных требований по этому показателю, введение его в нормативные документы позволят стабилизировать свойства связующего, улучшить эксплуатационные характеристики оборудования и самой анодной массы [5].

Нам известны несколько работ [1, 6, 7], в которых приведены результаты измерений вязкости (μ) пеков, имеющих температуру размягчения 338 К, 356 К, 418 К, 363–370 К и 378 К. В последние годы значительно изменился спектр и качество углеродных материалов, поставляемых для алюминиевой промышленности, например, стали использовать высокотемпературные пеки с температурой размягчения > 383 К. Отставание исследовательской базы стимулировало технологов к введению измерений величины μ в качестве серийного метода контроля производства.

Вязкость измерялась на вибрационном вискозиметре конструкции Института металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург) [8]. Сущность метода заключается в измерении параметров вынужденных колебаний зонда вискозиметра при погружении его в среду. Руководствуясь теорией метода вибрационной вискозиметрии, по значениям этих параметров определяют вязкость.

Объектами исследования являлись три пека (1), (2) и (3), имеющие температуру размягчения (по Метлеру), К: 361 (пек 1), 386 (пек 2) и 393 (пек 3). Температурный интервал измерений 430–750 К.

Температурные зависимости вязкости пеков приведены на рис. 2. Можно отметить, что такой вид графиков получен в работе [7]. Графики условно можно разбить на три участка. На первом ($T = 430\div 510$ К) наблюдается резкое уменьшение величины μ для всех рассматриваемых пеков с 750 (1), 1400 (2) и 1900 (3) мПа·с до значений единиц мПа·с. На втором ($T = 510\div 750$ К) участке все пеки имеют минимальную вязкость (2–10 мПа·с), которая практически не зависит от температуры, это «чёрная вода». На третьем ($T > 750$ К) – μ резко возрастает. Полученные U-образные кривые «вязкость–температура», по-видимому, являются особенностью пеков, в которых физические процессы сопровождаются химическими превращениями, завершающимися образованием структуры полуккокса при $T = 770\div 820$ К.

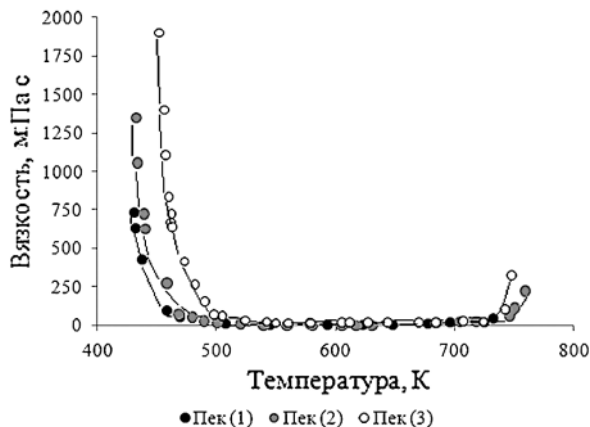


Рис. 2. Зависимость вязкости пеков от температуры

Обработка результатов измерений проведена по уравнению Френкеля. Логарифмическое преобразование показало, что на начальном участке (430–510 К) возникает пересечение линий при $T = 500$ К. Вероятно, это связано с изменением структурных единиц и энергии активации (E_A) вязкого течения. Вся температурная зависимость в логарифмических координатах состоит из четырёх участков с точками пересечения вблизи температур 500, 600 и 660 К. Результаты расчётов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты в уравнении Френкеля $\ln \dot{\epsilon} = A + (B/T)$, (мПа·с)

Пек	Температура, К	A	B	Достоверность аппроксимации
(1)	430–470	- 27	14400	0,99
	500–600	- 8	5300	0,96
	680–740	27	- 17000	0,99
(2)	430–500	- 25	13900	0,99
	520–580	- 9	5400	0,99
	680–750	21	- 17900	0,83
(3)	430–500	- 25	14000	0,97
	520–580	- 5	4300	0,93
	680–740	29	-18400	0,86

Для всех пеков энергия активации вязкого течения имеет близкие значения: $E_A \sim 118$ кДж/моль при низких температурах (430÷500 К) и 40 кДж/моль при более высоких (500÷550 К). В области $T = 600$ –700 К величина μ не зависит от температуры, увеличиваясь затем с энергией активации 150 кДж/моль. Можно сказать, что данное физическое свойство отражает комплекс сложных структурных и химических превращений, протекающих в пеках при нагревании.

Вязкость коксопексовых композиций

Проведены исследования вязкости ППК, включающие:

1. Измерение вязкости композиций на основе трёх пеков в интервале температур при содержании мелкодисперсного кокса класса – 0,074 мм 15, 30 и 50 %;
2. Измерение вязкости систем с различным гранулометрическим составом пылевой фракции коксовой шихты.

При введении кокса в пек вязкость системы увеличивается. Типичные температурные зависимости величины μ композиций на основе пека (3), содержащих 15, 30 и 50 масс. % кокса класса – 0,074 мм, приведены на рис. 4. Видно, что принципиальный вид U-образной кривой с областью минимальной вязкости сохраняется. Для всех образцов ППК добавление достаточно большого количества мелкодисперсного кокса (до 30 %) не приводит к резкому возрастанию μ , а составы с 50 % пыли характеризуются повышенными её значениями. Схожие результаты получены в работе [2], где вязкость ППК, содержащих от 10 до 60 % кокса с частицами размером – 0,074 мм, измерялась в более узком интервале $T = 348$ –473 К.

Температурные зависимости величины μ для ППК при $T = 460$ –560 К описываются уравнением Френкеля. Результаты обработки для систем с добавкой 30 % кокса приведены на рис. 5.

Наклон линий позволяет определить энергию активации вязкого течения композиций, которая составила 93,5, 90,5 и 78,5 кДж/моль соответственно для систем на основе пеков (1), (2) и (3). Таким образом, влияние температуры на вязкость ППК меньше, чем на вязкость пеков.

Представляет интерес определение влияния размера частиц кокса на вязкость композиций. Измерялась вязкость пылепексовых композиций на основе высокотемпературного пека (ВТП) с температурой размягчения 386 К (по Метлеру). Пылевую фракцию представляли три класса частиц размером, мм: – 0,125 + 0,08; – 0,08 + 0,044; – 0,044. Содержание кокса в ППК составляло 30 и 50 %. Составы исследованных систем приведены в табл. 2. Результаты измерений представлены на рис. 6 и 7.

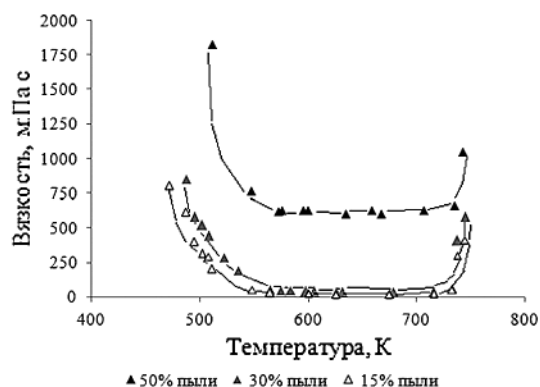


Рис. 4. Зависимость вязкости ППК от температуры

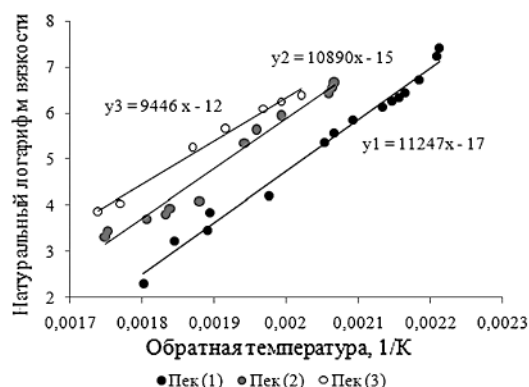


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры для композиций с 30 % кокса

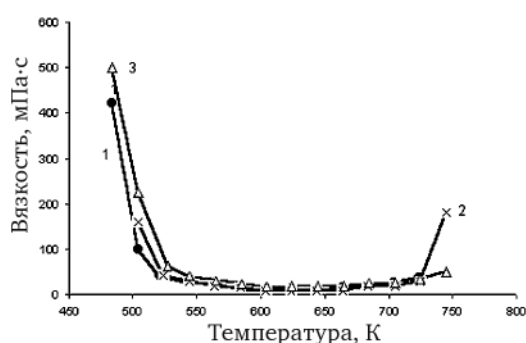


Рис. 6. Зависимость вязкости от температуры для составов 1–3

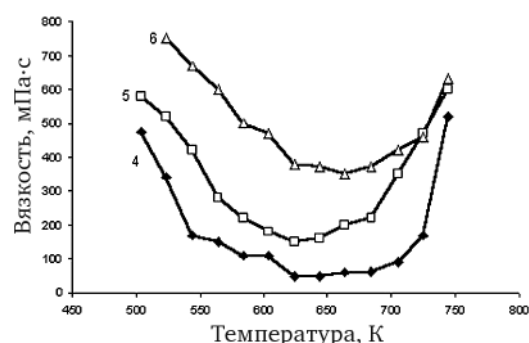


Рис. 7. Зависимость вязкости от температуры для составов 4–6

Таблица 2

Составы пылепексовых композиций

Содержание кокса в ППК	№ состава	Гранулометрический состав кокса, мм
30 %	1	- 0,125 + 0,08
	2	- 0,08 + 0,044
	3	- 0,044
50 %	4	- 0,125 + 0,08
	5	- 0,08 + 0,044
	6	- 0,044

Все зависимости на рис. 6 и 7 имеют форму U-образной кривой. Широкий температурный минимум (550÷700 К) отмечен для составов с 30% кокса. Наименьшие значения μ составляют 5÷10 мПа·с для систем с крупными фракциями кокса и 15–20 мПа·с для состава на основе фракции – 0,044 мм. По наклонным участкам зависимостей μ (Т) можно заключить, что с ростом степени дисперсности вязкость при данной температуре возрастает.

Более узкий минимум вязкости имеют составы с 50% коксовой пыли. Для них отчетливо проявляется влияние на μ размеров частиц кокса. Уменьшение их приводит к последовательному увеличению вязкости – от 50 мПа·с ($\mu_{\min}$ для фракции – 0,125+0,08 мм) до 350 мПа·с (– 0,044 мм).

С ростом содержания кокса от 30 до 50% величина $\mu_{\min}$ значительно повышается: в 5 раз для состава на основе фракции – 0,125+0,08 мм и в 17 раз – для фракции – 0,044 мм.

Для получения зависимости вязкости от содержания коксовой пыли (C_K) проведены дополнительные исследования. Для этого готовили композиции на основе двух

видов пека: среднетемпературного (СТП) и высокотемпературного (ВТП), имеющих температуру размягчения 361 и 386 К, соответственно. Использовалась коксовая пыль фракции – 0,074 мм, содержание которой составляло 15÷57 %. Измерения проводили при $T = 600$ К в зоне минимальной вязкости. Результаты приведены на рис. 8. Видно, что резкое увеличение вязкости происходит при $C_K > 30$ %.

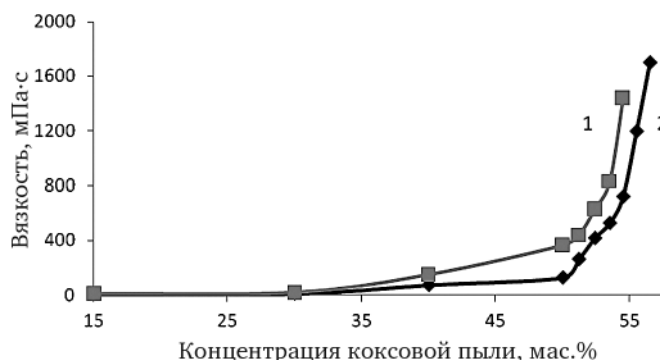


Рис. 8. Зависимость минимальной вязкости от содержания коксовой пыли фракции – 0,074 мм (1 – пек ВТП; 2 – пек СТП)

В исследованном интервале C_K экспериментальные зависимости можно описать экспоненциальными уравнениями (коэффициент аппроксимации $R^2 = 0,9$):

- для ППК на основе СТП $\mu = 0,99 \exp(0,125 \cdot C_K)$;
- для ППК на основе ВТП $\mu = 0,26 \exp(0,141 \cdot C_K)$.

Эти уравнения полезны для проведения технологических расчётов вязкости ППК при двухстадийной схеме производства анодной массы.

Полученные результаты по измерению вязкости ППК полезны при разработке параметров процесса смешения пека и коксовой пыли в двухстадийной технологии изготовления анодной массы с пониженным содержанием пека. Необходимо учитывать следующие обстоятельства:

1. Для обеспечения низкой вязкости смеси следует поддерживать температуру процесса 550÷600 К.
2. Если отсутствуют технологические возможности создания такой температуры в гомогенизаторе, то содержание коксовой пыли в ППК не должно превышать 30 %.
3. При обычной температуре смешения 473 К ожидаемое значение вязкости ППК с 30 % коксовой пыли может составить 400 ÷ 800 мПа·с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Янко Э. А. Аноды алюминиевых электролизёров. М.: Руда и металлы, 2001.
2. Torkler K. // Light Metals. 1998. P. 455.
3. Гильдебрандт Э. М., Фризоргер В. К., Вершинина Е. П., Кравцова Е. Д. // Изв. Вузов. Цв. Metallургия. 2008. № 6. с. 27.
4. Гильдебрандт Э. М., Фризоргер В. К., Вершинина Е. П. // Изв. Вузов. Цв. Metallургия. 2009. № 1. с. 27.
5. Ласукова Л. П., Гребёнкин А. Ф., Жуйкова Л. П. // Цв. металлы. 1986. № 3. С. 53.
6. Itskov M. L., Ynko E. A., Dybina M. P., Denisenko V. J. // Light Metals. 1992. P. 1351.
7. Скрипченко Г. Б., Некифоров Д. В. // Химия твёрдого топлива. 1999. № 4. С. 28.
8. Арсентьев П. П., Яковлев В. В., Крашенинников М. Г. и др. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Metallургия, 1988.

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ РАБОЧЕЙ ЧАСТИ САМООБЖИГАЮЩЕГОСЯ АНОДА АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРОВ

А. А. Альшанская, А. Н. Анушенков

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Рассмотрены основные проблемы формирования анода Содерберга. Освещены пути улучшения рабочей части анода. Представлено устройство для подрезки периферийной части анода, его дегазации и уплотнения.

В настоящее время около 72% выпускаемого российского алюминия производится на электролизёрах с технологией самообжигающегося анода [1].

В данной технологии анодная масса, приготовленная на основе нефтяного кокса и каменноугольного пека, загружается в верхнюю часть металлического анодного кожуха. По мере расходования анода в процессе электрохимической реакции, анодная масса непрерывно продвигается к подошве анода в зону высоких температур. Смесь нефтекокса и каменноугольного пека при этом претерпевает термические изменения, в результате которых на подошве анода формируется обожжённое электропроводное углеродное тело [2].

При работе алюминиевого электролизёра Содерберга формирование структуры анода обеспечивается за счёт самоуплотнения анодной массы под собственным весом в зоне расплавления. При этом в зоне соприкосновения анодной массы с анодным кожухом, ввиду наличия тепловых потерь, расплавление происходит со следующими нежелательными процессами:

- прилипание анодной массы к кожуху;
- возникновение разрывов в целостности столба анодной массы;
- образование пузырей воздуха и газов в коксующейся части тела анода.

Все это приводит к ухудшению качества анода, увеличению расхода сырья и снижению экономических показателей работы электролизёра.

Для оптимизации данных параметров работы электролизёра необходимо формировать качественный анод, который на уровне подошвы имеет высокую плотность, однородность и механическую прочность.

Так как образование большинства причин нарушений работы анода, оказывающих влияние на качество формируемого анода, берет начало в жидкой (пластичной) фазе анода, то достичь этого можно путём уплотнения и дегазации загруженной анодной массы на поверхности и глубинной части расплавленного участка анода [3].

С этой целью разработано устройство для формирования рабочей части самообжигающегося анода алюминиевого электролизёра

Общий вид устройства для формирования рабочей части самообжигающегося анода алюминиевого электролизёра представлен на рисунке 1.

Устройство содержит самоходную тележку, на которой установлен манипулятор, рабочим инструментом которого является нож.

Нож снабжён газоотводящими каналами и прорезью для ограничения хода движения. К ножу присоединён пьезоэлектрический излучатель ультразвуковых колебаний, получающий сигнал через сетевой кабель от ультразвукового генератора. Генератор устройства расположен в кабине оператора машины.

Для выполнения технологических операций самоходную тележку устанавливают параллельно продольной стороне электролизёра. Исполнительный механизм, находящийся в транспортном положении, переводят в рабочую зону манипулятором таким образом, что нижняя заострённая часть ножа устанавливается вдоль борта внутри анодного кожуха с наклоном к аноду. Гидромотором создаётся давление на нож, который прорезает периферию анода до конуса его спекания. Ограничение хода ножа осуществляется наличием прорези на ноже. Реверсивным включением гидромотора нож перемещают вверх и цикл прорезки периферии анода повторяется. При повышенном усилии резания включают ультразвуковой генератор. Передаваемый от генерато-

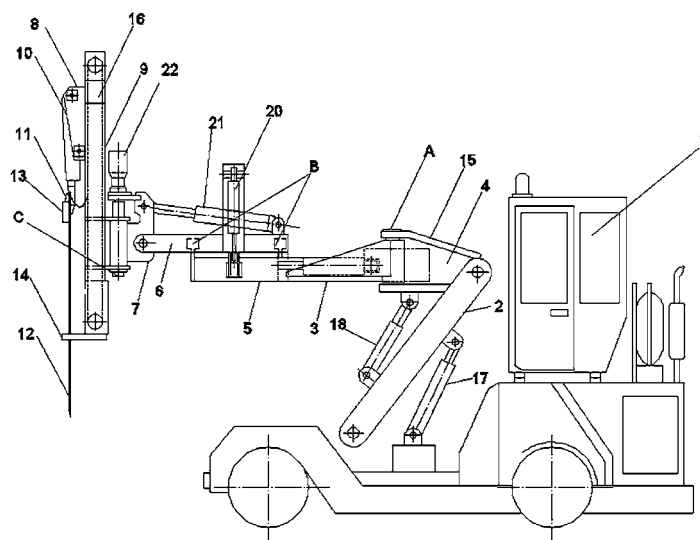


Рис. 1. Общий вид устройства для формирования рабочей части самообжигающегося анода алюминиевого электролизёра. 1 – самоходная тележка; 2 – выдвижная стрела; 3 – горизонтальная стрела; 4, 5, 6 – соответственно входная, промежуточная и выходная секции стрелы, 7 – рычаг; 8 – исполнительный механизм; 9 – направляющая рама; 10 – каретка; 11 – сетевой кабель генератора ультразвуковых колебаний; 12 – нож; 13 – пьезоэлектрический преобразователь ультразвуковых колебаний; 14 – направляющая опора; 15 – манипулятор; 16 – цепная передача; 17, 18, 19, 20, 21 – гидроцилиндр; 22 – гидромотор; А, В и С – шарниры

ра ультразвуковых колебаний, через сетевой кабель, сигнал преобразуется пьезоэлектрическим преобразователем, и передаётся ножу в виде колебаний. За счёт энергии колебаний нож обеспечивает прорубание особо прочных мест периферии анода [4].

После подрезки периферийной части анода нож вводится в анод для дегазации. Ультразвуковые колебания, распространяясь по телу анода, приводят к слиянию мелких пузырьков воздуха и газов коксования. В результате чего, более крупные пузырьки воздуха и газов коксования поднимаются на поверхность анода по специально выполненным газоотводящим каналам ножа в газосборный колокол.

Технический результат применения устройства – механически прочный сформированный анод, уменьшение удельного расхода анодной массы, съёма угольной пены, снижение энергопотребления, за счёт формирования однородной структуры анода в процессе коксования [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Фризоргер В. К. Технология коллоидной анодной массы для анода Содерберга. / В. К. Фризоргер, С. А. Храменко, А. Н. Анушенков // Алюминий Сибири – 2008 // Труды международного научного семинара (сентябрь). – Красноярск, 2008. – с. 209–212.
2. Янко Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров : науч. изд. / Э. А. Янко. – М.: Руда и металлы, 2001. – 671 С.
3. Альшанская А. А. Разработка технологии дегазации анодной массы в процессе формирования анода Содерберга с верхнимтокоподводом // Сб. материалов Всероссийской научно-тех. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. МИОЦ ВПО «СФУ». – Красноярск, 2008. – 453 с.
4. Альшанская А. А., Анушенков А. Н. Устройство подтрамбовки и дегазации анодной массы в процессе формирования анода Содерберга // Сб. материалов Всероссийской научно-тех. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. МИОЦ ФГОУ ВПО «СФУ». – Красноярск, 2009–246 с.
5. Альшанская А. А. Технология дегазации анодной массы в процессе формирования анода Содерберга с верхнимтокоподводом // Сб. материалов Всероссийской научно-тех. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. МИОЦ ФГОУ ВПО «СФУ». – Ачинск, 2009–274 с.

ПУСК ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ РА-300 НА ХАКАССКОМ АЛЮМИНИЕВОМ ЗАВОДЕ БЕЗ СНИЖЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ

А.В. Завадяк¹, И.И. Пузанов¹, В.В. Платонов¹, Е.А. Гиберт¹, С.Г. Михалев²

¹ ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

² ОАО «РУСАЛ Саяногорск», г. Саяногорск, Россия

Аннотация

При выборе путей дальнейшего совершенствования технологии необходимо учитывать, что цветная металлургия является весьма капиталоемкой и энергоёмкой отраслью. Поэтому наиболее дешевый путь развития – реконструкция действующих предприятий при максимальном использовании уже имеющейся инфраструктуры и оборудования, а самый рациональный и экономичный – усовершенствование ведения технологического процесса без существенного аппаратного изменения.

Новые технические решения и современное оборудование позволили создать «комфортные» условия для электролизеров РА-300 на Хакасском алюминиевом заводе (ХАЗ) и получить максимальный эффект от созданной технологии. В настоящее время Хакасский алюминиевый завод является одним из мировых лидеров по уровню производственных, экологических показателей и операционных затрат.

Несмотря на высокий достигнутый уровень, технология РА-300 на ХАЗе обладает значительным потенциалом для улучшения технико-экономических и экологических показателей.

1. Введение

Одной из затратных статей в производстве алюминия является капитальный ремонт электролизёров. В этой связи увеличение срока службы электролизера – наиболее важная задача всех алюминиевых заводов.

За последние десятилетия подробно изучены основные факторы, приводящие к снижению срока службы электролизера по отношению к его жизненному циклу. Мировыми производителями алюминия по всем направлениям реализуются мероприятия, направленные на увеличение срока службы электролизёров. Особое внимание уделяется обжигу и пуску, т.к. срок службы, высокая сортность получаемого алюминия и работа без технологических нарушений во многом зависят от пускового периода ограниченного коротким промежутком времени.

Детальная процедура обжига и пуска электролизёров РА-300 на ХАЗе выглядит следующим образом:

*газопламенный обжиг ⇒ заливка электролита ⇒ включение электролизёра в цепь ⇒
⇒ приведение технологических параметров к целевым значениям*

Данная схема позволяет достигнуть оптимального температурного режима обжига подины и осуществить пуск электролизера, который обеспечивает минимальное время выхода электролизера на устойчивую работу. Значимым недостатком указанной схемы пуска является то, что он осуществляется с полным отключением технологической нагрузки тока всей серии электролизеров до 0 кА. Из-за чего, каждый пуск приводит к снижению производительности серии, нарушению теплового баланса действующих электролизеров. Недовыпуск алюминия при пуске одного электролизера ХАЗа составляет 8 тонн. Кроме того, отключение огромной мощности серии электролиза вызывает экстремальные ситуаций в энергосистеме «Сибирь».

Специалистами Инженерно-технологического центра (ИТЦ) в рамках НИОКР в 2010–2011 гг. проведены успешные испытания технологии пуска электролизеров РА-300 на ХАЗе без отключения технологической нагрузки тока с применением плавких вставок.

2. Математическое моделирование

Для снижения рисков, связанных с безопасностью технологического персонала занимающегося непосредственно включением электролизера в цепь, отделом ошиновки и математического моделирования ИТЦ с помощью компьютерного моделирования рассчитаны и подобраны основные параметры и определены риски, связанные с пуском электролизера РА-300 без снижения технологической нагрузки. При расчетах решались задачи:

- Определялось количество и оптимальные места установки плавких вставок. Их длина и сечение сгораемых элементов;
- Оценивалась плотность тока, температура и время до перегорания плавких вставок в ошиновке в зашунтированном состоянии;
- Определялся запас времени, необходимый для выполнения операций по отключению узлов шунтирования и удаления персонала на безопасное расстояние до перегорания плавких вставок.

Расчеты показали, что для эффективного распределения тока и пуска электролизера достаточно установить две пары симметричных комплектов плавких вставок. Проведенная серия тестовых расчетов для определения влияния температурной зависимости свойств алюминия и коэффициентов теплоотдачи на время перегорания плавких вставок показала следующие результаты:

- Температура ошиновки в экстремальных местах к моменту отключения последнего узла шунтирования не превышала 145 °С.
- Максимальная разность электрических потенциалов между узлом шунтирования и стояком при отключении всех узлов шунтирования не превышала 353 мВ.
- При отключении всех узлов шунтирования в течение десяти минут температура плавких вставок не превышала 301 °С.

После отключения всех узлов шунтирования плавкие вставки перегорают через 18–20 мин.

3. Экспериментальные исследования

3.1. Программа и методика проведения испытаний

На основании расчетных данных, отделом конструкции электролизеров разработаны чертежи плавких вставок, представляющие собой пакеты алюминиевых пластин с определённым, зауженным местом перегорания. Пакеты монтируются на ошиновку с помощью прижимных струбцин. С целью оценки эффективности обслуживания конструкции и степени прижатия вставок к ошиновке предварительно проведены стендовые испытания, на основании которых принято решение о проведении испытаний пуска без снижения технологической нагрузки в три этапа: при силе тока серии 160 кА, 240 кА и номинальной силе тока 320 кА.

С целью обеспечения безопасности технологического персонала, занимающегося подключением электролизера в серию, разработана методика проведения эксперимента, включающая в себя основные операции:

1. Выполнение монтажа четырех пакетов алюминиевых пластин (плавкие вставки 2 шт. S-образные и 2 шт. П-образные, рисунок 1–2) перед пуском электролизера.
2. Выполнение измерения разности потенциалов до начала пуска между катодной шиной и пакетом пластин плавких вставок, распределение тока.
3. Установка посередине каждой плавкой вставки (между 5 и 6 пластиной) контрольных термопар.
4. Установка ток серии в соответствии с целевым значением.
5. Разборка узлов шунтирования.
6. Поднятие силы тока до базового значения после разборки всех узлов шунтирования.
7. Фиксирование значения температуры всех плавких вставок с интервалом в 30 сек.
8. Учет времени до срабатывания всех четырех плавких вставок.
9. Проведение визуального осмотра сработавших плавких вставок после пуска.



Рис. 1. Плавкая вставка S-образная



Рис. 2. Плавкая вставка П-образная

Испытания технологии пуска электролизеров РА-300 на ХАЗе без снижения технологической нагрузки с применением плавких вставок проводились три раза:

- в ноябре 2010 г. подключение электролизера № 9060 в серию на силе тока 160 кА;
- в декабре 2010 г. подключение электролизера № 10043 в серию на силе тока 240 кА;
- в апреле 2011 г. подключение электролизера № 9040 в серию на номинальной силе тока 320 кА.

3.2. Пуск электролизера на силе тока 160 кА

Пуск электролизера № 9060 без отключения технологической нагрузки (на силе тока 160 кА) с применением плавких вставок осуществлен 28.11.2010 г. в 18:03:26.

Для утепления и исключения разбрызгивания металла, на плавких вставках район перегорания изолирован огнеупорной тканью (рис. 3).

Перед пуском на электролизере № 9060 выполнены технологические измерения разности потенциалов между контактами «плавкая вставка – катодная шина» и распределение тока по плавким вставкам (табл. № 1).

Из представленной таблицы видно, что падение напряжения во всех контактах удовлетворяло требованиям (менее 20 мВ) за исключением контактов № 2 и № 7 (фиксация низа S-обр. плавких вставок).

Основной причиной повышенной разности потенциалов в контактах № 2 и № 7 являлось недостаточное усилие прижатия низа плавкой вставки к катодной шине. При затягивании шпильки ПВ выгибалась (рис. 4) из-за чего не обеспечивалось требуемое сопротивление в контакте «плавкая вставка – шина».

На основании измерений распределения тока по плавким вставкам принято решение продолжить эксперимент. 28.12.2010 в 16:00 отключена газопламенная установка «Хотворк», в электролизер залили электролит и в 17:05:00 подана заявка на снижение силы тока до 160 кА согласно программе.

На рисунке 5 представлена динамика температуры плавких вставок и силы тока до и после пуска электролизера № 9060.



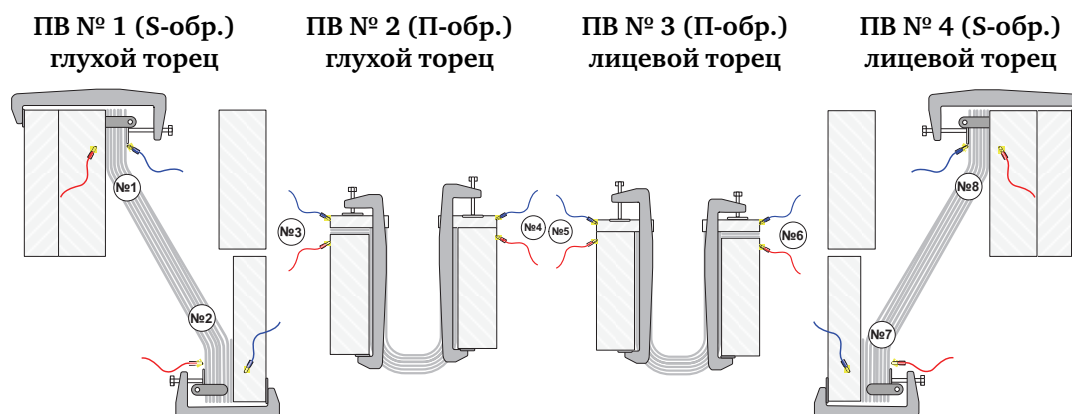
Рис. 3. Плавкие вставки № 3 (П-обр.) и № 4 (S-обр.)



Рис. 4. Низ плавкой вставки № 1 (S-обр.)

Таблица 1

**Падение напряжения в контактах «плавкая вставка – катодная шина»
и распределение тока по плавким вставкам на электролизере № 9060**

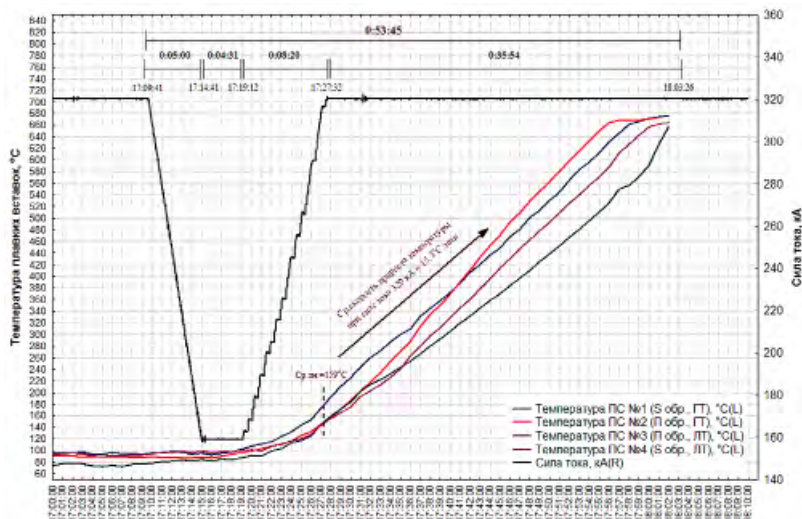


Падение напряжения в контактах, мВ

дата	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
22.11.2010	8	26	8	6	16	9	26	9
23.11.2010	8	29	8	6	16	8	30	9
24.11.2010	8	30	8	6	14	9	30	7
25.11.2010	6,7	30	8	5	14	8	21	7
28.11.2010	5,9	33,7	8	5	14	9	34,4	7

Распределение тока, кА

дата	ПВ № 1	ПВ № 2	ПВ № 3	ПВ № 4	Σ
22.11.2010	19,37	16,61	—	—	—
23.11.2010	18,71	16,7	13,8	17,8	67,0
24.11.2010	20,05	16,73	13,89	19,75	70,4
25.11.2010	20,9	16,22	13,83	19,95	70,9
28.11.2010	20,01	16,08	12,82	18,96	67,9



**Рис. 5. Динамика температуры плавких вставок и силы тока
до и после пуска электролизера № 9060**

Из представленного рисунка видно, что:

1. Время от разборки узлов шунтирования (при силе тока 160 кА) и до повышения силы тока до уровня 320 кА составило 12 мин. 51 сек., при этом средняя температура плавких вставок находилась на уровне 159 °C (min 145 °C, max 183 °C);
2. Средняя скорость прироста температуры плавких вставок при силе тока 320 кА составила 15,3 °C/мин. (min 12 °C/мин., max 16,4 °C/мин.);

3. Повышенная температура относительно других наблюдалась на плавких вставках № 1 и 2 (глухой торец, из-за особенностей конструкции катодной ошиновки электролизера РА-300);
 4. Время от начала разборки узлов шунтирования и до срабатывания всех плавких вставок составило 49 мин. 14 сек., от повышения силы тока до 320 кА и до срабатывания всех плавких вставок составило 35 мин. 54 сек.;
 5. Плавкая вставка № 2 достигла температуры 660 °С (температура плавления алюминия) через 36 мин. 31 сек. после начала разборки узлов шунтирования и на протяжении 5 мин. 17 сек. не срабатывала. Аналогично плавкая вставка № 1 через 38 мин. 44 сек. и 4 мин. 04 сек. соответственно. Основной причиной запоздалого срабатывания плавких вставок явилось изолирование огнеупорной тканью района перегорания (внутри алюминий находился в жидком состоянии, обеспечивая контакт, а ткань не давала ему вытекать).
- На рисунках 6, 7 представлены фотографии отработанных и демонтированных плавких вставок после пуска электролизера № 9060.

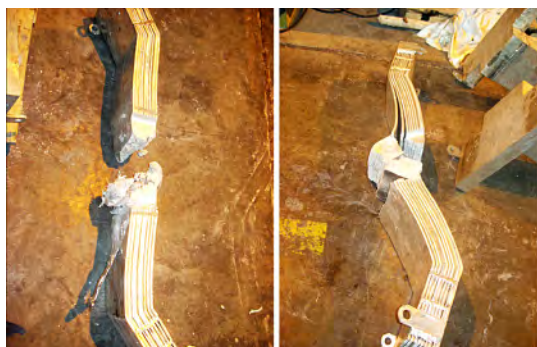


Рис. 6. Отработанные S-образные плавкие вставки



Рис. 7. Отработанная П-образная плавкая вставка

После демонтажа плавких вставок на десяти из шестнадцати струбцинах шпильки оказались непригодными для дальнейшей эксплуатации, в районах прилегания плавких вставок на ошиновке не обнаружено «припеков», «каверн», что свидетельствует об удовлетворительном электрическом контакте.

Выводы и рекомендации по результатам 1-го пуска:

1. Пуск 1-го электролизера РА-300 на ХАЗе без отключения технологической нагрузки (160 кА) с применением плавких вставок прошел удовлетворительно. Искрение при разборке последнего узла шунтирования (главный лимитирующий фактор с точки зрения безопасности персонала, выполняющего подключение электролизера) полностью отсутствовало;
2. Провести испытания по пуску электролизера РА-300 на ХАЗе на силе тока 240 кА с применением плавких вставок после, при этом:
 - 2.1. Выполнить доработку винтов струбцин (увеличить диаметр до 30 мм.);
 - 2.2. Оптимизировать плавкие вставки для снижения времени срабатывания (удаление двух пластин в зоне перегорания).

3.3. Пуск электролизера на силе тока 240 кА

После выполненной доработки струбцин и уменьшения сечения в перегораемой части проведены повторные испытания на пуске электролизера № 10043 (подключение на силе тока 240 кА) с применением плавких вставок. Пуск электролизера осуществлен 18.12.2010 г. в 13:07:17.

Для снижения времени срабатывания плавких вставок район перегорания не изолировался огнеупорной тканью. Перед пуском на электролизере № 10043 выполнены технологические измерения разности потенциалов между контактами «плавкая вставка – катодная ошиновка» и измерения распределения тока по плавким вставкам (табл. 2).

Таблица 2

**Падение напряжения в контактах и распределение тока по ПВ
на электролизере № 10043**

Падение напряжения в контактах, мВ

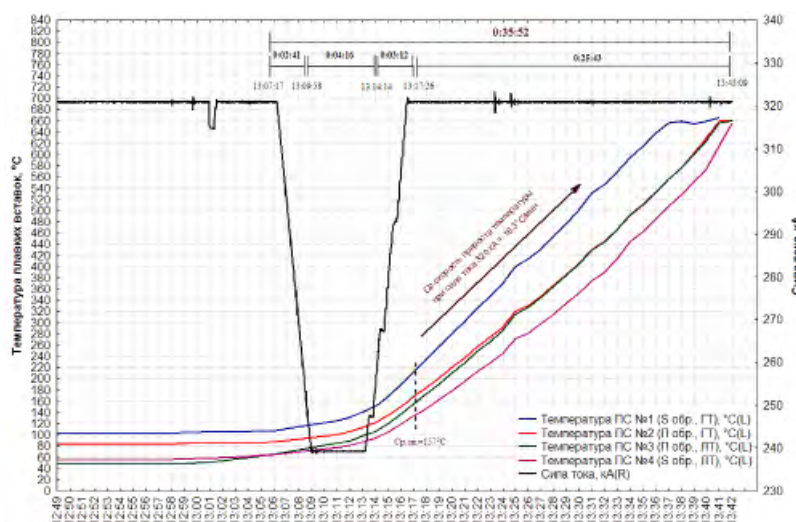
дата	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8
18.12.2010	16,4	19,1	11,8	8,7	13,4	7,3	19,5	18

Распределение тока, кА

дата	ПВ № 1	ПВ № 2	ПВ № 3	ПВ № 4	Σ
18.12.2010	22,2	16,4	15,1	20,2	73,9

Из представленной таблицы видно, что разность потенциалов во всех контактах удовлетворяло требованиям ТР501.01.05.07 ред.1 (менее 20 мВ), суммарный ток, протекающий по плавким вставкам, составлял 73,9 кА.

На основании измерений замеров распределения тока по плавким вставкам принято решение продолжить эксперимент. Газопламенная установка «Хотворк» отключена 28.12.2010 в 12:00, в электролизер залили электролит и в 13:07:17 подана заявка на снижение силы тока до 240 кА согласно программе. На рисунке 8 представлена динамика температуры плавких вставок и силы тока до и после пуска электролизера № 10043.



**Рис. 8. Динамика температуры плавких вставок и силы тока
до и после пуска электролизера № 10043**

Из представленного рисунка видно, что:

1. Время от разборки узлов шунтирования (при силе тока 240 кА) и до повышения силы тока до уровня 320 кА составило 7 мин. 28 сек., при этом средняя температура плавких вставок находилась на уровне 157°C (min 126°C, max 199°C);
2. Средняя скорость прироста температуры плавких вставок при силе тока 320 кА составила 18,3°C/мин. (min 16,8°C/мин., max 22,5°C/мин.)
3. Повышенная температура относительно других наблюдалась на плавкой вставке № 1 (S-обр., глухой торец, из-за особенностей конструкции катодной ошиновки электролизера РА-300);
4. Время от начала разборки узлов шунтирования и до срабатывания всех плавких вставок составило 33 мин. 11 сек., от повышения силы тока до 320 кА и до срабатывания всех плавких вставок составило 25 мин. 43 сек.;
5. При срабатывании 4-й плавкой вставки слышен сильный «хлопок».

В районе плавкой вставки № 4 (S-обр., лицевой торец) установлена видеокамера, которая зафиксировала момент срабатывания плавкой вставки (рис. 9, 10)

Анализ видеофильма показал, что при температуре 375°C начинает происходить деформация плавкой вставки. На момент срабатывания плавкая вставка достаточно сильно деформируется от исходного состояния (деформация не привела к замыканию с соседней ошиновкой).



Рис. 9. Плавкая вставка № 4 (S-обр.) перед началом деформации



Рис. 10. Плавкая вставка № 4 (S-обр.) перед срабатыванием

Выводы и рекомендации по результатам 2-го пуска:

1. При подключении электролизера на силе тока 240 кА не выявлено проблем с подключением электролизера на полном токе серии, необходимо продолжить испытания;
2. Для снижения стоимости изготовить многоразовые плавкие вставки с заменяемой только сгораемой части, как это показано на рисунках 11, 12.

3.4. Пуск электролизера на силе тока 320 кА

После изготовления комплекта плавких вставок для многоразового использования с заменяемым перегораемым сегментом (рис. 11, 12) проведены повторные испытания пуска электролизера № 9040 с применением плавких вставок на номинальной силе тока 320 кА.

Пуск электролизера осуществлен 05.04.2011 г. в 12:06.

Перед пуском на электролизере № 9040 выполнены технологические измерения разности потенциалов между контактами «плавкая вставка – катодная ошиновка» и измерения распределения тока по плавким вставкам (табл. 3).

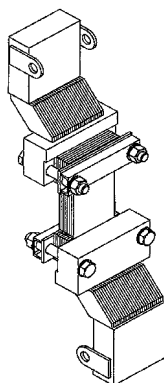


Рис. 11 Плавкие вставки № 1 и 4 в сборе

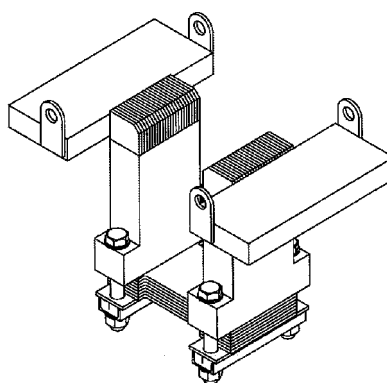


Рис. 12 Плавкие вставки № 2 и 3 в сборе

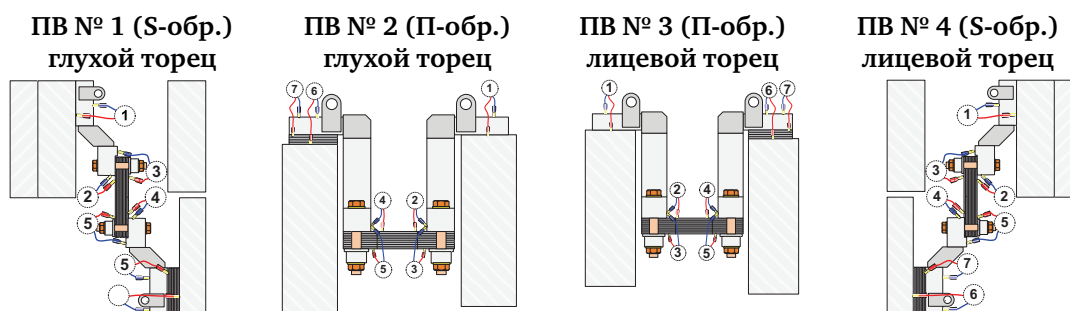
Из представленной таблицы видно, что разность потенциалов во всех контактах удовлетворяло требованиям (между 2-мя контактами не более 20 мВ, при использовании пластин суммарная разность потенциалов не более 35 мВ), суммарный ток, протекающий по плавким вставкам, составлял 61,9 кА.

Проведенные измерения разности потенциалов в катодной ошиновке пускаемого электролизера в зашунтированном состоянии с применением и без применения плавких вставок показали снижение напряжение до 40 мВ. Т.о. применение плавких вставок в период отключенного (зашунтированного) состояния электролизера позволяет экономить электроэнергию до ~ 2960 кВт·ч.

На основании измерений распределения тока по плавким вставкам принято решение продолжить запланированный эксперимент. Газопламенная установка «Хотворк» отключена 05.04.2011 в 11:00; в электролизер залили электролит; при разборке узлов шунтирования нагрузку на серии не снижали. На рисунке 13 представлена динамика температуры плавких вставок до и после разборки узлов шунтирования на электролизере № 9040.

Таблица 3

**Падение напряжения в контактах и распределение тока
по плавким вставкам на электролизере № 9040**

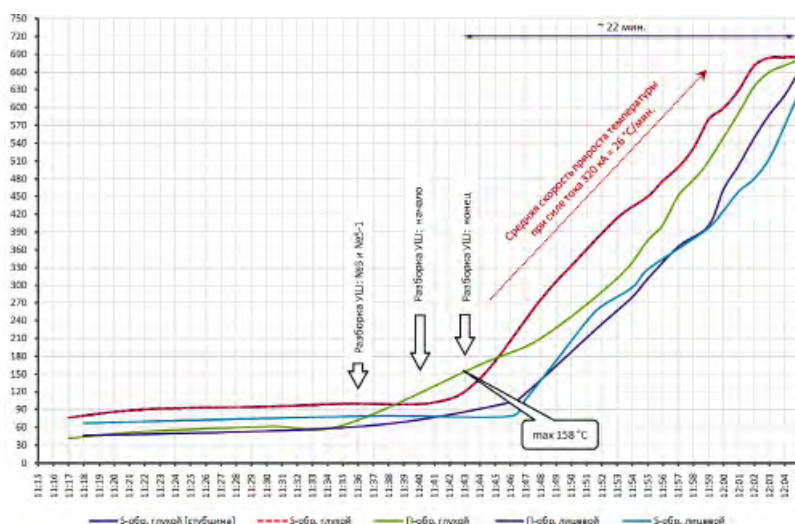


Падение напряжения в контактах, мВ

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
2,7	9,5	16,7	7,3	15,7	4	3	3	8,6	6,5	10,8	13,8	8,9	7,6	2,1	3,1	12,8	7,8	21,6	7,3	6,5	5,1	8,5	19,8	3,6	24,3	7,8	7,5

Распределение тока, кА

ПВ № 1	ПВ № 2	ПВ № 3	ПВ № 4	Σ
23,9	9,5	10,9	17,6	61,9



**Рис. 13. Динамика температуры плавких вставок
до и после пуска электролизера № 9040**

Из представленного рисунка видно, что:

1. Падение напряжения в контакте «шина – контакт плита» при разборке последнего узла шунтирования № 5–2 составило 137 мВ;
2. Средняя скорость прироста температуры плавких вставок при силе тока 320 кА составила 26 °С/мин.;
3. Повышенная температура относительно других наблюдалась на плавкой вставке № 1.
4. Температура середины перегораемого элемента и его поверхности на плавкой вставке № 1 одинаковая (для замера применялись две термопары: 1-я вмонтирована по середине перегораемого элемента между 5 и 6 пластиной, 2-я с помощью трубки прикреплена к поверхности);
5. Время от начала разборки узлов шунтирования и до срабатывания всех плавких вставок составило ~ 22 мин. При срабатывании 4-й плавкой вставки слышен сильный «хлопок».

После демонтажа и визуального осмотра все трубки и многоразовые контакт-детали плавких вставок оказались годными для дальнейшего использования, в районах прилегания перегораемых элементов к контакт-деталям плавких вставок, и контакт-деталей к ошиновке не обнаружено «припеков», «каверн», что свидетельствует об удовлетворительном электрическом контакте.

3.5 Финансово-экономический расчёт

Для оценки пуска электролизеров РА-300 на ХАЗе без снижения технологической нагрузки выполнен финансово-экономический расчет, целью которого являлась оценка экономической целесообразности данного вида пуска.

Расчет показал, что величина чистой прибыли на один пуск электролизера колеблется от 4 до 7 тыс. \$ и зависит в основном от стоимости алюминия LME. Т. о. функционирования внедрение предлагаемой технологии пуска электролизеров РА-300 экономически целесообразно.

Выводы

Подтверждена технологическая возможность пуска электролизеров РА-300 ХАЗ без отключения технологической нагрузки с применением ремонтных комплектов плавких вставок на базовой силе тока 320 кА (лимитирующий фактор: организация оперативной заливки электролита в пусковой электролизер, особенно при низких температурах в зимний период).

Выбранные места установки плавких вставок и последовательность разборки узлов шунтирования обеспечивают отсутствие искрения и дуги при подключении электролизера на силе тока 320 кА.

Применение плавких вставок в период отключенного (зашунтированного) состояния электролизера позволяет экономить электроэнергию до 3000 кВт·ч.

Существует возможность уменьшения времени перегорания за счет дальнейшего уменьшения сечения перегораемой части плавких вставок.

ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ ДЛЯ АГРЕГАТОВ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

В. П. Мигаль, В. В. Скурихин, В. В. Булин

ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи, Россия

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции развития экономики предполагают радикальное снижение энергетических и тепловых потерь, материалоемкости продукции, рациональное и эффективное использование всех видов ресурсов. В производстве и применении огнеупоров эта задача, в значительной степени, решается за счет применения неформованных огнеупорных материалов [1]. Это связано с тем обстоятельством, что неформованные огнеупоры превосходят формованные огнеупоры по таким показателям, как затраты на производство, эффективность укладки, долговечность, безопасность, расход материалов и т.д. Доля неформованных огнеупоров в общем объеме производимых огнеупоров возрастает.

ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров», являясь одним из крупнейших производителей огнеупорной продукции России, в основном, огнеупорных изделий, следуя этим тенденциям, наращивает производство неформованных огнеупорных материалов.

ТРАДИЦИОННЫЕ НЕФОРМОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Сухие бетонные смеси и массы на высокоглиноземистом цементе.

Это массы и смеси для приготовления огнеупорных бетонов первого поколения с содержанием высокоглиноземистого цемента от 16 до 30%. Некоторые из них были разработаны специально для отдельных металлургических агрегатов. Например, масса корундовая набивная марки МКН-94 использовалась в 80-х годах прошлого века для обмазки патрубков циркуляционного вакууматора ОАО «НЛМК», а смеси марок СШБТ, СМКРБТ, СМКБТ, СКБТ были разработаны в середине 70-х годов и долгое время применялись на ОАО «ОЭМК» взамен импортных. Они и сейчас используются другими потребителями уже для других тепловых агрегатов и для изготовления огнеупорных бетонных изделий.

Огнеупорные бетоны нового поколения.

Сферы применения бетонов нового поколения постоянно расширяются, что связано с их повышенными прочностью как при низких, так и при высоких температурах, коррозионной стойкостью, температурой службы, термостойкостью.

Максимальной эффективности от применения неформованных огнеупоров можно добиться, используя только высококачественные материалы, создаваемые на основе чистого сырья с применением сложных и наукоемких технологий. Эти факторы определяют высокую стоимость качественных огнеупоров.

Исследовательским центром ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» разработаны и внедрены в производство ряд низкоцементных огнеупорных бетонных смесей серий BORCAST, BORALUCAST, теплоизоляционных сухих смесей, которые успешно применяются как в черной, так и в цветной металлургии [2]. В зависимости от назначения огнеупорные смеси подразделяются на виброукладываемые и саморастекающиеся. Для повышения строительной прочности и термостойкости бетон может быть армирован стальной фиброй, как из обычной, так и из низкоуглеродистой стали.

Огнеупорные бетонные смеси серии BORCAST.

Классификация неформованных огнеупоров по их химико-минеральному составу соответствует классификации традиционных огнеупоров в соответствии с ГОСТ 28874. Наибольшее практическое применение получили неформованные огнеупорные смеси корундового, муллитокорундового состава, муллитового и муллитокремнеземистого составов.

Огнеупорные бетонные смеси в зависимости от содержания цемента подразделяются на группы:

низкоцементные огнеупорные бетонные смеси марок:

BORCAST-1, BORCAST 96 W, BORCAST 96 S. Основной сырьевой материал: корунд;

BORCAST 80 W, BORCAST 80 S. Основной сырьевой материал: муллитокорундовый шамот;

BORCAST 70 WT, BORCAST 70 ST. Основной сырьевой материал: андалузит;

BORCAST 65 S, BORCAST 55 W, BORCAST 50 W. Основной сырьевой материал: шамот;

BORCAST 70 SiC1, BORCAST 70 SiC2. Основной сырьевой материал: корунд, боксит, карбид кремния.

ультранизкоцементные огнеупорные бетонные смеси серии BORCAST с содержанием Al_2O_3 от 42 до 90 % (например: BORCAST-42 UW).

Способ укладки: (W)-вибрация, (S)-саморастекание.

Поскольку при использовании огнеупорных бетонных смесей могут возникать проблемы с сушкой футеровки, важнейшим элементом технологии футеровки бетонами любых металлургических агрегатов является процесс сушки и разогрева. Рекомендуемый специалистами ОАО «БКО» режим сушки обеспечивает максимально равномерное удаление влаги по всему объему футеровки и его несоблюдение приводит к растрескиванию материала, которое может носить взрывной характер. Разъяснению о важности проведения этих мероприятий уделяется особое внимание при работе с потребителями.

Огнеупорные бетонные смеси серии BORCAST серийно поставляются на следующие металлургические предприятия: ОАО «Северсталь», ЗАО «МЗ Петросталь», ОАО «ОЭМК», ОАО «ВТЗ», ОАО «Буммаш».

Огнеупорные бетонные смеси серии BorAluCast.

Алюминиевая промышленность является одной из наиболее динамично развивающейся отрасли металлургии, поскольку год от года потребность в алюминии в силу уникальности его свойств непрерывно возрастает.

Исследовательским центром ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» разработаны низкоцементные и ультранизкоцементные огнеупорные бетоны, предназначенные для футеровки агрегатов алюминиевого производства.

Использование научного подхода при подборе сырья (типа минерала и размера зерен), а также особые средства контроля производства, позволяют разрабатывать огнеупорные материалы, которые полностью соответствуют требованиям технического процесса в литейном отделении.

В расплаве алюминия всегда есть примеси (щелочные металлы и газы), и добавки (магний, стронций, цирконий и пр.) которые, с одной стороны, сами по себе являются коррозионными агентами, а с другой стороны, в силу своей активности, усиливают коррозионное действие алюминия.

При анализе физико-химических взаимодействий следует учитывать не только термодинамическую вероятность взаимодействия, но и кинетический фактор, а также свойства огнеупорных материалов: пористость, вид пор, связующая фаза и пр.

В современных низкоцементных и ультранизкоцементных бетонах, используемых в плавильных агрегатах, открытая пористость не должна превышать 15–19%. При низкой пористости огнеупорного материала проникновение металла в материал минимально, и, следовательно, огнеупор меньше реагирует с материалом. Кроме того большое значение имеет размер пор и равномерное их распределение. Известно, что устойчивость к воздействию расплава алюминия резко снижается, если основной (средний) размер пор превышает 0,5–1,0 мкм.

Использование несмачивающих добавок, соответствующих современным стандартам и законам об охране здоровья и экологической безопасности предотвращают проникновение и взаимодействие материала футеровки и расплава металла, что проверяется тестированием – выдержкой расплава алюминия в тигле в течение 48 часов при температуре 950°C.

На рисунке 1 представлены образцы после тестирования на взаимодействие с алюминием тигля из низкоцементного огнеупорного бетона серии BorAluCast мул-

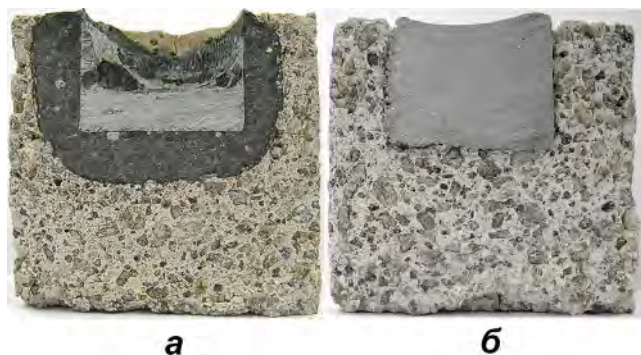


Рис. 1. Смачивание расплавом алюминия бетона (а) без использования несмачивающей добавки, (б) с добавкой



Рис. 2. Смачивание расплавом алюминия бетона с уплотненной структурой без использования несмачивающей добавки

литового состава. Данный вид бетона без использования несмачивающей добавки менее устойчив к воздействию расплава алюминия, чем с добавкой. На образцах с использованием добавки не обнаружено следов пропитки.

На рисунке 2 представлен тест на взаимодействие с алюминием тигля из низкоцементного огнеупорного бетона серии BorAluCast корундового состава с уплотненной структурой. Данный бетон устойчив к воздействию расплава алюминия без использования несмачивающей добавки за счет создания плотной матрицы огнеупора и использования заполнителя устойчивого к воздействию алюминия. Исследования с помощью ртутных порозиметров PASCAL-140 и PASCAL-240 показали, что во всех разработанных марках бетонов средний размер пор находится в пределах от 0,13 до 0,78 мкм, что является одним из важнейших параметров определяющих устойчивость к воздействию расплава алюминия. На образце не обнаружено следов пропитки, а металл после охлаждения и извлечения его из тигля не захватывал частиц огнеупора.

Таким образом, получение прочного, несмачиваемого огнеупорного бетона с высоким содержанием оксида алюминия, обеспечивающего высокую стойкость к расплаву алюминия, возможно как за счет оптимизации структуры материала, снижения его пористости, уменьшения размера пор, так и использования добавок, снижающих его смачивание расплавом алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Боровичский комбинат огнеупоров способен предоставить потребителю практически весь спектр современных неформованных огнеупорных материалов, которые применяются в различных условиях в разных отраслях промышленности. Система обеспечения качества контролирует продукцию, начиная от первоначальной стадии проектирования до поставки готовой продукции: контроль сырьевых материалов, технологических параметров производства, окончательное тестирование и отправка готовой продукции. ОАО «БКО» осуществляет послепродажный сервис, включающий инжиниринговое сопровождение, лабораторные анализы и постоянный контакт с потребителем, что позволяет совершенствовать производство материалов для будущих проектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неформованные огнеупоры: Справочное издание: В 2-х томах. Т. 1. Книга 1. Общие вопросы технологии/Ю.Е. Пивинский. – М.: Теплоэнергетик, 2003. – с. 14–20.
2. Новые низко- и ультранизкоцементные огнеупорные бетоны производства ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» для металлургии и стекольной промышленности/Маргишвили А.П., Русакова Г.В., Гвоздева И.А., Алексеев П.А., Кузнецова О.С.//Новые огнеупоры. – 2008. – № 3. – с. 121–126.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАПОЛНЕНИЯ ПЕКОМ ОТКРЫТЫХ ПОР КОКСА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АНОДНОЙ МАССЫ

А.С. Таянчин¹, Е.Д. Кравцова²

¹ ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Формирование структуры анодной массы в процессе таких технологических переделов как смешение, формование неразрывно связано с физическими явлениями, происходящими в зоне фазового контакта кокс-пек (коксовой шихты с жидким пекком). Контактное взаимодействие фаз содержит ключ к пониманию механизма и кинетики смачивания. Количественной оценкой контактного взаимодействия служат поверхностное натяжение, краевой угол смачивания и капиллярное давление.

Подобрать условия, способствующие более полному проникновению пека в поры кокса можно моделируя этот процесс на тонких капиллярах. По сравнению с методами исследования пропитки непосредственно на коксовом материале, предлагаемый метод более прост в аппаратном оформлении, не требует значительных затрат времени и обладает большей точностью.

Теоретически описать процесс проникновения пека в открытые поры кокса, можно уравнениями для расчета высоты подъема жидкости в капилляре. Предельная высота капиллярного подъема (h_{np}) определяется следующими свойствами жидкой фазы: поверхностным натяжением (σ), краевым углом смачивания ($\cos\theta$) и плотностью ($\rho_{ж}$):

$$h_{np} = \frac{2\sigma_{жс} \cos\theta}{r\rho_{жс}g}. \quad (1)$$

Для пеков зависимость этих показателей от температуры не прямолинейная и во многом определяется свойствами самого пека, в первую очередь его температурой размягчения. Проведя анализ приведенных в литературе зависимостей поверхностного натяжения [1], краевого угла смачивания [2], плотности [3] пеков с различными температурами размягчения от температуры нагрева, можно получить ориентировочную связь высоты подъема пека по капилляру от температуры его размягчения и температуры изотермического процесса.

Температурная зависимость поверхностного натяжения среднетемпературных пеков имеет нелинейный характер. Большая величина поверхностного натяжения в начальном периоде нагрева объясняется значительной затратой энергии на разрушение пространственных связей. С повышением температуры, в результате отщепления боковых групп, изменяется концентрация активных центров в поверхностном слое пека. С ростом температуры размягчения поверхностное натяжение пека повышается (рис. 1).

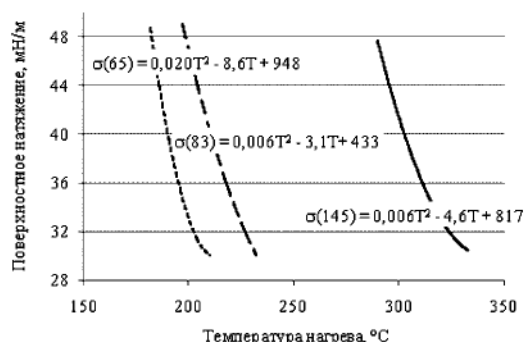


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения пеков с различной температурой размягчения от температуры нагрева

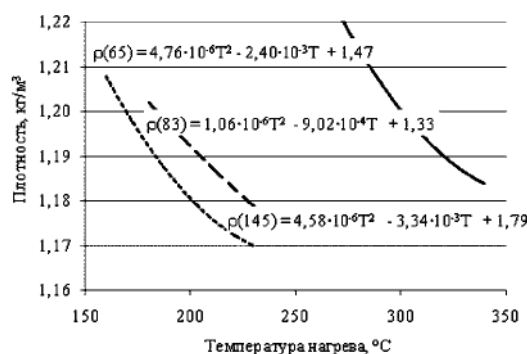


Рис. 2. Зависимость плотности пеков с различной температурой размягчения от температуры нагрева

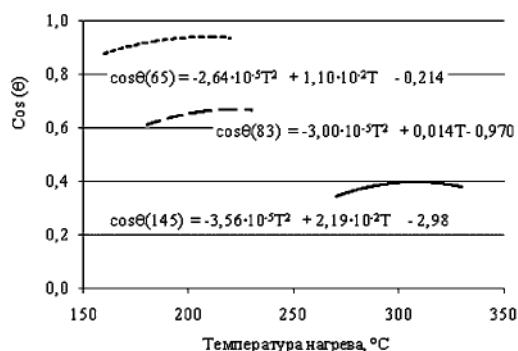


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания пеков с различной температурой размягчения от температуры нагрева

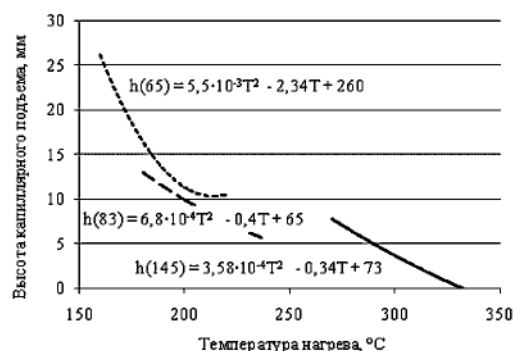


Рис. 4. Теоретическая зависимость максимальной высоты подъема пека по капилляру радиусом 1 мм для пеков с различной температурой размягчения от температуры нагрева

Известные из [1–3] зависимости плотности и краевого угла смачивания от температуры, для пеков с разной температурой размягчения, приведены на рисунках 2–3, здесь же приведена полиномиальная математическая модель изменения данных свойств от температуры. При увеличении температуры нагрева пека, плотность и поверхностное натяжение пеков уменьшаются, в то время как косинус краевого угла смачивания увеличивается. Способность пека проникать в поры кокса будет зависеть от соотношения этих величин.

Расчет высоты подъема пека по капиллярам по уравнению (1) в виде зависимости от температуры нагрева представлен на рисунке 4.

Теоретический расчет, основанный на усредненных литературных данных о поверхностном натяжении, краевом угле смачивания и плотности низко-, средне- и высокотемпературных пеков, приводит к следующим выводам: с увеличением температуры нагрева, способность пека проникать в поры кокса должна уменьшаться, при этом способность высокотемпературных пеков заполнять поры кокса будет на много хуже, чем у низкотемпературных.

Для проверки этой зависимости, был смоделирован процесс проникновения пека в открытые поры кокса, путем измерения при различной температуре интенсивности подъема пека по стеклянному капилляру.

Используемая аппаратура и ее описание

Для измерения интенсивности проникновения пек в капилляры было использовано следующее основное оборудование: катетометр марки В 630 и печь с регулятором температуры.

Катетометр предназначен для бесконтактного измерения вертикальных координат изделий, расположенных в местах, труднодоступных для непосредственного измерения. Принцип работы прибора основан на сравнении измеряемой длины (расстояния между двумя точками объекта) с миллиметровой шкалой прибора путем последовательного визирования визирной трубы на начало и конец измеряемого отрезка.

Печь с конвективным воздухообменом гарантировала равномерное распределение температуры, а контактный термометр, соединенный с блоком управления позволял регулировать температуру в печи в интервале от комнатной, до 250 °C с точностью ± 1 °C. Прозрачная передняя стенка из жаропрочного стекла позволяла следить за ходом эксперимента и при необходимости фиксировать изменения на фотокамеру.

Калибровка капилляров производилась с помощью стандартной жидкости, в качестве которой использовали этиловый спирт, подкрашенный органическими красителями. По высоте подъема жидкости подбирали одинаковые капилляры. Затем измеряли внутренний диаметр с помощью катетометра.

Ячейки-контейнеры (рис. 5), заполненные навесками пек в помещали в печь на 15–20 минут до полного расплавления пек. После этого в них перпендикулярно опускали капилляры до небольшого касания с поверхностью и выдерживали при темпе-

ратурах 100, 150, 175, 200 °С. Для каждой из этих температур, через равные интервалы времени катетометром измеряли высоту подъема пеков в капиллярах. Измерения при изотермической выдержке продолжали до тех пор, пока высота подъема пеков не стабилизировалась. После этого поднимали температуру еще на 25 °С и измерения повторяли.



Рис. 5. Экспериментальные ячейки с пеком, заполнившим капилляры

В работе были использованы двенадцать пеков марок Б-1 и В, применяемых в качестве исходного сырья на заводах КраЗ и БрАЗ, как российских, так и зарубежных производителей. Контролировались следующие свойства пеков: температура размягчения (°С по Метлеру и по Кремеру и Сарнову), вязкость, Па·с.

Температуры размягчения пеков находились в интервале от 73 до 93 °С. Условно, все испытанные пеки по температуре размягчения (°С) были разделены на три группы: $79,8 \pm 0,4$ (четыре пека); $85,9 \pm 2,6$ (шесть пеков); $92,0 \pm 2,2$ (два пека).

Результаты определения высоты подъема пеков по капиллярам

Как показали экспериментальные результаты, каждой температуре соответствует предельная высота подъема пека, и она достигается за определенный промежуток времени, при котором система приходит в состояние равновесия. На время достижения предельной высоты подъема оказывает влияние температура изотермической выдержки и температура размягчения пека. Наиболее длительное время достижения стационарного состояния приходится на более низкую температуру, так при 150 °С, предельная высота подъема устанавливается на стационарном уровне в среднем через 60–90 минут изотермической выдержки (рис. 6).

Пеки с более низкой температурой размягчения быстрее достигают предельной высоты, чем пеки с повышенной температурой размягчения. Такая тенденция хорошо согласуется с теорией, в соответствии с которой, время достижения предельной высоты подъема любой жидкости по капилляру пропорциональна ее вязкости. Вязкость пеков коррелирует с температурой их размягчения: с увеличением температуры размягчения пеков, их вязкость возрастает. В то же время, увеличение температуры изотермической выдержки приводит к снижению вязкости. Время установления стационарного значения высоты капиллярного подъема при температуре 200 °С не превышает 10 минут.

Предельная высота подъема пеков по капиллярам хорошо коррелирует с их температурой размягчения, причем при более низкой температуре изотермической выдержки эта тенденция просматривается наиболее четко (рис. 7). Разница в предельной высоте капиллярного подъема для пеков с диапазоном температур размягчения в 30 °С, (100 и 70 °С) может достигать 4 мм, (7 и 3 мм соответственно), что при общей предельной высоте капиллярного подъема 7 мм, составляет почти 60%.

С увеличением температуры изотермической выдержки разница в высоте



Рис. 6. Динамика подъема пеков с разными температурами размягчения (цифры у кривых) по капиллярам диаметром 0,56 мм при температуре 150 °С

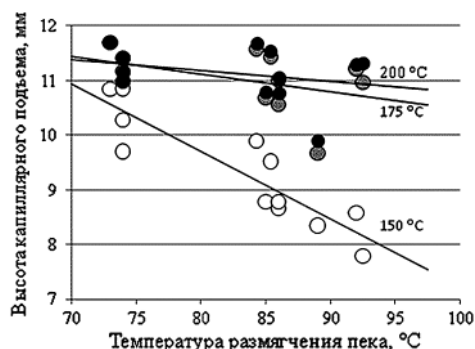


Рис. 7. Зависимость предельной высоты подъема пеков по капилляру при различной температуре изотермической выдержки от температуры размягчения пеков

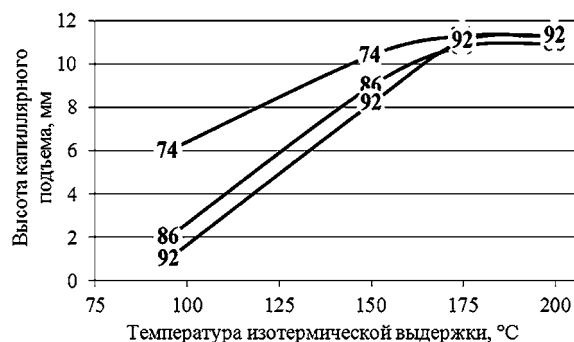


Рис. 8. Зависимость предельной высоты подъема по капилляру пеков с разной температурой размягчения (цифры у кривых) от температуры изотермической выдержки

капиллярного подъема для разных групп пеков нивелируется (рис. 7). Наиболее резко высота подъема пеков в капиллярах меняется при увеличении температуры со 150 °C до 175 °C. Дальнейшее повышение температуры до 200 °C не приводит к заметному изменению высоты подъема пеков в капиллярах.

Основной вывод, который следует сделать из экспериментальных данных и ориентировочных теоретических расчетов показывает, что значительное увеличение температуры смешения коксовой шихты с пеком не способствует более полному заполнению пор в коксовых гранулах. Интенсивность заполнения пеком открытых пор кокса при температурах превышающих 175 °C, остается постоянной. Прогнозируемого по теоретическим расчетам снижения высоты капиллярного подъема не зафиксировано (рис. 8), что может быть связано с несогласованными значениями поверхностного натяжения и краевого угла смачивания взятого для расчетов из различных литературных источников и различиями в способах определения поверхностного натяжения.

При температурах смешения выше 175 °C среднетемпературные пеки с диапазоном изменения температуры размягчения от 70 до 100 °C одинаково эффективно проникают в открытые поры кокса. Установлено, что время максимальной пропитки пористой структуры кокса для пеков, имеющих повышенную температуру размягчения, составляет от нескольких минут (при $T = 200$ °C) до одного часа (при $T = 150$ °C).

Выводы

На основании литературных данных рассчитана теоретическая высота подъема пеков с разной температурой размягчения по тонким капиллярам, при этом показано, что повышение температуры не увеличивает интенсивность пропитки пористой структуры.

Показано, что время достижения предельной высоты подъема пеков по капиллярам колеблется от одного часа для пеков с температурой размягчения 92 °C при температуре 150 °C до нескольких минут для пеков с температурой размягчения 74 °C при температуре нагрева 200 °C.

Показано, что повышение температуры смешения кокса с пеком выше 175 °C не способствует более полному заполнению открытых пор кокса.

Установлено, что пеки с температурой размягчения от 74 до 92 °C одинаково эффективно заполняют узкие капилляры, однако для пеков с более высокой температурой размягчения этот процесс занимает больше времени, чем для пеков с более низкой температурой размягчения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свердлин В.А., Свобода Р.В., Чалик С.М.//Химия твердого топлива, 1970, № 4 с. 92–96.
2. Рогайлин М.И., Станкевич В.В., Ферберов И.Л.//Химия твердого топлива, 1987. № 2, с. 138–141.
3. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981, 208 с.

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ КАТОДНОЙ ФУТЕРОВКИ ВЫСОКОАМПЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ОА-300М1

В.Г. Скоров¹, А.В. Пальшин¹, В.Ю. Бажин², Р.К. Патрин²

¹ ОАО «УАЗ-СУАЛ», г. Каменск-Уральский, Россия

² Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),
г. Санкт-Петербург, Россия

На Уральском алюминиевом заводе по причине разрушения бортовой футеровки и катодных блоков были отключены электролизеры ОА на 300 кА для капитального ремонта. Совместно с текущими наблюдениями проанализированы образцы боковой футеровки и катодных блоков, взятые из различных мест электролизера, изучены причины разрушения футеровки SiC и катодных блоков. Выделены факторы, влияющие на разрушение катодных блоков и футеровки. Предложены технические и технологические решения для увеличения срока службы применительно к электролизерам типа ОА-300 М1.

Введение

На опытном участке Уральского алюминиевого завода было отключено в капитальный ремонт несколько электролизеров типа ОА-300 М1 по причине аварии и выхода из строя футеровки катодного узла. Срок службы электролизеров в среднем составил более 5 лет (1950 дней). Опытный участок на Уральском Алюминиевом Заводе, включающий шесть электролизеров ОА-300 М1 с обожженными анодами проектной силы тока 300 кА, был введен в работу в мае 2005 года. Проект экспериментального электролизера и все необходимые расчеты были выполнены специалистами ОАО «СибВАМИ» (г. Иркутск). Статистические данные технологических параметров свидетельствуют о том, что был создан современный, конкурентоспособный электролизер с высокими технико-экономическими показателями (ТЭП).

Электролизеры такого типа и мощности впервые отключены в капремонт после длительной эксплуатации. В табл. 1 представлены достигнутые средние показатели электролизеров ОА-300 М1.

Таблица 1

Технико-экономические показатели электролизеров ОА-300 М1

Наименование показателей	Ед. изм.	ОА-300 М1
Срок службы	дней	1550
Ток серии	кА	330
Среднее напряжение	В	4,34
Выход по току	%	93,5
Удельный расход электроэнергии	кВт·ч/т	13900,0
Суточная выливка алюминия	т	2480
Температура	°С	952
Криолитовое отношение	–	2,32
Содержание (CaF ₂ + MgF ₂)	%	8,02
Частота анодных эффектов	шт/сут	0,18
Уровень металла	см	17,0
Уровень электролита	см	19,0

Основные принятые в проекте технические решения, касающиеся конструкций катодного кожуха шпангоутного типа, технологические параметры обжига, пуска и ведения технологии, позволили создать и освоить конкурентоспособный электролизер и технологию современного мирового уровня.

Представляет научно-технический интерес выявить причины разрушения катодного устройства современного высокоамперного электролизера с целью повышения стойкости катодных блоков, боковой карбидо-кремниевой футеровки и обеспечения максимальных показателей в течение всего срока эксплуатации. Причиной остановки электролизера явилось разрушение подового блока и прорыв катодного металла в 22 бломах одиннадцатого катодного блока. В результате визуального осмотра выявлено, что выработка шахты электролизера в месте разрушения составляет до 75 см при исходной глубине 53 см. Осмотр отключенного электролизера также выявил, что при 10–12% выработке подовых угольных блоков межблочные швы электролизера практически не претерпели изменений. Боковая футеровка из карбидокремниевых плит практически сохранила свою геометрию по «входной» стороне электролизера (со стороны токоподводящих стояков), но по «выходной» стороне бортовая футеровка имеет значительный износ (остаточная толщина карбидокремниевой плиты в зоне расплава в центральной части продольной стороны 30–40 мм).

Определение степени разрушения боковой футеровки электролизера

Во время работы электролизера в послепусковой период трудно определить степень разрушения боковой футеровки катодного устройства. Косвенными показателями дефектов боковой футеровки может быть увеличение содержания кремния в алюминии до 0,10 масс. %, или локальное покраснение борта стального кожуха. Как правило, такое отклонение в работе электролизера трактуется как «работа в бок», которое сопровождается размыванием настыви и гарнисажа. Определить подобные нарушения можно визуально или при измерения температуры стенки кожуха с помощью контактных термопар.

По результатам сухой выбивки после отключения электролизеров выявлено, что расплав полностью разрушил боковые плиты из $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ и достиг в некоторых местах огнеупорной футеровки, особенно это заметно со стороны анодных стояков. Некоторые карбидо-кремниевые плиты боковой футеровки были практически разрушены на 90 %, как показано на рис. 1.

Разрушение бортовых плит является следствием проникновения электролита в образовавшиеся в послепусковой период трещины, и последующим механическим и электрохимическим воздействием на боковую футеровку со стороны турбулентных потоков расплава (рис. 2.а). Специфика распределения магнито-динамического поля обусловила удовлетворительное состояние бортовых блоков на входной стороне ванны. Разрушения боковой футеровки на выходной стороне достигало 90 %. Проникновение кислорода в зазор между стальным кожухом и боковой футеровкой вызвало высокий уровень коррозии с образованием окалины (рис. 2.б). В верхней области боковой стенки катодного кожуха обнаружены слои окалины толщиной до 10 мм на его выход-



Рис. 1. Проникновение расплава в бортовые $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ -плиты выходной стороны



а

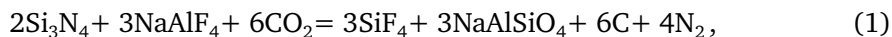


б

Рис. 2. Разрушение боковой стороны отключенного электролизера: а – выработка боковой футеровки; б – слой окалины на внутренней стенке стального кожуха

ной стороне. Можно заключить, что существует определенная магнито-динамическая разбалансированность электролизера ОА-300 М1, которая приводит к значительным разрушениям боковой футеровки катодного устройства на выходной стороне.

Несмотря на то, что блоки из SiC-Si₃N₄ имеют отличные антикоррозионные свойства, при повышенной температуре и в условиях высокой агрессивности расплавленного электролита, они могут в определенной степени окисляться, особенно легко под действием CO₂ и O₂. Изучение боковой футеровки отключенного электролизера выявило наибольшие разрушения на границе раздела «электролит – газ (воздух и CO₂)», где крошение становится более очевидным. В данном случае в первую очередь разрушается связующее вещество Si₃N₄ и затем SiC.



Боковой блок разрушается вследствие имеющихся в материале микропор, когда под действием электрокапиллярных сил и давления слоя электролита расплав проникает в трещины, и механически разрушает SiC. Если в электролизере отсутствует настель, то площадь контакта увеличивается, и скорость износа боковой футеровки возрастает.

Совокупность влияния газогидродинамической (ГГД) и магнитогиродинамической (МГД) составляющих расплава в электролизной ванне являются главными причинами циркуляции алюминия и электролита, в результате которых электролит и нерасплавленный глинозем постоянно воздействуют на настель и бортовую футеровку. Сухая выбойка электролизера ОА-300 М1 выявила нарастающие разрушения с проникновением (пропиткой) расплава до 10–15 мм на межфазной границе «металл-электролит».

Определение степени разрушения углеграфитовой подины

Углеграфитовая подина имеет характерные особенности в виде выработанных полостей катодных блоков глубиной до 10–25 см. Необходимо отметить, что межблочные швы остались практически неизменными, и в результате подина имеет рельефный характер поверхности (рис. 3). Различный уровень выработки подины можно объяснить неравномерным распределением тока в подине. Это связано с конструкцией подовой секции, с поперечным расположением 2-х блумсов и местом расположения подового блока под анодом.

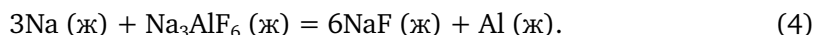
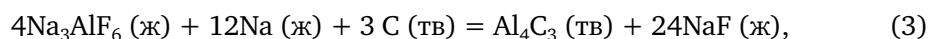


Рис. 3. Подина отключенного электролизера ОА-300 М1

После сухой выбивки подины электролизера также обнаружены поперечные и продольные трещины вдоль набивного шва между подовыми блоками 3–5 мм в толщину и до 15 см в глубину. Кроме этого в месте прорыва электролизера зафиксированы полости размером 40–50 см. Анализ отобранных образцов футеровки в этих местах выявил наличие карбида алюминия, который образуется в результате локальных реакции алюминия с углеродом, когда на поверхности катода образуется Al₄C₃, который растворяется в металле и электролите и оставляет после себя углубление. Наличие Al₄C₃ на верхней поверхности катодного блока выявлено и в поперечном сечении после резки катодной секции (рис. 4).

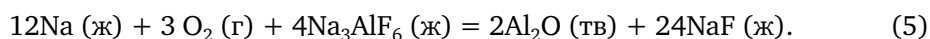
Рентгенофазовый анализ соединения желтого цвета в поперечном сечении показал наличие помимо карбида алюминия кристаллов NaF и C₃₂Na. Образование NaF

и Al_4C_3 является следствием химической реакции между проникающим электролитом, натрием и углеродом:

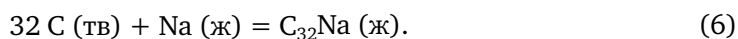


По результатам изучения состояния стального катодного кожуха обнаружены выпуклости и вздутия днища катода примерно на 20–30 мм. Линейное расширение углеродных блоков составило в среднем 1,8%, объемное расширение около 4,7%. Это объясняется тем, что электролит электрохимически взаимодействует с катодными блоками и изоляционными материалами и вызывает локальные вспучивания и вздутия, вследствие объемного расширения. В первую очередь это явление связано с тепловым и «натриевым расширением». Кристаллы фторида натрия интенсивно проникают в поры и капилляры, когда электролит с высоким криолитовым отношением при постоянном давлении расплава разрушает катодный блок во время пуска электролизера и в послепусковой период. Наличие Al_4C_3 и особенно NaF , может тогда служить причиной объемного расширения и горизонтального растрескивания в катодных блоках и также способствовать увеличению падения напряжения на катоде.

Помимо этого, NaF образовывается в результате просачивания воздуха через изоляцию блумса и кожух электролизера:



Появление C_{32}Na можно объяснить замещением атома углерода атомарным натрием, который имеет более высокий изомольный объем по сравнению с атомом углерода по реакции:



Электролит химически взаимодействует с катодными блоками и изоляционными материалами в течение всего срока эксплуатации электролизера.

Определение степени разрушения в зоне блумсов

После сухой выбивки углеграфитовой подины изучалось состояние и разрушения блумсов. Из-за наличия полостей в катодных блоках на некоторых участках электролит просочился до блумса с размывом изоляционного слоя СБС. В каждом слое обнаружены включения криолита Na_3AlF_6 , глинозема Al_2O_3 и металлического алюминия (рис. 5).

Появление таких полостей связано с проникновением электролита в подовые блоки и набивную массу, после которого катодные блоки разбухают и вспучиваются. Когда сила давления в катодных блоках превысит предел прочности на изгиб, катодные блоки подвергаются компрессионному разрыву. Проникший в трещины электролит с алюминием вымывает абразивные полости, до тех пор, пока расплавленный алюминий и электролит не вступит в контакт с блумсами, повреждая их за счет плавления и растворения. Проникший в полость расплав продолжает разрушать СБС и огнеупорную футеровку катодного устройства до прорыва металла.



Рис. 4. Поперечное сечение катодного устройства



Рис. 5. Разрушение блумсов

При помощи рентгенофазового анализа отобранных образцов футеровки были обнаружены металлические фазы AlSiFe , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Fe_3Al и компоненты электролита. Проникающий электролит вступает в реакцию с огнеупорными кирпичами, образуя составы в виде комплексных соединений. Состав фаз из различных разрушенных мест огнеупорной футеровки и СБС, находящихся под полостью, определен как в виде комплексов, так и в виде простых соединений. В рамках исследования проведен по-слойный анализ разреза катодной футеровки. Наличие комплексов подтверждает глубину термо – электрохимических процессов, происходящих во всех слоях катодной футеровки электролизера (табл. 2).

Таблица 2

Фазовый состав катодной футеровки

№ пробы	Основная фаза	Наличие фаз по значимости			
1	C	CaFeO_2	CaAlFeSiO_7	NaF	AlF_3
2	C	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$	$\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_9\text{O}_{32}$
3	NaF	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	Na_3AlF_6	$\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_9\text{O}_{32}$
4	Si-C	CaFeO_2	CaAlFeSiO_7	$\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{20}$	CaAlFeSiO_7
5	NaF	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$
6	NaF	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	Na_3AlF_6	NaAlSiO_4
7	SiO_2	AlSiFe	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{Na}_6\text{KAl}_7\text{Si}_9\text{O}_{32}$
8	SiO_2	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	$\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_9\text{O}_{32}$	NaAlSiO_4	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$

Проникающий электролит вступает в реакцию с огнеупорными кирпичами, образуя сложные соединения в виде неоднородной массы, которые составляют так называемые серый слой и стекловидный слой.

Наличие алюминия и электролита под слоем СБС можно объяснить локальными покраснениями кожуха во время пускового и послепускового периода, когда температура днища на этапе пуска на некоторых электролизерах достигала 250°C , а иногда даже 400°C . Для предотвращения покраснений и кристаллизации очагов жидкого расплава проводили продувку сжатым воздухом.

Факторы влияния на стойкость катодных материалов

После остановки электролизера ОА-300 М1, было выявлено, что распределение катодного тока в течение всего срока эксплуатации было неравномерным, несмотря на то, что электрическое и магнитное поле были рассчитаны при помощи прикладных программ компьютерного моделирования. Влияние МГД-полей на стороне А (сторона подвода тока) было более низким, чем на стороне В (сторона отвода тока). Кроме того, состояние гарнисажа и настyli на стороне А было более стабильным, чем на стороне В. Данные замеров для катодных блюмсов на стороне А были ниже на 10–20%, а иногда и на 30–40% по сравнению со стороной В для отключенного электролизера. Толщина настyli на стороне А у отключенного электролизера № 706 была на 1–2 см больше, чем на стороне В.

Необходимо отметить, что электролизер ОА-300 М1 работал на повышенных плотностях при силе тока 330 кА (10% от проектного расчета). Повышение амперной нагрузки не было компенсировано техническими и технологическими мероприятиями. Этот фактор в первую очередь повлек за собой МГД-нестабильность, особенно по V_x – горизонтальной составляющей, что и вызвало отклонения в работе электролизера.

При повышении плотности тока, близкой к критическим значениям, увеличивается скорость разрушения катода. При повышенных плотностях тока градиент потенциала в углеродном катоде выше, и электрокапиллярные силы на границе раздела «расплав-катод» незамедлительно усиливаются, а смачиваемость катода электролитом начинает расти пропорционально с повышением амперной нагрузки. Следовательно, процессы образования карбида алюминия и проникновение электролита в углеродный катодный материал будут также возрастать. Карбид алюминия растворяется в электролите и приводит к появлению множества углублений на поверхно-

сти катода. Углубления на поверхности катода связаны с механической активацией графита и электрохимическим износом при одновременном воздействии на расплав МГД-нестабильности.

Выводы

Таким образом, исследование состояния катодных материалов электролизера ОА-300 М1 выявило ряд факторов и отклонений:

- деформация катодного стального кожуха;
- коррозия боковых стенок кожуха;
- разрушение боковой катодной футеровки на выходной стороне;
- глубокая выработка подовых углеграфитовых блоков;
- высокий уровень пропитки огнеупорных материалов фтористыми солями;
- проникновение электролита в цоколь.

Эти отклонения связаны частично с нарушениями технологического режима и в основном с недостаточными проработками технических решений для электролизера ОА-300 М1. Мероприятия по модернизации конструкции катодной ошиновки, узлов шунтирования, изменение схемы монтажа катодной футеровки и конструкции подовой секции и боковой футеровки смогут улучшить ТЭП процесса и стабилизировать технологический режим.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научно-педагогические кадры современной России 2009–2013 годы». Для проведения физико-химических анализов использованы установки центра аналитических исследований ЦПК СПГТУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parin Rafiei, Frank Hiltmann, et.al., Electrolyte degradation within cathode materials, Light Metals (TMS), 2001: P.747–753.
2. Maria-Antonia Diez and Harry Marsh, Modeling the degradation of carbon cathodes by sodium, Light Metals (TMS), 2001: P.739–747.
3. Pierre-Yves Brisson, Gervais Soucy, et.al., Revising sodium and bath penetration in the carbon lining of aluminum electrolysis cell, Light Metals (TMS), 2005: 727–732.
4. M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Intercalation compounds of graphite, Adv. Phys., 30, (2), 1981: P.126–139.
5. M. Sorlie, H. A. Oye, Cathodes in aluminum electrolysis, 2nd Edition, Aluminum-Verlag GmbH. Dusseldorf, 1994, Chapter IV, P. 151–203.
6. Zhao Qun, Xie Yanli, et.al., Chemical reaction model of cathode failure in large prebaked anode aluminum reduction cells, Trans. NonFerrous Met. Soc. China, Vol.12, No.6, 2002, P.1195–1198.

АНАЛИЗ РАСХОДА АНОДНОЙ МАССЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ НАДВОЙЦКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА МЕТОДАМИ МНОГОМЕРНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Т.В. Пискажова¹, П.В. Поляков¹, Н.А. Шарыпов¹, А.В. Красовицкий², С.А. Сорокин²

¹ ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

² ОАО «СУАЛ» филиал «НАЗ-СУАЛ», п. Надвоицы, Россия

Введение

В технологическом процессе получения алюминия не имеется полной известности об изменениях технико-экономических показателей (ТЭП), в том числе расхода анодной массы в зависимости от изменений сырья и технологии. Имеются лишь разрозненные сведения о зависимости технико-экономических показателей от отдельных переменных процесса. Получение комплексных зависимостей ТЭП от параметров сырья и технологии, несомненно, повысило бы эффективность управления процессом получения алюминия.

Наиболее простым и привлекательным методом получения таких зависимостей является множественная регрессия, полученная по выборке данных [1]. Но основным препятствием применения классического регрессионного анализа является взаимосвязанность, коррелированность многих параметров технологического процесса (мультиколлинеарность). При наличии мультиколлинеарности в данных столбцы матрицы данных становятся близки к линейно-зависимым и следовательно, определитель матрицы данных стремится к нулю. В этих условиях метод наименьших квадратов (МНК), которым находятся коэффициенты регрессии, дает неверные результаты, так как использует деление на этот определитель.

Предлагаются различные способы борьбы с мультиколлинеарностью, например совершенствование МНК [1], удаление взаимосвязанных данных из анализа, но мы считаем наиболее универсальным и математически обоснованным методом работы с такими данными метод главных компонент [2, 3, 4].

Метод главных компонент для анализа зависимостей системы случайных величин $x_1, \dots, x_r$ основывается на линейном преобразовании:

[illegible]

или в матричной форме

$$\overrightarrow{X} = L \cdot \overrightarrow{FK}. \quad (2)$$

где $\bar{X} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_r \end{pmatrix}$; $\bar{GK} = \begin{pmatrix} GK_1 \\ \vdots \\ GK_r \end{pmatrix}$ – вектор столбцы; $L = \|L_{ij}\|$ – квадратная матрица размером

$r \times r$; $GK_{b..}$, GK_r – некоррелированные (ортогональные) нормированные новые переменные. Они и называются главными компонентами.

Представление исходных случайных величин в виде (1) имеет ряд преимуществ. Дисперсия каждой случайной величины x_i : $D[x_i] = l_{i1}^2 + \dots + l_{ir}^2$, $i = \overline{1, r}$; поэтому величину l_{ij}^2 можно назвать вкладом компоненты GK_i в дисперсию переменной x_i , а $l_{1j}^2 + \dots + l_{rj}^2$ – вкладом компоненты GK_j в суммарную дисперсию всех переменных. Первой главной компонентой GK_1 переменных $x_1, \dots, x_r$ называется нормированная линейная комбинация этих переменных, обладающая максимальной дисперсией. Второй главной компонентой GK_2 называется нормированная линейная комбинация $x_1, \dots, x_r$, обладающая максимальной дисперсией при условии не коррелированности с GK_1 . GK_3 – нормированная линейная комбинация $x_1, \dots, x_r$ при условии некоррелированности с GK_1 и GK_2 .

В практических исследованиях, когда велико число рассматриваемых исходных переменных, стремятся выделить малое число главных компонент с большими дисперсиями, а остальные ГК отбрасываются, таким образом достигается «сжатие» пространства. Метод главных компонент был предложен в 1901 году Пирсоном и позднее детально разработан Хотеллингом (1933 г.).

Преобразование (1) и главные компоненты ищутся следующим образом:

Пусть известна ковариационная матрица системы случайных величин $x_1, \dots, x_r$. В случае если переменные $x_1, \dots, x_r$ центрированы и нормированы, ковариационная матрица равна корреляционной матрице Q и далее рассматривается в анализе. Доказано [1, 2], что система некоррелированных компонент $GK_1, \dots, GK_r$ получается на основе собственных векторов $\vec{u}_j$ матрицы Q , взятых в порядке убывания соответствующих собственных чисел λ_j . $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_r$.

$$\overline{GK}_j = \frac{1}{\sqrt{\lambda_j}} \vec{u}_j^T \vec{x}, \quad (3)$$

или в матричной записи

$$\overline{GK} = \Lambda^{-\frac{1}{2}} U^T \vec{X}, \quad (4)$$

где Λ – диагональная матрица собственных чисел, U – матрица, составленная из собственных векторов.

Выражая из (4) вектор $\vec{X}$, получаем

$$\vec{X} = U \Lambda^{\frac{1}{2}} \overline{GK}. \quad (5)$$

Приравнявая (5) и (2), получаем $L = U \Lambda^2$ и тогда столбцы коэффициентов при ГК в системе (1) получаются

$$\vec{l}_k = \sqrt{\lambda_k} \cdot \vec{u}_k.$$

После получения системы главных компонент (4), исследователи работают разными способами в зависимости от своих целей:

- 1) рассматривают расположение исходных параметров $x_1, \dots, x_r$ в новой координатной системе $GK_1, \dots, GK_r$ в соответствии с системой (1);
- 2) рассматривают первые главные компоненты – обычно они несут в себе смысловую нагрузку части исходных параметров, т.к. объединяют в группы скоррелированные исходные параметров;
- 3) рассматривают радиусы исходных параметров и радиусы точек измерений в системе ГК для разделения параметров и точек измерения на кластеры;
- 4) строят линейную регрессию интересующего технико-экономического показателя в новых ортогональных ГК переменных:

$$Y_{ТЭП} = a_1 GK_1 + a_2 GK_2 + a_1 GK_1 + \dots + a_r GK_r, \quad (6)$$

при этом зачастую можно отбросить последние малозначимые $GK_s, \dots, GK_r$;

- 5) при четкой смысловой физической трактовке главных компонент можно остановиться и на этом уравнении (6), получая зависимость интересующего нас показателя $Y_{ТЭП}$ от выделенных ГК-направлений.

Но в большинстве случаев хотелось бы получить зависимость показателя ТЭП от исходных параметров процесса, это может быть достигнуто подстановкой (4) в (6).

Выборка данных

Надвоицкий алюминиевый завод состоит из 4 корпусов, 3 из которых оснащены электролизерами с боковым подводом тока (БТ) к аноду, 1 корпус оснащен электролизерами с обожженными анодами. Для анализа расхода АМ выбраны первые два корпуса завода (КЭБТ № 1 и КЭБТ № 2). В этих корпусах за рассматриваемый период применялась анодная масса только от одного поставщика, таким образом, была возможность отследить свойства массы по сертификатам от завода изготовителя. Выборка данных содержала среднемесячные данные с марта 2009 года по октябрь 2010 (20 наблюдений) и 20 переменных (18 основных и 2 ТЭП, таблица 1).

Таблица 1

Параметры, включенные в выборку для анализа расхода АМ

Тип параметра	Название параметра	Условное обозначение
Основной	зольность АМ;	As
	содержание серы в АМ;	S
	выход летучих;	Vol
	температура размягчения АМ;	Ts
	температура электролита;	BT
	уровень электролита;	BL
	высота столба анода;	h _a
	коэффициент текучести (КТ) АМ;	Cf
	кажущаяся плотность АМ;	Da
	истинная плотность АМ;	Dr
	механическая прочность АМ;	Ms
	пористость АМ;	P
	общая разрушаемость АМ;	CO ₂ _dest
	окисляемость АМ;	CO ₂ _oxid
	осыпаемость АМ;	CO ₂ _dust
	удельное электросопротивление (УЭС) АМ;	R
	анодная плотность тока;	CDa
	удельный выход снимаемой угольной пены;	Dust
Вспомогательный* (ТЭП)	выход по току;	CE
	расход АМ.	CC
*Вспомогательные параметры не участвуют в расчете коэффициентов при переходе к ГК, но отображаются в плоскости главных компонент для анализа характера зависимостей.		

Среднемесячные значения параметров, как правило, не так зашумлены в отличие от среднесуточных или средненедельных значений. Тесье с сотрудниками в работе [5] также указывают на целесообразность использования в статистическом анализе среднемесячных показателей вместо средненедельных или средненедельных. Выбор переменных осуществлялся на основе работ [6–8].

Анализ

Многомерный статистический анализ проводился с использованием ПП Statistica и ПП MS Excel. В таблице 2 представлено объяснение дисперсии исходных данных новыми переменными, т. е. сколько процентов дисперсии исходных данных содержит в себе каждая ГК.

Таблица 2

Объяснение дисперсии исходных данных главными компонентами

Номер ГК	КЭБТ № 1		КЭБТ № 2	
	Объясненный процент общей дисперсии	Накопительный объясненный процент	Объясненный процент общей дисперсии	Накопительный объясненный процент
1	26,397	26,397	22,691	22,691
2	19,632	46,029	19,374	42,064
3	14,936	60,965	14,172	56,237
4	8,828	69,793	10,343	66,579
5	6,474	76,267	8,729	75,308
6	5,480	81,748	6,323	81,631
7	4,567	86,315	4,859	86,490
8	3,838	90,152	4,001	90,491
9	3,139	93,291	3,102	93,593
10	2,466	95,757	2,444	96,037
11	1,277	97,034	1,032	97,069
12	1,167	98,201	0,985	98,055
13	0,648	98,848	0,841	98,895
14	0,605	99,453	0,554	99,449
15	0,384	99,838	0,366	99,815
16	0,140	99,978	0,135	99,949
17	0,019	99,997	0,046	99,995
18	0,003	100	0,005	100

Как видно из таблицы 2, 10 ГК объясняют уже 95,76% дисперсии исходных данных для КЭБТ № 1 и 96,04% общей дисперсии для КЭБТ № 2, в то же время 18 ГК объясняют всю дисперсию исходных данных.

В таблицах 3 и 4 представлены вклады параметров в первые 5 ГК. Обычно рассматривают вклад в первые ГК, т. к. они описывают больше половины изменения в исходных параметрах (в нашем случае 5 ГК описывают ~75–76% дисперсии данных).

Таблица 3

Вклад переменных в первые 5 ГК для КЭБТ № 1

Параметр	ГК1	ГК2	ГК3	ГК4	ГК5
УЭС	0,032	0,131	0,001	0,050	0,003
Мех. прочность	0,006	0,012	0,166	0,104	0,013
Пористость	0,145	0,001	0,048	0,043	0,012
Сера	0,000	0,001	0,169	0,001	0,086
Общая разрушаемость	0,047	0,063	0,169	0,010	0,037
Окисляемость	0,015	0,098	0,138	0,016	0,000
Осыпаемость	0,063	0,018	0,108	0,072	0,061
Кажущаяся плотность	0,085	0,068	0,016	0,097	0,022
Истинная плотность	0,001	0,142	0,036	0,030	0,089
Выход летучих	0,004	0,050	0,014	0,026	0,439
Температура размягчения	0,013	0,181	0,019	0,032	0,007
Коэффициент текучести (КТ)	0,085	0,014	0,001	0,142	0,046
Зольность	0,008	0,135	0,005	0,075	0,088
Удельный выход угольной пены	0,085	0,001	0,021	0,174	0,040
Анодная плотность тока	0,119	0,009	0,001	0,052	0,013
Температура электролита	0,149	0,004	0,002	0,015	0,009
Уровень электролита	0,031	0,062	0,043	0,014	0,028
Высота столба анода	0,112	0,011	0,043	0,047	0,006

Таблица 4

Вклад переменных в первые 5 ГК для КЭБТ № 2

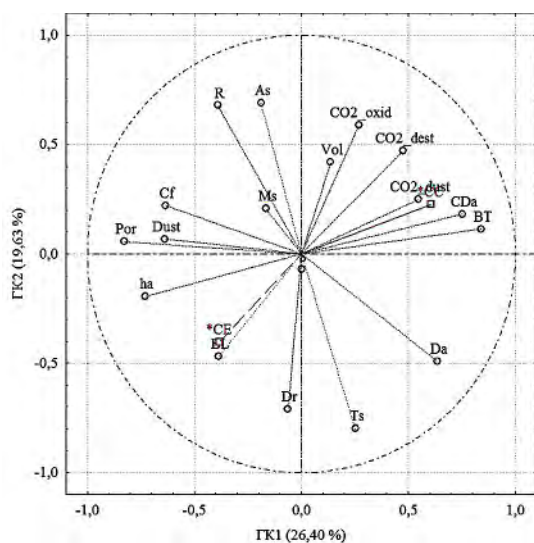
Параметр	ГК1	ГК2	ГК3	ГК4	ГК5
УЭС	0,041	0,132	0,004	0,054	0,001
Мех. прочность	0,008	0,012	0,212	0,002	0,075
Пористость	0,143	0,006	0,082	0,030	0,011
Сера	0,000	0,000	0,184	0,067	0,003
Общая разрушаемость	0,091	0,076	0,112	0,000	0,004
Окисляемость	0,028	0,111	0,113	0,002	0,015
Осыпаемость	0,113	0,021	0,060	0,005	0,021
Кажущаяся плотность	0,096	0,078	0,029	0,008	0,052
Истинная плотность	0,000	0,117	0,048	0,000	0,189
Выход летучих	0,010	0,051	0,019	0,175	0,038
Температура размягчения	0,009	0,183	0,037	0,000	0,008
КТ	0,067	0,028	0,003	0,048	0,164
Зольность	0,009	0,135	0,016	0,089	0,003
Удельный выход угольной пены	0,013	0,006	0,002	0,419	0,012
Анодная плотность тока	0,147	0,008	0,016	0,062	0,002
Температура электролита	0,151	0,026	0,009	0,000	0,055
Уровень электролита	0,002	0,009	0,001	0,001	0,263
Высота столба анода	0,073	0,003	0,053	0,037	0,084

Первое направление (ГК1) для обоих корпусов характеризуется тем, что в него внесли вклад следующие параметры: пористость, анодная плотность тока и температура электролита. В первом корпусе большой вклад в ГК1 имеет также высота столба анода, а во втором – осыпаемость.

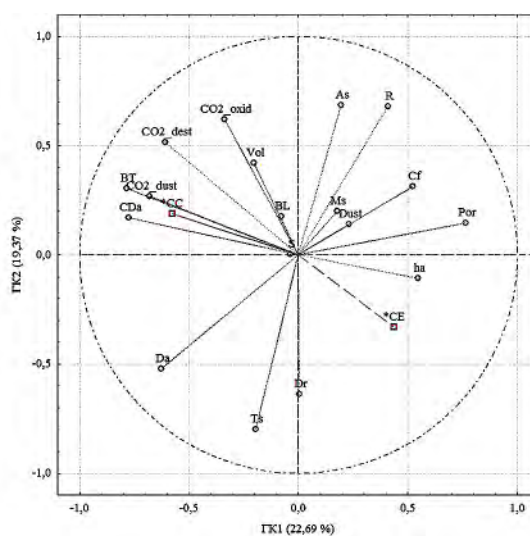
Второе направление (ГК2) характеризуется следующими параметрами, которые внесли большой вклад: УЭС, истинная плотность, температура размягчения и зольность, это наблюдается в обоих корпусах.

- В ГК3 внесли вклад следующие переменные: механическая прочность, содержание серы в АМ, общая разрушаемость и окисляемость. В первом корпусе помимо этих переменных большой вклад имеет осыпаемость.
- ГК4 характеризуется в обоих корпусах выходом пены.
- Таким образом, при независимом анализе данных по разным корпусам первые главные компоненты получили одинаковую смысловую нагрузку.

Большой интерес представляют полученные в ходе анализа проекции переменных в плоскостях ГК, рис. 1 и рис. 2, позволяющие определить характер зависимости между параметрами. Плоскости ГК – это срезы (проекции) многомерного пространства. По правилам метода [9], прямо пропорциональную зависимость между собой имеют переменные, находящиеся в одном квадрате, обратно пропорциональную зависимость имеют переменные, находящиеся в противоположных квадратах. Про зависимости между переменными, находящимися в соседних квадратах, нельзя ничего сказать.



□ – вспомогательные переменные (СС и СЕ)
Рис. 1. Проекция переменных в плоскости
ГК1 и ГК2 для КЭБТ № 1



□ – вспомогательные переменные (СС и СЕ)
Рис. 2. Проекция переменных в плоскости
ГК1 и ГК2 для КЭБТ № 2

Анализ проекций переменных в ГК по рис. 1 и рис. 2 показывает, что для КЭБТ № 1 прямо пропорциональную зависимость между собой имеют переменные, находящиеся в одном квадранте:

- I квадрант – расход АМ, общая разрушаемость, окисляемость, осыпаемость, температура электролита, выход летучих, анодная плотность тока;
- II квадрант – пористость, выход пены, КТ, УЭС, зольность, механическая прочность;
- III квадрант – выход по току, истинная плотность, высота столба анода, уровень электролита;
- IV квадрант – кажущаяся плотность, температура размягчения.

Переменные в противоположных квадрантах имеют обратно пропорциональную зависимость, то есть переменные I и III квадранта, II и IV квадранта обратно пропорционально зависят друг от друга.

Для КЭБТ № 2 прямо пропорциональная зависимость наблюдается между параметрами:

- I квадрант – зольность, УЭС, пористость, механическая прочность, коэффициент текучести, выход пены;
- II квадрант – расход АМ, выход летучих, общая разрушаемость, окисляемость, осыпаемость, температура электролита, анодная плотность тока;
- III квадрант – кажущаяся плотность, температура размягчения;
- IV квадрант – выход по току, высота столба анода, истинная плотность.

Общим для обоих корпусов является следующее: расход АМ тем больше, чем больше значения общей разрушаемости, окисляемости, осыпаемости, температуры электролита, выхода летучих и анодной плотности тока; и чем меньше выход по току, истинная плотность АМ, высота столба анода и уровень электролита.

В ПП MS Excel построены графики зависимости расхода АМ и ГК1 от времени (рис. 3 и рис. 4).

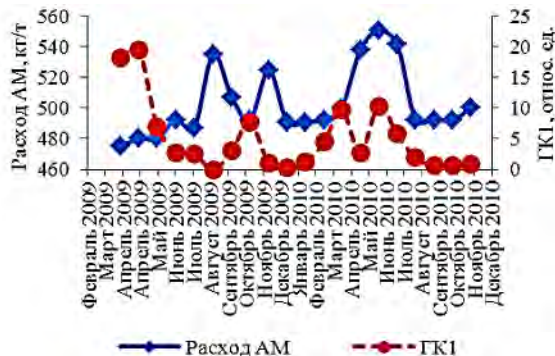


Рис. 3. Сравнение расхода АМ и ГК1 для КЭБТ № 1

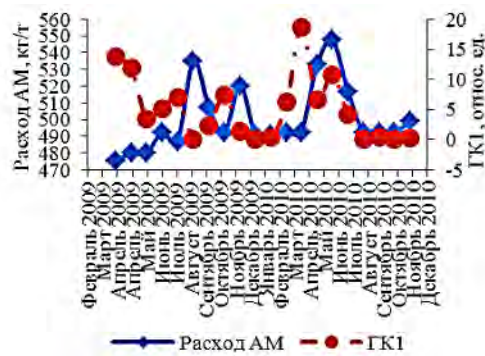


Рис. 4. Сравнение расхода АМ и ГК1 для КЭБТ № 2

Следует отметить, что расход АМ «отстает» от тренда первой главной компоненты на 1 измерение (на 1 месяц). Это можно объяснить различной скоростью влияния на анод переменных, взятых в анализ: свойства АМ оказывают своё влияние на анод и расход АМ через некоторый промежуток времени после загрузки, в то время как параметры электролиза, включенные в выборку, влияют на расход АМ без запаздывания.

Далее в ПП MS Excel с помощью функции «ЛИНЕЙН» строится МГК-модель, где расход АМ выступает как искомая функция, а значения ГК во времени как аргументы искомого уравнения множественной регрессии. Отметим, что на ГК можно строить обычную классическую регрессию, так как главные компоненты независимы между собой. Уравнения (7) и (8) представляют собой МГК-модели для КЭБТ № 1 и КЭБТ № 2 соответственно.

$$CC1 = 502,71 + 13,5 \cdot ГК1 + 5,07 \cdot ГК2 + 0,04 \cdot ГК3 + 8,28 \cdot ГК4 - 2,02 \cdot ГК5 + 6,19 \cdot ГК6 - 5,44 \cdot ГК7 + 3,98 \cdot ГК8 + 4,81 \cdot ГК9 + 1,77 \cdot ГК10 - 4,42 \cdot ГК11 + 3,02 \cdot ГК12 - 1,03 \cdot ГК13 + 5,73 \cdot ГК14 - 2,77 \cdot ГК15 + 0,26 \cdot ГК16; \quad (7)$$

$$CC2 = 500,47 - 11,42 \cdot ГК1 + 3,72 \cdot ГК2 - 3,09 \cdot ГК3 + 2,09 \cdot ГК4 + 0,34 \cdot ГК5 - 3,36 \cdot ГК6 - 7,26 \cdot ГК7 - 4,58 \cdot ГК8 - 7,28 \cdot ГК9 + 0,84 \cdot ГК10 - 6,92 \cdot ГК11 - 0,13 \cdot ГК12 - 4,36 \cdot ГК13 + 2,05 \cdot ГК14 - 3,77 \cdot ГК15 - 1,18 \cdot ГК16, \quad (8)$$

где $CC1$ и $CC2$ – расход АМ для КЭБТ № 1 и КЭБТ № 2 соответственно;

$ГК1... ГК16$ – главные компоненты, выступающие регрессорами в МГК-модели.

Обе МГК-модели хорошо описывают расход АМ, коэффициент детерминации регрессионного уравнения (7) $R^2=0,923$, уравнения (8) $R^2=0,978$. Проверка по критерию Фишера показала, что модели можно использовать для прогноза ($F > F_{кр}$ в обоих случаях).

Уравнения (7) и (8) весьма неудобны для практического использования, хотя и позволяют моделировать расход АМ в зависимости от исходных показателей, а также позволяют увидеть влияние отдельного ГК на расход АМ.

Для того, чтобы сравнить влияние исходных параметров на расход АМ, по формулам (4) и (6) выполняется переход к уравнениям в центрированных переменных.

$$CC1 = 502,71 + 0,91 \cdot R - 5,65 \cdot Ms - 3,25 \cdot P - 7,14 \cdot S + 2,51 \cdot CO_{2_dest} + 1,69 \cdot CO_{2_oxid} + 5,24 \cdot CO_{2_dust} + 4,13 \cdot D_r - 5,82 \cdot Vol - 5,93 \cdot Ts + 9,86 \cdot As + 5,77 \cdot Dust - 8,58 \cdot CD_a + 5,94 \cdot BT + 4,53 \cdot BL - 15,01 \cdot h_a; \quad (9)$$

$$CC2 = 500,47 + 2,35 \cdot R - 11,28 \cdot Ms - 2,2 \cdot P - 8,28 \cdot S + 0,08 \cdot CO_2_dest - 2,17 \cdot CO_2_oxid + 6,07 \cdot CO_2_dust + 4,67 \cdot D_r - 10,94 \cdot Vol - 6,34 \cdot Ts + 10,22 \cdot As + (10) \\ 0,53 \cdot Dust - 8,84 \cdot CD_a + 8,09 \cdot BT + 5,69 \cdot BL - 13,39 \cdot h_a,$$

где $CC1$ и $CC2$ – расход АМ для КЭБТ № 1 и КЭБТ № 2 соответственно; обозначения переменных приведены в таблице 1. Можно видеть, что одинаковые параметры анодной массы и процесса вошли с одинаковыми знаками в уравнения для разных корпусов, что говорит о непротиворечивости исследования.

По полученным моделям были построены графики на одной плоскости с реальным расходом АМ (рис. 5 и рис. 6). Видно хорошее совпадение реального и спрогнозированного расхода АМ, соответствующие коэффициенты аппроксимации представлены на рис. 7 и рис. 8. Как видно из рис. 7 и рис. 8, коэффициент аппроксимации в случае модели КЭБТ № 2 выше, чем у модели для КЭБТ № 1, следовательно, точность прогноза у первой модели будет выше, нежели у последней.

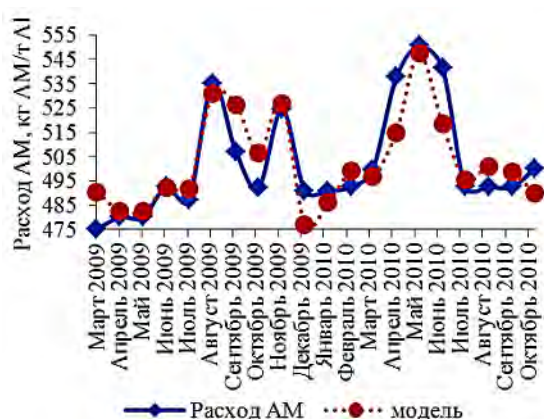


Рис. 5. Сравнение расхода АМ и расхода, полученного по модели для КЭБТ № 1

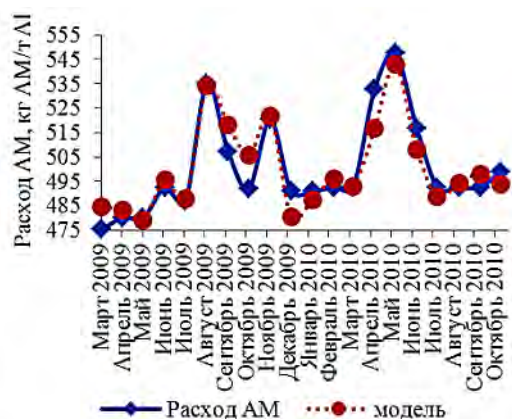


Рис. 6. Сравнение расхода АМ и расхода, полученного по модели для КЭБТ № 2

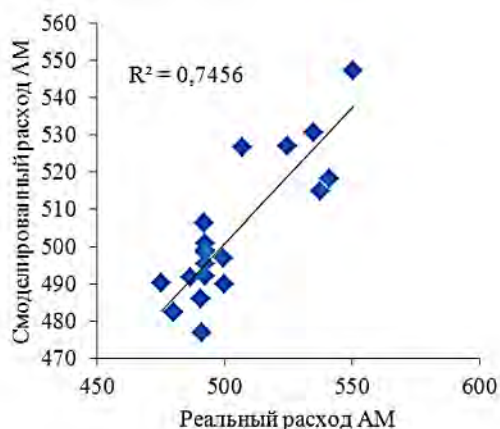


Рис. 7. Зависимость смоделированного расхода АМ от реального для КЭБТ №1

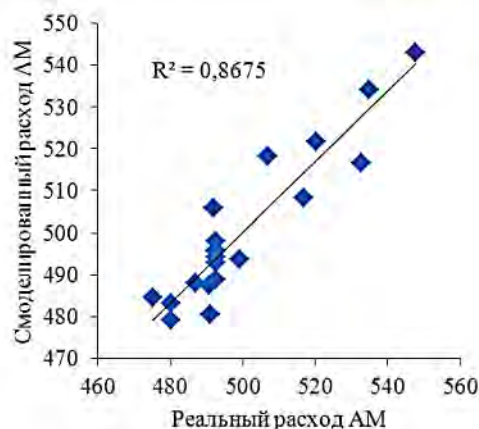


Рис. 8. Зависимость смоделированного расхода АМ от реального для КЭБТ № 2

Преобразовав центрированные параметры в истинные, получим влияние каждого отдельного параметра на расход АМ (таблица 5). В таблице показано, как снижение каждого параметра на 3 величины его среднеквадратичного отклонения (3σ) влияет на расход АМ в соответствии с уравнениями 9 и 10 для разных корпусов. Так, например, снижение механической прочности на $15,7 \text{ кг/см}^2$ приводит к увеличению расхода массы на $16,9 \text{ кг}$ по данным первого корпуса и на $33,8 \text{ кг}$ по данным второго корпуса. Снижение температуры электролита на 7 градусов приводит к снижению расхода АМ на $17,8 \text{ кг}$ по данным первого корпуса и на $24,3 \text{ кг}$ по данным второго корпуса.

Таблица 5

Изменение расхода АМ в зависимости от изменения параметров, взятых в анализ

Параметр	Единицы измерения	КЭБТ № 1		КЭБТ № 2		Изменение расхода по литературным данным
		снижение параметра на 3 СКО*	изменение расхода АМ, кг	снижение параметра на 3 СКО	изменение расхода АМ, кг	
УЭС	мкОм·м	-6,026	-2,716	-6,026	-7,065	?**
Мех. прочность	кг/см ²	-15,717	16,941	-15,717	33,845	(+)**
Пористость	%	-0,988	9,757	-0,988	6,612	(+ -)**** [6]
Сера	%	-0,078	21,424	-0,078	24,840	(+ -) [10]
Общая разрушаемость	мг/см ² ·ч	-5,559	-7,528	-5,559	0,244	(-)***** [6, 11]
Окисляемость	мг/см ² ·ч	-2,951	-5,076	-2,951	6,520	(-) [6, 11]
Осыпаемость	мг/см ² ·ч	-3,555	-15,717	-3,555	-18,215	(-) [6, 11]
Истинная плотность	г/см ³	-0,025	-12,396	-0,025	-14,020	(+) [6, 11]
Выход летучих	%	-3,397	17,448	-3,397	32,823	(-) [12, 11]
Температура размягчения	°С	-6,414	17,792	-6,414	19,031	(-) [6]
Зольность	%	-0,075	-29,575	-0,075	-30,662	(-) [12]
Удельный выход угольной пены	кг/т Al	-16,365	-17,306	-17,009	-1,592	(-) [6]
Анодная плотность тока	A/см ²	-0,015	25,735	-0,015	26,509	(-) [6]
Температура электролита	°С	-6,965	-17,811	-7,658	-24,266	(-) [6]
Уровень электролита	см	-3,048	-13,579	-2,573	-17,077	(-) [6]
Высота столба анода	см	-11,473	45,029	-10,447	40,158	?

* СКО – Среднеквадратическое отклонение.

**? – В литературных источниках не встречается информации о влиянии параметра на расход массы.

*** (+) – С уменьшением значения параметра расход АМ увеличивается.

**** (+ | -) – В литературных источниках указывается на двойственное влияние параметра на расход АМ.

***** (-) – С уменьшением значения параметра расход АМ уменьшается.

Как видно из таблицы 5, найденное нашим статистическим исследованием влияние параметров на расход АМ соответствует известным литературным данным. Исключение составляет только влияние общей разрушаемости и окисляемости в СО₂ для КЭБТ № 2.

Конечно, чтобы уточнить численное влияние рассмотренных параметров на расход анодной массы, необходимо провести исследование по выборке большего объема.

Выводы

Рассмотрено применение многомерной статистической обработки данных для анализа расхода анодной массы в зависимости от свойств и параметров электролиза. Метод главных компонент и множественная линейная регрессия применялись для моделирования расхода АМ двух корпусов Надвоицкого алюминиевого завода. Методом главных компонент определены параметры, которые наибольшим образом повлияли на изменение расхода АМ за рассматриваемый период. По графикам проекций параметров в плоскости ГК выявлен характер зависимости между параметрами.

Получены:

- МГК-модели для прогнозирования расхода АМ на уровне корпуса;
- статистические модели для сравнения влияния параметров между собой;
- рассчитано изменение расхода АМ при снижении параметров на 3 СКО.

Для уточнения зависимостей и получения более точных моделей для прогноза необходимо набрать больший массив статистических данных, и учесть дополнительные параметры, оказывающие влияние на расход АМ в электролизерах с боковым токоподводом.

Предлагаемый метод обработки результатов содержит много разновидностей, но как уже свидетельствует мировой опыт, становится основным в осмыслении результатов, прогнозировании будущих показателей и управления производством.

ЛИТЕРАТУРА

1. Светульников С. Г., Светульников И. С. Методы социально-экономического прогнозирования: Учебник для вузов. Том I./С. Г. Светульников, И. С. Светульников. – СПб.: Изд-во СПбГУЭФ, 2009. – 147 с.
2. Ивченко Г. И., Медведев Ю. И. Введение в математическую статистику: Учебник. /Г. И. Ивченко, Ю. И. Медведев. – М.: Издательство ЛКИ, 2010. – 600 с.
3. Лоули Д., Максвелл А. Факторный анализ как статистический метод/Д. Лоули, А. Максвелл. Пер. с английского Ю. Н. Благовещенского. – М.: Издательство «МИР», 1967. – 144 с.
4. Айвазян С. А. Прикладная статистика: Классификации и снижение размерности: Справ, изд./С. А. Айвазян, В. М. Бухштабер, И. С. Енюков, Л. Д. Мешалкин; Под ред. С. А. Айвазяна. – М.: Финансы и статистика, 1989. – 607 с.
5. Tessier J. Multiblock monitoring of aluminium reduction cells performance/Jayson Tessier, Carl Duchesne, Gary P. Tarcy//Light Metals. – 2011. – P. 407–412.
6. Коробов М. А. Самообжигающиеся аноды алюминиевых электролизеров /М. А. Коробов, А. А. Дмитриев. Изд-во «Металлургия», 1972. – 208 с.
7. Grjotheim K., Kvande H. Introduction to aluminium electrolysis. Understanding the Hall-Heroult process/K. Grjotheim, H. Kvande (Editors), 2nd Edition, Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1993. – 260 p.
8. Янко Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров/Э. А. Янко. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2001–681 с.
9. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных/К. Эсбенсен – перевод с английского, издательство ИПХВ РАН, Черноголовка, 2004. – 160 с.
10. Oye H. A. Control of Anode Consumption during Aluminium Electrolysis/H. A. Oye // «Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity», J. Lahaye and P. Ehrburger, Eds. NATO ASI Series E. Applied Sciences, Vol. 192. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands 1991. – P. 573–593.
11. Деревцов Г. В. Основные требования к углеродистым материалам/Г. В. Деревцов //Технико-экономический вестник БрАЗа. – 2001. – № 3. – с. 4–8.
12. Галевский Г. В. Технология производства электродных масс для алюминиевых электролизеров/Г. В. Галевский, В. М. Жураковский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 295 с.

УТОЧНЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ NaF-AlF₃ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ КО

С. Д. Кирик^{1,2}, Ю. Н. Зайцева¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, г. Красноярск, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Развитие технологии получения алюминия с малорасходуемыми анодами формулирует потребность к существенному снижению температуры электролиза. Значительного эффекта в этом направлении можно достичь при смещении состава электролита в область с низким криолитовым отношением (КО ~ 1) и использовании в качестве добавок фторида калия. В этой связи возникает потребность в описании состояния электролита с точки зрения диаграммы фазовых равновесий. К сожалению, основная диаграмма состояния системы NaF-AlF₃ в области низких КО до настоящего времени полностью не выяснена, поэтому детализация системы NaF-AlF₃ в области малых КО является актуальной задачей.

Исследования системы NaF-AlF₃ начались в начале 20-го века, с тех пор ей посвящен ряд публикаций. Известны и охарактеризованы два соединения, принадлежащие этой системе: криолит (Na₃AlF₆) и хиолит (Na₅Al₃F₁₄). В 1954 году было получено третье соединение, принадлежащее этой системе – тетрафторалюминат натрия (NaAlF₄) [2]. Однако в последних работах [3, 4], обсуждающих эту систему, соединение NaAlF₄ не включено в диаграмму фазовых равновесий. Существующее недоверие было вызвано отсутствием сведений о его структуре, однозначно определенной области стабильности и данных о его термических свойствах.

Недавно нами было получено соединение NaAlF₄ и исследована его кристаллическая структура [4]. Кристаллическая форма вещества этого состава свидетельствует о наличии области, в которой это соединение стабильно, однако границы области стабильности до сих пор не установлены. Работа посвящена исследованию соединения NaAlF₄ и установлению области его стабильности. Полученные данные, позволят уточнить как основную диаграмму NaF-AlF₃, так и расширенные с участием третьих компонентов (KF, CaF₂ и др.).

Предварительные эксперименты показали, что NaAlF₄ стабильно при высоких температурах. Изучение области стабильности соединения NaAlF₄ затрудняется тем, что эта область локализуется вблизи ликвидуса системы в температурном диапазоне 680–730 °С. При низких температурах соединение метастабильно и при нагревании распадается на Na₅Al₃F₁₄ и AlF₃. Активный синтез NaAlF₄ из «жидкости» и AlF₃ происходит в области предплавления или в расплаве. Особенностью NaAlF₄ в твердом состоянии является то, что при температурах близким к ликвидусу над веществом устанавливается высокое парциальное давление паров. Последнее значительно осложняет исследование NaAlF₄, поскольку для проведения экспериментов требуется контейнеры, противостоящие агрессивной среде при высоких температурах. По этой причине при уточнении области стабильности пришлось использовать метод закаливания массивного образца от заданной температуры, который, тем не менее, не гарантирует идентичности состояний нагретого и закаленного образца.

Реагентами для получения исходных образцов с составами 0,48–0,536% мол. AlF₃ являлись NaF и AlF₃, марки ХЧ. Синтез проводили в вертикальной шахтной печи в закрытом платиновом тигле. Температура в печи контролировалась с помощью платина-платинородиевой (10%) термопары. Изменение массы контролировалось на аналитических весах. Шихта предварительно сплавлялась. Тщательно перемешанные навески фторидов помещали в тигель и доводили до состояния расплава при температурах 800–850 °С. Тигель с расплавом извлекали из печи и закаливали. Исследования состояния системы и области термической устойчивости NaAlF₄ проводили следующим образом. Навеска переплавленной шихты массой 2 г помещалась в закрытом пла-

тиновом тигле в печь, нагретой до температуры расплава образца, выдерживалась в течение 30–60 мин. Затем температуру в печи снижали до фиксируемой в интервале $660 \div 715^\circ\text{C}$, при которой образец выдерживался 30–120 мин. для установления равновесия. Далее, тигель с образцом закачивали. Во всех случаях закачивание образцов проводили в одинаковых условиях. Закрытый тигель щипцами извлекали из печи и помещали нижнюю часть тигля в воду (рис. 1). Следует отметить, что иные условия охлаждения, например, выливание расплава в изложницу, охлаждение расплава в тигле на воздухе до нормальных условий приводят к изменению фазового состава. При медленном охлаждении тетрафторалюминат натрия полностью распадается.



Рис. 1. Схема закачивания образца в воде

Фазовый состав образцов определялся рентгенофазовым анализом на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO (Нидерланды). Идентификация фаз методом РФА осложняется перекрыванием соответствующих аналитических линий фаз. В частности, аналитическая линия ($25,38^\circ$) для AlF_3 перекрывается с линиями $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ($25,39^\circ$) и NaAlF_4 ($25,34^\circ$). Аналитические линии $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ($30,709^\circ$) и NaAlF_4 ($30,601^\circ$) тоже практически перекрываются. Тем не менее, по совокупности линий фаз, фазовый состав определялся достоверно.

В образцах, полученных закачиванием расплава, основной фазой является NaAlF_4 , в незначительных количествах присутствует $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ и AlF_3 , образующиеся, по-видимому, в результате частичного распада NaAlF_4 в процессе охлаждения. При закачивании расплава от температуры выше 740°C кроме основных фаз (NaAlF_4 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, AlF_3) присутствует еще одна неизвестная фаза в аморфном состоянии, о наличии которой можно судить по диффузным пикам, отмеченным «*» на рис. 2.

Термические исследования образцов при температурах $680 \div 730^\circ\text{C}$ показало, что неизвестная фаза скорее всего имеет состав NaAlF_4 , поскольку прокачивание приводит к ее уменьшению и к увеличению интенсивности аналитической линии ($20,68^\circ$) тетрафторалюмината натрия, на фоне неизменяемого количества остальных фаз.

Повторное нагревание образцов, полученных закачиванием, показали, что при температуре выше 450°C соединение NaAlF_4 начинает распадаться. Причем сначала распадается кристаллическая, а далее происходит совместный полный распад кристаллической и аморфной составляющих фазы. Наблюдаемый распад при нагревании позволяет утверждать о метастабильности соединения NaAlF_4 при нормальных условиях.

На рентгенограммах образцов состава $\text{NaF}:\text{AlF}_3=1:1$, отожженных в температурном интервале $715 \div 680^\circ\text{C}$ фазовый состав практически постоянен (рис. 3). Соединение NaAlF_4 является основной фазой. Количественное соотношение фаз NaAlF_4 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ и AlF_3 , изменяется незначительно. В образцах, отожженных при температуре ниже 680°C , соединение NaAlF_4 отсутствует (верхняя рентгенограмма на рис. 3).

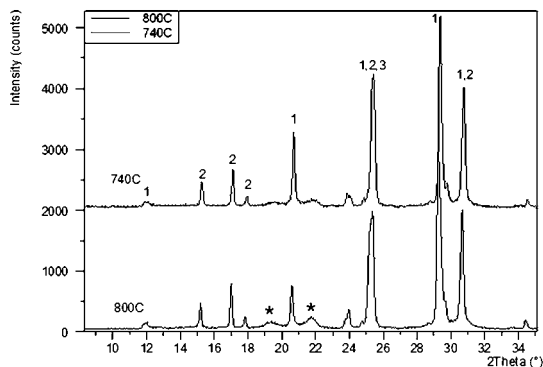


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм образцов, полученных закачиванием расплава от температур 740 и 800°C (1 – NaAlF_4 , 2 – $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, 3 – AlF_3)

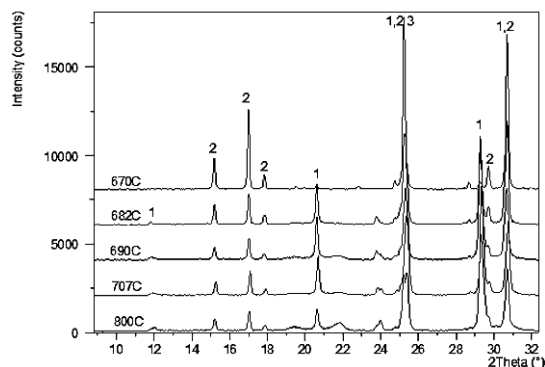


Рис. 3. Фрагменты рентгенограмм образцов, полученных закачиванием образца от температур 800, 707, 690, 682, 670°C (1 – NaAlF_4 , 2 – $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, 3 – AlF_3)

Для образцов с избытком AlF_3 или NaF относительно состава NaAlF_4 были получены аналогичные результаты. В образцах, подвергнутых термической обработке при температуре выше 680°C , основной фазой является NaAlF_4 . В образцах, прокаленных при 670°C , соединение NaAlF_4 не наблюдается. Полученные данные позволяют отметить температуру 680°C как температуру перитектоидного распада соединения NaAlF_4 .

На основании проведенных экспериментов можно утверждать, что наблюдаемая на рентгенограммах аморфная фаза является следствием быстрой заковки образцов, содержащих жидкую фазу. То есть, образцы с наличием аморфной фазы отжигались выше перитектической температуры.

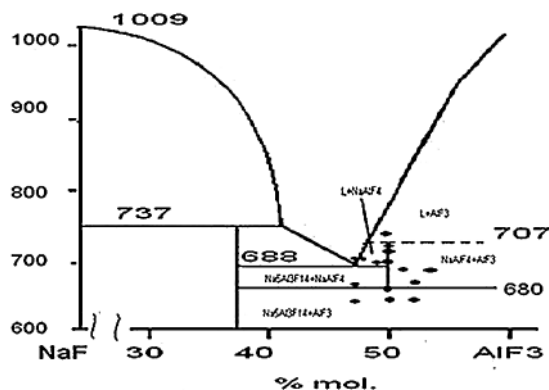


Рис. 4. Диаграмма состояния NaF-AlF_3 [5], соответствующая поведению системы в присутствии NaAlF_4

На рисунке 4 представлена диаграмма состояния системы NaF-AlF_3 в области состава 1:1. Отмечены экспериментальные точки и температуры, соответствующие литературным данным [5]. Основные изотермы, ограничивающие область температурной стабильности NaAlF_4 находятся примерно при 710°C и 680°C , которые соответствуют перитектической и перитектоидной температурам, и хорошо соотносятся с литературными данными [5]. Таким образом, показано, что

- соединение NaAlF_4 является основной фазой в образцах составов $(0,465 \div 0,535 \text{ \% мол. } \text{AlF}_3)$ полученных закаливанием расплава.
- скорость охлаждения образцов влияет на конечный фазовый состав, при медленном охлаждении NaAlF_4 распадается на $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ и AlF_3 .
- соединение NaAlF_4 является метастабильным при нормальных условиях, при нагревании выше 450°C оно распадается с заметной скоростью с образованием $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ и AlF_3 .
- при 680°C – происходит равновесное перитектоидное превращение:
 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} + \text{AlF}_3 \rightarrow \text{NaAlF}_4$
- при 710°C – имеет место перитектическое превращение: $\text{NaAlF}_4 \rightarrow \text{ж} + \text{AlF}_3$

ЛИТЕРАТУРА

1. Howard E. H. Some Physical and Chemical Properties of a New Sodium Aluminum Fluoride//J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – P.2041
2. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G. M. Aluminium Electrolysis Fundamentals of the Hall-Hérout Process//3rd Edition Aluminum-Verlag Dusseldorf. – 2001.
3. Chartrand P., Pelton A. D. A Predictive Thermodynamic Model for the $\text{Al-NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System//Light Metals. – 2002. – № 6. – P. 245–252
4. Kirik S. D., Zaitseva J. N. NaAlF_4 : preparation, crystal structure and thermal stability//J. of Solid State of Chemistry – 2010. – 183. – P. 431–436.
5. Ginsberg H., Wefers K. Thermochemical Studies in the System NaF-AlF_3 //Zeitschrift fuer Erzbergbau und Metallhuettenwesen. – 1967. – V. 20, № 4. – P. 156–161.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОЛИТО-ГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ И ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА ПОГРЕШНОСТЕЙ ИХ ИЗМЕРЕНИЙ

И.В. Островский, О.Н. Симакова, П.В. Поляков

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Введение

В настоящее время при промышленном получении алюминия используются электролиты, характеризующиеся высокой температурой плавления (больше 900 °С). Интерес к снижению температуры первичной кристаллизации (температуры ликвидуса) электролитов обусловлен снижением скорости коррозии конструкционных материалов электролизера при получении алюминия. Снижение температуры ликвидуса криолитоглиноземных расплавов можно осуществить путем уменьшения молярного криолитового отношения ($KO = [NaF]/[AlF_3]$) электролитов, либо путем введения различных добавок. Однако изменение состава электролита повлечет не только изменение температуры ликвидуса, но и других свойств.

Некоторыми исследователями в качестве основы перспективного низкотемпературного электролита был выбран калиевый криолит [1–3]. Однако, различия свойств криолитоглиноземных и низкотемпературных калиевых расплавов столь велики, что при внедрении калиевого электролита требуется пересмотр практически всех технологических режимов и параметров. Менее радикальное решение, позволяющее избежать разработки принципиально новых режимов, состоит в частичной замене натрия на калий в используемых в настоящее время электролитах [4–6]. Анализ литературных данных [5, 6] показывает существенное отличие экспериментальных результатов, полученных авторами для одних и тех же составов расплавов.

Поэтому целью работы являлось уточнение некоторых физико-химических свойств электролитов исследованных в работе [5], определение температуры ликвидуса, удельной электропроводности и плотности расплавов системы $NaF-KF-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3$, а также оценка погрешностей их измерений.

Погрешности измерения температуры ликвидуса, удельной электропроводности и плотности расплавов рассчитывались с помощью статистического метода оценки погрешностей [7].

Экспериментальная часть

Приготовление солей

В исследованиях были использованы следующие реактивы: фторид алюминия (AlF_3) «ч», фторид натрия (NaF) «ч.д.а.», фторид кальция (CaF_2) «ч.д.а.», оксид алюминия (Al_2O_3) «ч», фторид калия 2-водный ($KF \cdot 2H_2O$). Безводный фторид калия получали нагреванием на воздухе его дигидрата до температуры 500 °С и выдержкой при заданной температуре в течение 4 часов, полученную соль хранили в эксикаторе. Соли перед использованием просушивали при 450–500 °С для удаления влаги. Исследованию подвергался предварительно наплавленный электролит.

После наплавления электролита отбирали пробу путем намораживания на вольфрамовый стержень и отдавали ее на рентгенофазовый анализ (РФА) и рентгеноспектральный анализ (РСА).

Точность определения КО методом РФА для натриевых электролитов составляет $\pm 0,05$ ед. Для калиевых электролитов при содержании $KF > 3-4\%$ масс. точность анализа КО ($\pm 0,05$ ед.) начинает снижаться. Не имея точной методики анализа КО, мы контролировали состав электролитов по $KO_1 = \frac{([NaF] + [KF])}{[AlF_3]}$, рассчитанному из данных РФА.

Было установлено, что в процессе наплавления электролита происходит увеличение КО. Отклонение аналитического КО от расчетного составило 0,15–0,17 ед. Поэтому перед наплавлением корректировали состав электролита за счет введения избытка AlF_3 .

Методики экспериментов

Температура ликвидуса измерялась методом дифференциального термического анализа (ДТА) [8]. Методика эксперимента изложена в работе [9]. Скорость охлаждения составляла 5 °С/мин.

Для определения плотности фторидных расплавов применяли метод гидростатического взвешивания [10]. Методика эксперимента подробно изложена в работе [9].

Для исследования удельной электропроводности использовали методику непрерывно изменяющейся постоянной ячейки [11], с изменениями, касающимися материалов электрохимической ячейки. Методика эксперимента подробно изложена в работе [12].

Результаты и их обсуждения

Температура ликвидуса

Было выполнено 11 измерений температуры ликвидуса. Для оценки погрешности измерения температуры ликвидуса были выполнены пять измерений для состава электролита № 1 и шесть измерений для состава № 2. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1
Температура ликвидуса расплавов системы $NaF-KF-AlF_3-CaF_2-4\% \text{ масс. } Al_2O_3$

№ состава	Состав расплава, % масс.					$KO = \frac{[NaF]}{[AlF_3]}$	$KO_1 = \frac{([NaF] + [KF])}{[AlF_3]}$	$T_{\text{ликв.}}, ^\circ\text{C}$
	KF	NaF	AlF_3	Al_2O_3	CaF_2			
1	0	44,53	51,47	4,0	0	1,73	1,73	854
								842
								861
								838
								845
2	6,0	39,44	50,56	4,0	0	1,56	1,73	810
								805
								810
								788
								812
								803

По полученным результатам можно сказать, что значение температур ликвидуса в каждой из серий экспериментов довольно близки между собой. С увеличением содержания KF в электролите температура ликвидуса снижается. Этот факт подтверждается данными, представленными в работах [5, 6]. Далее для каждого состава электролита была рассчитана среднеквадратичная погрешность результата серии измерений (S), граница доверительного интервала ($\pm \Delta x$) и относительная погрешность (δ) [7]. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Из полученных результатов (табл. 1 и 2) видно, что значение доверительного интервала высокое, в то время как среднеквадратичная и относительная погрешности небольшие. Снижение величины ошибки достигается путем увеличения числа измерений.

Сравнительный анализ температур ликвидуса в заданных диапазонах KO_1 настоящей работы и литературных данных приведен в таблице 3.

Таблица 2

**Погрешность измерений температуры ликвидуса расплавов
системы NaF-KF-AlF₃-CaF₂-4%масс. Al₂O₃**

№ состава	T _{ликв.} , °C	T _{сред.} , °C	Среднеквадратичная погрешность (S), °C	Граница доверительно- го интервала ($\pm\Delta x$), °C	Относительная погрешность (δ), %
1	854	848	4,18	11,6	1,4
	842				
	861				
	838				
	845				
2	810	804,7	3,61	9,3	1,15
	805				
	788				
	810				
	812				
	803				

Таблица 3

Сравнительный анализ температуры ликвидуса

№ состава	Данные настоящей работы			Литературные данные [5]		
	KO ₁	[KF]/([KF] + [NaF]), %мол	T _л , °C	KO ₁	[KF]/([KF] + [NaF]), %мол	T _л , °C
1	1,73	0	848	1,7	0	860
2	1,73	9,91	805	1,7	10	840

Из представленных в таблице данных видно, что значение температуры ликвидуса в сравнении с литературными данными расходится для обоих составов, причем для состава с добавкой KF расхождение увеличивается значительно. Расхождение значений температуры ликвидуса может происходить за счет отклонения состава электролита от заданного на этапе приготовления, различия скорости охлаждения электролита, погрешности методик измерений.

Так как изменение состава электролита повлечет не только изменение температуры ликвидуса, но и других свойств, далее определялись плотность для составов электролитов №№ 2, 3 и удельная электропроводность для состава № 1.

Плотность

Для оценки погрешности измерения плотности для состава № 2 было выполнено шесть измерений, а для состава № 3 пять измерений. Измерения проводились при повышении температуры на 100 °C выше температуры ликвидуса. Результаты измерений представлены в таблице 4.

Разница между значениями плотности алюминия и солевого расплава при температурах ликвидуса в области исследуемых расплавов составляет $\Delta\rho = 0,2-0,3 \text{ г/см}^3$. Таким образом, при использовании солей данных составов при электролизе не должны возникнуть трудности, связанные с разделением металла и электролита. Увеличение содержания CaF₂ в электролите до 4% привело к увеличению плотности расплава.

По полученным результатам была рассчитана среднеквадратичная погрешность результата серии измерений (S), граница доверительного интервала ($\pm\Delta x$) и относительная погрешность (δ) [7]. Результаты расчетов представлены в таблице 5.

Таблица 4

Плотность расплавов системы NaF- KF-AlF₃-CaF₂–4%масс.

№ состава	Состав расплава, % масс.				KO = $\frac{[NaF]}{[AlF_3]}$	KO ₁ = $\frac{([NaF]+[KF])}{[AlF_3]}$	Темпе- ратура ликви- дуса, °C	Плот- ность (эксп.), г/см ³	Плотность алюминия, г/см ³ [13]	$\Delta\rho_{ср,3}$ г/см ³
	KF	NaF	AlF ₃	CaF ₂						
2	6,0	39,44	50,56	0	1,56	1,73	804,7	2,018	2,340	0,315
								2,030		
								2,034		
								2,010		
								2,040		
								2,018		
3	12	35,31	44,69	4,0	1,58	1,97	869,4	2,042	2,353	0,287
								2,044		
								2,087		
								2,072		
								2,084		

Таблица 5

**Погрешность измерений плотности расплавов системы
NaF- KF-AlF₃-CaF₂- 4%масс. Al₂O₃**

№ состава	ρ , г/см ³	$\rho_{ср,3}$, г/см ³	Среднеквадратичная погрешность (S), г/см ³	Граница доверительного интервала ($\pm \Delta x$), г/см ³	Относительная погрешность (δ), %
2	2,018	2,025	0,005	0,012	0,59
	2,03				
	2,034				
	2,01				
	2,04				
	2,018				
3	2,042	2,066	0,01	0,027	1,3
	2,044				
	2,087				
	2,072				
	2,084				

Относительная погрешность измерения плотности составляет 0,59–1,3%. Снижение величины ошибки достигается путем увеличения числа измерений, что в данном случае не целесообразно.

Электропроводность

Для оценки погрешности измерения удельной электропроводности было выполнено пять измерений. Результаты измерений представлены в таблице 6. Температура ликвидуса 848 °C, перегрев составлял 20 °C.

Таблица 6

**Удельная электропроводности расплавов системы
NaF-KF-AlF₃-CaF₂–4%масс. Al₂O₃**

№ состава	Состав расплава, % масс.					KO = $\frac{[NaF]}{[AlF_3]}$	KO ₁ = $\frac{([NaF] + [KF])}{[AlF_3]}$	Т _л , °С	Электропро- водность, См/см
	KF	NaF	AlF ₃	Al ₂ O ₃	CaF ₂				
1	0	44,53	51,47	4,0	0	1,73	1,73	848	1,698
									1,684
									1,888
									1,631
									1,776

Результаты, приведенные в таблице 6 сопоставить с расчетными уравнениями, предложенными Вангом [14] и Хивсом [15] для электропроводности не представляется возможным т.к. уравнение, предложенное Вангом, действительно при изменении КО от 2,2 до 2,9 в интервале изменения содержания Al₂O₃, равном 0–6%масс., а уравнение Хивса действительно в интервале изменения концентрации AlF₃ от 0 до 28% масс.

По полученным результатам была рассчитана среднеквадратичная погрешность результата серии измерений (S), граница доверительного интервала ($\pm \Delta x$) и относительная погрешность (δ) [7]. Результаты расчетов представлены в таблице 7.

Таблица 7

**Погрешность измерений удельной электропроводности расплавов системы
NaF-KF-AlF₃-CaF₂–4%масс. Al₂O₃**

№ состава	χ , См/см	$\chi_{\text{сред}}$, См/см	Среднеквадратичная погрешность (S), См/см	Граница довери- тельного интерва- ла ($\pm \Delta x$), См/см	Относительная погрешность (δ), %
1	1,698	1,735	0,04	0,124	7,1
	1,684				
	1,888				
	1,631				
	1,776				

Относительная погрешность измерения удельной электропроводности составляет 7,1%. Как и в случае с измерением температуры ликвидуса расплавов величина погрешности будет зависеть от точности соответствия измеряемого состава заданному. Снижение величины ошибки достигается путем увеличения числа измерений, что в данном случае не целесообразно.

Выводы

1. Полученные экспериментальные данные показывают, что значение температуры ликвидуса для натриевых и калиевых электролитов в сравнении с литературными данными [5] расходится значительно. Расхождение значений может происходить за счет отклонения состава от заданного на этапе приготовления, различия скорости охлаждения электролита, погрешности методик измерений.

2. Расчет погрешности результатов измерения температур ликвидуса расплавов системы NaF-KF-AlF₃-CaF₂ показал, что значение доверительного интервала довольно высокое, в то время как относительная погрешность небольшая (~1,5%). Снижение величины ошибки достигается путем увеличения числа измерений.

3. Относительная погрешность измерения удельной электропроводности составляет 6,1–11,5%.

4. Относительная погрешность измерения плотности составляет 0,59–1,3%. Погрешность значительно снижается при увеличении числа измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G.M., Hives J., Kvande H., Sterten Å. Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult process. 3rd edition//Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH. – Dusseldorf. – 2001.
2. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krumdick G.K., Pomyakala J.A. Jr. New opportunities for aluminum electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system.//Light Metals. – 2004. – P. 321–326.
3. Беляев А.И. Влияние калиевых соединений на разрушение угольной подины алюминиевой ванны.//Цветные металлы № 3. – 1946. – с. 34–40.
4. Yang J., Hryn J.N., Krumdick G.K.. Aluminum electrolysis tests with inert anodes in KF-AlF₃-based electrolytes.//Light Metals. – 2006. – P. 421–424.
5. Apisarov A., Dedyukhin A., Redkin A., et al. Physical-chemical properties of the KF-NaF-AlF₃ molten system with low Cryolite ratio.//Light Metals, 2009. – p. 401–403.
6. Hengwei Yan., Wangxing Li., Jianhong Yang., et al. On the liquidus of KF-NaF-AlF₃-based electrolyte.//TRAVAUX Vol.35 (2010) No.39. – p.607–611.
7. П.В. Новицкий Оценка погрешностей результатов измерений/П.В. Новицкий, И.А. Зограф. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1985. – 248 с.
8. Справочник по расплавленным солям, т I. Перевод с англ. –Л.: Химия, 1971 –с. 168, табл. 174.
9. Бакин К.Б. Температура ликвидуса и плотность расплавов системы NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃. /К.Б. Бакин, П.В. Поляков, Ю.Г. Михалев, О.Н. Симакова, Д.А. Симаков// Журнал Сибирского Федерального Университета. Техника и технологии № 1, 2008. –С. 47–57.
10. Борисоглебский Ю.В. Теория и технология электрометаллургических процессов./Ю.В. Борисоглебский, М.М. Ветюков, В.И. Москвитин, С.Н. Школьников; под общ. ред. Ю.В. Борисоглебского. – М.: Металлургия, 1994. – с. 240.
11. Wang X., Peterson R.D., Tabereaux A. Electrical conductivity of cryolitic melts. //Light Metals, 1992. – p. 481–488.
12. Бакин К.Б. Электропроводность расплавов системы NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ /К.Б. Бакин, О.Н. Симакова, П.В. Поляков, Ю.Г. Михалев, Д.А. Симаков, А.О. Гусев// – Расплавы № 6, 2009. –С. 19–27.
13. Kvande H., Rorvik H. The influence of bath density in aluminium electrolysis.//Light Metals, 1985. – p. 671–678.
14. Wang X., Peterson R.D., Tabereaux A. A multiple regression equation for the electrical conductivity of cryolitic melts. – Light Metals, 1993, p. 247–255.
15. Hives J., Thonstad J., Sterten A., et al. Electrical conductivity of the molten cryolite-based mixtures obtained with a tube_type cell made of pyrolytic boron nitride. – Light Metals, 1994, p. 187–194.

ВНЕДРЕНИЕ ДИФРАКТОМЕТРА CUBIX 3 ROTFLUX ДЛЯ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОАО «РУСАЛ КРАСНОЯРСК»

Л.Л. Доронина², Н.Г. Прохорова¹, С.Г. Ружников¹, Л.И. Хлыстунова², И.С. Якимов³

¹ ООО «Аналитические Экс-Рэй Системы», г. Москва, Россия

² ОАО «РУСАЛ Красноярск», г. Красноярск, Россия

³ ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Основными технологическими параметрами в контроле процесса электролиза при производстве алюминия являются криолитовое отношение (мольное отношение фторида натрия к фториду алюминия) и содержание добавок: фторидов кальция и магния. В технологическом процессе электролиза на ОАО «РУСАЛ Красноярск» добавки фтористого магния в настоящее время не применяются. Криолитовое отношение (КО), по сути, характеризует химический состав электролита, то есть определяет степень его щелочности или кислотности, и вычисляется по формуле (1):

$$КО = \frac{C(\text{NaF, mol})}{C(\text{AlF}_3, \text{mol})} \quad (1)$$

Поддержание КО в строго заданных пределах является важной задачей, так как оптимальное регулирование этого фактора является одним из условий максимизации выхода по току, который показывает какая доля постоянного тока от общего подводимого к ванне количества электроэнергии используется на электрохимический процесс. К методу контроля криолитового отношения и содержания добавок предъявляются высокие требования по экспрессности и точности.

Наиболее полно этим требованиям удовлетворяет дифрактометрический метод контроля. Впервые в Российской алюминиевой промышленности дифрактометрический метод контроля был внедрен на Красноярском алюминиевом заводе, ныне ОАО «РУСАЛ-Красноярск», в 1993–1994 годах [1]. Аппаратурной базой являлись два рентгеновских дифрактометра PW 1800 со встроенным флуоресцентным каналом для определения содержания кальция, производства компании PHILIPS Analytical (ныне PANalytical) Нидерланды. Оснащение порошкового дифрактометра флуоресцентным каналом для определения кальция было сделано, тогда еще компанией Philips Analytical, специально для создания прибора, ориентированного на производство алюминия.

Дифрактометрический метод анализа основан на измерении минералогического фазового состава охлажденных проб электролита, по интенсивности аналитических линий дифракционных фаз. Фазовый состав проб электролита удовлетворяет условиям, значительно упрощающим количественный фазовый анализ: (1) массовый коэффициент поглощения проб $\mu_i \approx \text{const}$; (2) все фазы имеют стехиометрический состав; (3) для любой фазы можно измерить, по крайней мере, одну аналитическую дифракционную линию. Аналитические линии фаз электролита показаны на рисунке 1.

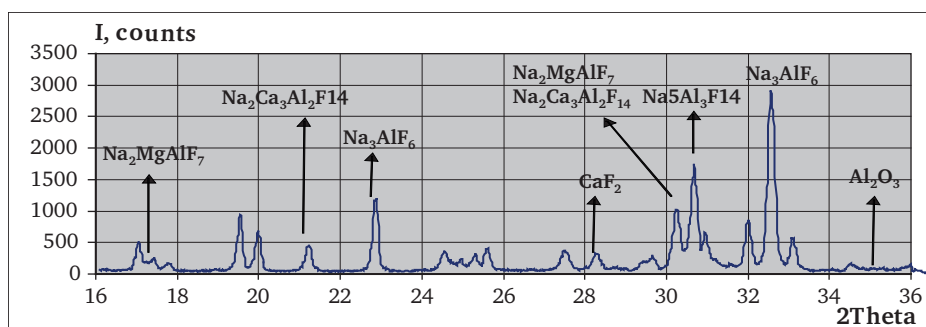


Рис. 1. Типичный дифракционный спектр и аналитические линии фаз электролита

При вышеперечисленных условиях концентрацию i -той фазы в пробе можно вычислить через интенсивность I_i , соответствующей дифракционной линии:

$$C_i = k_i \cdot I_i \quad (2)$$

где k_i – калибровочные коэффициенты, которые определяются с помощью стандартных образцов электролита.

В результате, КО определяется путем вычленения из каждой фазы содержащихся в ней долей фторида натрия и фторида алюминия и рассчитывается по формуле (1). Это можно обобщить следующей, эквивалентной формуле (1), формулой:

$$KO = 2 \frac{\sum_i \alpha_i C_i}{\sum_i \beta_i C_i} \quad (3)$$

где C_i – вычисленные по (2) массовые концентрации минералогических фаз пробы; α_i , β_i – мольные доли, соответственно, NaF и AlF₃ в i -й фазе.

За годы применения на Красноярском алюминиевом заводе, приведенный алгоритм, несколько раз улучшался с целью повышения точности измерений. Одно из улучшений заключалось в переходе от измерения амплитудной интенсивности линии криолита к интегральной [2].

Известно, что рентгеновские линии уширяются при уменьшении размера кристаллитов ниже 0,1–0,15 мкм и (или) при возникновении заметных микродеформаций кристаллической решетки. Эти факторы могут быть связаны как с качеством размола, так и со степенью кристаллизации проб. Как правило, увеличение ширины линий сопровождается снижением их высоты, что видно из рисунка 2, где показаны линии криолита стандартных образцов Б1918 и К2058 (отраслевые стандартные образцы электролита) с практически одинаковым содержанием криолита. Более узкая линия пробы К2058 – заметно выше.

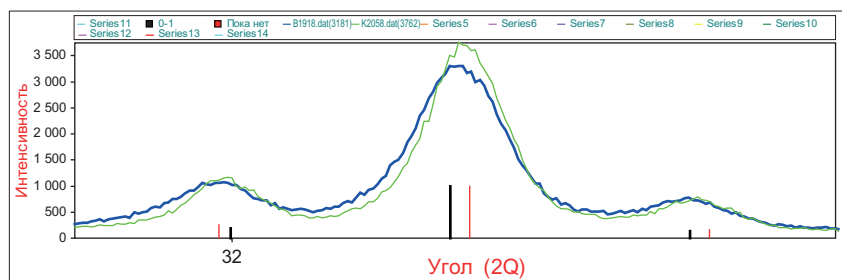


Рис. 2. линии криолита стандартных образцов Б1918 и К2058 (зеленая – К2058, содержание криолита 77,84; синяя – Б1918, содержание криолита 77,43

Интегральная интенсивность зависит от микроструктурных факторов в гораздо меньшей степени, поэтому для уменьшения ошибок, связанных с подготовкой проб, и, следовательно, увеличения точности анализа, необходимо было перейти к измерению именно интегральной интенсивности. Программное обеспечение дифрактометра PW 1800 позволяло сделать такой переход, однако, из-за оснащённости прибора точечным пропорциональным детектором, существенно увеличивалось время на анализ одной пробы.

Потребность модернизации аналитического оборудования в Центральной заводской лаборатории ОАО «РУСАЛ Красноярск» остро встала уже к 2002 г. Работающие с 1993 года дифрактометры PW 1800, устарели морально и физически, слабо удовлетворяли требованиям технологов, предъявляемым к точности анализа. Но новый прибор для анализа электролита был закуплен только в 2010 году.

Выбор специалистов лаборатории был сделан в пользу дифрактометра третьего поколения CubiX3 Potflux производства компании PANalytical, специально ориентированного на использование в производстве алюминия.

Основные причины, объясняющие этот выбор:

1. Полная аппаратная и программная совместимость с существующей в лаборатории системой анализа электролита. Эта причина особенно важна в переходный

период: так как планировалась закупка только одного прибора, чего недостаточно для выполнения всего объема контроля, необходимо было параллельно использовать старое оборудование. Новый прибор полностью совместим с существующей системой подготовки проб и системой передачи результатов в электролизные корпуса завода.

2. Оснащение прибора быстродействующим позиционно чувствительным детектором PIXcel 1D. Наличие такого детектора позволяет существенно уменьшить время на анализ пробы, причем способ регистрации интенсивности аналитических линий (амплитудный или интегральный) не влияет на скорость выполнения анализа. Для получения скана, содержащего все необходимые аналитические линии, затрачивается 56 секунд.

3. Наличие ультра быстрого сменщика образцов. В комбинации с быстродействующим детектором 60-ти позиционный быстрый сменщик образцов дает дополнительный выигрыш по времени анализа. Всего время на анализ одной пробы составляет 1 минуту и 6 секунд, то есть 56 секунд затрачивается на получение скана и 10 секунд на загрузку – выгрузку пробы.

4. Наличие в программном обеспечении прибора программы без эталонного анализа образцов электролита по методу Ритвельда. Процесс анализа полностью автоматизирован, занимает две минуты на одну пробу и обладает точностью сопоставимой с точностью, получаемой с применением стандартных образцов. Метод быстро совершенствуется и, очень вероятно, в перспективе полностью заменит эталонный анализ.

Технические характеристики дифрактометра CubiX3 Potflux представлены в таблице 1.

Таблица 1

Технические характеристики дифрактометра CubiX3 Potflux

Наименование характеристики, устройства, функции	Значение	Комментарий
Общие характеристики		
Габаритные размеры, мм	780×1460×1508	
Гониометр	С Θ - Θ приводом, горизонтальной загрузкой образца, с геометрией Брэгга-Брентано	Гониометр с системой DOPS (прямого оптического позиционирования, показатель воспроизводимости установки угла с помощью этого устройства – 0,0001° 2 Θ)
Радиус гониометра, мм	173 и 200	Радиус 173 мм используется для получения более высокой интенсивности
Программное обеспечение	X'Pert Industry, X'Pert Quantify, X'Pert HighScore Plus, RoboRiet	Программа X'Pert Industry разработана с учетом специфики производства алюминия, позволяет легко и наглядно управлять большими массивами данных
Оптика		
Рентгеновские трубки	С анодами из Cu, Co, Fe, Mn, Cr, с длинным тонким фокусом и широким фокусом для Cu, Co	В CubiX3 Potflux используется рентгеновская трубка с медным анодом, широким фокусом
Щели расходимости пучка	Фиксированные, программируемые	Широкие возможности в выборе оптических модулей и простоты их установки позволяют быстро настроить прибор для любого конкретного приложения
Щели Соллера	0,08; 0,04; 0,02; 0,01 рад	
Аксиальные маски расходимости пучка	5, 10, 15, 20 мм	
Антирассеивающие щели	Фиксированные, программируемые	
Приемные щели	Фиксированные, программируемые	

Продолжение таблицы 1

Наименование характеристики, устройства, функции	Значение	Комментарий
Монохроматор	Изогнутый вторичный монохроматор	
β-фильтр	Ni b-фильтр для трубки с медным анодом	
Регистрация сигнала		
Детекторы	Детектор PIXcel	Чувствительный элемент детектора представляет собой полупроводниковую матрицу размером 14×14 мм с общим числом пикселей 256×256. Одновременно регистрируемый диапазон углов составляет 4,01 ° 2Θ. Максимальная скорость счета 12800000 импульсов/секунду на один ряд ячеек
	Пропорциональный высокоинтенсивный детектор для определения кальция	Potflux XRF канал характеризуется в 5 раз более высоким сигналом по Са по сравнению с обычными каналами
Манипулирование образцами		
Вращение образца	Программируемое устройство вращения образца	Конструкция устройства предусматривает как съемку в режиме отражения, так и в режиме на просвет
Загрузка образца	Загрузчик образцов X’Handler	Максимальные габариты загрузчика менее 10 см, в сочетании с автоматическим сменщиком цикл загрузки-выгрузки пробы не превышает 10 секунд
Замена образцов	Автоматический сменщик образцов на 64 позиции	
Держатели образцов	Используются стандартные стальные кольца 40 мм. и 51,5 мм. диаметром	Кольца совместимы с оборудованием фирм Polysius, Herzog, FLS, Pfaff

Инсталляция прибора в Центральной заводской лаборатории ООО «РУСАЛ Красноярск» была проведена в октябре 2010 г. С момента начала монтажных работ до выдачи в корпуса электролиза результатов анализа прошло три недели. За это время прибор был установлен, откалиброван по стандартным образцам пользователя, интегрирован в автоматизированную систему передачи результатов анализа, а также было проведено обучение персонала работе с новым оборудованием.

Калибровка прибора была выполнена с применением комплекта отраслевых стандартных образцов состава электролита (ОСО) [3]. На рисунках 3–7 представлены полученные зависимости интенсивности аналитических линий фаз электролита и кальция (в пересчете на CaF_2) от концентрации компонентов.

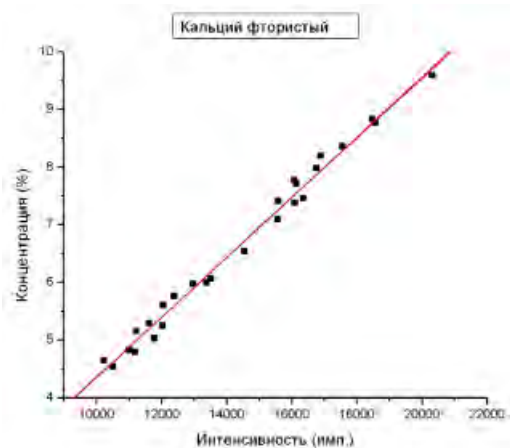


Рис. 3. Градуировочная характеристика для кальция фтористого, СКО = 0,16

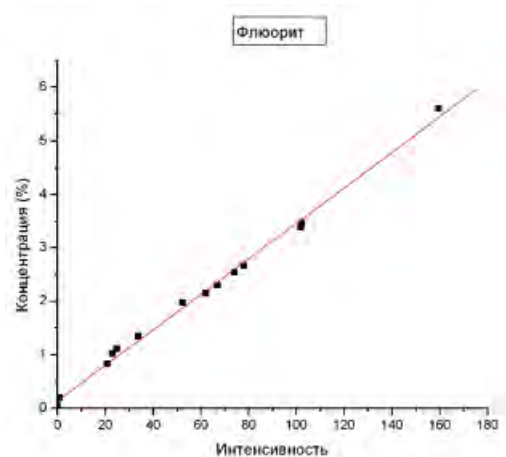


Рис. 4. Градуировочная характеристика для флюорита, СКО = 0,10

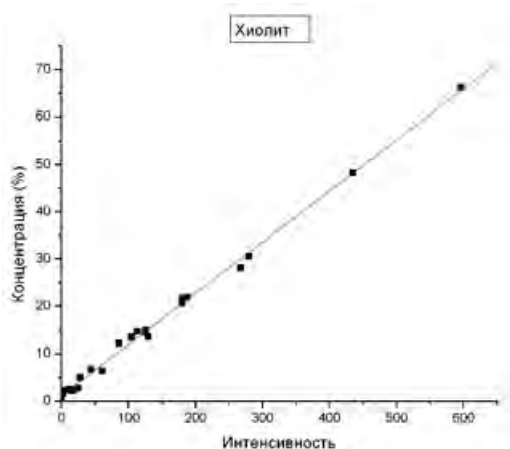


Рис. 5. Градуировочная характеристика для хиолита, СКО = 1,02

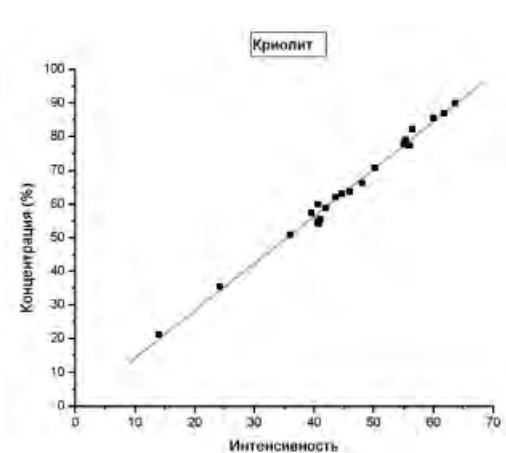


Рис. 6. Градуировочная характеристика для криолита, СКО = 1,40

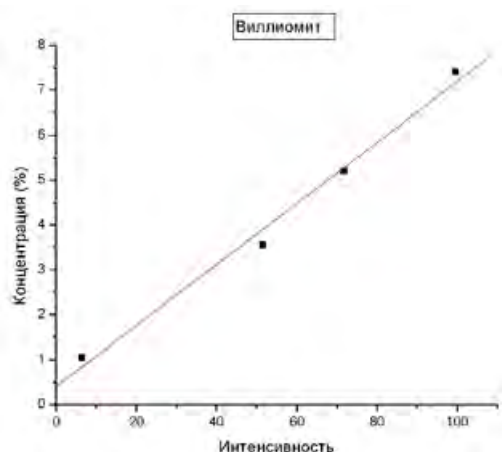


Рис. 7. Градуировочная характеристика для виллиомита, СКО = 0,34

Представленные зависимости получены на дифрактометре CubiX3 Potflux. Необходимо отметить, что полученные оценки случайной составляющей погрешности, СКО по всем фазам и кальцию, имеют более низкое значение, по сравнению с теми же характеристиками, но полученными при измерении ОСО на дифрактометрах PW1800. Данные приведены в таблице 2. По криолиту СКО уменьшилось в два раза. Это объясняется, прежде всего, уменьшением статистической погрешности счета.

Таблица 2

Сравнение значений СКО, полученных на CubiX3 Potflux и PW1800

Наименование фазы, компонента	Значения СКО, полученные при построении градуировочных характеристик	
	PW1800	CubiX3 Potflux
Криолит (Na_3AlF_6)	2,86	1,40
Хиолит ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)	1,56	1,02
Флюорит (CaF_2)	0,14	0,10
Виллиомит (NaF)	0,49	0,34
Кальций (в пересчете на CaF_2)	0,23	0,16

Для оценки показателей качества измерений проб электролита на дифрактометре CubiX3 Potflux был проведен численный эксперимент, суть которого заключалась в следующем. В течение 20-ти дней, один раз в день, выполнялось измерение стандартного образца электролита H1280, принадлежащего комплекту ОСО, со следующими аттестованными характеристиками $\text{KO} = 2,389$ ед. KO и погрешностью аттестованного значения $\Delta_{\text{ат}} = 0,016$ ед. KO , $\text{CaF}_2 = 7,38\%$ массовых, и погрешностью аттестованного значения $\Delta_{\text{ат}} = 0,16\%$ массовых. Образец был выбран в качестве контрольного и не участвовал в построении градуировочных характеристик. По полученным данным были рассчитаны: предел внутрилабораторной прецизионности R , показатель правильности Δ_c , и точности Δ , выполненных измерений.

Таблица 3

Сравнительная оценка показателей качества, $P = 0,95$

Наименование показателя качества	Значения показателей, полученных на дифрактометре PW1800 и дифрактометре CubiX3 Potflux			
	PW1800		CubiX3 Potflux	
	KO , ед. абс.	CaF_2 , масс. доля %	KO , ед. абс.	CaF_2 , масс. доля %
Предел внутрилабораторной прецизионности, R_d	0,06	1,0	0,013	0,25
Показатель правильности, Δ_c	не определялся	Не определялся	0,017	0,18
Показатель точности, Δ	0,04	0,6	0,020	0,26

Сравнительная оценка полученных показателей качества и показателей качества, применяемой в лаборатории методики выполнения измерений, представлены в таблице 3. Необходимо отметить, что предел повторяемости r не определялся, так как по действующей методике результат измерения получается путем однократного измерения пробы.

Внедрение дифрактометра CubiX3 Potflux для анализа электролита в Центральной заводской лаборатории ОАО «РУСАЛ Красноярск» дало следующие основные результаты:

1. За счет использования быстродействующего позиционно чувствительного детектора PIXcel в комбинации с ультрабыстрым сменщиком образцов время анализа пробы сократилось с 3 минут 30 секунд до 1 минуты 6 секунд.

2. За счет уменьшения приборной погрешности и увеличения стабильности измерений в два раза повысилась точность определения криолитового отношения и кальция фтористого.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирик С. Д., Куликова Н. Н., Якимов И. С., Ключева Т. И., Бузунов В. Ю., Голощапов В. Г., Промышленное внедрение дифрактометрического контроля электролита в отечественном производстве алюминия. // Цветные металлы., 1996, № 9, с. 75–77.

2. Ю. Н. Зайцева, С. Д. Кирик Якимов И. С., Повышение точности определения криолитового отношения алюминиевых электролизеров методом рентгенофазового анализа // В сборнике материалов 2-го международного конгресса «Цветные металлы–2010», сентябрь 2010, г. Красноярск. с. 542–545.

3. Якимов И. С., Дубинин П. С., Залого А. Н., Пиксина О. Е., Кирик С. Д., Разработка отраслевых стандартных образцов электролита алюминиевых электролизеров // Стандартные образцы. 2008, № 4, с. 34–42.

САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ОА-300 ОПЫТНОГО УЧАСТКА УРАЛЬСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

Е.И. Жуков¹, М.В. Винокуров²

¹ ОАО «СУАЛ» филиал «УАЗ-СУАЛ», г. Каменск-Уральский, Россия

² НИИ «Экотоксикологии», г. Екатеринбург, Россия

Введение

Ужесточение экологических требований к алюминиевым заводам заставляет искать пути сокращения выбросов загрязняющих веществ [1, 2, 3]. Одним из путей улучшения экологической ситуации является перевод действующих заводов, эксплуатирующих электролизеры с самообжигающимся анодом (СОА), на современную технологию производства алюминия в электролизерах с предварительно обожженным анодом (ОА). В настоящее время планомерный перевод на эту технологию осуществляют Надвоицкий и Уральский, в перспективе – Иркутский и Новокузнецкий алюминиевые заводы.

В настоящей работе представлены результаты санитарно – гигиенической оценки электролизера ОА-300 силой тока 300–330 кА опытного участка Уральского алюминиевого завода.

Краткая характеристика электролизера ОА-300

В настоящее время на опытном участке завода эксплуатируется 6 электролизеров данного типа с однорядным поперечным расположением относительно продольной оси корпуса (рис. 1). Основные технико-экономические показатели опытного участка представлены в таб. 1.

Укрытие электролизера створчатое, устанавливаемое внахлест. В местах прохода анодных штанг через козырьки балки – коллектора установлены уплотнения в виде сдвижных рамок – воротником и поворотных крышек из термостойкого текстолита. Проектный КПД укрытий – 98%, объем газоотсоса переменный: от герметичного электролизера 12000 м³/ч, в период разгерметизации, при двух открытых створках 13500 м³/ч. Отсос газов из-под укрытия электролизера осуществляется через один газоход-патрубок в магистральный газоход переменного сечения, откуда газы направляются на «сухую» очистку. Забор газов из-под укрытия осуществляется горизонтальными соплами, выведенными в зону опирания створок укрытия на балку – коллектор.

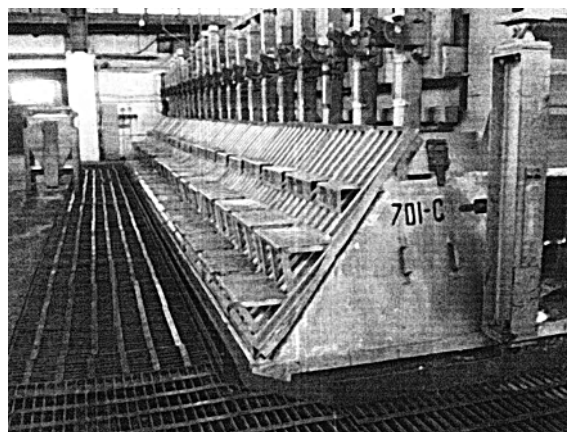


Рис. 1. Электролизер с предварительно обожженными анодами силой тока 300 кА опытного участка Уральского алюминиевого завода

Таблица 1

**Основные технико-экономические показатели опытного участка электролиза
Уральского алюминиевого завода**

Показатель	Ед. изм.	Значение
Сила тока	кА	300
Выход по току	%	94
Суточная производительность электролизера ОА-300	кг	2270
Среднее напряжение	В	4,34
Анодная плотность тока	А/см ²	0,74
Средний срок службы электролизера	год	5,0
Годовая производительность участка по алюминию-сырцу	тыс. т	4,9
Расходные коэффициенты:		
– глинозем	кг/т	1925
– фтористый алюминий	кВт·час/т	22
– обожженные аноды		550
– огарки		90
Технологическая электроэнергия		13800

Санитарно-гигиеническая оценка опытного электролизера

Для санитарно-гигиенической оценки был выбран электролизер № 701. В процессе выполнения оценки были выполнены инструментальные измерения: величины неплотностей укрытий, количества фтористого водорода, улавливаемого укрытием при его различных состояниях и содержания вредных веществ (фтористых соединений, диоксида серы, глиноземной пыли, смолистых веществ по нафталину и бенз(а)пирену) в воздухе рабочей зоны при укрытом электролизере и выполнении технологических операций. Одновременно отбирались пробы на содержание фтористого водорода из газохода-патрубка испытываемого электролизера.

Инструментальные измерения неплотностей показывают, что их суммарная площадь превышает 1 м², что практически эквивалентно наличию постоянно открытой створки укрытия. При этом основная доля неплотностей, более 95 %, приходится на продольные края створок и узлы прохода анодных штанг через козырьки балки – коллектора (рис. 2).

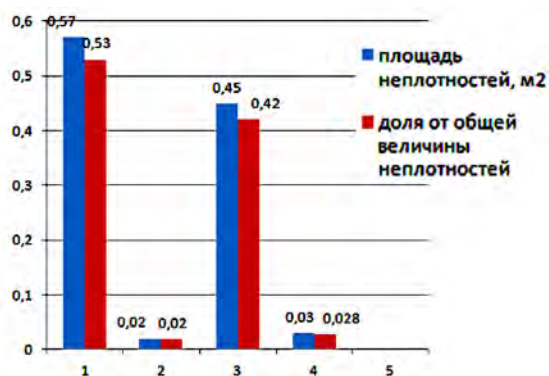


Рис. 2. Распределение неплотностей в укрытии: 1 – между продольными краями створок; 2 – между нижними краями створок и катодным кожухом; 3 – узел прохода анодных штанг через козырьки балки – коллектора; 4 – в торцевых щитах укрытий

Основные причины образования неплотностей по продольным краям створок: тепловые и механические деформации, в ряде случаев – недостаточно качественная установка укрытий на электролизер технологическим персоналом. Наличие значительной площади неплотностей в местах прохода анодных штанг через козырек балки – коллектора является следствием отсутствия уплотняющих устройств.

Такое состояние укрытий сокращает объем газоотсоса от электролизера в среднем на 350–500 м³/ч, эффективность улавливания анодных газов, в частности – фтористого водорода – в 1,2–7,5 раз. Величины получены в ходе замеров аэродинамических характеристик и концентраций фторидов в газовом потоке, эвакуируемом от электролизера при различных состояниях укрытий (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость средних объемов газоотсоса (м³/ч) от состояния укрытий: 1 – створки закрыты; 2 – открыты две створки с одной стороны электролизера; 3 – открыты четыре створки (по две с каждой стороны электролизера); 4 – открыт торцевой щит (выливка)

Пробы на содержание вредных веществ отбирались непосредственно у борта электролизера и в рабочем проходе корпуса в межоперационный период и при выполнении технологических операций выливка металла и замена анода. Средние значения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны представлены в табл. 2.

Таблица 2

Средние концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны при различных состояниях укрытия электролизера ОА-300

Состояние укрытия	Концентрация вредных веществ, мг/м ³											
	HF		F-соли		SO ₂		Al ₂ O ₃		смолистые		б (а)п, мкг/м ³	
	борт	проход	борт	проход	борт	проход	борт	проход	борт	проход	борт	проход
Межоперационный период, электролизер герметичный	0,52	0,3	0,04	0,04	0,78	0,79	0,28	0,71	0,06	0,06	0,052	0,062
Межоперационный период, открыты две створки	0,56	0,44	0,06	0,13	0,62	0,56	0,43	0,87	0,01	0,02	0,009	0,007
Замена анода, открыты четыре створки	0,41	–	0,14	–	0,31	–	1,33	–	0,02	–	0,014	–
Выливка, открыт торцевой щит	0,62	0,6	0,14	0,13	0,67	0,63	1,46	0,89	0,03	0,07	0,022	0,059

Следует отметить, что отбор проб производился в различные дни и при различном направлении ветра – юго-западном и северо-восточном, а также при открытых воротах для въезда технологического автотранспорта, что несколько ухудшило экологические показатели за счет мощных горизонтальных составляющих направления воздушного потока в опытном корпусе электролизера.

Результаты, выводы и рекомендации

В результате выполненных исследований получены следующие результаты:

1. Незначительное превышение ПДК фтористого водорода, порядка 4%, непосредственно у борта герметичного электролизера зафиксировано с его лицевой стороны, что является следствием наличия неплотностей между секциями укрытий и неблагоприятным направлением ветра в дни отбора проб.

2. При замене анода (снято четыре створки укрытия) концентрация фтористого водорода непосредственно у борта электролизера практически на 20% ниже ПДК.

3. Значительные увеличения концентраций фтористого водорода у борта электролизера и проходе корпуса электролиза наблюдаются в период выливки металла. Величины превышений составляют, соответственно, 24% и 20%.

4. Результаты оценки позволяют рекомендовать следующие мероприятия, обеспечивающие повышение экологических показателей электролизеров опытного участка:

– устранение неплотностей между секциями укрытий в межоперационный период и повышение качества их обслуживания;

– сокращение подготовительно-заключительного времени при подготовке к выполнению технологических операций замены анода и выливки;

– исключение причин возникновения мощных горизонтальных воздушных потоков в корпусе при выполнении технологических операций, связанных с разгерметизацией укрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Об охране окружающей среды: федер. закон № 7-ФЗ: [принят Гос. Думой 20 декабря 2001 г.]//СПС КонсультантПлюс.

2. О санитарно – эпидемиологическом благополучии населения: федер. закон № 52-ФЗ: [принят Гос. Думой 12 марта 1999 г.]//СПС КонсультантПлюс.

3. OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North – East Atlantic. Ministerial Meeting of the OSPAR Commission/Sintra: 22–23 July 1998.

ДВУХФАЗНАЯ 3D МОДЕЛЬ МГД-ЯВЛЕНИЙ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЁРА

Н.П. Савенкова¹, С.В. Анпилов¹, Р.Н. Кузьмин¹, О.Г. Проворова², Т.В. Пискажова²

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
г. Москва, Россия

² ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,
г. Красноярск, Россия

В статье представлена новая трёхмерная математическая модель алюминиевого электролизёра, основанная на полной системе магнитной гидродинамики в двухфазном приближении для смеси двух жидкостей.

Введение

В настоящей работе предлагается разработанная авторами трёхмерная математическая модель алюминиевого электролизера, используемого в промышленности для производства алюминия, получаемого в результате разложения глинозема, растворенного в жидком криолите под действием электрического тока (от 100 до 400 кА, в зависимости от конструкции электролизера) при температуре 960 °С.

В работах [1–2] рассматривалась двумерная математическая модель промышленного алюминиевого электролизёра. Результаты моделирования, полученные по этой модели, относились к некоторым средним слоям среды алюминия и среды криолита и достаточно точно отражали гидродинамические процессы, происходящие в электролизной ванне. Однако детальное исследование зависимости устойчивости протекания процесса электролиза алюминия от формы рабочего пространства (геометрии ванны) и различных режимов процесса управления электролизом невозможно без применения трёхмерного математического моделирования.

1. Рабочая гипотеза модели. Математическая модель

В основе предлагаемой модели находится многофазный подход. Предполагается, что в каждом малом элементарном объёме ΔV присутствует и алюминий, и криолит, при этом их смесь занимает объём целиком, а каждая из жидкостей – некоторую часть этого объёма – ΔV_1 (для алюминия) и ΔV_2 (для криолита).

Для каждой среды (компоненты смеси) вводится параметр α_m – объёмная доля фазы (или объёмное содержание фазы):

$$\alpha_1 = \frac{\Delta V_1}{\Delta V}, \alpha_2 = \frac{\Delta V_2}{\Delta V}, \quad (1)$$

$$\text{при этом} \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 1. \quad (2)$$

Здесь и далее переменные с индексом $m = 1$ относятся к среде алюминия, с индексом 2 – к среде криолита. Каждой среде приписывается собственное поле скоростей $\vec{v}_m$.

Основными неизвестными являются: скорость движения среды $\vec{v} = (u, v, w)$; объёмные доли металла α_1 и криолита α_2 , давление p , напряжённость магнитного поля $\vec{H} = (H_x, H_y, H_z)$ и сила Лоренца $\vec{f} = (f_x, f_y, f_z)$. Плотность, электропроводность и вязкость каждой из двух сред (компонент смеси) полагаются постоянными величинами.

Рассматриваемая математическая модель представляет собой систему уравнений магнитной гидродинамики [13] для несжимаемой смеси двух вязких жидкостей в приближении двухскоростного континуума с общим давлением.

Уравнение неразрывности для m -й фазы принимает вид [10–12]:

$$\frac{\partial \alpha_m}{\partial t} + \operatorname{div}(\alpha_m \vec{v}_m) = \frac{M_{ml}}{\rho_m}, \quad \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (3)$$

где $M_{mi} = -M_{im}$ – массовая скорость превращения глинозема, растворенного в криолите, в алюминий в процессе электролиза, отнесенная к единице объема, m, l – скорость m -й фазы.

Уравнение движения для m -й фазы выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial \alpha_m \vec{v}_m}{\partial t} + (\vec{v}_m, \vec{\nabla})(\alpha_m \vec{v}_m) = \alpha_m \frac{\vec{\nabla} p}{\rho_m} - \alpha_m \vec{g} + \alpha_m \mu_m \frac{1}{\rho_m} \Delta \vec{v}_m + \frac{\vec{P}_{ml}}{\rho_m} + \vec{f}_m, \quad (4)$$

$$\text{где } \vec{P}_{ml} = \alpha_m \alpha_l K (\vec{v}_m - \vec{v}_l), \quad \vec{f}_m = \frac{\vec{F}_e}{\rho_m} \quad (5)$$

Уравнение индукции магнитного поля в рамках рабочей гипотезы модели имеет вид:

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \text{rot}[\vec{v} \times \vec{H}] - \frac{1}{\sigma} \frac{c^2}{4\pi} \cdot \text{rot}[\vec{\nabla} \times \vec{H}] - \frac{c}{\sigma} \text{rot} \vec{j}_0, \quad (6)$$

$$\text{div} \vec{H} = 0, \quad (7)$$

$$\vec{F}_e = \frac{1}{4\pi} [\text{rot} \vec{H} \times \vec{H}], \quad (8)$$

$$\vec{v} = \alpha_1 \vec{v}_1 + \alpha_2 \vec{v}_2, \quad (9)$$

$$\sigma = \alpha_1 \sigma_1 + \alpha_2 \sigma_2$$

Уравнения (3–5) описывают движение среды как смеси вязких несжимаемых жидкостей. Уравнения (6–9) описывают протекание через среду электрического тока и индуцирование им магнитного поля [13]. Электропроводность σ среды и вектор скорости $\vec{v}$ в уравнении (6) вычисляются через объёмные доли по формулам (9), в которых $\sigma_{1,2}$ – постоянные коэффициенты электропроводимости металла и криолита соответственно.

Условия на границе расчётной области приняты следующие:

$$\vec{v}_m|_{\vec{A}} = 0, \quad \frac{\partial \alpha_m}{\partial n}|_{\vec{A}} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial n}|_{\vec{A}} = 0, \quad m = \overline{1, 2}; \quad \frac{\partial \vec{H}}{\partial n}|_{\vec{A}} = 0. \quad (10)$$

Отличие предлагаемой модели от рассматривавшихся ранее, например, в [2–9], состоит в том, что криолит и алюминий представляются не двумя слоями несмешивающихся жидкостей, а единой средой – смесью с переменными объёмными долями компонент смеси.

2. Численный метод решения

Расчётная область покрывается регулярной трёхмерной сеткой по пространству (начало координат совпадает с нижним углом ванны (рис. 1)), по временной координате вводится неравномерная сетка:

$$\Omega = \{(x_i, y_j, z_k) | x_i = i \cdot \Delta x, y_j = j \cdot \Delta y, z_k = k \cdot \Delta z, i = \overline{1, N_x}, j = \overline{1, N_y}, k = \overline{1, N_z}\}$$

$$T = \{t_{n+1} = t_n + \Delta t_n, t_0 = 0, n = 0, 1, 2, \dots\}$$

Дискретные аналоги уравнений (3), (4), (6) строятся по методу конечных разностей согласно схеме «Кабаре» [14]. В исходной системе (3–6) нет уравнения, из которого можно было бы определить давление p – но оно может быть вычислено согласно алгоритму SIMPLER [15–16].

Для модельной задачи $\frac{\partial \varphi}{\partial t} + c \frac{\partial F(\varphi)}{\partial x} = 0$ устойчивость схемы «Кабаре» достигается при числах Куранта от нуля до единицы, т. е. при $0 < c\tau < h$. Экспериментально полученное в результате численных экспериментов, условие устойчивости разработанного разностного метода:

$$\tau_{n+1} < C \frac{\min(\Delta x, \Delta y, \Delta z)}{\max_{A \in \{\vec{V}_1, \vec{V}_2\}} \left(\max_{i,j} |\mathbf{A}|_{i,j}^n, 1 \right)} \quad (11)$$

3. Результаты численного эксперимента по моделированию МГД-неустойчивости, возникающей при замене выгоревших анодов

Технология электролиза с обожженными анодами подразумевает периодическую замену анодов, в процессе чего могут происходить нежелательные возмущения среды, приводящие к снижению эффективности производства. При замене выгоревших анодных блоков, которые меняют парами по мере их выгорания, происходит перераспределение токов по анодам, что влечет за собой изменение конфигурации электромагнитного поля в металле и криолите, а значит, ведет к изменению величины электромагнитной силы, действующей в этих средах. Практика показывает, что часто нежелательные колебания поверхности раздела металл-криолит возникают при извлечении двух крайних анодов. Проведен численный эксперимент, моделирующий извлечение 11 и 22 анода в ванне с 22-мя анодами (рис. 1).

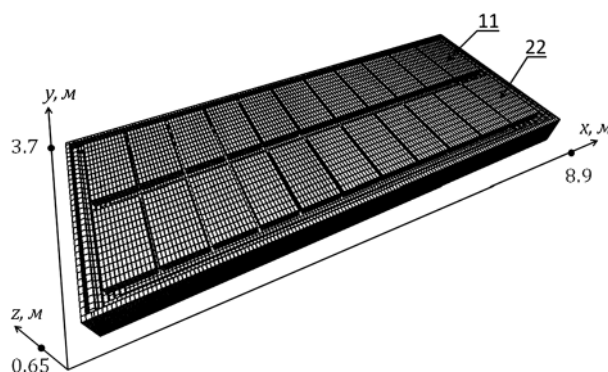


Рис. 1. Геометрия электролизной ванны.
Расположение 11 и 22-го анодов

В качестве начальных данных были использованы экспериментальные данные; распределение скоростей в обеих средах начальный момент времени приведено на рис. 2–3.

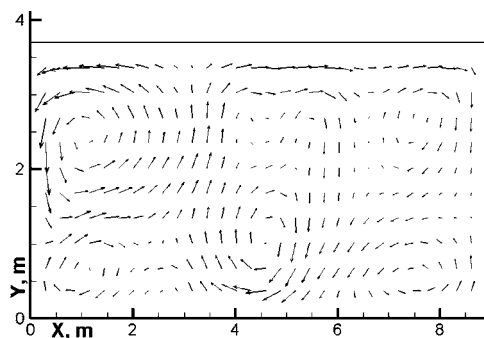


Рис. 2. Поле скоростей в среде криолита в начальный момент времени. Горизонтальный срез на высоте 48,75 см.
Максимальная скорость – 0,08 м/с.
Средняя скорость – 0,05 м/с.

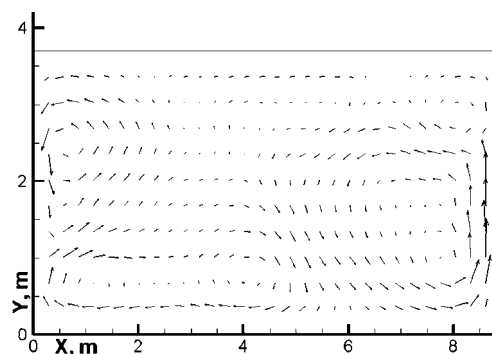


Рис. 3. Поле скоростей в среде алюминия в начальный момент времени. Горизонтальный срез на высоте 16,25 см.
Максимальная скорость – 0,055 м/с,
Средняя скорость – 0,04 м/с

На рис. 4–5 приведены поля скоростей в алюминии и криолите в момент, когда МПР достигает наименьшего значения. Из рис. 2–5 видно, что максимальные скорости в металле увеличились на 2,5 см/с, максимальное значение скорости в криолите не изменилось, но средние скорости в обеих средах увеличились на 3–4 см/с.

Расчёт показал, что примерно через 0,3 с после выемки анодов наблюдается всплеск поверхности раздела, при котором междуполосное расстояние МПР становится равно 2 см, что меньше критического для данного электролизера, однако затем амплитуда колебаний снижается до допустимой величины.

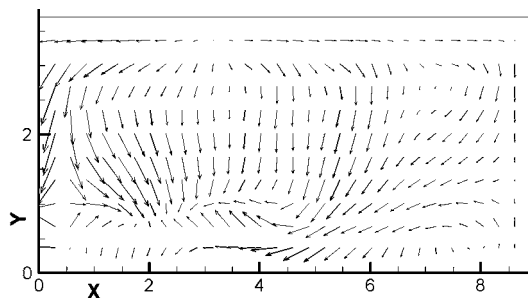


Рис. 4. Поле скоростей в среде криолита в момент достижения наименьшего МПР. Горизонтальный срез на высоте 48,75 см. Максимальная скорость – 0,08 м/с, Средняя скорость – 0,07 м/с

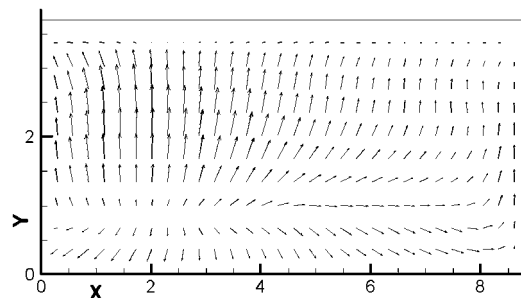


Рис. 5. Поле скоростей в среде алюминия в момент достижения наименьшего МПР. Горизонтальный срез на высоте 16,25 см. Максимальная скорость – 0,08 м/с, Средняя скорость – 0,07 м/с

Предположение о представлении алюминия и криолита как смеси двух жидкостей, сделанное в рабочей гипотезе модели, не позволяет точно определить положение границы раздела сред, поэтому граница раздела восстанавливается как поверхность уровня с $\alpha_1 = C$, где $0 < C \leq 1$, $C = const$. «Толщина размытия» границы раздела сред (т.е. область, в которой α_1 изменяется от C до 1) составляет приблизительно 0,1–0,15 см.

На рис. 6 изображена динамика максимальной высоты поверхности металла. Расчеты показали, что при одновременном извлечении 11 и 22-го анода происходит резкое возрастание амплитуды колебаний до 4 см, что приводит к тому, что МПР (расстояние анод-металл), изначально составляющее 5–6 см, становится меньше допустимого. Это свидетельствует о нарушении стабильности работы электролизера, что подтверждается технологическими наблюдениями. Таким образом, проведение предварительных расчетов по предложенной модели позволяет заранее делать прогноз о стабильности процесса электролиза при извлечении анодов из конкретного электролизера, не прибегая к дорогостоящим физическим экспериментам.

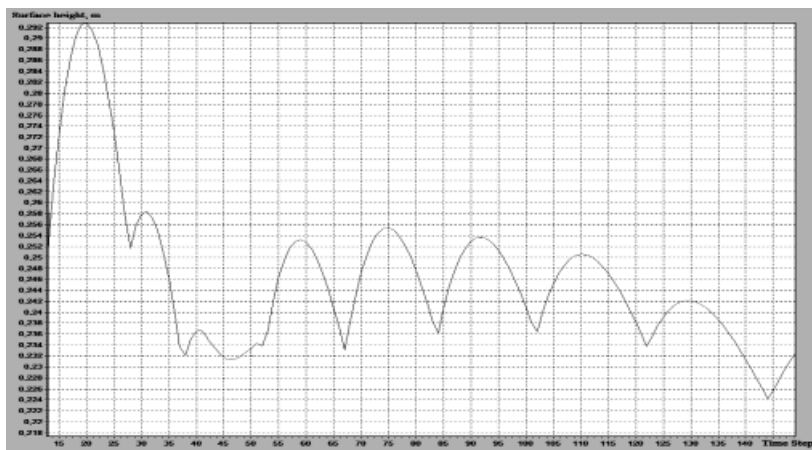


Рис. 6. Динамика МПР после извлечения 11 и 22-го анодов. Шаг по времени – 0,015 с

Заключение

Разработана трёхмерная двухфазная математическая модель промышленного алюминиевого электролизера с учётом реальной геометрии ванны. Предложен эффективный метод численного решения полной системы магнитной гидродинамики в переменных скорость-давление-объёмная концентрация, в основе которого находится метод разделения по физическим процессам и конечно-разностный метод решения.

Таким образом, предложенная модель позволяет проводить математический эксперимент по наблюдению работы ванны в случае основных технологических операций. При варьировании различных параметров, таких как последовательность

замены анодов, форма и расположение анодов, конфигурация настыви, величины подводимых токов, возможно достижение повышения выхода по току и устранения неполадок в работе ванны, что имеет практическое значение, может дать рекомендации по оптимизации технологического процесса электролиза алюминия и служить повышению эффективности производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Савенкова, А. В. Шобухов, С. В. Анпилов, Р. Н. Кузьмин «Математическое моделирование физико-технологического процесса электролиза»//Прикладная физика. 2009. № 6. С. 43–51
2. Алаторцев А. В., Кузьмин Р. Н., Проворова О. Г., Савенкова Н. П. Динамическая модель магнитно-гидродинамических процессов в алюминиевом электролизере//Прикладная физика. 2004. № 5. С. 33–42.
3. Urata N., Mori K., Ikeuchi H. Behavior of Bath and Molten Metal in Aluminium Electrolytic Cell//Light Metals – Japan. 1976. P. 573–583.
4. Sele T. Instabilities of the Metal Surface in Electrolytic Cells//Light Metals. 1977. P. 7–24.
5. Moreau R., Ewans J. W. An analysis of hydrodynamics of aluminum reduction cells//Jour. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131, No.10. P. 2251–2259.
6. Sneyd A. D., Wang A. Interfacial Instabilities due to MHD Mode Coupling in Aluminium Reduction Cells//Jour. Fluid Mech. 1994. Vol.263. P.343–359.
7. Bojarevics V. V., Romerio M. V. Long waves instability of liquid metal-electrolyte interface in aluminium electrolysis cells: a generalization of Sele's criterion // Eur. Jour. Mech. B/Fluids. 1994. Vol.13, No.1. P. 33–56.
8. Davidson P. A., Lindsay R. J. Stability of interfacial waves in aluminium reduction cells//Jour. Fluid Mech. 1998. Vol.362. P. 273–295.
9. Gerbeau J.-F., Lelievre T., Le Bris C. Simulations of MHD flows with moving interfaces//Jour. Comput. Phys. 2003. Vol.184. P.163–191.
10. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. –М.: Наука, 1978.
11. Дорохов И. Н., Кафаров В. В., Нигматулин Р. И. Методы механики сплошной среды для описания многофазных многокомпонентных смесей с химическими реакциями и процессами тепло- и массопереноса. Прикладная математика и механика. 1975. Т. 39, No.3. С. 485–496.
12. Нигматулин Р. И. Мелкомасштабные течения и поверхностные эффекты в гидродинамике многофазных сред. Прикладная математика и механика. 1971. Т. 35, № 3, С. 450–463
13. Самарский А. А., Попов Ю. П. Разностные методы решения задач газовой динамики. –М.: Наука, 1980.
14. В. М. Головизнин, А. А. Самарский Разностная аппроксимация конвективного переноса с пространственным расщеплением временной производной//Математическое моделирование. Т. 10, № 1. С. 86–100.
15. H. K. Versteeg, W. Malalasekera –«An introduction to computational fluid dynamics. The finite volume method». Longman Scientific&Technical ISBN 0–470–23515–2
16. С. Патанкар «Численные методы решения задач Теплообмена и динамики жидкости» – Москва, Энергоатомиздат – 1984