

РАЗДЕЛ VI

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

РАЗДЕЛ VI. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Высокоамперные технологии РУСАЛа – 8 лет динамичного развития	442
<i>В.В. Пингин, А.В. Завадяк, Г.В. Архипов, М.А. Пак, В.В. Платонов, А.В. Прошкин, А.П. Скачко, И.И. Пузанов</i>	
Перерыв подачи энергии, временный останов электролизера, перезапуск и ремонт	457
<i>Г.А. Ойя, М. Сорлье</i>	
Совместное применение промышленных технологий и теоретических основ	467
для улучшения процедур эксплуатации и управления электролизерами с высокой силой тока	
<i>Б.Дж. Велч, А. Алзарони</i>	
Информационно-управляющие системы (ИУС). Секреты их эффективности	477
<i>Т.О. Хазарадзе, В.Ф. Шварцкопф</i>	
Выход по току на алюминиевых электролизерах	478
<i>С.И. Ножко, Н.Н. Питерцев</i>	
Исследование зависимости выхода по току от параметров электролиза	483
методом главных компонент	
<i>Т.В. Пискажова, П.В. Поляков, Н.А. Шарыпов</i>	
Отечественная система автоматизации электролиза и подачи сырья	489
на алюминиевом заводе	
<i>А.В. Скворцов, П.А. Демыкин</i>	
Влияние качества пека на свойства обожженных анодов	501
<i>С.С. Жучков, С.А. Храменко</i>	
Опыт использования высокосернистых коксов при производстве обожженных анодов	504
<i>В.М. Половников, И.В. Черских, Е.А. Старцев</i>	
Поведение углерода и карбида алюминия в электролитах промышленных ванн	515
<i>А.М. Виноградов, П.В. Поляков, Ю.Г. Михалев, И.П. Васюнина, Н.В. Васюнина</i>	
Управление сверхмощным алюминиевым электролизером при помощи	523
интеллектуальных систем АПП	
<i>В.Ю. Бажин, А.В. Лупенков, А.А. Власов</i>	
Бортовая футеровка электролизеров из карбида кремния на нитридной связке	529
производства Vulcan refractories – Волжский абразивный завод	
<i>А.Н. Довгаль, Т.П. Бондарчук, О.В. Карпова, О.Ю. Сакадеева, А.Л. Юрков, Н.И. Наумкина, О.М. Ильичёва, Н. Зенкович, Г. Дьюкс</i>	
Материал смачиваемого катода алюминиевого электролизера на огнеупорном вяжущем.	536
<i>В.В. Иванов, Г.Е. Нагибин, С.Д. Кирик, О.А. Резинкина, А.А. Черноусов</i>	
Повышение точности определения криолитового отношения алюминиевых	542
электролитов методом рентгенофазового анализа	
<i>Ю.Н. Зайцева, С.Д. Кирик, И.С. Якимов, С.Г. Ружников</i>	
Создание технологии электролиза на инертных анодах	546
<i>Д.А. Симаков, А.В. Фролов, А.О. Гусев</i>	
Электролиты для низкотемпературного электролиза алюминия	555
<i>А.П. Аписаров, А.Е. Дедюхин, А.А. Редькин, П.Е. Тиньгаев, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков</i>	
Никель-ферритовые керметы для инертных анодов, применяемых	559
в электролизе алюминия	
<i>Б. Дэвис, А. Рой, С. Белл, К. Хитц, В. Крстик, З. Крстик, Д. Симаков</i>	
Конструкционные и электродные материалы для низкотемпературного	570
электролиза алюминия	
<i>А.Е. Дедюхин, В.А. Ковров, А.П. Храмов, А.Ю. Чуйкин, Ю.П. Зайков</i>	
Изучение механизма разрушения металлических анодов	574
при высокотемпературной коррозии	
<i>В.С. Биронт, Т.Н. Дроздова, Е.Н. Лындина, П.В. Поляков, И.В. Островский, А.Л. Войнич, Д.А. Симаков, А.О. Гусев</i>	

Физико-химическое моделирование при контроле и оптимизации соотношений технологических компонентов в процессе электролиза алюминия	579
<i>Н.В. Головных, А.В. Мухетдинова, В.А. Бычинский, К.В. Чудненко, И.И. Шепелев</i>	
Решения по радикальной модернизации электролизных производств с анодами Зодерберга российской алюминиевой промышленности	581
<i>А.И. Безунов, А.А. Безунов</i>	

ВЫСОКОАМПЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РУСАЛА – 8 ЛЕТ ДИНАМИЧНОГО РАЗВИТИЯ

В.В. Пингин, А.В. Завадяк, Г.В. Архипов, М.А. Пак,
В.В. Платонов, А.В. Прошкин, А.П. Скачко, И.И. Пузанов

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Аннотация

В современных условиях жесткой конкуренции функционирование алюминиевых заводов требует достижения высочайших производственных показателей, что невозможно без наличия современной технологической базы. Компанией РУСАЛ в 2002 году начаты работы по созданию собственной технологии электролиза на высокую силу тока. Решение данной задачи было поручено Инженерно-технологическому центру (ИТЦ), собравшему в своих стенах лучших ученых и специалистов-практиков.

Результатом работы Инженерно-технологического центра стало создание двух новых технологий электролиза, по праву называемых промышленными:

1. Технология РА-300 – в 2003 году запущено 5 прототипов, в настоящее время в работе 341 электролизер (336 шт. – Хакасский алюминиевый завод, 5 шт. – опытный участок), сила тока в промышленном масштабе 320 кА. Технология принята к внедрению на строящемся Богучанском алюминиевом заводе в объеме 672 электролизеров.
2. Технология РА-400 – в 2005–2006 гг. запущено 3 прототипа на силе тока 400 кА, в настоящее время в работе 16 электролизеров, достигнутая сила тока 425 кА. Технология принята к внедрению на строящемся Тайшетском алюминиевом заводе в объеме 672 электролизеров.

Обладание современными технологиями позволило компании РУСАЛ приобрести технологическую независимость для дальнейшего увеличения объемов производства за счет строительства новых заводов, разработать инновационные технические решения с возможностью конвертирования на все технологии компании, а также выйти с конкурентоспособным продуктом на рынок технологий.

1. Введение

Более ста лет алюминиевая промышленность использует электрохимический процесс Поля Эру и Чарльза М. Холла для производства алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов с использованием углеродного анода. Все это время технологию производства непрерывно совершенствовали, при этом основным направлением в развитии было увеличение единичной мощности электролизеров. С начала 20 века и по настоящее время сила тока промышленных электролизеров увеличилась от 20–40 до 400–500 кА.

Основная движущая сила разработки новых технологий – стремление снизить затраты на производство алюминия. Все ведущие алюминиевые компании мира стремятся к эксплуатации электролизеров, работающих на высокой силе тока, так как применение мощных электролизеров позволяет повысить экономическую эффективность новых заводов за счет снижения удельных капитальных и операционных затрат.

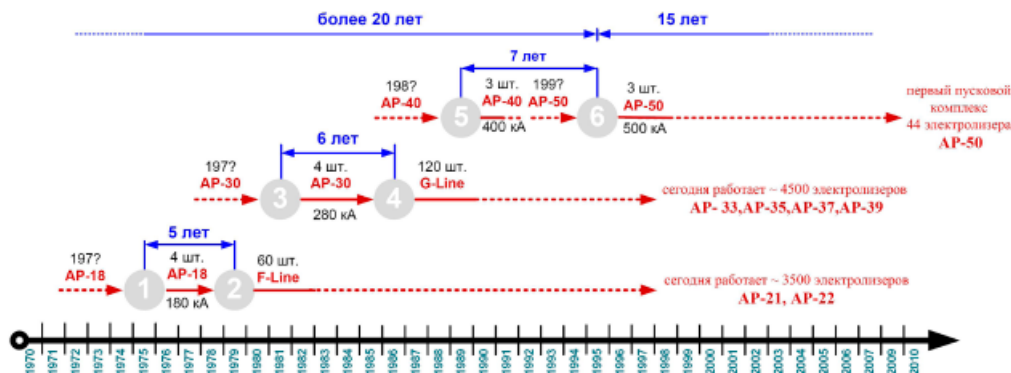


Рис. 1. Этапы разработки высокоамперных технологий компанией RUSAL

В качестве примера на рисунке 1 представлены основные этапы разработки высокоамперных электролизеров компанией PECHINEY, технологии которой являются эталонными для отрасли.

Из рисунка 1 видно, что полный цикл разработки одной технологии (проектирование, испытание прототипов и внедрение в промышленном масштабе) занимает около 10 лет. При этом цикл разработки варьируется, исходя из успешности проекта и конъюнктуры рынка. Например, технология AP 50 уже около 15 лет проходит испытания на уровне прототипов без промышленного внедрения.

РУСАЛ – сравнительно молодая компания, основанная в 2000 году. С момента основания руководством компании было выбрано направление интенсивного развития и поставлены амбициозные цели:

- занимать лидирующее положение в мире по производству алюминия;
- интенсивно развивать производство алюминия путем строительства новых заводов;
- модернизировать существующие технологии и создавать новые;
- повышать конкурентоспособность на мировом рынке.

Для достижения намеченных целей необходимо иметь собственную технологическую базу, отвечающую мировым стандартам.

2. Инженерно-технологический центр



Рис. 2. Инженерно-технологический центр

Для решения широкомасштабных технических задач развития компании в г. Красноярске в 2002 году был образован Инженерно-технологический центр (ИТЦ, рис. 2). В ИТЦ объединены высококвалифицированные специалисты, от производителей-практиков, имеющих опыт в производстве алюминия, до ведущих ученых, занимающихся научной деятельностью по разным направлениям.

Испытание методов ведения технологии, технологических режимов и проверка конструкций электролизеров РА-300 и РА-400 проводили на опытных участках Саяногорского алюминиевого завода (САЗ), являвшегося на момент старта проектов самым современным на территории России. Пять опытных электролизеров РА-300 были установлены в корпусе № 8, шестнадцать электролизеров РА-400 в опытно-промышленном корпусе электролиза. Наличие действующих опытных участков, на которых проходят испытания новых технических и технологических решений позволяет максимально снизить возможные риски при строительстве новых заводов.

Разработка технологии РА-300 и РА-400 продвигалась интенсивными темпами (сроки разработки являются беспрецедентными для отрасли), особенно учитывая тот факт, что они во многих отношениях представляли значительный отход от более ранних проектов института ВАМИ, на которых основаны серии электролиза САЗа, эксплуатирующие мощные электролизеры. Технологии РА-300 и РА-400 развивались на основе сравнительного анализа лучших западных достижений, широких расчетных и проектировочных возможностей ИТЦ и быстро накапливаемого опыта использования экспериментальных образцов электролизеров. На рисунке 3 представлены основные этапы реализации этих проектов:

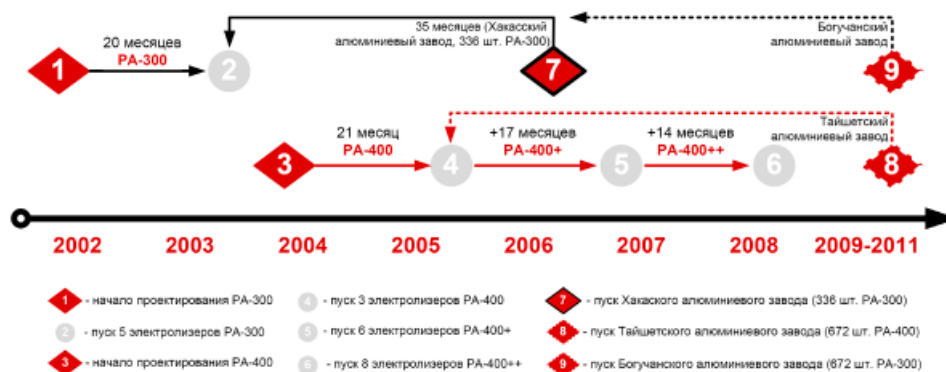


Рис. 3. Этапы разработки высокоамперных технологий компанией РУСАЛ

Высокий профессионализм команды, применение собственных наработок в области моделирования, проектирования и строительства позволили компании РУСАЛ в короткий срок (~ 8 лет) стать обладательницей собственных высокоамперных технологий электролиза с обожженными анодами на силу тока 320 и 425 кА.

3. Концепция разработки высокоамперных технологий

3.1. Основные технические решения

В апреле 2002 года была поставлена задача по разработке технологии РА-300 с использованием новых технических решений, направленных на снижение экологической нагрузки на окружающую среду. При разработке концепции высокоамперных электролизеров за основу был принят опыт эксплуатации самых мощных российских электролизеров С-255 (рис. 4) на проектную силу тока 255 кА, эксплуатирующихся на Саяногорском алюминиевом заводе.



Рис. 4. Электролизер С-255

Данные электролизеры при относительно высокой достигнутой силе тока имели уровень основных технико-экономических показателей и конструктивных характеристик, значительно ниже эталонных для отрасли. Основной проблемой являлась магнитогидродинамическая (МГД) нестабильность электролизеров, что требовало работы на повышенном уровне металла.

Многолетний опыт промышленной эксплуатации электролизеров С-255 позволил выявить слабые места конструкции и к старту проекта РА-300 имелось достаточное количество наработок по улучшению конструкции электролизеров.

Основным направлением концепции разработки высокоамперных электролизеров являлось создание новой схемы ошиновки, позволяющей исключить негативное влияние МГД-явлений. Работы по созданию ошиновки для мощных электролизеров были начаты в России еще более 20-ти лет назад, на основе натурных измерений магнитного поля в электролизерах и расчетов с помощью первых математических моделей. Большой вклад в создание электролизеров и ошиновок РА-300 и РА-400 внесли испытания в 1992–1993 гг. на САЗе электролизеров на 300 кА института ВАМИ и немецкой фирмы VAW.

При разработке конструкции ошиновки РА-300 и РА-400 особое внимание было уделено расположению и «упаковке» элементов катодной ошиновки, компенсации влияния соседнего ряда электролизеров.

В марте 2004 года была поставлена задача по разработке технологии РА-400. В основу технологии РА-400 был положен весь опыт проектирования, монтажа и испытаний технологии РА-300 (табл. 1). Разработка конструкции РА-400 шла параллельно с проектированием и строительством Хакасского алюминиевого завода (ХАЗ), поэтому удачные решения в конструкции РА-400 использовали на РА-300 ХАЗа.

Тщательная конструкторская проработка основных технических решений позволила сформировать общий вид новых электролизеров РА-300, РА-400, включающий:

1. Анодное устройство с новой системой удаления газов.
2. Катодный кожух с минимальными деформациями и более эффективной теплоотдачей.
3. Футеровку, обеспечивающую целостность подины и оптимальный энергобаланс.
4. Ошиновку с высокой магнитогидродинамической устойчивостью.

Таблица 1

Эволюция технических решений электролизеров РА-300, РА-400

	Расположение электролизеров	Катодное устройство	Анодное устройство	Конструкция ошиновки
C-255	✓ Межосевое расстояние между электролизерами – 7,5–8,2 м; ✓ Рабочая отметка – $\pm 4,0$ м	✓ Катодный кожух контрфорсного типа; ✓ Конструкция футеровки (6 рядов огнеупорных и теплоизоляционных материалов) не обеспечивает оптимальный тепловой баланс электролизера; ✓ Большой удельный вес катодного устройства*	✓ Конструкция балки-коллектора с низкой эффективностью газоудаления; ✓ Неоптимальная конструкция створчатых укрытий (низкая герметизация и электроизоляция); ✓ Неоптимальная конструкция анододержателя; ✓ Большой удельный вес анодного устройства*	✓ Конструкция ошиновки с низкой МГД-стабильностью электролизера; ✓ Большой удельный вес ошиновки*
РА-300	✓ Межосевое расстояние между электролизерами – 6,5 м; ✓ Рабочая отметка – $\pm 3,0$ м	✓ Катодный кожух шпангоутного типа; ✓ Конструкция футеровки (SiC плиты, меньшая высота теплоизоляции) обеспечивает оптимальный тепловой баланс электролизера; ✓ Удельный вес катодного устройства относительно C-255 снижен на ~ 35 %	✓ Новая конструкция балки-коллектора с высокой эффективностью газоудаления; ✓ Новая конструкция створчатых укрытий (высокая герметизация и электроизоляция); ✓ Новая конструкция анододержателя с диаметром ниппеля 180 мм; ✓ Удельный вес анодного устройства относительно C-255 снижен на ~ 25 %	✓ Новая конструкция ошиновки с улучшенной МГД-стабильностью электролизера при силе тока 320 кА; ✓ Удельный вес ошиновки относительно C-255 снижен на ~ 15 %
РА-400	✓ Межосевое расстояние между электролизерами – 6,3 м; ✓ Рабочая отметка – $\pm 3,0$	✓ Модернизированный катодный кожух шпангоутного типа; ✓ Конструкция футеровки (SiC плиты, графитовые/графитизированные катодные блоки) обеспечивает оптимальный тепловой баланс электролизера; ✓ Удельный вес катодного устройства относительно РА-300 снижен на ~ 3 %	✓ Модернизированная конструкция балки-коллектора с высокой эффективностью газоудаления; ✓ Модернизированная конструкция створчатых укрытий (высокая герметизация и электроизоляция); ✓ Новая конструкция анододержателя: спаренный шести ниппельный кронштейн с диаметром ниппеля 180 мм; ✓ Новая геометрия анодных блоков (увеличенная длина, наличие «щелей»); ✓ Удельный вес анодного устройства относительно РА-300 снижен на ~ 3 %	✓ Модернизированная конструкция ошиновки с высокой МГД-стабильностью электролизера при силе тока 425 кА; ✓ Удельный вес ошиновки относительно РА-300 снижен на ~ 20 %. ✓ Новая система шунтирования электролизеров

* – отношение массы к силе тока.

В таблице 2 представлены расчёты МГД-устойчивости электролизеров РА-400 при силе тока 400 кА. Согласно результатам расчета устойчивый режим работы прогнозируется при уровне металла 8 см и величине междуполосного расстояния (МПР) 3,6 см.

Таблица 2

Карта МГД-устойчивости электролизера РА-400 (Arc@Rusal и Blums)

Напряжение, В (МПР, см)	Уровень металла, см				
	5	6	7	8	9
4,02 (3,2)					
4,19 (3,6)					
4,35 (4,0)					
4,52 (4,4)					
4,68 (4,8)					

3.2. Выбор футеровочных материалов

Методология выбора материалов футеровки высокоамперных электролизеров заключалась в непрерывном мониторинге мировых тенденций в области производства и применения новых футеровочных материалов, проведении отбора на основе сопоставительных лабораторных и промышленных испытаний. Для оценки качества футеровочных материалов, кроме стандартных методов определения физико-механических свойств, были разработаны специализированные методики и экспериментальные установки для анализа их поведения в контакте, как с жидкими, так и газообразными агрессивными компонентами.

На рисунках 5 и 6 показан общий вид установки для испытаний на криолитоустойчивость и экспериментальной ячейки для оценки стойкости к газообразным компонентам различных типов теплоизоляционных материалов. На сегодняшний день испытано более 120 барьерных материалов зарубежных и отечественных производителей и накоплена достаточная информационная база для обоснованного выбора футеровочных материалов. Отдельной оценке были подвергнуты эксплуатационные характеристики подовых блоков и набивных масс различных производителей.



Рис. 5. Установка для испытаний на криолитоустойчивость барьерных материалов



Рис. 6. Экспериментальная ячейка для оценки стойкости теплоизоляционных материалов к газообразным компонентам

В процессе монтажа электролизеров и последующей эксплуатации осуществлялся мониторинг состояния катодных устройств. Оценка состояния футеровочных материалов осуществлялась в ходе проводимых аутопсий. Это позволяло исследовать протекающие процессы и разрабатывать технологии по совершенствованию футеровочных работ.

ИТЦ была разработана технология формирования бесшовных высококачественных малопористых (~17–19%) барьерных слоев неформованных материалов с использованием самоходной вибропрессовой установки (рис. 7). Это позволило замедлить процессы проникновения электролита в теплоизоляцию катода и обеспечить более высокую стабильность температурных полей в электролизерах. Кроме повышения качества барьерных материалов (за счет замедления скорости пропитки) технология сокращает трудозатраты и время монтажа.

Для снижения стоимости футеровочных материалов, за счет сокращения импорта зарубежных материалов, были инициированы разработки отечественных производителей футеровочных материалов. Получены и успешно применены отечественные огнеупорные кирпичи BorAluBar, сухая барьерная смесь (СБС), вермикулитовые теплоизоляционные плиты.



Рис. 7. Вибропрессовая установка для формирования бесшовных малопористых барьерных слоев

3.3. Математическое моделирование и экспериментальные исследования

Параллельно с разработкой концепции высокоамперного электролизера была сформирована группа специалистов, занимающихся математическим моделированием, которая для своей работы получила широкий спектр инструментов, от известных коммерческих пакетов до авторских программ. С помощью компьютерного моделирования были рассмотрены и оптимизированы такие параметры электролизера, как:

- температурное поле – COSMOS/M, ANSYS;
- электрическое поле – COSMOS/M, ANSYS;
- напряженно-деформированное состояние – COSMOS/M, ANSYS;
- магнитная гидродинамика – Arc@Rusal, ANSYS, StarCD.

Программные продукты COSMOS/M, ANSYS и STAR-CD использовались при разработке моделей для оценки:

- конструкции катодного кожуха, футеровки и балки-коллектора;
- эффективности газоудаления;
- вентиляции корпуса;
- параметров процесса обжига, пуска и стационарного технологического режима.

Программные продукты Blums, Arc@Rusal, ANSYS и STAR-CD использовались при разработке моделей для оценки:

- МГД-стабильности;
- конструкции ошиновки;
- циркуляции металла и электролита.

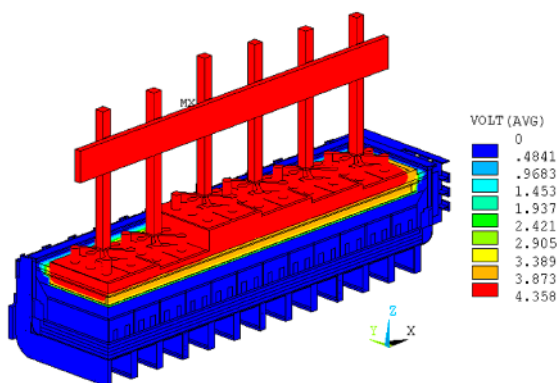


Рис. 8. Электрическое поле РА-400

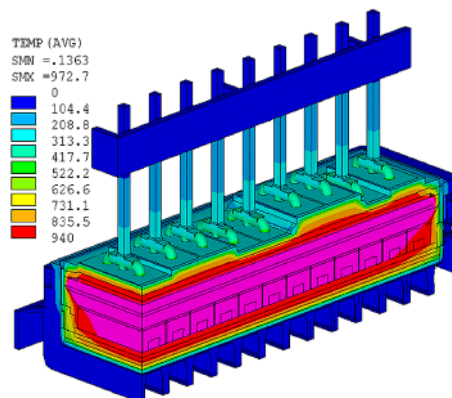


Рис. 9. Температурное поле РА-300

При моделировании электрического поля (рис. 8) оценивали распределение потенциала и плотности тока для анализа и передачи данных в модель электромагнитного поля. Далее рассчитывали электрический баланс, рабочее и среднее напряжение, удельный расход электрической энергии.

При моделировании температурного поля (рис. 9) определяли расположение изотерм солидуса и ликвидуса для оценки формы рабочего пространства, уменьшения пропитки цоколя и сохранения целостности подины. Расчеты магнитной гидродинамики электролизера проводили для оценки распределения компонентов вектора магнитной индукции, скоростей циркуляции и запаса МГД-устойчивости, а также проверки соответствия критериям МГД-устойчивого электролизера.

Проведенные серии расчетов с различными изменениями катодного кожуха, конструкции футеровки и ошиновки позволили оптимизировать электрическое и тепловое поле, обеспечить необходимый профиль настилы и защитный гарнисаж, определить схему ошиновки, обеспечивающую высокую МГД-стабильность электролизера.

В результате моделирования для электролизеров РА-300 и РА-400 подобрана оптимальная конструкция катодного устройства, с точки зрения температурных полей, формы рабочего пространства, целостности подины и деформаций.

Для получения достоверных результатов моделирования проводили непрерывную работу по идентификации математических моделей на действующих конструкциях электролизеров компании.

Многофункциональный диагностический комплекс КД-300 (рис. 10) применяли для регистрации 174 переменных: определение температуры – 74 шт.; определение токовой

нагрузки – 91 шт.; датчики деформации – 9 шт. В последующем КД-300 был демонтирован с электролизера РА-300 и доработан для РА-400. Модифицированная система КД-400 (регистрация 55 переменных) включала в себя измерение температуры катодного устройства: 6 термопар в футеровке, 24 термопары в периферийных швах, 19 термопар в катодном кожухе, а также 6 датчиков деформации.

В процессе работы измерительного комплекса в целом были подтверждены результаты расчетов и адекватность разработанных математических моделей.

На протяжении всего периода эксплуатации электролизеров РА-300 и РА-400 специалисты ИТЦ проводили многократные экспериментальные измерения температур конструктивных элементов электролизера, электрического и энергетического балансов, скоростей циркуляции металла (рис. 11) и скоростей движения газового потока (рис. 12).

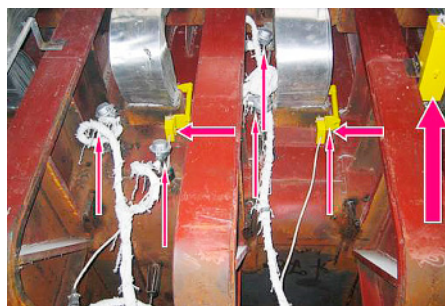


Рис. 10. Термопары, вмонтированные в цоколь, датчики токовой нагрузки по блокам, датчик перемещения на шпангоуте электролизера РА-300

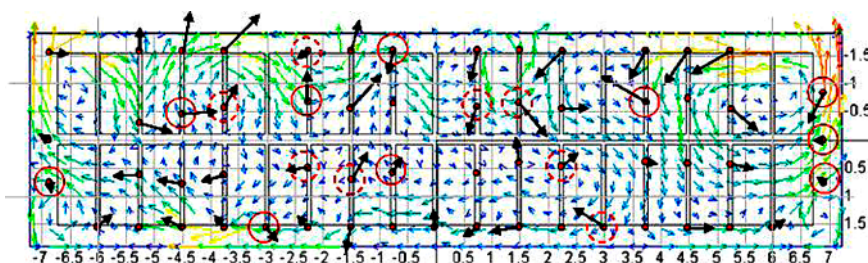


Рис. 11. Рассчитанные и измеренные скорости циркуляции металла, см/сек.

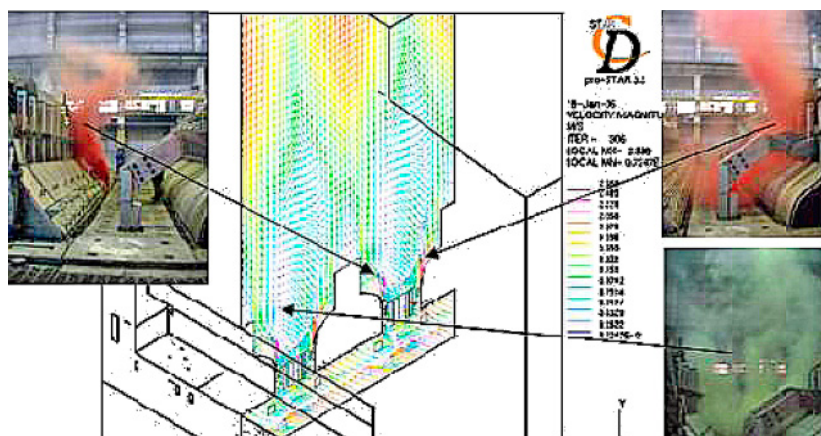


Рис. 12. Рассчитанные и измеренные скорости движения газового потока

4. Автоматизированная система управления технологическим процессом

Для автоматизации управления технологическим процессом на электролизерах РА-300 и РА-400 используется АСУТП СААТ, являющаяся собственной разработкой специалистов ИТЦ.

На нижнем уровне применяются шкафы управления электролизерами СААТ-2 (рис. 13) на базе контроллеров фирмы «Siemens». Один шкаф предназначен для управления двумя электролизерами. На верхнем уровне управления используется серверная станция SUN.

Программное обеспечение верхнего уровня предусматривает реализацию следующих функций (ПО «Элвис», рис. 14): сбор, обработку и архивирование данных нижнего уровня; формирование технологических и аварийных сообщений (в том числе по громкоговорящей



Рис. 13. Шкаф управления РА-300 ХАЗ

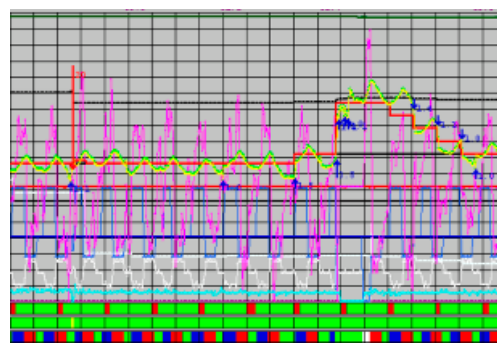


Рис. 14. Отображение в ПО «Элвис» параметров работы электролизера в течение суток

связи); связь с информационно-технологической системой завода; визуализацию текущего состояния электролизеров; формирование документов архивных данных в текстовом и графическом виде; изменение установок и запретов работы нижнего уровня.

На нижнем уровне программное обеспечение предусматривает реализацию следующих функций: измерение напряжения электролизера и тока серии, расчет и фильтрацию приведенного напряжения; управление перемещением анодного массива для устранения рассогласования между целевым и текущим приведенным напряжением; прогнозирование, контроль, сопровождение и гашение анодных эффектов; оценку уровня шумов электролизера и ликвидацию МГД-нестабильности; управление при выливке металла; управление при замене анодов; управление при перетяжке анодной рамы; управление пусковым электролизером; управление питанием глинозема по концентрации и по таймеру; управление питанием фтористыми солями; контроль токов электродвигателей приводов анодного массива; отображение основных параметров работы АСУТП на панели шкафа управления.

5. Опытная эксплуатация электролизеров РА-300

Для снижения затрат на проведение испытаний было принято решение о размещении опытного участка электролизеров РА-300 в действующем корпусе № 8 Саяногорского алюминиевого завода (рис. 15).

Подпитывающая станция помимо электролизеров РА-300 должна была обеспечить повышение силы тока на группе электролизеров С-255 с модернизированной ошиновкой, расположенных в корпусе № 7. При разработке схемы энергоснабжения опытных участков решались следующие задачи:

- независимость подпитки током опытных групп электролизеров любым агрегатом подстанции;
- минимизация отрицательного влияния магнитного поля от шинопроводов станции подпитки на опытные и серийные электролизеры;
- уменьшение отрицательного влияния магнитного поля от соединительной ошиновки между корпусами № 7, 8 на опытные электролизеры;
- исключение нарушений равномерности распределения тока по ветвям ошиновки при переходе с одного типа ошиновки на другой.

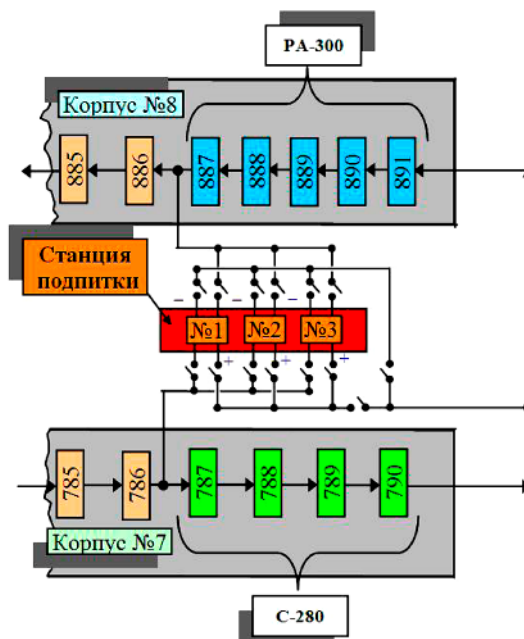


Рис. 15. Схема расположения электролизеров РА-300 в корпусе № 8

Эксплуатационный период опытных электролизеров РА-300 от пуска до промышленного тиражирования можно разделить на пять значимых временных интервалов.

Период № 1. Пять опытных электролизёров РА-300 были введены в работу с 11 по 23 декабря 2003 года (рис. 16).

Обжиг электролизеров проводили в течение 72 часов за счет выделяемой теплоты при прохождении через электролизёр постоянного тока (обжиг на коксовой крупке). Для электролизеров РА-300 применялся 8-ступенчатый обжиг с использованием специальных шунтов-реостатов. Сила тока на момент пуска электролизеров составляла 273 кА.

Период № 2. После стабилизации технологического режима в послепусковой период с 1-го февраля по 1-е марта 2004 г. сила тока была увеличена до 300 кА, и на данной силе тока опытный участок проработал 9 месяцев. Проведены мероприятия по достижению проектных показателей, выявлены недостатки и намечены пути оптимизации конструкции электролизера, внедрена система раздачи глинозема в плотной фазе.

Период № 3. После определения стратегии развития (дальнейшее повышение производительности) за 4 месяца сила тока была увеличена до 312 кА без конструктивных изменений электролизера.

Период работы на увеличенной силе тока позволил выявить «слабые» места в конструкции электролизера и внести соответствующие доработки:

- новая геометрия анодного блока и конструкция анододержателя с увеличенным диаметром ниппеля (рис. 17);
- улучшенная вентиляция катодных кожухов;
- оптимизированный алгоритм питания, направленный на снижение частоты анодных эффектов;
- автоматическое гашение анодных эффектов (рис. 18).

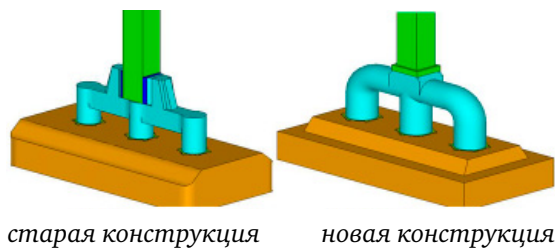


Рис. 17. Эскизы анодного блока и кронштейна

Проведенная работа позволила увеличить силу тока на опытных электролизерах до 320 кА.

Для снижения рисков промышленного тиражирования, связанных со сроком службы электролизера, большое внимание было уделено оценке поведения футеровки и всего катодного устройства в период эксплуатации.

За пять лет на опытном участке РА-300 были проведены восемь «сухих» выбоек (рис. 19), в т. ч. с привлечением экспертов международного уровня.



Рис. 16. Подготовка к пуску электролизера № 887

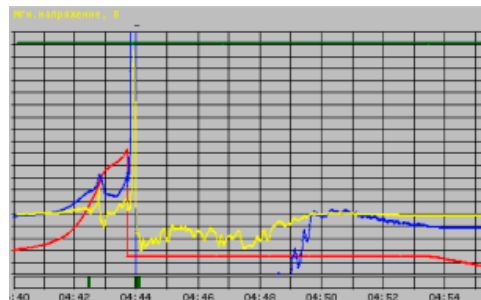


Рис. 18. Пример в ПО «Элвис» автоматического гашения АЭ



Рис. 19. Состояние футеровки РА-300

По результатам проведенных аутопсий была переработана технология обжига и пуска электролизеров, оптимизирована конструкция футеровки и катодного кожуха. Проведенная работа позволила устранить выявленные недостатки и минимизировать риски промышленного внедрения.

Период № 4. Основной целью данного периода являлось испытание технологических решений для строящегося Хакасского алюминиевого завода:

- применение технологии газопламенного обжига электролизеров РА-300 с использованием установки «HOTWORK»;
- совершенствование регламентов пуска и подготовки электролита;
- внедрение нового регламента выполнения технологических операций, ориентированного на экономию кранового времени (переход с 24-х на 32-х часовой технологический цикл), что потребовало кардинальным образом изменить подход к организации производства в целом, четко регламентировать последовательность и время выполнения технологических операций (рис. 20).

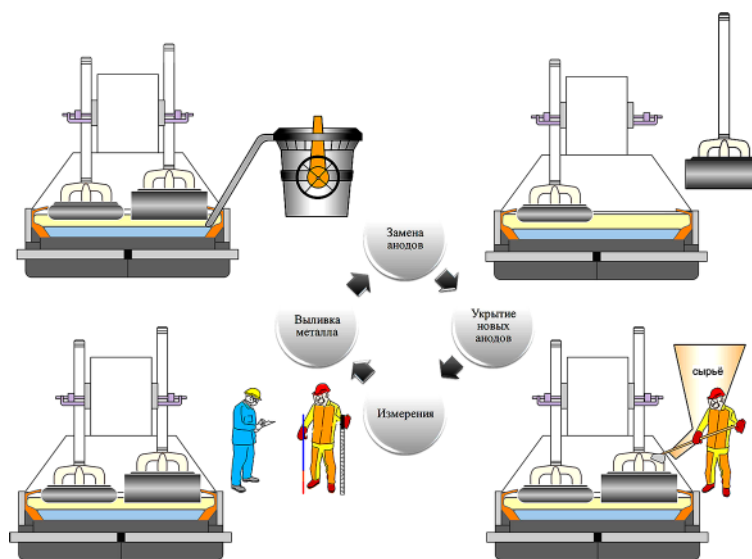


Рис. 20. Технологический цикл выполнения операций

Период № 5. В данный период эксплуатации опытных электролизеров были проведены испытания технических решений, направленных на дальнейшее развитие технологии РА-300 относительно уровня, реализованного на ХАЗе. К ключевым событиям данного этапа относятся:

- испытание графитированных и графитизированных подовых блоков;
- испытание щелевых анодов;
- повышение силы тока до 328 кА.

Работа опытных электролизеров РА-300 в течение длительного периода подтвердила правильный выбор заложенных технических решений и возможность эксплуатации при силе тока более 300 кА (табл. 3).

Таблица 3

Показатели эффективности работы опытных электролизеров РА-300

Наименование	Проектная величина	Достигнутый уровень
Производительность электролизера, кг/сут.	2 100–2 250	2 478
Сила тока, кА	280–300	328
Анодная плотность тока, А/см ²	0,77–0,82	0,889
Выход по току, %	> 93	93,7
Расход электроэнергии, кВт·ч/т Al	< 13 800	13 950*
Расход обожженных анодов (брутто/нетто), кг/т Al	540/420	530/420

* – увеличение расхода электроэнергии обусловлено существенным повышением силы тока и соответственно анодной плотности тока относительно проектных значений.

6. Промышленное применение технологии РА-300

По результатам испытаний технологии РА-300 на опытном участке было принято решение использовать данную технологию в качестве базовой для строительства ХАЗ. Данное решение основывалось на оценке капитальных затрат и рисков промышленного внедрения технологии, проведенной с участием зарубежных экспертов.

Хакасский алюминиевый завод – первое предприятие алюминиевой промышленности, построенное в России за последние 20 лет. ХАЗ располагается на действующей площадке Саяногорского алюминиевого завода. Проект ХАЗа является второй очередью САЗа и составляет с ним единый производственный комплекс. Передовые технологии, международные экологические стандарты, высокое качество продукции – все это характеризует ХАЗ как один из самых современных алюминиевых заводов в мире.

Новые технические решения и современное оборудование позволили создать «комфортные» условия (рис. 21) для электролизеров РА-300 и получить максимальный эффект от созданной технологии:

- новое газоочистное оборудование фирмы Alstom обеспечивает высокую экологическую эффективность технологии;
- многофункциональные технологические краны NKM-Noell (рис. 22) производят парную замену анодов с механизированной очисткой подины грейфером и функцией загрузки бункеров фтористыми солями.



Рис. 21. РА-300 Хакасский алюминиевый завод

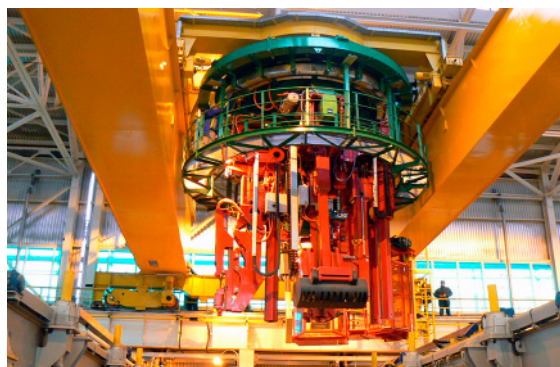


Рис. 22. Технологический кран NKM-Noell

Промышленная версия электролизера РА-300 была оптимизирована с точки зрения капитальных затрат на электролизер и включила в себя все технические новшества, показавшие свою эффективность в течение опытно-промышленных испытаний:

- модернизированная конструкция балки-коллектора, обеспечивающая равномерность и эффективность удаления газов по всей длине электролизера;
- узлы герметизации анодных штанг для повышения экологических показателей;
- новая конструкция анододержателя, показавшая положительные результаты как в повышении производительности ванны, так и в снижении расхода анодов;
- симметричное расположение точек питания системы автоматической подачи глинозема (АПГ), фтористого алюминия (АПФ);
- ошиновка электролизера с уменьшенным весом и улучшенными МГД-характеристиками.

27 ноября 2006 года на ХАЗе был осуществлен пуск первых двух электролизеров корпуса № 9 – № 9038 и № 9042 (в настоящее время срок службы электролизеров составляет 41 мес.). Ежедневно пускали одновременно по два электролизера за одно отключение технологической нагрузки серии. Пуск последнего электролизера корпуса № 10 – № 10168 был осуществлен 29.10.2007 года, таким образом, пусковой период между первым и последним электролизером составил 336 суток.

Эксплуатация Хакасского алюминиевого завода подтвердила эффективность принятых технических решений и достигнутый к настоящему времени уровень основных технико-экономических показателей значительно превзошел проектные показатели (табл. 4).

Таблица 4

Основные показатели эффективности работы электролизеров ХАЗ

Наименование	Факт, июнь 2009 – май 2010
Сила тока, кА	319,8
Выход по току, %	94,9
Производительность электролизера, кг/сут.	2446
Расход электроэнергии, кВт·ч/т Al	13 695
Среднее напряжение, В	4,367
Расход обожженных анодов (брутто/нетто), кг/т Al	529/419
Частота анодных эффектов, шт./сут. на 1 эл-р	0,095
Длительность анодных эффектов, мин	0,51
Суммарные выбросы фтора, кг/т Al	0,26*

* – оценка после ввода в работу всех электролизеров ХАЗ.

В настоящее время Хакасский алюминиевый завод является одним из мировых лидеров по уровню производственных, экологических показателей и операционных затрат.

7. Опытная эксплуатация электролизеров РА-400

Для размещения электролизеров РА-400 выбран опытно-промышленный корпус электролиза (ОПКЭ) САЗа построенный в конце 80-х – начале 90-х годов.

Данный корпус спроектирован для отработки и исследования технологии электролиза с возможностью изменять строительную часть корпуса, испытывать электролизеры различной конструкции и с различным межосевым расстоянием (рис. 23).

Эксплуатационный период опытных электролизеров РА-400 можно разделить на три значимых временных интервала.

Период № 1. С 24 декабря 2005 г. по 14 февраля 2006 г. запущено три первых электролизера РА-400 на проектную силу тока 400 кА (рис. 24). Электролизеры первой кампании работают по настоящее время и по состоянию на июль 2010 г. возраст электролизеров составляет 53 месяца.

Обжиг электролизеров проводили с помощью установки «Hotwork» в течение 70–72 часов. Подключение электролизеров в цепь серии осуществляли со снижением технологической нагрузки до 0 кА. Подъем тока до 400 кА после подключения проводили тремя ступенями.

После года эксплуатации для оценки конструкции футеровки и состояния материалов РА-400 была проведена «сухая» выбойка опытного электролизера с приглашением ведущих зарубежных экспертов.

Результаты аутопсии сравнивали с данными, полученными на опытных электролизерах РА-300. Отмечено удовлетворительное состояние огнеупорных и теплоизоляционных материалов (рис. 25).

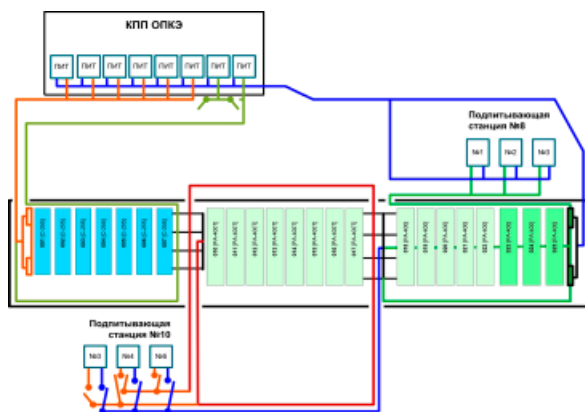


Рис. 23. Схема опытного участка РА-400



Рис. 24. Электролизер РА-400



Рис. 25. Состояние футеровки РА-400

Результаты анализа состояния металлоконструкций, свойств материалов и футеровки в целом позволили получить экспертное заключение о минимальных рисках при промышленном тиражировании технологии РА-400 с достижением срока службы не менее 1800 суток.

Период № 2. Опыт эксплуатации электролизеров первой генерации подтвердил эффективность принятых технических решений и позволил выявить резервы конструкции с точки зрения снижения материалоемкости и повышения производительности. В июне-июле 2007г. было запущено еще пять электролизеров РА-400 с оптимизированной конструкцией:

- межосевое расстояние снижено с 6,5 до 6,3 м;
- изменена конструкция катодного и анодного устройств;
- уменьшен вес ошиновки;
- переработана система шунтирования электролизеров.

В июле 2010 г. возраст этой группы электролизеров составил 34 месяца.

Период № 3. В ноябре-декабре 2008 года была осуществлена третья стадия расширения опытного участка РА-400. Было запущено восемь электролизеров РА-400Т с реализацией всех технических решений, принятых к внедрению на Тайшетском алюминиевом заводе. В ходе реализации была отработана технология изготовления и монтажа всех элементов электролизера, проведены испытания промышленной версии системы управления пробойниками с датчиками касания электролита, проведены испытания методов пуска электролизеров без отключения технологической нагрузки.

Основные технико-экономические и экологические показатели электролизеров РА-400 приведены в таблице 5.

Таблица 5

Показатели эффективности технологии РА-400

Показатель	Проектная величина	Достигнутый уровень	Потенциал электролизера
Технико-экономические показатели			
Производительность электролизера, кг/сут.	3016	3239	3371
Анодная плотность тока, А/см ²	0,855	0,851	0,85–0,88
Сила тока, кА	400	425	440
Выход по току, %	93,5	94,5	95,0
Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/т Al	13 846	13 637	< 13 300
Среднее напряжение, В	4,35	4,33	4,25
Расход анодов (брутто/нетто), кг/т Al	550/430	520/408	517/406
Экологические показатели			
Частота анодных эффектов, шт/эл-р-сут.	0,3	0,035	0,02
Суммарные выбросы фтора, кг/т Al	0,47	< 0,47	менее 0,26

Несмотря на высокий достигнутый уровень, технология РА-400 обладает значительным потенциалом для улучшения технико-экономических и экологических показателей.

8. Строящиеся заводы по технологии РА-300, РА-400

Богучанский алюминиевый завод

С учетом достигнутого уровня показателей на Хакасском алюминиевом заводе технология РА-300 была принята к внедрению при строительстве Богучанского алюминиевого завода с производительностью 600 тыс. т/год.

Промышленная площадка алюминиевого завода расположена в Богучанском районе на северо-востоке Красноярского края (рис. 26). Цех электролиза будет состоять из двух серий по 336 электролизеров в каждой, серия электролиза – из двух корпусов, в каждом из корпусов будет установлено 168 электролизеров РА-300.



Рис. 26. Строительная площадка Богучанского алюминиевого завода

Опыт эксплуатации Хакасского алюминиевого завода позволяет рассчитывать на дальнейшее повышение производительности, энергетической и экологической эффективности технологии РА-300 для Богучанского алюминиевого завода.

Тайшетский алюминиевый завод

Для разработки банковского ТЭО строительства алюминиевого завода в г. Тайшет Иркутской области компания РУСАЛ привлекла мирового лидера в области инжиниринговых и консультационных услуг в сфере цветной металлургии – компанию Bechtel Corporation.

Рассмотрев ряд потенциальных технологий электролиза, компания Bechtel подтвердила возможность и целесообразность использования технологии РА-400 в проекте банковского ТЭО строительства алюминиевого завода в Иркутской области с минимальными рисками промышленного внедрения.

Строительство Тайшетского алюминиевого завода было начато в 2006 году, и в настоящее время инвестиции составили более 600 млн \$ (рис. 27).



Рис. 27. Строительная площадка Тайшетского алюминиевого завода

9. Мировые тенденции и конкурентоспособность технологии РУСАЛа

РА-400 является принципиально новой технологической платформой со значительным потенциалом на рынке технологий производства алюминия благодаря высоким технико-экономическим и экологическим характеристикам, оптимальным соотношением капитальных и операционных затрат.

С 2009 года компания РУСАЛ начала активное продвижение технологии на внешнем рынке. Последнее время ведутся переговоры о поставке технологии с алюминиевыми компаниями Индии, а также другими компаниями, планирующими строительство алюминиевых заводов. Стоимость использования лицензии (на одну серию электролиза) для различных технологий в зависимости от производительности и конъюнктуры рынка может достигать 50 млн \$ и более.

Технология РА-400 – интеллектуальная собственность РУСАЛа, защищенная 25 патентами, обеспечивает высокие показатели производительности, экологической безопасности, низкие операционные и капитальные затраты. РА-400 – оптимальный выбор с позиции «цена-качество» по сравнению с альтернативными предложениями основных конкурентов – Rio Tinto Alcan, Hydro Aluminium, технологии Китая (SAMI, GAMI, NEUI).

10. Заключение

В результате восьмилетней работы специалистами Инженерно-технологического центра компании РУСАЛ были созданы современные конкурентоспособные высокоамперные технологии РА-300 и РА-400, включающие:

- разработку технологических пакетов и конструкторской документации;
- проведение опытно-промышленных испытаний в корпусах № 8 и ОПКЭ Саяногорского алюминиевого завода;
- расширение технологии РА-300 в промышленном масштабе на Хакасском алюминиевом заводе.

При реализации проектов РА-300 и РА-400 получен значительный эффект для развития действующих технологий компании РУСАЛ за счет конвертации полученных технических решений.

Технологии РА-300 и РА-400, выбранные в качестве базовых при строительстве Богучанского и Тайшетского алюминиевых заводов, обеспечили технологическую независимость компании РУСАЛ при увеличении объемов производства первичного алюминия.

На сегодняшний день технология РА-400 является одной из самых современных в мире. При ее создании применены современные средства математического моделирования, проектирования, новейшие знания в области материаловедения, электрохимии, магнитной гидродинамики и многих других научных дисциплинах.

ПЕРЕРЫВ ПОДАЧИ ЭНЕРГИИ, ВРЕМЕННЫЙ ОСТАНОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА, ПЕРЕЗАПУСК И РЕМОНТ

Г.А. Ойя¹, М. Сорлье²

¹ Department of Materials Technology
Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Норвегия

² Alcoa Norway ANS, Kristiansand, Норвегия

Перерыв подачи энергии

Любые перебои энергоснабжения оказывают влияние на работу алюминиевых электролизеров, начиная от необходимости изменения рабочих процедур при модуляции мощности и вплоть до полного останова электролизной серии или выхода выпрямителя из строя. Из-за имеющихся ограничений на подачу энергии некоторые заводы вынуждены вести эксплуатацию с модуляцией мощности в периоды пикового потребления энергии и даже разработали особые процедуры на этот случай.

Производители первичного алюминия обязаны иметь в наличии программу экстренных действий на все случаи перебоев электроснабжения. Такие ситуации могут возникать внезапно, а перебои питания в течение нескольких часов могут оказаться фатальными для многих электролизных серий с обожженными анодами. При этом сложно свести ущерб к минимуму. Однако во многих случаях перебои питания не являются столь уж драматичными, но тем не менее, программа экстренных действий должна быть разработана, все мастера и электролизники должны пройти соответствующее обучение. Временные остановки электролизных серий или групп электролизеров могут быть вызваны сезонными перебойми подачи энергии, экономическими соображениями или промышленными спорами [1, 2]. Любой останов может привести к некоторым необратимым поломкам электролизера, что существенно сократит срок его службы.

На многих заводах имеются вспомогательные электростанции. Но если такая станция выходит из строя при полном прекращении подачи энергии, не остается ничего иного, кроме как срочной эвакуации электролизных цехов. Прекращают работать вентиляторы, ядовитая окись углерода создаст реальную угрозу для персонала без защитных респираторов. Если линейная нагрузка падает, и предполагается, что такое падение превысит критический срок, т. е. время, в течение которого электролит застывает, аноды следует опустить в металл, но затем поднять их до застывания электролита и металла. При наличии частичной подачи энергии предпочтительно, хотя и не всегда возможно, продолжать работу электролизеров при меньшей нагрузке. Или же можно остановить только часть электролизной серии. Если подача энергии возобновляется без превышения критического срока, работа электролизеров возобновляется, возможно при меньшей нагрузке, чтобы у выпрямительных агрегатов был запас для обеспечения подачи возросшего напряжения, необходимого для быстрого возврата рабочей температуры и других параметров электролизера, а также для обслуживания повышенного количества анодных эффектов, которое скорее всего будет иметь место.

В случае незапланированного перебоя подачи энергии электролизеры быстро теряют температуру, начинается застывание электролита. При этом, однако, существуют заметные различия в реакции электролизеров на отсутствие подачи энергии в зависимости от технологии, размера, конструкции и условий работы электролизера [3]. Электролизеры Содерберга остывают медленнее, чем электролизеры с обожженными анодами. Благодаря высокой теплоемкости анода Содерберга этот тип электролизеров может допускать более высокие модуляции энергии и более длительные периоды перебоев подачи энергии, чем электролизеры с обожженными анодами аналогичных размеров без возникновения необратимых последствий. Электролизер в плохом состоянии, т. е. работающий при более высоком напряжении в связи с частичным разрушением теплоизоляции, будет остывать быстрее, чем такой же электролизер с исправной теплоизоляцией. В целом, современные электролизеры с обожженными анодами (300–400 кА) будут наиболее уязвимыми и подвергаться существенно большему риску в случае перебоев подачи энергии. Эти электролизеры, работающие при высокой силе тока, намеренно спроектированы

с высокими тепловыми потерями от катода и бортовой футеровки. Эти агрегаты изготовлены из материалов с высокой теплопроводностью, например, из графитовых блоков с боковыми стенками из графита и/или карбида кремния. Их бортовые блоки могут быть более тонкими, они оборудованы улучшенным охлаждением кожуха, т. е. охлаждающими ребрами, вентиляторами или принудительным воздушным охлаждением.

Остывание электролизера

Прекращение подачи энергии на 10–30 минут выполняется на многих заводах для замены катодов и прочих ремонтных процедур. Электролизер с обожженными анодами может допустить краткие отключения энергии без чрезмерных отрицательных последствий. Побочные эффекты в случае полного отключения энергии до 1 часа обычно вызывают охлаждение электролита примерно до 940 °С, повышение числа анодных эффектов, чрезмерное образование шлама, увеличение донной настыви и толщины гарнисажа. По истечении 1–2 часов возникают более серьезные проблемы. Электролит может остыть примерно до 900 °С, начнется остывание электролизера и образование корки. После возобновления подачи энергии возникнет большое число анодных эффектов, существенно возрастет вероятность останова нескольких электролизеров. Останов на срок до 3 часов вызовет крайние сложности для работы электролизеров после возобновления подачи энергии [4]. Незапланированное отключение энергии у электролизеров с обожженными анодами на срок более 3 часов может оказаться катастрофическим. При этом может произойти полное застывание электролита, а также потребуются принудительный останов всех электролизеров серии. На основании собственного опыта Stam and Schaafsma [5] утверждают, что периоды полного отключения подачи энергии длительностью до 2 часов могут контролироваться относительно повторных случаев перебоев. Допустимым предельным интервалом является время в 3–4 часа, но при этом срок восстановления существенно возрастает. На рисунке 1 показана история развития температуры электролита, температуры ликвидуса и перегрева до, в течение и после 1 часа полного отключения энергии. Начальной реакцией является мгновенное понижение температуры электролита и ликвидуса за счет тепловых потерь при отсутствии энергии. В течение этого периода энергетический баланс приводит к смещению материального баланса за счет чрезмерного застывания электролита (т. е. криолита), что приводит к увеличению содержания AlF_3 (и Al_2O_3). После повторного запуска незамедлительно возрастает перегрев, значение которого стабилизируется примерно на исходном уровне, тогда как температуры электролита и ликвидуса продолжают снижаться в течение некоторого времени за счет изменений химического состава электролита.

Реакция показателей при полном отключении энергии в течение 3 часов на электролизере с силой тока 240 кА измерялась и моделировалась в работе Dupuis et al. [6]. Результаты измерений напряжения на электролизере и температуры электролита показаны на рисунке 2. При отсутствии энергии два механизма характеризуют тепловой и химический отклик электролизера:

- При отсутствии энергии внутри электролизера больше не образуется тепло.
 - Оставшееся тепло будет обеспечивать тепловую конвекцию вокруг электролизера, поэтому тепловая конвекция вокруг кожуха останется практически неизменной.
 - Поскольку более не образуется горячих отработавших газов, все еще работающая система вытяжки начинает охлаждать укрытие и аноды.
- При отсутствии энергии не происходят МГД-эффекты на металле, а также выделение газов на электролите.
 - Магнитное поле сокращается, слой металла выравнивается.
 - Перемешивание электролита за счет движения металла, а также выделение пузырьков прекращается, что приводит к существенным изменениям условий теплопереноса к гарнисажу.
 - В местах с высокой скоростью движения металла и электролита, а также хорошо сформированному профилю гарнисажа коэффициенты теплопереноса, зависящие от скорости, уменьшаются, на стенки поступает меньшее количество тепла. Уменьшенный тепловой поток приводит к увеличению толщины гарнисажа, в основном в центральной части стенок и торцов электролизера.
 - В местах с низкой скоростью потока, т. е. квазистационарные и застойные зоны, изменения картины течения могут увеличить теплоперенос, что приводит к увеличению теплового потока на футеровку. Обычно этот эффект можно наблюдать в углах электролизера.

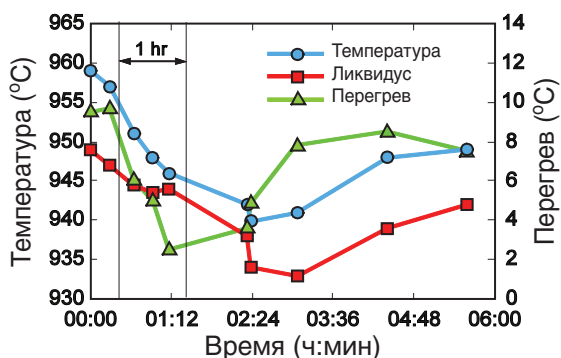


Рис. 1. Развитие температуры электролита, температуры ликвидуса и перегрева в течение и после 1 часа останова (взято из работы Stam and Schaafsma [5])

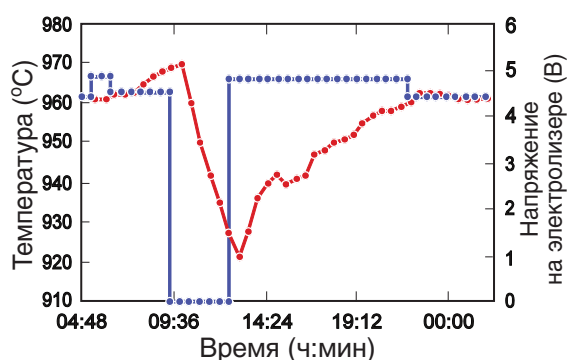


Рис. 2. Измерения температуры электролита при полном отключении энергии в течение 3 часов на электролизере с силой тока 240 кА (взято из работы Dupuis et al. [6])

После того, как прекращается образование тепла и перемещение ликвидуса, начинается остывание электролита. Это приводит к быстрому падению температуры и перегрева, к повышению концентрации избыточного AlF_3 за счет образования гарнисажа, а также (в зависимости от кислотности электролита) к уменьшению растворимости глинозёма, как показано на рисунке 3, путем моделирования для 3-часового снижения напряжения. При увеличении напряжения на электролизере для дополнительного нагрева (левая часть рис. 3а) перегрев возрастает на 4°C до момента снижения подачи питания. Температура электролита падает с 960°C до 920°C в течение 3 часов, при этом избыточное содержание AlF_3 в оставшемся электролите возрастает с 9% почти до 14% (рис. 3б). В ходе экспериментов на уровень электролита воздействовали аналогичным образом путем увеличения напряжения на 350 мВ для предварительного нагрева, увеличения межполюсного расстояния, а также для процесса образования гарнисажа. При охлаждении электрическое сопротивление электролита возросло примерно на 20% (рис. 3с), в результате чего система управления электролизером уменьшила межполюсное расстояние для поддержания напряжения на электролизере после возобновления подачи питания. Это указывает на необходимость некоторых мер для устранения или сокращения числа анодных эффектов при перезапуске [6].

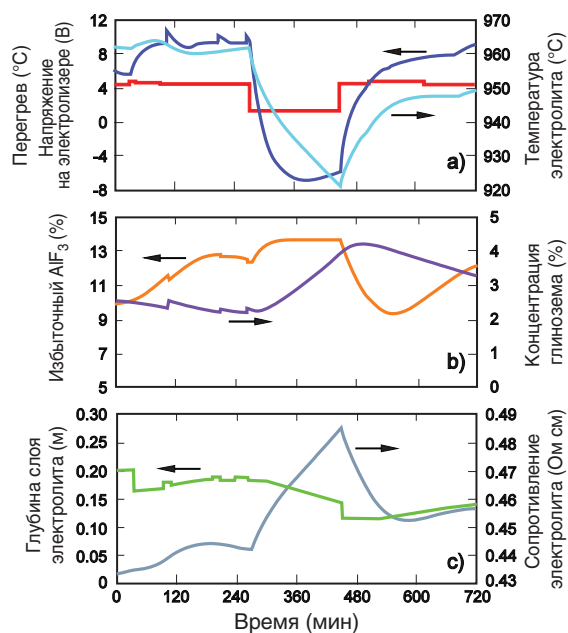


Рис. 3. Результаты моделирования откликов эксплуатационных параметров электролизера в течение 3 часов отключения энергии с последующим перезапуском:

а) Напряжение на электролизере, температура электролита и перегрев. На электролизер подается дополнительное напряжение (в течение около 30 минут) для повышения температуры электролита на случай останова.

б) Концентрация избыточного содержания AlF_3 и глинозёма.

в) Высота слоя электролита и сопротивление электролита (взято из работы Dupuis et al. [6])

Для застывания металла требуется существенно больше времени, что зависит также от глубины слоя электролита и расплава металла [7]. В небольших электролизерах с обожженными анодами при остатке металла в 1600 кг полное застывание металла происходит примерно за 27 часов. Вынимание анодов через 24 часа могло оказать незначительный

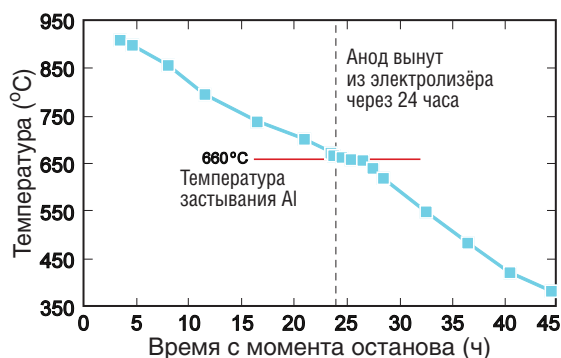


Рис. 4. Значения температуры алюминия в электролизере после останова. Точки застывания металла и вынимания анодов совпадают (взято из работы Lalonde et al. [7])

эффект (рис. 4). Результаты моделирования для большого электролизера с обожженными анодами при высоте слоя оставшегося электролита в $2\frac{1}{2}$ см и высоте слоя металла в $7\frac{1}{2}$ см показали, что для застывания всего металла потребуется более 24 часов, тогда как для электролизера тех же размеров при слое электролита в 20 см и высоте слоя металла в 36 см потребовалось бы более 3 суток, чтобы слой алюминия застыл на 100 % при условии, что аноды не были своевременно вынуты.

Благодаря высокой теплоемкости анода Содерберга этот тип электролизеров может перенести более длительные перебои подачи энергии. В работе Tørklep [8] использованы результаты компьютерного моделирования для расчета времени застывания металла в электролизере Содерберга на 116 кА в случае полного отключения энергии. Результат расчетов составил 33 часа при условии, что не использовано дополнительное оксидное укрытие или иная изоляция для предотвращения тепловых потерь.

Если перебои подачи энергии запланированы, можно предпринять некоторые особые меры для сведения к минимуму осложнений и снижения рисков застывания электролита в электролизерах [4]:

- Увеличить напряжение и/или силу тока на электролизере до наступления события.
- Увеличить уставки управления подачи глинозема до наступления события.
- По возможности произвести выливку металла из электролизера.
- Увеличить уровень электролита в электролизерах с низким уровнем электролита.
- Скорректировать химический состав электролита в сторону меньшего избыточного содержания AlF_3 (более высокое отношение).
- Увеличить глубину укрытия анодов.

После отключения энергии можно уменьшить мощность всасывания вентиляторов системы газоудаления для снижения теплопереноса от верха анодов.

В случае кратковременных перебоев энергии и/или в случае длительных периодов понижения энергии рекомендуется модифицировать определенным образом рабочие процедуры, чтобы обеспечить уменьшение тепловых потерь [4]:

- Отключить автоматическое управление питания глиноземом и регулировку сопротивления.
- Прекратить замену анодов.
- Осмотреть и вручную закрыть открытые отверстия в электролизерах.
- Уменьшить тягу вентиляторов.
- Остановить принудительное охлаждение стенок катодов (если имеются).
- Закрыть заслонки основания (если имеются).
- По возможности быстро прекратить анодные эффекты.
- Определить группу электролизеров для останова (если это понадобится) для обеспечения подачи достаточной мощности на оставшуюся большую часть электролизеров.

Повреждения остывших электролизеров

Сухая выемка из электролизеров всегда приводит к образованию трещин в жесткой углеродной корке. Эти трещины носят название холодных трещин, чаще всего это вертикальные трещины в подовых блоках, обычно перпендикулярные продольным осям подины (рис. 5). Холодные трещины становятся видны после удаления слоя металла, на поверхностях трещины имеется только углерод. В отличие от этих трещин существуют трещины, возникающие в процессе работы, которые заполняются карбидом алюминия.

Трещины, уже имеющиеся в донной футеровке после останова электролизера, обычно оказывают более отрицательное влияние на срок службы электролизеров после перезапуска в сравнении с холодными трещинами. Эти трещины возникают за счет выхода материала из строя, их самовосстановление в процессе или после перезапуска крайне маловероятно. Дополнительные тепломеханические напряжения, возникающие при охлаждении и повторном нагреве, скорее всего усилят уже имеющиеся слабые места и ускорят окончательный останов.

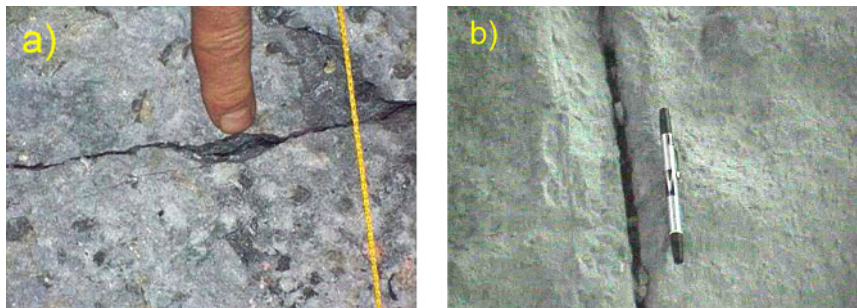
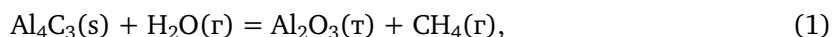


Рис. 5. Холодная трещина в катодных блоках. Предметы рядом с каждой трещиной дают представление о ширине трещины: а) из работы Tabereaux [9], б) из работы Dias [10]

Длительное воздействие и окисление уже ослабленных бортовых стенок может стать основной причиной сокращения срока службы электролизера после перезапуска. Можно предпринять попытку оставить на месте боковой гарнисаж при очистке электролизёра, однако сложно будет избежать наличия накладок на открытой стороне. Старый гарнисаж будет также утрачиваться за счет воздействия температуры при перезапуске и локальном окислении, в дальнейшем может потребоваться восстановление бортовых стенок. Предпочтительно проводить восстановление верхних частей. Можно начинать работу только с поверхностями, на которых эрозия либо отсутствует, либо присутствует в незначительных размерах.

Если принято решение о временном останове электролизной серии, предпочтительно будет оставлять соответствующее количество металла в каждом электролизере, обычно в пределах 4–12 см [11]. Этот застывший слой металла оставляют в электролизере для упрощения перезапуска и для защиты нижерасположенной футеровки на случай длительных ограничений энергии. В некоторых случаях из каждого электролизера сливается как можно больше металла, хотя это зависит от предпочтительных методов перезапуска на каждом отдельно взятом заводе. При запланированном останове обычно требуется срок до одной недели для достижения скорректированных уровней, вероятно, с учётом доли подготовленных к останovu электролизеров до полного отключения. На данном этапе после остывания серии можно считать, что приняты все меры консервации, серия потребует минимального обслуживания.

В числе наиболее серьёзных повреждений, которые можно причинить катодам, предназначенным для перезапуска, является их очистка, включая удаление оставшегося металла, с последующим оставлением их на воздухе на длительный срок до перезапуска. Чем теплее климат и чем выше относительная влажность, тем существенней возможные повреждения, которые могут привести к полному выходу из строя электролизера, исправного в остальном отношении. Причиной таких повреждений является реакция карбида алюминия с влагой в воздухе:



которая приводит к существенным объемным расширениям твердого. На рисунке 6а показана поверхность катода после очистки, оставленного на воздухе на слишком длительный срок. В результате окисления карбида образуется тонкий слой глинозема на всей поверхности. Параллельные скопления тонкоизмельченного материала, наблюдаемые на фотографии, определяют расположение узких швов. Вероятно, здесь присутствует повышенная концентрация карбида. По мере окисления происходит инфильтрация карбида в шов с последующим вытеснением наверх тонкоизмельченного продукта реакции глинозема. В ходе этого процесса спекшаяся уплотнительная масса, в которую проник карбид, разрушается и вытесняется из швов вместе с увеличенным объемом глинозема. При этом торцы подовых блоков также разрушаются, что приводит к полному разрушению катода,

как можно видеть на рисунке 6б. Возраст этого катода составлял 468 дней, после очистки его внешняя поверхность не имела следов повреждений.

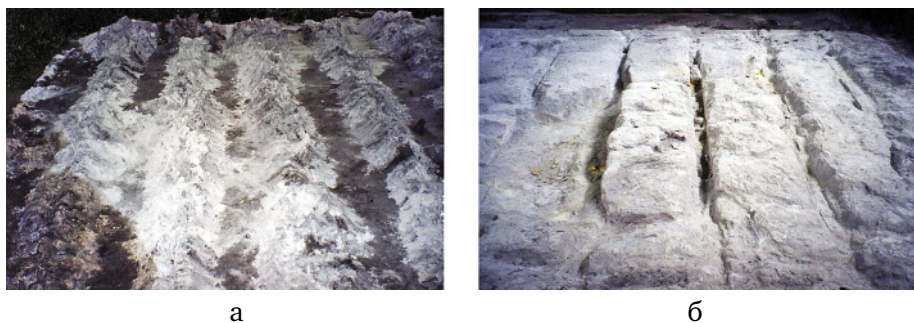


Рис. 6. Результат воздействия воздуха на очищенную поверхность катода:
а) Тонкоизмельченный глинозем, образованный реакцией между карбидом алюминия и влагой воздуха. Скопления материала – продукты реакции, вытесненные из узких швов.
б) Поверхность того же катода после удаления тонкоизмельченного материала.
На момент останова возраст катода составлял 468 дней

Сокращение срока службы электролизера

Сухая выемка из электролизера и последующий перезапуск почти всегда приводят к повреждениям футеровки, при этом средний срок службы электролизера, достижимый при прочих обстоятельствах, уменьшится на срок до нескольких сотен дней. В работе Driscoll [11] сделано предположение о сокращении срока службы каждого электролизера на 50–150 дней после перезапуска серии. Старые электролизеры, предполагаемый оставшийся срок службы которых составляет менее 10%, чаще всего нельзя перезапустить даже при заново футерованных катодах. В это число входят не менее 5–10% от всех электролизеров электролизной серии (и даже до 40%), что потребует дополнительных усилий со стороны рабочих, устанавливающих футеровку при подготовке к перезапуску серии. В работе Welch and Grjotheim [1] было определено, что электролизеры продолжают работать от 400 до 580 дней после перезапуска. Исходя из возраста электролизера при перезапуске, конструкции катода и качества эксплуатационной практики, можно ожидать более или менее длительный срок службы электролизера. Срок службы электролизёра может существенно понизиться в случае нескольких остановов. Согласно данным Rao [2] средний срок службы электролизера сократился на 17 месяцев, а среднее падение катодного напряжения возросло с 11 до 16 мВ при увеличении числа повторных запусков с одного до двух для данной электролизной серии. Каждый перезапуск привел к падению выхода по току на 1–2%, иной причины не было выявлено. Приняв во внимание состояние и возраст каждого отдельного электролизера, а также расчетные значения среднего сокращения срока службы для конкретной конструкции электролизера, можно рассчитать экономическую эффективность проведения перезапуска конкретно взятого электролизера.

Еще один способ оценки сокращения срока службы электролизера – в % от оставшегося. Вероятными показателями будут потери в 50–30% от оставшегося срока службы. И вновь точные показатели будут зависеть от конкретных обстоятельств останова электролизеров.

Анализ 16 различных электролизных серий на 10 разных заводах, работающих с обожженными анодами, выполненный в работе Tabereaux [9], выявил, что среднее сокращение срока службы электролизера за счет останова и перезапуска составило 279 дней с типичными колебаниями от 100 до 400 дней в зависимости от обстоятельств, присущих тому или иному заводу. Некоторые основные факторы, повлиявшие на срок службы электролизера, включают в себя распределение сроков службы, материалы бортовых стенок катода и подовых блоков, условия эксплуатации электролизера перед останом, способы перезапуска электролизера, а также сила тока электролизной серии при перезапуске. Распределение сокращения срока службы электролизера выглядит следующим образом:

- Малое сокращение срока службы электролизера (100–200 дней) и малое число преждевременных выходов из строя (0–2%) имело место на электролизных сериях, на которых срок службы электролизеров был малым или нормальным, останов проводился управляемым образом, перезапуск проводился постепенно при контроле температуры после перезапуска.

- Среднее сокращение срока службы электролизера (200–300 дней) и нормальное число преждевременных выходов из строя (2,5–5 %) имели место на электролизных сериях, на которых срок службы электролизеров был нормальным, останов проводился управляемым образом, применялись качественные процедуры перезапуска при контроле температуры после перезапуска.
- Высокое сокращение срока службы электролизера (300–400 дней) и высокое число преждевременных выходов из строя (> 5 %) имели место на электролизных сериях, где присутствовал один или несколько нижеприведенных факторов:
 - Высокое распределение срока службы электролизеров.
 - Длительные периоды остывания перед остановом.
 - Неконтролируемый останов.
 - Быстрый перезапуск при недостаточном контроле температуры электролизеров после перезапуска.

Краткий обзор остановов и повторных запусков

Компания ALBRAS, 2002 [10]

- Электролизеры имели укрытие электролитом при останове.
- Электролизеры были очищены, проверены, футеровка отремонтирована перед перезапуском.
- Укрытие пластмассовыми щитами после очистки во избежание оксидации.
- Тем не менее, отмечалась некоторая оксидация. Вероятно, следовало улучшить укрытие электролизеров с застывшим алюминием при останове.
- По причине мощности
 1. Холодный перезапуск. Использование горячих огарков и добавление горячего электролита (на холодных анодах образовались трещины).
 2. Горячий перезапуск. Применение устройств предварительного нагрева и/или шунтов.
- Присутствовали некоторые технические сложности: отказ швов, высокая степень выгорания, образование трещин в анодах и горячие электролизеры.

Компания ALUMAR, 2003 [12]

- Взрыв и пожар на выпрямителе повлиял на 247 электролизеров.
- Все аноды были подняты над уровнем электролита.
- Выливка была проведена на некоторых, но не на всех электролизерах.
- Анод и металлоконструкция были сняты, электролит удален. Попытка сохранить боковой гарнисаж.
- Выбор огарков оказался критическим. Утилизированы все огарки старше 22 дней или с трещинами.
- Канал боковой стенки анода был заполнен измельченным электролитом для защиты боковой футеровки и обеспечения теплоизоляции.
- Незапланированный перезапуск, т. е. мосты были опущены до контакта с твердым слоем металла, заливали электролит и включали подачу тока.
- Межполюсное расстояние при перезапуске было повышенным для расплавления слоя металла и нагрева катода.
- Необходимо было заливать достаточное количество электролита для поддержания повышенного межполюсного расстояния.
- Не следовало добавлять жидкий металл вместе с электролитом.
- Может потребоваться снижение нагрузки на серию, если число анодных эффектов будет слишком высоким.
- Увеличение глубины слоя металла может способствовать образованию гарнисажа и стабильности электролизера.
- Не следовало добавлять жидкий металл до полного расплавления электролита.
- Необходимо поддерживать криолитовое отношение выше заданного уровня для компенсации натриевой абсорбции.
- Подача глинозема включается после того, как шумы электролизера достигают низкого уровня.
- Для перезапуска 247 электролизеров потребовалось 32 дня. (Быстрее, чем ожидалось изначально).

Компания TRIMET, 2007 [13]

- Завод в Гамбурге был остановлен в 2005 г., компания Trimet произвела перезапуск в 2007 г.
- Металл и электролит, которые нельзя было вылить, были оставлены в электролизерах. Это обеспечило отличную защиту для законсервированного катода.
- Первый электролизер был перезапущен всухую с использованием слоя кокса и множеством осложнений.
- Был выбран криолит и температура 1150 °С. В криолите содержалось существенно меньше Al_2O_3 , чем измельченного электролита, значительно быстрее возникли анодные эффекты.
- После запуска 3 электролизеров: запускали по одному электролизеру в день, используя слой кокса и пламенный нагрев.
- Начиная с 8-го электролизера, запускали по два электролизера в день.
- Отличительной особенностью являлось использование биметаллического соединения во избежание выгорания.



Рис. 7. Устройство охлаждения для биметаллического соединения, установленного на анод при сухом запуске (из работы [97])

Компания ELKEM Aluminium, Mosjøen, 1982 [14]

- В результате арктического урагана подача питания на Серию II была прекращена на 7,5 часов, при этом еще в течение 6½ часов подача энергии составляла 1/3. Имелась возможность подключения дополнительного источника.
- Аноды были опущены в слой металла и дополнительно укрыты измельченным электролитом. Система газоочистки работала при 1/3 мощности.
- В застывшем электролите со стороны прохода были проделаны отверстия для осмотра и возможного добавления электролита.
- Электролизеры работали при нормальной нагрузке плюс 1,5–2 В с анодами на слое металла. Температура: 875–925 °С.
- Анод поднимали вверх слоя металла для обеспечения 4–7 В и оставляли на 6–8 часов.
- Анод дополнительно поднимали для обеспечения нестабильного напряжения в 5–30 В.
- Плавление электролита начиналось с боков, после образования некоторого количества электролита напряжение стабилизировалось в пределах 15–25 В.
- Через 1 час расплавлялось достаточное количество электролита, электролизер работал с деревянными шестами. Напряжение падало до 7–9 В.
- Электролизер работал в ручном режиме в течение 12–16 часов, а затем переводился в автоматический режим при значении уставки на 3 мОм выше нормального на 24 часа.
- Через два дня после перезапуска средняя температура электролита составляла $\approx 1010^\circ\text{C}$ и опускалась до нормального уровня через 1 неделю после перезапуска.
- Криолитовое отношение стабилизировалось через 2 недели.
- Два электролизера вышли из строя в конце месяца, вероятно в результате аварии. Проблем с анодами не возникало.

Компания РУСАЛ Новокузнецк, 2009 [15]

- Было остановлено два исправно работавших электролизера Содерберга с вертикальным токоподводом на силу тока 140 кА (возраст 33,8 и 32,1 месяца).
- Поверхность катода очищали за счет увеличения криолитового отношения и температуры.
- Выливку металла осуществляли до двух уровней, А: 3–5 см, В: 17–19 см.
- Сливали по возможности большое количество электролита за счет временного опускания анода в металл.

- Анод вынимали из расплава алюминия после застывания всего электролита.
- Электролизер полностью остывал в течение 20 дней.
- Проводили предварительный электронагрев электролизеров, используя жидкий алюминий.
- После добавления всего металла постепенно восстанавливали силу тока, доводя этот показатель до номинального уровня в течение 80 минут для электролизера А и 50 минут для электролизера В (рис. 8).
- Скорость увеличения нагрузки определяли по времени, необходимому для достижения максимального напряжения на электролизере.
- Криолит добавляли через боковые каналы для снижения тепловых потерь.
- Предварительный нагрев обоих электролизеров проводили в течение трех дней, температура металла достигала 855 °С в электролизере А и 893 °С в электролизере В. Затем выполняли запуск электролизеров, добавляя электролит и поднимая аноды.

Ремонт электролизера

Полный ремонт футеровки или частичный ремонт вышедших из строя электролизеров – это экономическое решение, принятие которого зависит от конкретно взятого случая. Важными параметрами являются степень повреждений и возраст электролизера. Ремонт, который предполагает полный останов электролизера с последующим остыванием катода, может сократить срок службы электролизера на несколько сотен дней. Таким образом, эта операция может оказаться неэкономичной для катодов, возраст которых превышает определенный показатель. Если ремонт возможно провести без существенных нарушений технологического процесса или ухудшений качества металла, такой ремонт обычно проводят независимо от возраста электролизера. Однако чаще всего степень отказов катодов настолько велика, что ни с технической, ни с экономической точки зрения не остается ничего иного, кроме как выполнить полный ремонт футеровки электролизера.

В число отказов, которые могут быть иногда устранены временным ремонтом без существенных нарушений технологического процесса, входят проливы электролита через боковые стенки, утечка металла через блюмс, а также внезапные включения железа, вызванные образованием пробойн.

Раскаленные докрасна стенки, часто сопровождающиеся проливом электролита, обычно являются результатом окисления на воздухе составляющих угольных блоков. Локальный отказ чаще всего может быть устранен временным снижением уровня электролита в электролизере, очисткой поврежденной поверхности и нанесением холодной или горячей трамбовочной массы на стальную поверхность. Иногда для этого нужно прорезать отверстие в бортовом листе. Срок службы катода в некоторых случаях можно продлить с помощью этого способа на несколько лет до тех пор, пока вся футеровка боковой стенки и стальной кожух не придут в полностью непригодное состояние. Сами по себе красные стенки не являются поводом для резки электролизера. Можно охладить воздухом опасный участок, но при этом следует определить основную причину такой ситуации.

Если причиной пролива металла через блюмс является трещина или пробойна в угольной футеровке около блюмса, иногда бывает достаточно уплотнить эту пробойну/трещину небольшим количеством повторно кристаллизованного глинозема. Может потребоваться накладка для этого конкретного блюмса с целью снижения температуры и плотности тока в зоне отказа, при этом глинозем с криолитом могут образовать жесткую корку, которая герметизирует трещину. Если пролив вызван отказом некоторого блока, а не реакцией блюмса на общий износ подины по причине большого возраста, можно отремонтировать

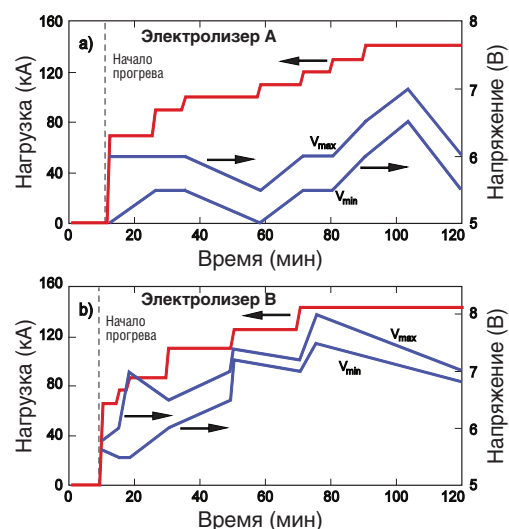


Рис. 8. Увеличение силы тока и отклик напряжения через первые два часа предварительного нагрева электролизера Содерберга на металле: а) электролизер А с оставленным слоем застывшего невылитого металла в 3,5 см; б) электролизер В с оставленным слоем застывшего невылитого металла в 17–19 см (взято из работы Бузунова и др. [15])

электролизер, вырезав несколько блоков, а в некоторых случаях только часть блока. С помощью кернового высверливания вокруг поврежденного участка можно удалить часть угольной футеровки подины, при этом остальная часть не будет затронута слишком сильно.

Локальный износ донной поверхности под выливным отверстием можно отремонтировать аналогичным образом, заполнив углубление повторно кристаллизированным глиноземом. Однако выливку необходимо проводить в другом месте, что невозможно для некоторых конструкций электролизеров. В противном случае нельзя будет сформировать стабильную защитную донную настель.

Если включения железа в алюминий происходят за счет большого числа мелких трещин, которые иногда образуются в периферийном шве за счет чрезмерной усадки массы, иногда имеется возможность некоторое время поддерживать такие включения на приемлемом уровне за счет пробивания верхней корки по бокам электролизера. Если эту процедуру повторять через регулярные интервалы, настель из застывшего электролита и глинозема может укрыть нижнюю часть и периметр подины, при этом поврежденные участки будут герметизированы.

После серьезной инфильтрации металла через кольцевой шов и вспучивания подины дальнейшее разрушение катода остановить невозможно. Электролизер необходимо разрезать после появления неприемлемых уровней включений железа или если электролизер не может больше работать по причине чрезмерных шумов или нестабильного состояния.

Если электролизёр необходимо остановить по причину локальных повреждений в подовом блоке или в периферийном уплотнительном шве, следует провести оценку полного размера повреждений перед принятием решения о проведении ремонта. Часто для этого необходимо удалить часть донной футеровки. В случае малого возраста электролизера и локальных повреждений представляется экономичным заменить отказавшие блоки или провести ремонт кромок. Если произошел пролив металла через блюмс и был проведен ремонт кромок, необходимо установить накладку на этот отказавший блюмс для снижения вероятности повторного пролива через это слабое место.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. Welch and K. Grjotheim, *Light Metals* (1988) 613.
2. A. N. Rao, Proc. Int. Conf. Aluminium (INCAL), New Dehli, India (1985) 151.
3. A. R. Kjar and J. T. Keniry, Reducing the impact of power supply interruptions on potroom operations, Proc. 9th Australasian Aluminium Smelting Technology Conf., Terrigal, NSW, Australia (2007).
4. A. Tabereaux, Mechanism for the Formation of Cathode «Cooling» Cracks, TMS Short Course «Shutdown and Restart of Potlines», Seattle, WA (2010).
5. M. A. Stam and J. Schaafsma, The impact of power modulation on the cell dynamics, Proc. 9th Australasian Aluminium Smelting Technology Conf., Terrigal, NSW, Australia (2007).
6. M. Dupuis, I. Eick and F. Waldmann, Modeling thermal dynamic response to a 3-hour total power shutdown event, Proc. 9th Australasian Aluminium Smelting Technology Conf., Terrigal, NSW, Australia (2007).
7. K. F. Lalonde, W. Cotten and R. M. Beeler, *Light Metals* (2006) 291.
8. K. Tørklep, Paper presented at 118 th TMS Ann.Meet., Las Vegas, NV, 1989.
9. A. Tabereaux, *Light Metals* (2010) 1039.
10. H. P. Dias, *Light Metals* (2004) 227.
11. K. J. Driscoll, *Light Metals* (1996) 305.
12. A. Borim, E. Batista, E. Bessa and S. Matos, *Light Metals* (2005) 337.
13. T. Reek, J. Prepenet and D. Eisma, *Light Metals* (2008) 461.
14. S. Brekke 1st International Course on Process Metallurgy of Aluminium, Trondheim, Norway, 1982
15. Ya. Buzunov, V. I. Borisov, Ye. g. Masyutin, D. G. Bolshakov and A. A. Pinayev, *Light Metals* (2010) In print.

СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ПРОЦЕДУР ЭКСПЛУАТАЦИИ И УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАМИ С ВЫСОКОЙ СИЛОЙ ТОКА

Б.Дж. Велч¹, А. Алзарони²

¹ Welbank Consulting Ltd, Новая Зеландия, Университет Южного Уэльса, Австралия

² Dubai aluminium, ОАЭ

Реферат

Если не принимать во внимание самые современные, недавно построенные заводы, на данном этапе практически все предприятия используют конструкции электролизеров, устройства управления и технологические условия, существенно отличающиеся от тех, при которых начиналась эксплуатация этих заводов. Иногда технологические процедуры и автоматическое регулирование могут применяться для управления стратегией, встроенной в исходную систему, при выходе параметров из оптимального диапазона, обеспечивая хороший результат. Например, на большинстве заводов повысилась частота анодных эффектов, а значит, и образование диоксида углерода при повышенной силе тока, если только такие изменения не применяются для управления и реализации стратегии. Отличия от исходной конструкции, а также меры по увеличению производительности затрудняют простое сравнение состояния различных электролизных серий. В этой статье описаны некоторые достижения в области снижения выбросов диоксида углерода, а также удельного расхода электроэнергии за счет пересмотра процедур управления и эксплуатации на основе теоретических основ.

Введение

Технология производства алюминия развивалась поэтапно, каждый прорыв связан с технологическими достижениями. Некоторые важные этапы применительно к снижению капитальных затрат в рамках технологии Содерберга включают в себя увеличение размеров электролизеров для работы с силой тока в диапазоне 80–100 кА, последующий возврат к обожженным анодам, но уже с применением механических устройств питания глиноземом, переход на поперечное расположение электролизеров с улучшенным контролем магнитных полей, что дало возможность работать с силой тока в диапазоне 150–200 кА. На этом этапе новые электролизеры оборудованы автоматическими системами питания глиноземом и компьютерным управлением напряжения на электролизере. Завершающим этапом развития за последние двадцать пять лет стала технология крупных электролизеров, рассчитанных на основании математических моделей, включающая в себя более сложные системы питания глиноземом с логикой управления, основанной на совместном применении фундаментальных положений и информации о типичном поведении электролизеров.

Эффективность использования энергии, производительность и потребность в рабочей силе для каждого типа технологии постоянно улучшаются, однако при этом возросли капитальные затраты на более сложные обслуживающие машины, а также на выполнение требований ужесточившихся экологических стандартов.

На всех этапах развития конструкционные материалы совершенствовались, что привело к увеличению срока эксплуатации заводов с 2–3 десятилетий до 60 лет и выше. И, хотя старые заводы имеют преимущества с точки зрения капитальных затрат, эти преимущества обязательно скрадываются за счет производительности и эффективности. Имелись существенные экономические стимулы повысить производительность и внедрить новшества в существующие конструкции или устройства управления, если это экономически обоснованно. Сейчас не существует действующих заводов старше 30 лет, на которых использовались бы исходные параметры конструкций и технологий. Кроме того, ни один из заводов такого возраста не оборудован всеми современными устройствами!

Конструкция, условия эксплуатации и показатели

Показатели электролизеров (1) зависят от следующих факторов:

- основная конструкция электролизера (включая модификации);
- рабочие параметры, для которых разработана система управления электролизером;
- качество рабочих процедур, минимальные отклонения (локальные или временные) в электролизере;
- качество используемых материалов (особенно глинозема и обожженных анодов).

Непосредственная взаимосвязь существует между показателями электролизера и его тепловым балансом (2). Тепловые потери электролизера зависят от его конструкции, а общий уровень крайне мало связан с производительностью электролизера. Каждый электролизер требует определенного минимального количества дополнительного тепла для поддержания электролита в жидком состоянии и обеспечения энергии для предварительного нагрева глинозема и угольных изделий, а также для растворения глинозема. Дополнительное тепло (определяемое показателем перегрева) ограничено необходимостью обеспечивать наличие застывшего электролита по периметру электролизера для предотвращения утечки и преждевременного отказа. Таким образом, тепловой баланс налагает ограничения, которые могут повлиять на показатели при изменении производительности.

- *Образование тепла зависит от напряжения на электролизере, силы тока серии и выхода по току, и, поскольку как выход по току, так и напряжение зависят от межполюсного расстояния, сразу же возникает вариант оптимизации показателей за счет повышения силы тока серии.*
 - В историческом плане попытки максимального увеличения выхода по току были направлены на снижение растворимости алюминия и снижение скорости массопереноса растворенного металла в зону анодных газов, где происходило его повторное окисление. Это привело к тому, что особое внимание уделялось адекватному снижению рабочей температуры и увеличению концентрации фторида алюминия за счет адекватного расстояния между анодом и катодом (МПП), а также снижения поверхностных скоростей. Обратная реакция традиционно рассматривалась как основной источник низкой эффективности.

Современные движущие силы при эксплуатации алюминиевого завода

Особое внимание при эксплуатации уделяется сейчас четырем аспектам, которые нельзя назвать независимыми, хотя современное руководство хотело бы достичь изменений в конечном результате без отрицательных эффектов. Это следующие четыре аспекта:

1. Производительность на один электролизер.
2. Эффективность использования электроэнергии.
3. Выход по току.
4. Экологические показатели.

Попытка достичь производственные цели за счет одного из аспектов непременно окажет отрицательный эффект на другие.

Хорошо задокументированы различные изменения, внедряемые для достижения этих целей, например, повышение силы тока серии, увеличение размеров анода, аноды с пазами, изменение качества и количества покрытия анода, возможно, схема установки анода, использование питателей глиноземом непрерывного действия, изменение теплового сопротивления электролизеров, а также увеличение размеров компонентов электрода. В меньшей степени задокументировано их влияние на модель поведения электролизера или как они использовались для обеспечения прежних параметров управления.

Повышение производительности

Это достигается, прежде всего, за счет повышения силы тока серии, однако сразу же возникает конфликт либо с тепловым балансом электролизера, либо с межполюсным расстоянием и требованиями к поверхностной скорости, если конструкция не будет модифицирована. При этом возникают новые моменты – растворимость глинозема [3, 4], схема установки анодов [5], уставки управления и механическая надежность оборудования – по причине ускоренного расхода материалов.

Повышение эффективности использования энергии

Напряжение на электролизере является основным управляющим фактором эффективности использования энергии, поэтому для увеличения показателей потребуется уменьшить омическое сопротивление электролизера за счет модификации конструкций отдельных компонентов. В число наиболее общих подходов к снижению сопротивления входят следующие (6):

- *Использование графитизированных катодных блоков по причине их отличной электропроводимости.*
- *Увеличение размеров и замена материалов катодных блочков для снижения сопротивления катода.*
- *Увеличение размеров анодных ниппелей и их установка на большую глубину успешно применяются для снижения контактного сопротивления и общего сопротивления анодов.*
- *Более высокая площадь поперечного сечения анодов для снижения эффективного сопротивления.*
- *Уменьшение среднего объема анодных газов в межполюсном пространстве за счет изготовления пазов в анодах.*
- *Уменьшение сопротивления электролита за счет уменьшения межполюсного расстояния путем оптимизации технологических процедур и совершенствования управления.*
- *Дополнительные поверхности/увеличение площади поперечного сечения системы ошиновки.*

Увеличение выхода по току

Растворение и массоперенос растворенного металла существенно сокращены за счет совместного использования состава электролита (все добавки), температуры и управления магнитным полем. Однако при повышенной силе тока серии и необходимом уменьшенном межполюсном расстоянии короткое замыкание за счет пиков и выступов стало основной причиной потерь эффективности, т. е. положительные результаты в данном случае можно достичь лишь за счет:

- *сведения к минимуму вероятности короткого замыкания (за счет схемы установки анодов и прочих технологических процедур, контроля за установкой и сведения к минимуму образования угольной пыли);*
- *своевременного выявления электролизеров с низкими показателями;*
- *устранения причин нестабильности расплавленного слоя металла.*

Улучшение экологических показателей

Основной вклад в высокие выбросы диоксида углерода от алюминиевых электролизеров осуществляется за счет:

- *высокой частоты анодных эффектов;*
- *длительности анодных эффектов;*
- *а также чрезмерного сгорания на воздухе угольных анодов.*

Известно, что анодные эффекты возникают при критической плотности тока, кроме того, концентрация глинозема, при которой это происходит, также зависит от плотности тока, температуры и чрезмерной концентрации фторида алюминия. Таким образом, изменение конструкции или рабочих параметров электролизера повлияет на концентрацию глинозема и скорость достижения предельных рабочих параметров. Следует иметь в виду, что некоторые изменения, предназначенные для снижения сопротивления, например, межполюсное расстояние, площадь поперечного сечения анода, а также состояние электролита, также оказывают влияние на растворение глинозема (4) (а значит, и на параметры питания), поэтому увеличение плотности тока приводит к большей вероятности возникновения анодных эффектов, если только не изменить параметры управления.

В конечном итоге снижение частоты и длительности анодных эффектов зависит от:

- *условий максимальной растворимости глинозема;*
- *совершенствования логики управления, которая обеспечит своевременное определение достижения предельной концентрации;*
- *надежных технологических процедур.*

Кроме того, это зависит от оптимизации выхода по току, а также эффективности использования энергии при увеличении силы тока серии.

Краткий обзор влияния изменений, направленных на повышение производительности

Такие изменения, как более крупные аноды (и вес, и площадь поперечного сечения), уменьшенное межполюсное расстояние и более узкий центральный канал, приводят к следующему:

- Существенно сокращается объем электролита/кА.
 - Скорость изменений концентрации глинозема в процессе электролиза является более высокой, чем только за счет тока (требуется изменить параметры управления).
- Объем электролита в зоне питания глиноземом снижается, при этом растворение глинозема и корки становится более критическим.
 - Однако средняя необходимая скорость питания и растворения возрастает, поэтому условия растворения, включая теплоперенос, являются более критическими (требуется изменить состояние электролизера).
- Более крупные недавно установленные аноды предъявляют повышенные требования к предварительному нагреву, а также к расплавлению материала, застывшего в процессе установки, поэтому скорость предварительного нагрева понижается.
 - Однако средний расход, а значит, и скорость перемещения балки, часто возрастает, тем самым сокращая время для расплава смеси углерода и угольной пены под анодом при установке новых анодов (требуется изменить процедуры установки анодов. Кроме того, следует уделять больше внимания характеристикам объема и времени).
- Уменьшенное межполюсное расстояние, необходимое для поддержания теплового баланса, повышает чувствительность электролизеров к распределению тока, что увеличивает вероятность короткого замыкания [1, 5].
 - это изменяет наиболее вероятную причину циклических изменений температуры и характера шумов электролизера (необходимо применение различных диагностических средств и корректных технологических процедур).

Применение фундаментальных положений

Решение всех этих проблем основывается на глубоком понимании физики, подробное объяснение слишком обширно и не может быть приведено в рамках этой статьи. Большая часть проблем возникает при замене анодов, что в свою очередь связано с растворением корки и глинозема – это и будет обсуждаться. Низкая частота анодных эффектов является признаком хороших показателей, поэтому эта характеристика использована для иллюстрации многих достигнутых положительных результатов.

Растворение глинозема и корки

Достижение количественного растворения глинозема является обязательным для хорошего управления питанием.

Особенности способа питания подразумевают два этапа – предварительный нагрев холодной измельченной смеси и растворение. Для предварительного нагрева холодной глинозема обычно требуется от 0,25 до 0,3 кВт·ч/кг Al. Энтальпия растворения требует аналогичного количества тепла. Такая комбинация может иметь самоограничения по величине, особенно если измельченная смесь образует комки.

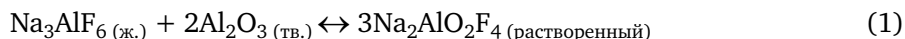
Для типичного работающего электролизера степень образования тепла в электролите вне процесса (показано красным на рисунке 1) составляет от 12 до 15 кВт/м². При 100% загрузке питания энергия предварительного нагрева и растворения (показано синим цветом) для канала шириной 20 см составляет от 45 до 55 кВт/м². Однако около питателя скопился электролит – поэтому мы имеем высокие градиенты энергии, что



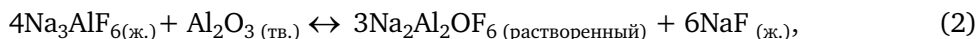
Рис. 1. Масштабное представление потребности/расхода тепловой энергии на поперечном разрезе электролизера

налагает особые требования к объему электролита в центральном канале, качественно-му перемешиванию и необходимости повышенного перегрева при увеличении производительности. Повышается риск образования шлама – практически невозможно избежать некоторого количества, однако его следует свести к минимуму и контролировать!

Имеется две общепринятых реакции эндотермического растворения [7]:



и



и кинетика растворения может быть выражена уравнением скорости из работы Thonstad, Johansen and Kristensen [3]:

$$\text{Скорость растворения} = k (\text{C}_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ насыщенный}} - \text{C}_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ электролит}}), \quad (3)$$

где константа псевдоскорости k в работающем электролите зависит от состава электролита (AlF_6^{3-}), площади граничного контакта и перемешивания или граничного массопереноса материалов, участвующих в процессе растворения. Растворимость в насыщенном состоянии, $\text{C}_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ насыщенный}}$, уменьшается по мере увеличения концентрации AlF_3 в электролите или снижения температуры. Низкие средние концентрации глинозема и предотвращение высокой концентрации AlF_3 способствуют растворению. Граничный массоперенос важен для переноса анионов криолита на поверхность глинозема и отвода растворенных оксидов и фторидов.



Рис. 2. Зависимость увеличения частоты анодных эффектов от силы тока серии без поправок для улучшения растворимости



Рис. 3. Зависимость анодных эффектов от недостаточной энергии после замены анодов

Подробный анализ промышленных данных по анодным эффектам указывает на необходимость особого внимания растворимости глинозема и теплопереноса.

Прочие анализы подтвердили важность скорости растворения, поскольку увеличение частоты анодных эффектов было достаточно очевидным для низкой температуры и высоких концентрация AlF_3 .

Хотя уменьшение имеющегося в наличии тепла объясняет тенденции, представленные на рисунке 3, влияние дополнительной корки, образованной при проведении технологических процедур, также может вносить свой вклад. Поэтому внимание уделялось также другим параметрам, которые влияют на количество образовавшихся корки и шлама. В это число входят связанные параметры, например, высота слоя металла и электролита, которые влияют на способность переноса глинозема в электролит.

На рисунке 4 видно, что несмотря на прочие ситуации, влияющие на начало анодного эффекта, необходимо оптимизировать уровень слоя металла, поскольку этот параметр замедляет отвод шлама, уровень электролита для хорошего течения, перемешивание и колебания концентрации и, вероятно, совместную высоту. Последнее необходимо для обеспечения хороших отверстий питания.

Влияние контролирования уровня жидкого слоя на частоту анодных эффектов

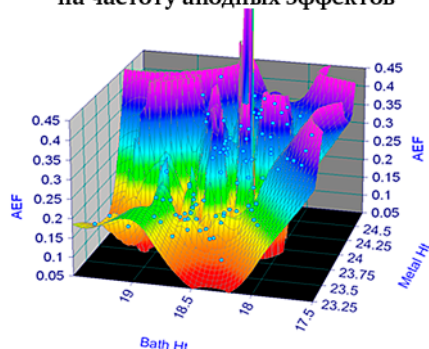


Рис. 4. Минимизация влияния высоты слоев электролита и металла на питание глиноземом

Стабильный электролизер имеет меньшую частоту анодных эффектов

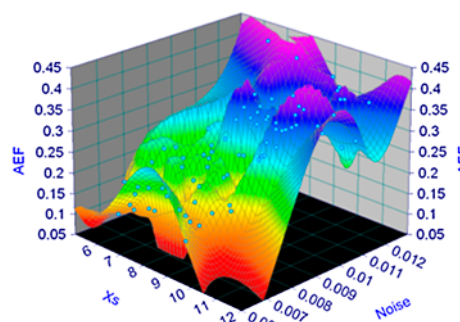
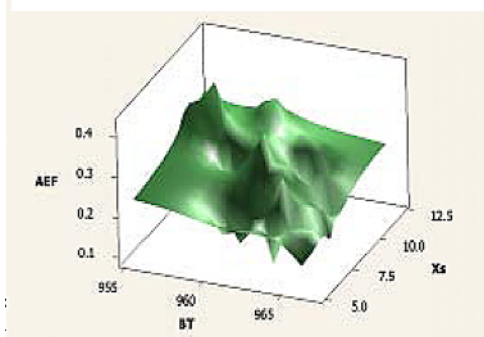


Рис. 5. Стабильный электролизер – это электролизер с корректным питанием!

Объемный график зависимости частоты анодных эффектов от Xs, BT



Объемный график зависимости частоты анодных эффектов от силы тока (кА), высоты слоя электролита

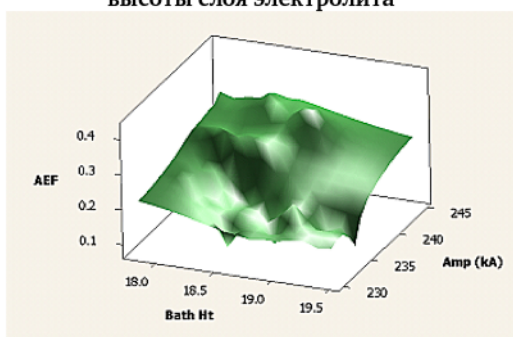


Рис. 6. Относительный вклад температуры, концентрации AlF_3 (выше) и силы тока серии

Было выяснено, что, как и поток от основных источников растворения глинозема и шлама, следующие изменения также являются положительными:

- алгоритм контроля химического состава и температуры, в котором целевой показатель изменен на диапазон для сведения к минимуму вероятности низких температур и высоких концентраций AlF_3 (с учетом влияния параметров пространства и времени на значения измерений);
- количество анодного укрытия, которое может попасть в электролит, сведено к минимуму за счет изменения технологических процедур [8] и химического состава [9, 10];
- перегрев поддерживается у верхнего предела безопасного диапазона для улучшения растворения;
- в анодах изготовлены пазы для обеспечения максимального течения и перемешивания электролита в центральном канале;
- повышенное внимание уделяется выявлению механического износа и прочих проблем системы питания [10].

Даже при этих изменениях растворение может вызывать затруднения, а кроме того, появляется необходимость уменьшить относительное избыточное питание. Предварительные исследования показали, что при очень высоких скоростях питания дефицит тепла в зоне питания приводит к образованию шлама, осложняя достижение поставленной задачи.

Модификации для модуляций питания и управление

Совершенствование систем управления, которые обеспечивают расчет и более быстрое определение изменений напряжения, обеспечило ряд положительных результатов. Однако для более эффективного определения старыми компьютерными системами управления, которые не предоставляют возможности быстрой обработки данных, может потребоваться снижение величины роста напряжения (или сопротивления) и достижение меньшей зависимости от наклона.

Снижение чрезмерного питания является одним из способов сведения к минимуму влияния потребностей в тепловой энергии на растворимость глинозема. Наряду со снижением величины роста напряжения (или корректировки изменений сопротивления) иногда положительный эффект достигается за счет осуществления базового питания в течение некоторого времени (для восстановления растворения) при нескольких этапах недостаточного питания. Несколько этапов недостаточного питания с увеличенными интервалами времени обеспечивают хороший отклик при образовании шлама в ходе таких технологических процедур, как замена анодов и перемещение штанги.

Таблица 1

Пример успешного изменения логики питания электролизера

Окно	Исходный уровень питания, %	Комментарии	Измененный расход питания, %	Комментарии
Крайне быстро	400 %	2 минуты	333	Только один цикл/питатель
Чрезмерное питание	150 %	Длительность 30 минут,	129	Снижение до 126 % от увеличенного интервала
Базовое питание	100 %	Длительность 30 минут,	100	
Недостаточное питание	50 %	Предел 120 минут	64	
ΔR	0,20		0,18	Дальнейшее снижение до 0,16
Наклон	8		7	

В результате этих изменений частота анодных эффектов была снижена на 41,5 %.

Улучшение процедуры установки анодов

Вновь установленные аноды, используемые в электролизерах с высокой силой тока, нагреваются медленнее в результате комбинации увеличенной площади поперечного сечения, увеличенной массы материала, а также того факта, что образование тепла под анодом (рис. 1) не может быть существенно увеличено в связи с необходимостью поддержания теплового баланса. Повторное расплавление застывшего материала также снижается, поскольку уменьшенное межполюсное расстояние снижает площадь для растворения застывшего материала с высоким содержанием криолита, образовавшегося под анодом. В результате измененная рабочая плотность тока в электролизере после замены анода сохраняется на более длительный срок. Поскольку при базовом времени питания, широко применявшемся в период после замены анодов, подача материала может быть опасной, необходимо внести поправки в последовательность питания и управления сразу же после замены анодов.

Поскольку угольная пена замедляет расплавление застывшего материала, необходимо скорректировать технологические процедуры и улучшить съем пены для успешной замены анодов. Наиболее эффективным способом удаления пены из электролизера является обеспечение возможности поднятия ее анодными газами и сжигание в дымоходе. Для этого отверстия питателя должны быть открытыми. Таким образом, контроль высоты слоя электролита и металла имеет особую важность для поддержания отверстий питателя в открытом состоянии – преимущества показаны на рисунке 4.

При уменьшении межполюсного расстояния рекомендуется заново выставить контрольное положение анода. В этом случае следует работать не потреблением тока отдельно взятым анодом, но исходя из распределения тока в электролизере с учетом времени (обычно 48 часов) после установки анодов, но перед последующей запланированной заменой. Это сведет к минимуму вероятность образования «конусов».

Кроме того, рекомендуется изменить длительность подачи дополнительного напряжения (его подают для поддержания межполюсного расстояния при повышенном сопротивлении, когда анод не потребляет ток полностью). Повышенное напряжение продолжается, как можно видеть на примере ниже. Однако дальнейшая логика управления питанием должна осуществляться нормальным образом с учетом модификаций, обеспечивающих наклон при снижении сопротивления.

Ниже, на рисунке 7, показано успешное изменение контроля установки анодов.

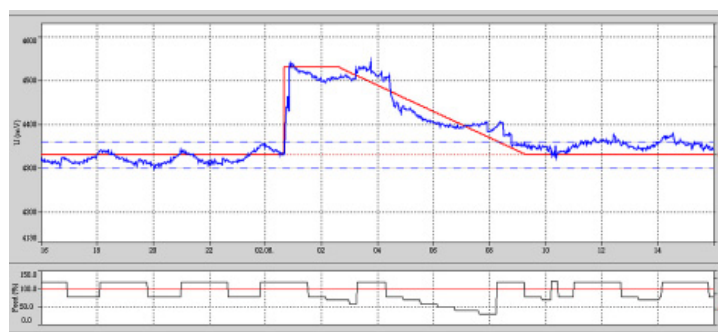


Рис. 7. Изменение процедуры установки анодов для повышения растворения глинозема и шлама с целью оптимизации показателей электролизера

Прочие возможности улучшения показателей

Снижение окисления на воздухе было достигнуто за счет использования смеси измельченного электролита и глинозема в качестве укрывного материала анода. При взаимодействии этой смеси с парами тетра-фторалюмината натрия происходит частичное спекание, предотвращающее проникновение воздуха. По мере усадки корки и удаления ее от анода происходит ее оплавление и захват монооксида углерода, что сдерживает потребление углерода. Но это зависит от качества анодов, работающих на более высоком уровне при низкой дифференциальной реакционной способности

Снижение длительности анодных эффектов

В работе Navarro et al (12) было показано, что длительность АЭ можно снизить за счет более быстрого отклика, а также за счет более агрессивных перемещений балки после получения сигнала о прекращении недостаточного питания. Прежде всего, используется сигнал шумов электролизера для указания момента, когда перемещение балки становится достаточным для ускорения перемешивания и растворения. В нашей работе за счет других аппаратных средств используется несколько иной подход, но основанный на той же философии.

На момент начала этой программы улучшений средняя длительность анодных эффектов составляла 29 секунд.

Придерживаясь выбранных принципов в ходе работы и при налагаемых ограничениях используемого оборудования было достигнуто сокращение средней длительности анодных эффектов до 19 секунд.

Повышение производительности и изменение ключевого показателя параметров

В 2010 г. компания Dubal проводит увеличение производительности до 20 000 тонн без увеличения числа работающих электролизеров. В рамках этих мероприятий:

Средний расход энергии на тонну продукта не был увеличен.

Планируемый средний выход по току должен составить 0,2 % от прошлогоднего выхода по току.

Выбросы перфторуглеродов (на основании частоты и длительности анодных эффектов) снижены на 80 % (табл. 2)).

Таблица 2

Снижение выбросов перфторуглеродов

	До 226 дней	После 168 дней
Частота анодных эффектов (АЭ/электролизер/день)	0,2	0,05
Длительность АЭ (секунды)	29	19
Напряжение АЭ (Вольты)	17	21
Выбросы перфторуглеродов (гм/мтAl)	15	3

Эти улучшения можно частично отнести на счет разработанной нами фирменной системы и логики управления. Мы выяснили, что гибкость, необходимая для изменения параметров установки, такова, что традиционные системы управления с фиксированными параметрами оказываются менее эффективными. Более подробно это описано в других публикациях [13, 14].

ОБЪЕДИНЕНИЕ УСПЕШНЫХ ПОДХОДОВ – ТЕХНОЛОГИЯ DX

Описанные улучшения и изменения технологических процедур проводились систематически в течение последних пяти лет. За это время была завершена разработка экспериментальных электролизеров DX, в течение около двух лет была создана экспериментальная электролизная серия из этих агрегатов. На момент завершения исследовательских работ рабочие параметры экспериментальных электролизеров выглядели следующим образом:

- Сила тока = 340 кА.
- Выход по току = 93,9%.
- Эффективность использования энергии = 13,6 кВт·ч постоянного тока на килограмм.
- Частота анодных эффектов = 0,20 АЭ на электролизер в день.

При этом на основании данных, полученных в ходе разработки, мы смогли внести некоторые мелкие модификации в конструкцию, а также изменить логику управления и технологические процедуры для новой электролизной серии. После запуска экспериментальной электролизной серии DX в первые шесть месяцев рабочие параметры были таковы [15]:

- Сила тока = 344 кА.
- Выход по току = 96%.
- Эффективность использования энергии = 12,98 постоянного тока на килограмм.
- Частота анодных эффектов = 0,05 АЭ на электролизер в день.

Сейчас электролизная серия DX работает с такими параметрами:

- Сила тока = 370 кА.
- Выход по току = 95,7%.
- Эффективность использования энергии = 13,1 постоянного тока на килограмм.
- Частота анодных эффектов = 0,020 АЭ на электролизер в день.

Как видно на рисунке 8, лишь в трех случаях частота анодных эффектов превысила 0,1 АЭ на электролизер в день. Во всех ситуациях, где ежедневная частота анодных эффектов превышала 0,05, имели место перебои подачи энергии.



Рис. 8. Ежедневная частота анодных эффектов на электролизной серии завода Dubal DX в течение 12 месяцев

Выводы и заключение

Все рассмотренные улучшения были достигнуты за счет совместного применения промышленного проектирования и технологических процедур, основанных на теоретических положениях.

Необходимо более подробно исследовать возможность обеспечения допусков для факторов пространства и времени, которые заметно изменяются и обретают важность при повышении силы тока электролизной серии.

Как было показано в работе Navarro et al (8), изменение графика замены анодов, выливки металла, поднятия балки и укрытия предоставляет возможность уменьшить эти показатели, что будет способствовать сведению к минимуму образования шлама и оптимизации управления питанием.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. J. Welch And J. T. Keniry Advancing The Hall Heroult Electrolytic Process *Light Metals 2000* P. 17.
2. Welch, B. J., «Impact of Changes in Cell Heat Balance and Operatons on the Electrolyte Composition» in Proc 6th Australasian Aluminium Smelting Conference and Workshop, (eds M Skyllas-Kazacos & B J Welch) Queenstown, New Zealand, pp. 191 to 204, November 1998.
3. G. I. Kuschel, and B. J. Welch, «CRUST AND ALUMINA POW» DER DISSOLUTION IN ALUMINIUM SMELTING ELECTROLYTES» JoM Vol 59 No.5 pp50 to 54 2007.
4. Marianne Jensen, Kjell Kalgraf, Tarjei Nordbø, Tor Bjarne Pedersen «ACD MEASUREMENT AND THEORY» *Light Metals 2009* pp 455 to 459.
5. J. Thonstad, P. Johansen and E. W. Kristensen, «Some Properties of Alumina Sludge» in *TMS Light Metals 1980* pp 227–239.
6. M. P. Taylor & B. J. Welch «Future Outlook and Challenges for Smelting Aluminium» *Aluminium International Today* March 2004, pp 20 to 24.
7. K. Grjotheim and B. J. Welch, «*Aluminium Smelter Technology (2nd Ed.)*», Aluminium-Verlag, Düsseldorf (1988).
8. Pablo Navarro, Carolina Daviou, Leandro Daurade. «ALUAR'S AL20PROJECT: A SUCCESSFUL WAY UP TO 200 kA», IV International Aluminium Congress, Sao Paulo, Brazil, May 18 to 20th, 2010.
9. Halldor Gudmundsson «IMPROVING ANODE COVER MATERIAL QUALITY AT NORDURAL – QUALITY TOOLS AND MEASURES» *Light Metals 2009* pp 467 to 472.
10. W. Kristensen, G. Hoskuldsson, and O. Jonsson, «Reducing Anode Effect Frequency by Changed Operating Practices and Control Strategies», *Proc. 8th Aust. Aluminum Smelting Conf.*, ed. M. Skyllas-Kazacos (Sydney, NSW, Australia: University of New South Wales, 2004).
11. Ali H. Mohammed, A. Kumar, and B. J. Welch, «Alumina Dump Weight Variation in Reduction Cells and the Occurrence of Anode Effects», *Proc. 9th Aust. Aluminum Smelting Conf.*, ed. M. Skyllas-Kazacos (Sydney, NSW, Australia: University of New South Wales, 2007), pp. 33–42.
12. P. Navarro, G. Gregoric, O. Cobo, and A. Calandra, «A New Anode Effect Quenching Procedure», *Light Metals*, 2003.
13. W. E. Kristensen, G. Hoskuldsson, and B. J. Welch, «Potline Start-up with Low Anode Effect Frequency», *Light Metals 2007*, ed. M Sorlie (Warrendale, PA: TMS, 2007), pp. 411–416.
14. Barry Welch, Martin Iffert, and Maria Skyllas-Kazacos. «Reductions in the carbon dioxide footprint of aluminium smelters by the application of fundamental data» *JoM Vol. 60 No. 11*. pp 17 to 23.
15. Ali. Al Zarouni, Marc de Zelicourt, Maryam Mohamed Al-Jallaf, Ibrahim Baggash, Kamel Alaswad, A. Kumar, A. Reyami, Vijay Kumar, D. J. Bakshi, J. Blasques» *DX POT TECHNOLOGY POWERS GREEN FIELD EXPANSION» Light Metals 2010* pp 339 to 343.

ИНФОРМАЦИОННО-УПРАВЛЯЮЩИЕ СИСТЕМЫ (ИУС). СЕКРЕТЫ ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Т.О. Хазарадзе, В.Ф. Шварцкопф

ООО «ТоксСофт», г. Москва, Россия

Последние два года в России востребованность ИУС в промышленности стала очевидной и массовой. И неудивительно. В период кризисных перемен большинству предприятий дополнительно потребовалась управляемая гибкость производства. Чисто устрашающими организационными действиями оказалось возможным достигнуть только управляемого банкротства. Компания «ТоксСофт» с 2001 года планомерно реализует программу создания и внедрения информационно-управляющих систем (ИУС) на предприятиях непрерывных и дискретно-непрерывных производств. И сегодня компания раскрывает секреты эффективности ИУС, а также причины их востребованности на рынке автоматизации.

Исторически автоматизация производства начиналась с автоматизации технологических процессов. АСУТП в современном понимании имеют более чем 25-летний опыт. А вот другие производственные задачи:

- управление оборудованием;
- управление потоками;
- управление качеством и
- управление технико-экономическими показателями (ТЭП) –

решались в основном в полуручном режиме с использованием традиционных журналов, сводок или, в лучшем случае, на базе электронных архивов.

С развертыванием сетей и отработкой открытых SCADA-систем появилась возможность решать эти перечисленные выше задачи на новом техническом уровне. К сожалению, первые ИУС, реализованные по правилу «здравого смысла», не смогли выполнить задачи эффективного управления и считались нерациональным расходом финансовых средств, способствующих только имиджу предприятия (как имеющего передовые IT-технологии).

Напротив, на тех предприятиях, где ИУС развивались на научной основе с использованием лучшего зарубежного и отечественного опыта, результаты оказались впечатляющими. Даже более, персонал этих предприятий на текущий момент не может представить себе управление производством без этих средств.

В чем секреты эффективного внедрения и эксплуатации ИУС – и раскрывается в данном докладе.

Приводятся примеры реализаций ИУС для различных производственных служб.

ВЫХОД ПО ТОКУ НА АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

С.И. Ножко, Н.Н. Питерцев

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Выход по току является наиболее важным показателем работы алюминиевых электролизеров. Определение «выход по току» является теоретически и практически четким и недвусмысленным. Оно выражает отношение между массой фактически полученного алюминия и теоретически возможной согласно закону Фарадея.

Несмотря на то, что работы исследователей последних лет углубили знания о природе выхода по току, существует еще ряд проблем, которые мешают обеспечить максимально возможный выход по току на группе электролизеров постоянно.

Эволюция выхода по току

Первые промышленные электролизеры для производства алюминия, появившиеся в начале XX века характеризовались выходом по току около 78%. Рубеж выхода по току в 85% был достигнут в 1940-е гг. на электролизерах мощностью 50 кА. Затем наблюдался резкий скачок, связанный с углубленным изучением свойств промышленных электролитов, и уже в 1952 году был достигнут рубеж в 90% на электролизерах с верхним токоподводом и самообжигающимся анодом на 100 кА [1]. Этот показатель был значительно выше среднего по алюминиевой промышленности того времени. В последующее время прогресс замедлился, т. к. основное внимание исследователей из-за энергетического кризиса середины 1970-х годов было направлено на снижение расхода электроэнергии. Самые лучшие показатели, достигнутые на относительно небольшой группе электролизеров с самообжигающимся анодом и с верхним токоподводом на силу тока 100 кА, были: выход по току – 92,0%, расход электроэнергии – 12700 кВт·ч/т. Это вполне сопоставимо с лучшими результатами, полученными на электролизерах с предварительно обожженными анодами.

Среднегодовая величина выхода по току 93,9% на группе электролизеров с предварительно обожженными анодами на силу тока 150 кА была достигнута в 1974 г., причем один опытный электролизер работал со среднегодовым расходом электроэнергии 12200 кВт·ч/т. Это – самый низкий расход электроэнергии, о котором упоминается в литературе [2].

Данных об эксплуатации сверхмощных электролизеров (на силу тока свыше 200 кА) мало, хотя первые электролизеры такой мощности были пущены компанией ALCOA в 1969 году. Согласно [3] данные электролизеры в 1978 году достигли рубежа по выходу по току 91,0% и расхода электроэнергии 15100 кВт·ч/т. В 1986 году фирмой Pechiney были пущены первые электролизеры на 280 кА, на которых был достигнут выход по току 95,8% и расход электроэнергии 12800 кВт·ч/т [4], позже были пущены электролизеры сопоставимой мощности компаниями VAW и ALCAN, однако превзойти достигнутый Pechiney результат электролизеры этих конструкций не смогли.

Прямая оценка выхода по току

Расчет выхода по току в общем случае сводится к определению силы тока, протекающей через электролизер, и массе наработанного за временной промежуток алюминия. Системы учета, разработанные в последние годы, позволяют говорить об удовлетворительной погрешности оценки силы тока (погрешность измерения силы тока составляет 0,2%). Используемые ранее системы учета тока обладали более высокой (до 8%) погрешностью измерений. Потому достигнутые в 1970-е гг. результаты выхода по току многие исследователи ставят под сомнение. Достаточно несложно определить также время электролиза и вес выливаемого из электролизеров металла, существуют, однако, сложности по определению изменения жидкого алюминия непосредственно в шахте самого электролизера. Для определения массы жидкого алюминия в шахты электролизера отечественные

исследователи традиционно используют металлоиндикаторный метод: в расплав вводится навеска меди, по изменению концентрации которой в алюминии-сырце определяется количество жидкого алюминия в начале и по окончании эксперимента. Данная методика позволяет говорить о погрешности оценки изменения массы жидкого алюминия в шахте электролизера на уровне 1,5–2,5 %.

В западной практике в качестве металла-индикатора используется эвтектический сплав, содержащий 70 % серебра и 30 % алюминия [5]. Ввиду того, что температура плавления данного сплава (596 °С) сопоставима с температурой жидкого алюминия в электролизере, достигается эффект более эффективного растворения металла-индикатора в расплаве. Использование эвтектического сплава на основе серебра позволяет снизить погрешность измерения жидкого алюминия в электролизере до 1,4 %.

Институтом неорганической химии Норвежского института технологии города Трондхейм был разработан радиоизотопный метод оценки массы жидкого алюминия в шахте электролизера. В качестве радиоактивного изотопа используется либо Au-198, либо Ga-72. Облученные «гранулы» весят всего 3 г, что существенно облегчает их ввод в объем металла. Стандартная ошибка определения массы жидкого алюминия в электролизере радиоизотопным методом составляет 0,06–0,13 % [6].

Существующие эмпирические зависимости выхода по току от технологических параметров работы электролизеров

Влияние состава электролита и примесей в нем, магнитодинамика, газодинамика электролизеров широко изучались многими исследователями, в результате этих исследований промышленная практика большинства алюминиевых компаний обогатилась многочисленными моделями [7–13].

Модели [8–12] по своей сути являются гипотетическими: в их основе лежат факторы, которые считались важными с теоретической точки зрения, к примеру, плотность и вязкость электролита, растворимость восстановленного металла в электролите, межполюсное расстояние, площадь контакта металла с электролитом, отношение площади металла к общей площади пузырьков на подошве анода. Для учета «необъяснимых» явлений в модели [8] используется постоянный поправочный коэффициент, а в модели [10] – коэффициент короткого замыкания. Потому использование данных моделей непосредственно в производственной среде весьма ограничено.

В этом контексте интересна модель [7], которая выведена эмпирически методом регрессионного анализа. Потому в ней достаточно корректно оценено влияние AlF_3 и LiF .

При разработке модели [11] была проделана значительная лабораторная работа по определению влияния многовалентных примесей в электролите, которые становятся причиной потерь в ходе цикла повторного окисления (определено влияние примеси фосфора и показано, что данное влияние в 2–5 раз выше, нежели влияние иных многовалентных примесей). Еще одним важным вкладом является прямое включение катодного перенапряжения в уравнение расчета выхода по току.

В работе [14] впервые приводится экспертная оценка влияния технологических факторов на выход по току (рис. 1). Как и в более ранних работах, наибольшая значимость из всех факторов – у растворимости металла в электролите, однако данный параметр достаточно сложно оперативно идентифицировать в промышленных условиях.

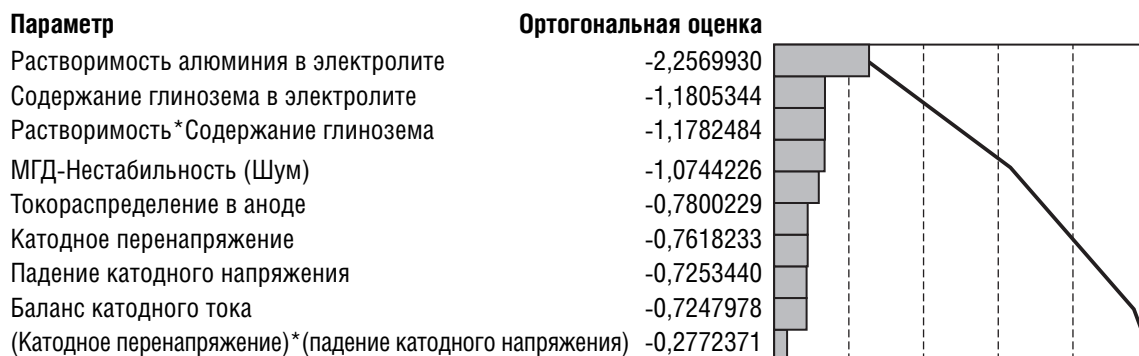


Рис. 1. Ортогональная оценка влияния факторов на выход по току и их совокупность

В работе [15] впервые приведены эмпирические формулы, описывающие зависимость выхода по току от технологических факторов:

$$\begin{aligned} \text{Выход по току} = & 235,1 - 0,147 * \text{Температура электролита} + \\ & + 1,552 * (\text{Содержание } \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,533) * (\text{Содержание } \text{AlF}_3 - 12,478) + \\ & + 0,254 * (\text{Содержание } \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,533) * (\text{Температура электролита} - 957,046); \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Выход по току} = & 289,2 - 1,39 * \text{Содержание глинозема} - \\ & - 0,732 * \text{Уровень металла} - 0,19 * \text{Температура электролита}; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{Выход по току} = 102,3 - 424 * \text{Растворимость металла в электролите}; \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Выход по току} = & 76,2 + 0,919 * \text{Содержание } \text{AlF}_3 - \\ & - 0,0107 * (\text{Общая высота расплава} - 46,418) * (\text{Пузырьковые шумы} - 89,407) + \\ & + 1,39 * \text{Количество циклов питания}. \end{aligned} \quad (4)$$

Если тенденции влияния содержания таких добавок, как AlF_3 и LiF на выход по току у разных исследователей одинаковы, то влияние глинозема расценивается неоднозначно: существуют мнения, что увеличение концентрации глинозема в электролите увеличивает выход по току, и есть абсолютно противоположные мнения. Ряд исследователей считает, что зависимость выхода по току носит экстремальный характер. Приведенные выше уравнения (1–3) выведены эмпирически для электролизеров с предварительно обожженными анодами, уравнение (4) – для электролизеров с самообжигающимися анодами. В отличие от уравнений (1–3) в уравнении (4) нет привязки в концентрации глинозема в электролите. Чему по тексту работы [15] дается следующее пояснение: нечувствительность электролизеров с самообжигающимися анодами к концентрации глинозема в электролите обусловлено геометрией электролизера. Модели растворения глинозема предсказывают, что выход по току должен увеличиваться с увеличением концентрации глинозема, однако наблюдения указывают на противоположный эффект. Отмечается влияние глинозема на занимаемую пузырями площадь под анодом. Длительный путь под огромным, в сравнении с предварительно обожженными анодами, дает пузырям больше шансов слиться и стать больше, что приводит к увеличению «шума» на электролизере. Этот эффект геометрии на размер пузырей доминирует над эффектом влияния концентрации глинозема в электролите.

Разработка эмпирической зависимости выхода по току для группы электролизеров от технологических параметров

В рамках проводимых исследований авторами статьи была найдена зависимость выхода по току от технологических параметров работы группы электролизеров с самообжигающимся анодом и с верхним токоподводом. В процессе разработки было разделено влияние технологических параметров и операционной деятельности. Итоговый выход по току оценивался как разность технологического и операционного выходов по току (5):

$$\eta = \eta_{\text{техн}} - \eta_{\text{опер}} \quad (5)$$

где: η – выход по току, %;
 $\eta_{\text{техн}}$ – технологический выход по току, %;
 $\eta_{\text{опер}}$ – операционный выход по току, %.

Технологический выход по току был определен эмпирически на основе работы промышленных электролизеров. Все электролизеры были разбиты на десять равных частей по производительности. Влияние технологических параметров на выход по току оценивалось по второму децилю, т.е. из анализа были исключены 10% самых производительных электролизеров как статистически некорректные. В рамках проводимых исследований были получены интересные результаты: не было выявлено влияние на выход по току многовалентной примеси ванадия, 92% попадающего в электролизер ванадия аккумулируется в алюминии-сырце, ванадий практически отсутствует в электролите. Это противоречит результатам более ранних работ, однако вполне логично – ванадий более электроположителен, чем алюминий. Также не было выявлено влияние фосфора: приход фосфора за анализируемый период был ничтожно мал. Заслуживающий внимания подход был применен к оценке влияния серы: сера оценивалась по содержанию в анодной массе с временной задержкой выхода на подошву анода. Данный подход технологически более прост, нежели

прямая оценка содержания серы в электролите, но при этом статистически обоснован высокой корреляцией. Также не было выявлено влияние концентрации глинозема и его свойств, что подтверждают приведенные в работе [15] результаты, т. е. влияние свойств глинозема становится существенным только на электролизерах, где питание глиноземом осуществляется в автоматическом режиме и потому его концентрация условно постоянна. Итоговая эмпирическая формула технологического выхода по току имеет следующий вид (6):

$$\eta_{\text{техн}} = 92,5 - ((t_{\text{эл}} - 961) \cdot 0,26 + (КО - 2,31) \cdot 35,6 + (7,6 - C_{\text{CaF}_2\%}) \cdot 9 - (S_{\text{AM}} - 1,47) \cdot 6,21)$$

где: $\eta_{\text{техн}}$ – технологический выход по току, %;
 92,5 – базовый выход по току, %;
 $t_{\text{эл}}$ – средняя температура электролита на анализируемых электролизерах, °С;
 961 – базовая температура электролита, °С;
 0,26 – коэффициент значимости температуры электролита, %/°С;
 КО – среднее криолитовое отношение электролита, мол. ед;
 2,31 – базовое криолитовое отношение электролита, мол. ед.;
 35,6 – коэффициент значимости криолитового отношения электролита, %/мол. ед.;
 $C_{\text{CaF}_2\%}$ – средняя концентрация CaF_2 в электролите, %;
 7,6 – базовая концентрация CaF_2 в электролите, %;
 9 – коэффициент значимости концентрации CaF_2 в электролите;
 S_{AM} – средневзвешенное содержание серы в анодной массе за три месяца до планируемого/анализируемого периода, %;
 1,47 – базовое средневзвешенное содержание серы в анодной массе, %;
 6,21 – коэффициент значимости содержания серы в анодной массе, %/ %.

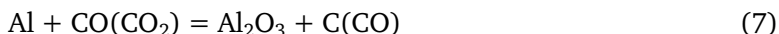
Отдельно следует остановиться на величине операционного выхода по току. В данную группу электролизеров вошли электролизеры, системно работающие с выходом по току менее 85 %: пусковые и с нарушениями технологического режима эксплуатации. Т. е. те электролизеры, на которых при сопоставимых технологических параметрах ведения процесса не удалось достичь требуемой производительности. По сегодняшнему состоянию отечественной алюминиевой промышленности данный фактор является определяющим.

Несколько схожий подход к вычислению выхода по току, но без приведения эмпирической зависимости, приведен в работе [16].

Прогнозирование выхода по току на ванне на основе периодического сбора данных с электролизера

Как было указано выше, определяющим при сегодняшнем уровне ведения технологии на отечественных алюминиевых заводах является количество (доля) электролизеров с низкой наработкой. Потому вопросы своевременной идентификации электролизеров с низкой наработкой, а также методы увеличения производительности и недопущения ее снижения очень актуальны.

Проведенный литературный обзор показал, что большинство исследователей склоняются к мнению, что определяющим является интенсивность протекания обратной реакции (7):



Потому существует 4 способа оперативного определения текущего выхода по току на электролизерах:

- мониторинг отношения CO к CO_2 в отходящих газах. Метод, следующий из реакции (7), достаточно корректный, однако трудно осуществимый в промышленных условиях ввиду многоагрегатности алюминиевого производства (невозможности и дороговизны обеспечения газоанализаторами всего парка электролизеров);
- мониторинг концентрации глинозема в электролите. Еще один метод, логически вытекающий из реакции (7). В промышленных условиях также малоприменим ввиду низкой экспрессности и недостаточной достоверности существующих методов определения концентрации глинозема в электролите.
- мониторинг перегрева электролита. Метод, косвенно следующий из реакции (7). При повышении температуры перегрева электролита, реакция (7) протекает более

интенсивно. Существующая приборная база позволяет оперативно работать с перегревом электролита, в настоящее время на ряде заводов происходит тиражирование данной технологии в промышленном масштабе.

- мониторинг содержания натрия в металле. Использование натрия в металле как суррогатного индикатора выхода по току встречается у некоторых исследователей. Эта идея основана на гипотезе, что наиболее растворимым восстанавливаемым веществом в электролите является натрий; следовательно, если натрий остается и скапливается в алюминии, он не может вносить вклад в потери при повторном окислении. Метод прост, оперативен и потому промышленно применим, однако некоторые исследователи отмечают трудности при использовании данного метода на электролизерах низкой мощности (на силу тока менее 170 кА).

Выводы:

Проведен анализ влияния технологических параметров на величину выхода по току алюминиевых электролизеров, анализ существующих методик по планированию выхода по току.

На основе промышленного опыта эксплуатации электролизеров с самообжигающимся анодом и верхним токоподводом разработана эмпирическая методика планирования выхода по току алюминиевых электролизеров.

Рассмотрены варианты идентификации снижения производительности электролизеров и практические рекомендации по их использованию.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Barrant, R. Gadeau, L'Aluminium, vol. 1. Paris: Editions Eyrolles, 1964.
2. S. Tanji, O. Fujishima, K. Mori/Light Metals, 1983, p. 577–586.
3. G. T. Holmes, D. C. Fisher, J. F. Clark, W. D. Ludwig/Light Metals, 1980, p. 401–411.
4. B. Langon, P. Varin/Light Metals, 1986, p. 343–347.
5. G. P. Tarcy, D. R. DeCapite/Light Metals, 1990, p. 275–283.
6. B. Berge, K. Grjotheim, C. Krohn, R. Numann, K. Torklep/Met. Trans., vol. 4, 1973, p. 1945–1952.
7. E. W. Dewing/Met. Trans. 22 B, 1991, p. 177.
8. B. Lillebuen, S. A. Ytterdahl, R. Huglen, and K. A. Paulsen, Electrochim. Acta 2, 1980, p. 131
9. R. F. Robl, W. E. Haupin, D. Sharma,/Light Metals, 1977, p. 185
10. W. E. Haupin and A. R. Burkin, Production of Aluminium and Alumina, John Wiley & Sons, 1987.
11. Per Arinn Solli, Current Efficiency in Aluminium Electrolysis Cell, DOKTOR INGENIØRAVHANDLING, 1993: 22 Institutt for Teknisk Elektrokjemi, Trondheim
12. R. D. Peterson and X Wang,/Light Metals, 1991, p. 331
13. R. Odegard, A. Sterten and J. Thonstad/Met. Trans. 19 B, 1988, p. 449
14. G. P. Tarcy/Proceedings of the Seven Australasian Aluminium Smelter Workshop, 1999.
15. G. P. Tarcy, K. Torklep/Light Metals, 2005, p. 319
16. O.-J. Siljan, J. A. Haugan, B. E. Rasmussen, B. Arnesen/Light Metals, 2004, p. 271–275.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ПО ТОКУ ОТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА МЕТОДОМ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ

Т.В. Пискажова, П.В. Поляков, Н.А. Шарыпов

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

Задача нахождения функционала качества процесса в зависимости от технологических параметров является актуальной для металлургических производств. В статье рассматривается применение метода главных компонент (МГК) для отыскания зависимости такого функционала, как выход по току от основных параметров электролиза при использовании реальных производственных данных. Получена МГК-модель технологических переменных и выхода по току в пространстве главных компонент (ГК), а также определено наибольшее влияние технологических параметров на выход по току по исследуемой выборке.

Введение

Алюминиевый электролизер – это диссипативная система, со сложным взаимодействием подсистем. Актуальной задачей для алюминиевых электролизеров, как и для других металлургических аппаратов, является поиск функционала качества. Под функционалом качества для алюминиевого электролизера мы понимаем уравнение, описывающее зависимость технико-экономических показателей (ТЭП) от переменных, характеризующих работу отдельных подсистем электролизера. Переменные в одной подсистеме часто взаимозависимы (мультиколлинеарны) и являются функциями работы других подсистем. Следует отметить, что исследование влияния технологических факторов на ТЭП электролизера с использованием множественной линейной регрессии некорректно, так как для применения такого способа анализа факторы должны быть независимы. В последние годы западные исследователи для решения подобных задач в различных областях, таких как нефтяная и пищевая промышленность, экономика, управление, металлургия, стали использовать методы обработки данных, позволяющие решать проблему мультиколлинеарности и выделять главные факторы, влияющие на результат. Тарси и Тэйлор с сотрудниками в своих статьях [1–6] применяли ряд методов многомерной статистики, которые позволяют исключить взаимозависимость переменных при анализе данных. В настоящей работе для анализа влияния на выход по току переменных электролиза использовался метод главных компонент [7, 8].

Метод главных компонент

Как известно, метод главных компонент (МГК) – это метод многомерной статистической обработки данных, основанный на объяснении дисперсии исходной выборки.

Общая схема анализа данных с помощью МГК представлена на рисунке 1. Значения символов будут пояснены ниже.

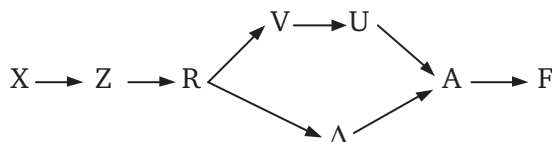


Рис. 1. Общая схема анализа данных с помощью МГК

На первом этапе матрица X , содержащая исходную информацию, подвергается стандартизации. Стандартизация – это операция, в результате которой все элементы исходной матрицы X становятся безразмерными. Стандартизация элементов матрицы X проводится по формуле:

$$z_{ij} = \frac{x_i - \bar{x}}{S_x}, \quad (1)$$

где x_i – элемент исходной матрицы X ;

$\bar{x}$ – среднее значение наблюдений переменной из матрицы X, $\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i / n$ (где n – количество наблюдений);

S_x – стандартное отклонение, рассчитывается следующим образом:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}. \quad (2)$$

После этого составляется матрица новых стандартизированных значений Z. Затем, составляется матрица R парных коэффициентов корреляции, которые вычисляются по формуле:

$$r_{jl} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)(x_{il} - \bar{x}_l)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_{il} - \bar{x}_l)^2}}. \quad (3)$$

Эта операция позволяет определить тесноту связи между переменными.

Матрица R является симметричной относительно главной диагонали. Например, матрица R размерности 3×3 будет выглядеть следующим образом:

$$R = \begin{pmatrix} 1 & r_{x1x2} & r_{x1x3} \\ r_{x2x1} & 1 & r_{x2x3} \\ r_{x3x1} & r_{x3x2} & 1 \end{pmatrix}.$$

Следующий этап – нахождение собственных чисел матрицы R и составление матрицы собственных чисел Λ . Собственные числа находятся по уравнению:

$$|R - E\Lambda| = 0, \quad (4)$$

где E – единичная матрица.

После этого определяется матрица собственных векторов U из соотношения:

$$(R - \lambda E)U = 0. \quad (5)$$

Матрица A вклада переменных в главные компоненты (ГК) находится по формуле [8]

$$A = U\Lambda^{1/2}. \quad (6)$$

Матрица значений главных компонент F находится по выражению [8]:

$$F = ZV\Lambda^{-1/2}. \quad (7)$$

Главные компоненты, полученные таким образом, являются ортогональными координатными осями в пространстве технологических переменных.

Стандартизированные технологические переменные можно выразить в новом координатном пространстве, по формуле:

$$Z = AF. \quad (7)$$

Система технологических переменных выраженных в пространстве ГК называются МГК-моделью.

Далее находится порог чувствительности q (λ), который показывает, какое количество информации из всей исходной матрицы X объясняет каждая ГК в отдельности. Порог чувствительности определяется уравнением:

$$q(\lambda) = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^n \lambda_i} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где λ_i – собственное число матрицы R.

У МГК есть одна особенность – объясняемая переменная (например, выход по току) непосредственно не участвует в анализе, но может быть добавлен как вспомогательная переменная и отображаться в плоскости ГК при построении графиков переменных в пространстве ГК. Важным этапом анализа является исследование вклада переменных в ГК. Поскольку в методе мы получаем ГК заключающие в себе изменение исходной выборки и первая ГК (ГК1) содержит наибольшее изменение этих данных, то часто анализируемый функционал качества отождествляют с ГК1. Последующие ГК будут объяснять меньшее изменение исходной выборки, чем предыдущие.

Анализ данных

Для анализа были взяты данные по одному из корпусов электролиза. В выборку для анализа влияния на выход по току были отобраны переменные: криолитовое отношение (КО), температура электролита ($T_{эл}$), уровень металла ($H_{ме}$), уровень электролита ($H_{эл}$), ток серии (I_c), частота анодных эффектов (ЧАЭ), рабочее напряжение электролизера ($U_{раб}$). Были взяты среднемесячные данные за 6 месяцев для электролизеров с обожженными анодами.

После анализа исходной информации с помощью метода главных компонент, с использованием пакета Statistica, получены вклады переменных в каждую главную компоненту (табл. 1).

Таблица 1

Вклады переменных в главные компоненты

	ГК1	ГК2	ГК3	ГК4	ГК5
КО	0,076170	0,097357	0,343245	0,049857	0,383053
$T_{эл}$	0,138009	0,070797	0,202086	0,260671	0,187389
$H_{ме}$	0,182904	0,006752	0,216096	0,133613	0,313340
$H_{эл}$	0,211971	0,025374	0,024898	0,518893	0,064361
I_c	0,094370	0,323734	0,074959	0,004013	0,005507
ЧАЭ	0,009526	0,431887	0,095669	0,032591	0,012191
$U_{раб}$	0,287050	0,044100	0,043046	0,000362	0,034159

Как упоминалось выше, ГК1 описывает наибольшие изменения в массиве данных, поэтому рассматриваем ее. В данном случае, наибольший вклад в ГК1 внесли четыре переменные, а именно: $T_{эл}$, $H_{ме}$, $H_{эл}$ и $U_{раб}$. Из рассматриваемых переменных для данного корпуса именно эти четыре переменные сыграли решающую роль в изменение выхода по току в исследуемый период. В таблице 2 представлен порог чувствительности и кумулятивный процент объяснения информации главными компонентами.

Таблица 2

Порог чувствительности и кумулятивный процент объясненной информации

Номер ГК	Порог чувствительности, %	Кумулятивный процент объясненной информации
ГК1	42,25818	42,2582
ГК2	27,34943	69,6076
ГК3	18,54082	88,1484
ГК4	7,50184	95,6503
ГК5	4,34973	100,0000

Как видно из таблицы 2, первые две ГК объясняют 69,6% всех изменений в исходных данных. При этом все пять ГК объясняют все изменения. Все пять главных компонент использовать для анализа необязательно, обычно количество ГК, объясняющее 90–95% изменений в исходных данных, достаточно. Первые четыре ГК объясняют 95,6% данных, брать большее количество ГК не имеет смысла, так как остальные 4,4%, как правило, не содержат существенных изменений в данных.

Кроме анализа на основе вклада переменных в главные компоненты, МГК позволяет определять характер зависимости между переменными. Для анализируемого корпуса график, построенный в координатной плоскости первых двух ГК, показан на рисунке 2.

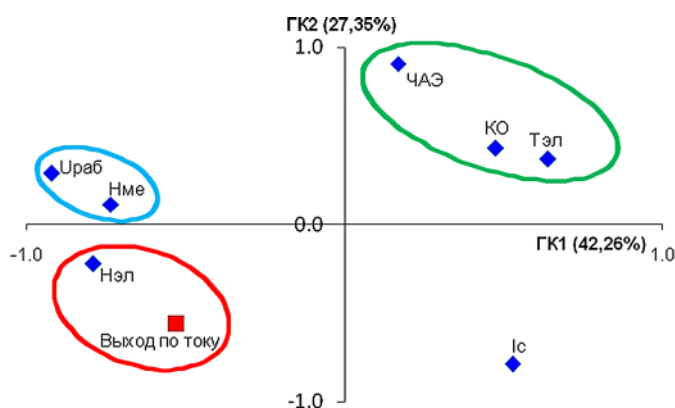


Рис. 2. График переменных в координатной плоскости первых двух ГК

На рисунке 2 переменные, расположенные в одном квадранте, имеют прямо пропорциональную зависимость (если увеличивается одна переменная из данного квадранта, увеличиваются и другие и наоборот). Переменные, расположенные в противоположных квадрантах I и III), имеют обратно пропорциональную зависимость (если увеличивается одна из переменных в одном квадранте, то значение переменных в противоположном квадранте уменьшается и наоборот). Так, выход по току имеет прямую зависимость с уровнем электролита. Частота анодных эффектов, криолитовое отношение, температура электролита также имеют прямую зависимость между собой. При этом выход по току обратно зависит от частоты анодных эффектов, криолитового отношения, температуры электролита. Рабочее напряжение и уровень металла имеют прямую зависимость между собой и обратно зависят от тока серии.

Метод главных компонент на основе вкладов наблюдений в главные компоненты позволяет строить графики главных компонент в зависимости от времени (рис. 3).

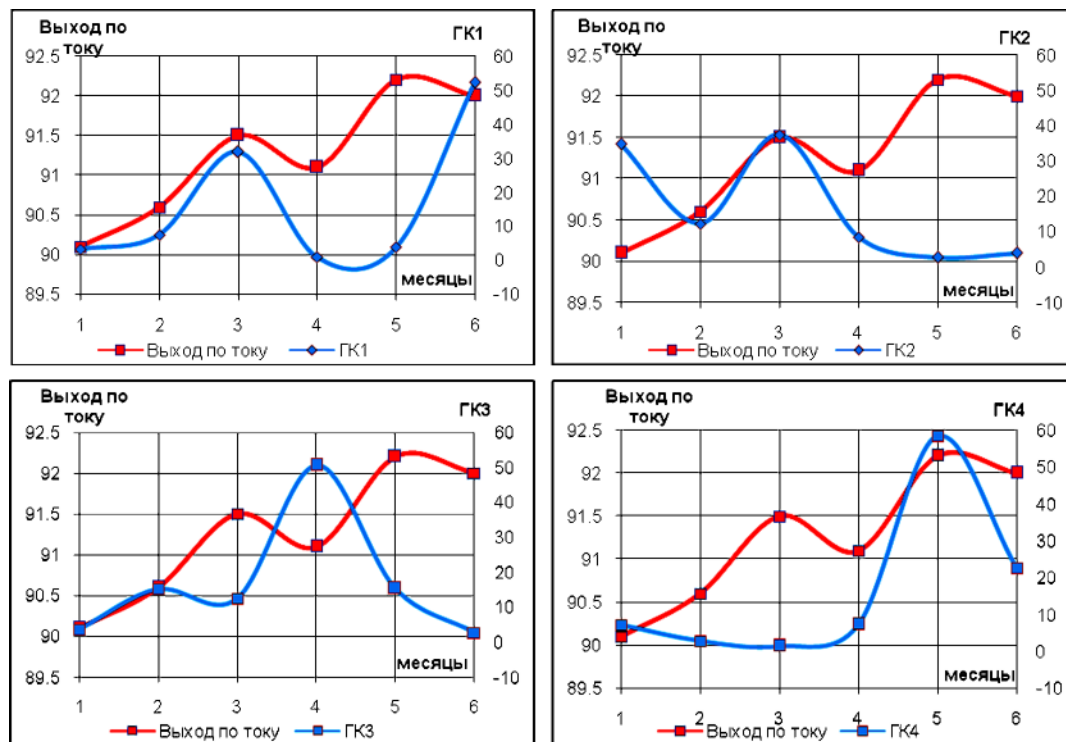


Рис. 3. Зависимости главных компонент от времени

Заметим, что первая ГК показывает общую тенденцию развития выхода по току, а остальные лишь дополняют ее. На основании координат переменных в плоскости ГК по формуле (8) была получена МГК-модель:

$$\begin{aligned}\tilde{KO} &= 0,474676 \cdot GK1 + 0,431724 \cdot GK2 - 0,667445 \cdot GK3 + 0,161806 \cdot GK4; \\ \tilde{T}_{эл} &= 0,638937 \cdot GK1 + 0,368155 \cdot GK2 - 0,512132 \cdot GK3 - 0,369981 \cdot GK4; \\ \tilde{H}_{ме} &= -0,735556 \cdot GK1 + 0,113691 \cdot GK2 - 0,529587 \cdot GK3 + 0,264885 \cdot GK4; \\ \tilde{H}_{эл} &= -0,79185 \cdot GK1 - 0,220403 \cdot GK2 - 0,179762 \cdot GK3 - 0,522002 \cdot GK4; \\ \tilde{I}_c &= 0,52835 \cdot GK1 - 0,787258 \cdot GK2 - 0,311908 \cdot GK3 - 0,045904 \cdot GK4; \\ \tilde{\chi}_{АЭ} &= 0,167863 \cdot GK1 + 0,909302 \cdot GK2 + 0,35237 \cdot GK3 - 0,130822 \cdot GK4; \\ \tilde{U}_{раб} &= -0,921474 \cdot GK1 + 0,290564 \cdot GK2 - 0,236362 \cdot GK3 + 0,01379 \cdot GK4.\end{aligned}$$

Переменные, полученные в МГК-модели, являются стандартизованными. Стандартизация выполняется по формуле (1).

На основании вклада наблюдений в переменные была получена модель выхода по току:

$$\eta = 89,52431 + 0,032568 \cdot GK1 + 0,010197 \cdot GK2 + 0,02585 \cdot GK3 + 0,034927 \cdot GK4.$$

ГК являются новыми независимыми переменными, поэтому мы имеем право строить на них множественную регрессию.

Сравнение рассчитанных по модели значений выхода по току и истинных значений (по заводским данным) показано на рисунке 4.

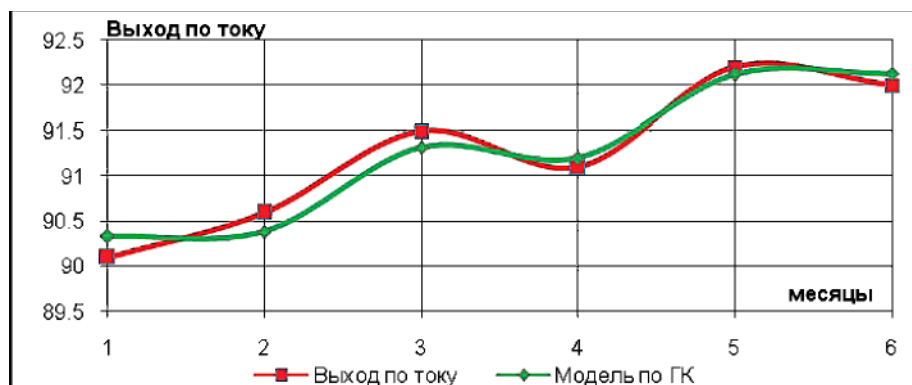


Рис. 4. Модельный и истинный графики выхода по току за рассматриваемый период

Выводы

Как уже отмечалось, МГК один из перспективных методов многомерной статистики. В работе мы стремились получить функционал качества с помощью МГК. Нам удалось следующее:

- получить новые переменные, из которых первые две объясняют больше половины всех данных;
- получить наиболее влиятельные переменные, ответственные за изменение выхода по току в рассматриваемом корпусе;
- выявить характер зависимости между рассматриваемыми переменными;
- получить модель выхода по току в зависимости от новых переменных.

В работах [1–6] МГК и другие методы многомерной статистики (как например, метод проекций на латентные (скрытые) структуры) успешно применялись для получения следующих результатов:

- определение ванн, вышедших из-под контроля [2];
- выделение 4 переменных (из более 100), в результате воздействия которых произошел провал в производительности корпуса [1];
- диагностика болезней электролизеров, на примере анодного конуса [4];
- разработка новых стратегий управления ваннами на основе ежедневно пополняющейся базы данных [3].

Следует обратить внимание на положительные и отрицательные стороны использования методов многомерной статистики в металлургии.

Положительная сторона: в металлургических аппаратах, являющихся диссипативными системами влияние подсистем и их взаимодействия (и питания) на ТЭП настолько велико, что только в очень редких случаях можно говорить о подавляющем влиянии одного переменного. Поэтому методы многомерной статистики являются единственными, которые позволяют получить адекватный объективный результат, отражающий полноту картины взаимодействий, происходящих в системе.

Отрицательная сторона: для сопоставления картины влияния переменных на тот или иной ТЭП требуется большая выборка со значительными дисперсиями переменных, иначе можно сделать выводы, не соответствующие действительной практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jayson Tessier Analysis of a potroom performance drift, from a multivariate point of view/Jayson Tessier, Carl Duchesne, Gary P. Tarcy, Claude Gauthier, Gilles Dufour//Light Metals. – 2008. – P. 319–324.
2. Jayson Tessier Multivariate statistical process monitoring of reduction cell/Jayson Tessier, Thomas G. Zwirz, Gary P. Tarcy and Richard A. Manzini//Light Metals. – 2009. – P. 305–310.

3. Marco A. Stam Development of a multivariate process control strategy for aluminium reduction cells/Marco A. Stam, Mark P. Taylor, John J. J. Chen, Albert Mulder, Renuka Rodrigo//Light Metals. – 2009. – P. 310–315.

4. Nazatul Aini Abd Majid Detecting abnormalities in aluminium reduction cells based on process events using multi-way principal component analysis (MPCA)/Nazatul Aini Abd Majid, Brent R. Young, Mark P. Taylor, John J. J. Chen//Light Metals. – 2009. – P. 589–593.

5. Marco A. Stam Common behavior and abnormalities in aluminium reduction cells/Marco A. Stam, Mark P. Taylor, John J. J. Chen, Albert Mulder, Renuka Rodrigo//Light Metals. – 2008. – P. 309–314.

6. Jayson Tessier and Patrice Doiron Statistical Investigation and modeling of bath level in Hall-Heroult cells//Light Metals. – 2010. – P. 553–558.

7. 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.

8. Дубров А. М., Многомерные статистические методы и основы эконометрики. учеб. пособие/А. М. Дубров, В. С. Мхитарян, Л. И. Трошин; Московский государственный университет экономики, статистики и информатики. – М.: МЭСИ, 2002 г. – 79 с.

ОТЕЧЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА АВТОМАТИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА И ПОДАЧИ СЫРЬЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ ЗАВОДЕ

А.В. Скворцов, П.А. Демыкин

ООО «ТокСофт-Холдинг», г. Москва, Россия

Развитие и удешевление средств автоматизации, увеличение единичной мощности электролизеров позволяет создать такую комплексную систему автоматизации, которая входит в состав каждого электролизера как неотъемлемая и необходимая часть технологии. Основной задачей этой системы является транспортировка глинозема до электролизера и подача его в электролит в необходимом и достаточном количестве, что позволяло бы работать электролизеру с максимальной производительностью и предотвращало бы образование нерастворимых осадков на подине ванны, снижая трудозатраты технологического обслуживания ванн.

Компании «ТОКСОФТ» была предоставлена возможность создания комплекса автоматизации для 5-й серии Иркутского алюминиевого завода, оснащенного электролизерами на 300 кА. И такая возможность была полностью реализована компанией «ТОКСОФТ» в КОМПЛЕКСЕ АСУТП 5-й серии ИркАЗа в формате «ПОД КЛЮЧ», т. е. проектирование, изготовление, монтаж и пуско-наладка.

В состав комплекса вошли:

- АСУТП «ТРОЛЬ»;
- Система централизованной подачи глинозема от силосов газоочистки до электролизеров (ЦРГ);
- Система автоматической подачи глинозема в электролит (АПГ).

АСУТП «ТРОЛЬ»

АСУТП «ТРОЛЬ» хорошо известна на заводах РУСАЛА, она установлена и работает с 1994 года на Саяногорском, Иркутском, Волгоградском, Надвоицком, Новокузнецком, Запорожском, Волховском (опытный участок), Уральском (опытный участок) алюминиевых заводах и на алюминиевом комбинате в Подгорице, что в Черногории.

Доля АСУТП «ТРОЛЬ» в АСУТП электролиза РУСАЛА составляет 36% (данные на 2008 год), сотни специалистов обучены и успешно используют АСУТП «ТРОЛЬ» в ежедневной работе.

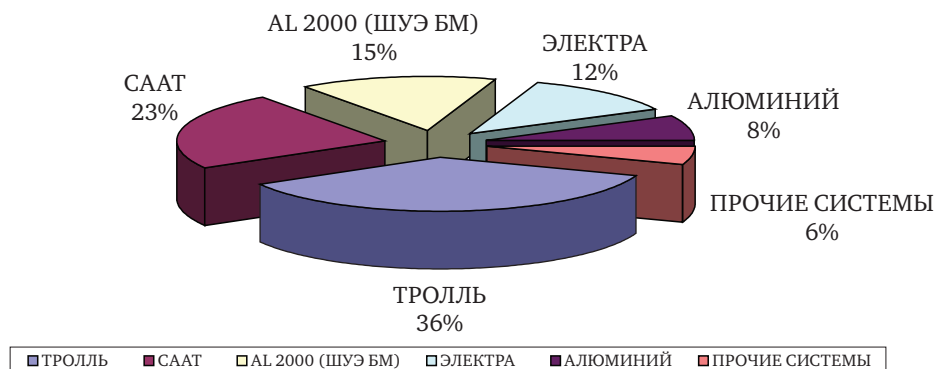


Рис. 1. Долевое распределение систем АСУТП на предприятиях РУСАЛа

По желанию заказчика АСУТП «ТРОЛЬ» адаптирована в корпоративный программный комплекс РУСАЛА – «АРМ СМиТ», для передачи и хранения данных в желаемом ими формате. Также организована и обратная передача данных из АРМ СМиТа в «ТРОЛЬ». Так, на блоках управления «ТРОЛЬ» НкАЗа отображается информация об уровне металла и электролита, температуре, КО и др. замеренных параметрах.

Структура АСУТП «ТРОЛЛЬ»

Структура комплекса технических средств приведена на рисунке 2.

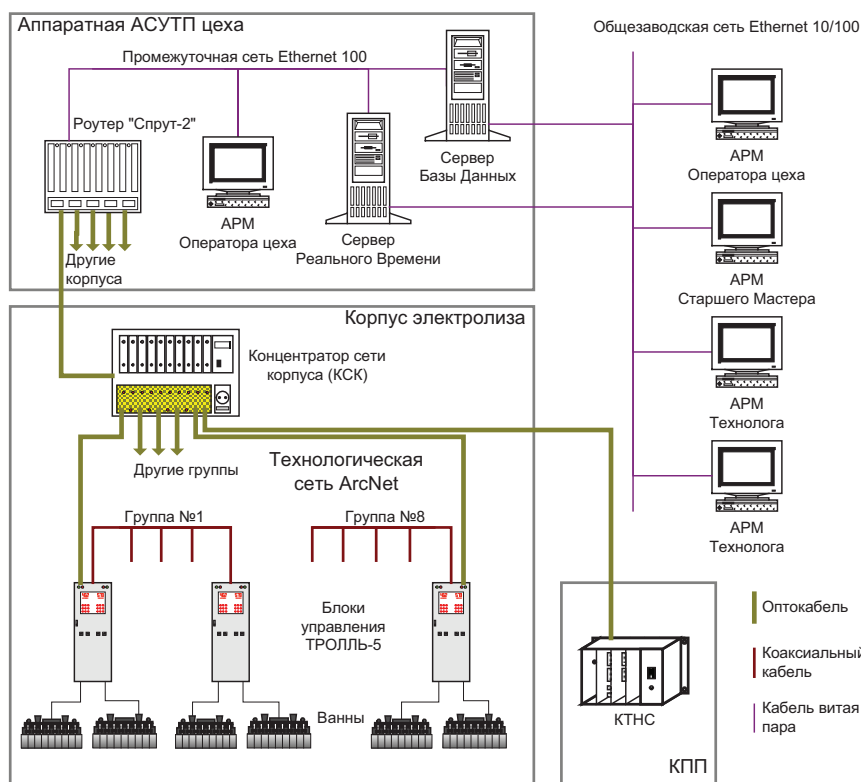


Рис. 2. Структура аппаратного обеспечения системы «ТРОЛЛЬ-5»

Основу аппаратного обеспечения системы составляют блоки управления электролизерами «ТРОЛЛЬ». Основу блока управления «ТРОЛЛЬ» составляет программируемый PC-совместимый контроллер фирмы Octagon Systems. Контроллеры MicroPC используют всю мощь процессоров Intel для обработки данных и управления в реальном времени. Блоки управления «ТРОЛЛЬ» установлены в корпусе электролиза по одному на два электролизера. Блоки управления соединены между собой коаксиальным кабелем в группы. Группы подключены по схеме «звезда» к концентратору сети корпуса (КСК), представляющего собой оптоволоконный хаб сети ArcNet. К концентратору подключается также и Контроллер тока и напряжения серии (КТНС), установленный на КПП, который производит замер и раздачу по блокам управления значения тока серии.

Концентраторы сети корпусов подключены по оптоволоконному кабелю к маршрутизатору системы «ТРОЛЛЬ». Маршрутизатор устанавливается в помещении пультовой АСУТП. Там же установлены серверы системы:

- сервер реального времени (СРВ);
- сервер базы данных (СБД).

С одной стороны, серверы получают информацию от маршрутизатора системы. С другой стороны, серверы открывают доступ к данным из заводской сети. Любой компьютер, подключенный к сети предприятия, может иметь доступ как к данным в реальном времени (через СРВ), так и к накопленным данным, сводкам, отчетам (через СБД).



Рис. 3. Блок управления «ТРОЛЛЬ-5»

Блоки управления «ТРОЛЛЬ» адаптированы для всех типов электролизеров, для электролизеров с предварительно обожженными анодами, для электролизеров с верхним и боковым токоподводом, для электролизеров с различным количеством двигателей перемещения анода и анодного кожуха, для электролизеров с АПГ.

Высокая тактовая частота контроллера позволяет обрабатывать входные данные и формировать выходные сигналы с различной длительностью, от 0,055 сек. до требуемой. Это позволяет легко адаптировать систему для работы с любыми механизмами перемещения анода (например – длительность подачи сигнала на перемещение анода на НАЗе, где очень быстрые механизмы, начинается с 0,2 сек.), любыми типами дозирующих устройств АПГ (например, для аэродозаторов используется длительность сигнала с шагом настройки 0,055 сек.). А вот в АСУ ТП «СААТ» тактовая системная частота равна 1 секунде, что несколько ограничивает применение «быстрых» и требующих тонкой настройки механизмов.

Алгоритмы «ТРОЛЛЬ»

АСУТП «ТРОЛЛЬ» имеет самое современное алгоритмическое наполнение:

- регулирование междуполюсного расстояния (МПР);
- сопровождение выливки металла;
- сопровождение перестановки штырей (замены анодов);
- сопровождение перетяжки анодной рамы;
- подергивание анодного кожуха;
- определение и гашение волнений металла;
- сопровождение анодных эффектов;
- автоматическое гашение анодных эффектов (качанием анодного массива и учащенным усиленным питанием глинозема во время АЭ);
- управления концентрацией глинозема для ванн с АПГ, с автоматическим подбором уставки АПГ;
- предупреждения о необходимости перетяжки анодной рамы.

Подобный набор алгоритмов имеется на вооружении практически всех современных АСУТП в мире, а вот об их эффективности и адаптивности к электролизерам различных типов можно спорить. Можно и до бесконечности их совершенствовать или настраивать, зачастую для этого нужна команда программистов, а в АСУТП «ТРОЛЛЬ», настройки может выполнить квалифицированный инженер-технолог.

Для 5-й серии ИркаЗа был существенно переработан алгоритм автоматической подстройки частоты подачи глинозема – «Уставки АПГ». В связи с тем, что на момент запуска системы не были определены поставщики глинозема, не изучены изменения свойств глинозема, поступающего на завод и в дальнейшем прошедшего через систему «сухой» газоочистки, что существенно влияет на разбег в свойствах текучести глинозема, была расширена зона допустимой подстройки «Уставки АПГ» до 50 %.

Это позволило системе автоматически подстраиваться практически под любой поступающий глинозем.

Настройка АСУТП «ТРОЛЛЬ»

После установки и «развертывания» системы и настроек для конкретного завода, нет большой надобности в программистах для пользовательской настройки системы. В АСУ ТП «ТРОЛЛЬ» предусмотрена, так называемая Нормативно Справочная Информация (НСИ), состоящая более чем из 250 параметров, изменяя которые опытный инженер-технолог может настроить систему по своему желанию, вплоть до настроек параметров для конкретного единичного электролизера.

Поставляемая совместно с «ТРОЛЛЬ» программа «Редактора системного описания» позволяет открывать и закрывать отдельные параметры НСИ после настройки.

Система безопасности АСУТП «ТРОЛЛЬ» позволяет посредством кодов и паролей регламентировать возможности пользователей – от «ГОСТЯ – просто посмотреть», до «Эксперта – внести изменения на любом уровне».

Настройки системы не ограничены рамками НСИ, есть возможность оперативной настройки текущих параметров, как с верхнего уровня системы, так и непосредственно, с блока управления «ТРОЛЛЬ» электролизера.

Например: при изменении свойств глинозема можно изменить производительность дозатора в широчайших пределах непосредственно с БУ «ТРОЛЛЬ», а при массовом изменении, например, при переходе на работу на другой (большей или меньшей) дозе, есть возможность пропорционального изменения производительности дозаторов с верхнего уровня. Это позволяет перенастроить дозирование корпуса, серии или части ванн, получающих глинозем из одного силоса газоочистки, за пару нажатий кнопок компьютера на верхнем уровне системы.

Отображение информации в автоматизированном комплексе «ТРОЛЛЬ»

Отображение информации о работе электролизеров производится при помощи программы «Монитор ТРОЛЛЬ», установленной на любом компьютере в заводской сети.

Данная программа позволяет просматривать как работу всего корпуса, цеха, так и работу каждого электролизера.

В ней имеются «окна» просмотра:

- 3-минутного графика изменения напряжения и др. параметров;
- 3-секундного графика изменения напряжения, т.е. формы шумов (за прошедшие 3-е суток);
- просмотр формы изменения напряжения и параметров анодных эффектов;
- просмотр параметров и времени проведения регламентных операций;
- просмотр параметров МГД характеристик электролизеров;
- просмотр и настройка работы оборудования АПГ и ФС;
- просмотр перечня событий, происходящих во время работы ванн;
- сменные данные работы ванн;
- просмотр параметров напряжения и тока серии

Из программы «Монитор ТРОЛЛЬ», при наличии у пользователя соответствующих прав, можно производить настройку параметров и дистанционно управлять электролизером, включать и выключать регламентные операции, перемещать анод, управлять АПГ.

Встроенная система сводок и отчетов позволяет оперативно, не выходя из программы «Монитор ТРОЛЛЬ», проанализировать работу корпуса, бригады, звена или отдельного электролизера, по большинству параметров и в широком интервале времени, начиная со сменных (8-часовых данных). Хранимые данные, сводки и другую информацию можно распечатать на бумажный носитель или транспортировать в программы Microsoft Office или в OpenOffice.

Специально для 5-й серии ИркаЗа в программу «Монитор ТРОЛЛЬ» добавлены данные о работе, времени и качестве загрузки бункеров АПГ системой ЦРГ.

Подробно о структуре, аппаратном оснащении, программном обеспечении АСУТП «ТРОЛЛЬ» можно узнать на сайте компании «ТОКССОФТ», по адресу: <http://www.toxsoft.ru/>.

Система централизованной раздачи глинозема ЦРГ

За основу проекта системы ЦРГ взят проект СибВАМИ, доработан специалистами ТОКССОФТ, как в плане средств автоматизации системы, так и некоторых элементов конструкции.

5-я серия ИркаЗа оснащена четырьмя силосами для хранения фторированного глинозема, прошедшего через реакторы «сухой» газоочистки. Глинозем из этих силосов необходимо доставить до бункеров АПГ электролизеров, не позволяя им полностью опорожняться. Транспортировка глинозема производится посредством аэрожелобов, т.н. «ЦРГ низкого давления» или «Транспорт глинозема в псевдооживленном состоянии». Такой способ транспортировки глинозема широко известен в мировой практике и является наиболее экономичным и практически не ухудшающим свойства глинозема (минимальное истирание глинозема).

Состав ЦРГ

В состав ЦРГ входят:

- дутьевые комплексы – один на два силоса – в состав каждого дутьевого комплекса входят 4 воздуходувки;
- подсилосные аэрожелоба – для разгрузки глинозема из силоса и подачи его в магистральные аэрожелоба корпусов электролиза;

- магистральные аэрожелоба – для транспортировки глинозема вдоль участка корпуса;
- поперечные раздающие аэрожелоба – для загрузки бункеров АПГ на электролизерах;
- «Спутниковые» воздухопроводы – для подачи вентиляторного воздуха к аэрожелобам;
- электрозадвижки для переключения потоков воздуха с одного участка на другой;
- датчики давления вентиляторного воздуха;
- локальные релейные блоки – 16 шт., для отладки и проверки работы задвижек после ТО или ремонта;
- два шкафа управления сегментами ЦРГ «Север», «Юг» – позволяющих производить загрузку, как в автоматическом, так и в ручном режиме;
- сервер, для сбора и хранения данных о работе системы и организации связи с технологической сетью АСУТП «ТРОЛЛЬ», и заводской сетью в которой находятся «АРМы пользователей ЦРГ».

Общая длина аэрожелобов около 5,5 километров, наклон участков магистральных аэрожелобов ~ 3 % от горизонтали. В качестве пористой перегородки использована специальная ткань для аэрожелобов итальянского производства.

Принцип работы системы ЦРГ

Система ЦРГ по управлению разделена на два сегмента «Север» и «Юг», каждый из которых работает автономно и загружает электролизеры с двух силосов газоочистки.

Каждый сегмент ЦРГ разделен на 8 участков заправляющих по 10–15 электролизеров, загрузка участков производится последовательно. Последовательность и частота загрузки участков задаются пользователем из «АРМ ЦРГ» путем заполнения расписания загрузок, в котором можно задать внеочередную загрузку, для более длинных участков.

Длительность загрузки участка составляет 3–7 минут и зависит:

- от свойств текучести глинозема;
- уровня глинозема в силосе газоочистки;
- количества и давления вентиляторного воздуха;
- от степени опорожнения бункеров АПГ.

В настоящее время загрузка осуществляется 4–6 раз в сутки, а все ванны сегмента «Севера» или «Юга» загружаются за 5,5–6,0 часов в сутки, т. е. производительность ЦРГ составляет 75–80 т/час.

Обычно загрузки производятся при работе 3-х воздуходувок дутьевого комплекса.

Качество загрузки, т. е. наполнение бункеров АПГ определяется при анализе изменения давления в «спутниковом» воздухопроводе участка. Когда давление достигает заданного значения, система считает, что бункера заполнены, а также произошло заполнение раздающих и магистрального аэрожелобов участка. После чего выдается сигнал на заправку

следующего по расписанию участка. Переключением задвижек поток воздуха перенаправляется на следующий участок.

Если по каким-то причинам давление не достигает заданного значения, то по алгоритмам системы производится увеличение дутья (включается четвертая воздуходувка) на заданное время. Если и после этого давление не достигло нужного значения, то выдается аварийный сигнал, а загрузка считается не состоявшейся. Данные о времени, длительности и качестве загрузки передаются на АРМы ЦРГ и в АСУТП «ТРОЛЛЬ».

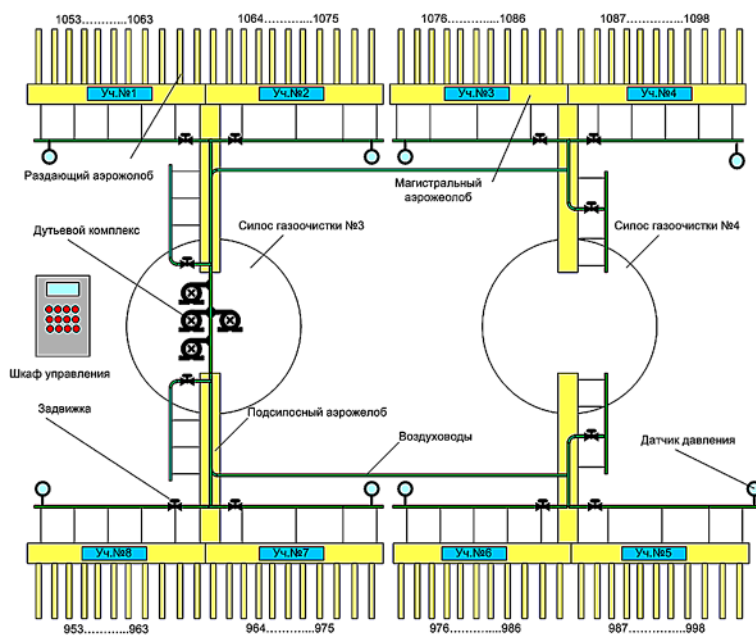


Рис. 4. Северный сегмент – системы ЦРГ

Система автоматической подачи глинозема (АПГ)

О глиноземе и его дозировании

Компании, проектирующие и эксплуатирующие электролизеры с точечной подачей глинозема, предъявляют высокие требования к качеству глинозема. Основными критериями при оценке качества, которого являются:

- фракционный состав;
- химический состав;
- влажность и ППП;
- угол естественного откоса.

Эти свойства определяют, скорость истечения глинозема из бункеров, скорость и полноту растворения глинозема в электролите, износ оборудования (при высоком содержании α -глинозема – корунда), истирание самого глинозема.

Для достижения приемлемого качества глинозема за рубежом проведена модернизация его производства, для получения т. н. «песчаного» глинозема.

В настоящее время отечественные глиноземные заводы выпускают, в основном, «мучнистый» глинозем, малопригодный для точечного питания ванн. Приведем для сравнения таблицу с требованиями к глинозему компании «Pechiney» и данные о наших отечественных глиноземах (табл. 1).

Таблица 1

Свойства отечественных глиноземов и требования, предъявляемые к глинозему компанией «Pechiney»

Свойства	Ед. изм.	Значение				
Поставщик		Требования Pechiney	АГК	Павлодар	УАЗ	БАЗ
Насыпная плотность	г/см ³	0.9	0.97	0.96	1.05	1.01
ВЕТ-поверхность	м ² /г	60-80	не опред.	не опред.	104.94	не опред.
Альфа-фаза	%	5.0	12.0	15.1	14.8	17.1
ППП	%	0.6-0.9	1.21	1.01	0.94	0.90
Содержание гидрата (Влага)	%	0-0.5	0.426	0.170	0.180	0.108
Содержание фракции +150мкм	%	0-0.5	не опред.	1.66	4.37	2.92
Содержание фракции -45мкм	%	0-10.0	не опред.	34.74	27.93	23.12
Угол естественного откоса	град	29-35	36.8	33.1	32.6	32.1

Как видно из таблицы, компания «Pechiney» не сможет и не будет использовать наши отечественные глиноземы, считая их не пригодными для точечного питания.

В таблицу сведены данные, усредненные по нескольким поставкам, разброс данных внутри которых может достигать 10–15 %. Не изучен в должной мере вопрос изменения свойств глинозема при «сухой» газоочистке, особенно при изменении погодных условий и степени насыщения фтором.

Поставщиками глинозема на 5-ую серию были УАЗ и БАЗ, в последнее время поставляется в основном глинозем с БАЗ.

В данных этой таблицы особое внимание надо обратить на содержание Альфа-фазы, т. е. корунда – превышенное ее содержание в 2,4–3,4 раза, кроме снижения скорости растворения и увеличения вероятности образования осадков на подине – увеличивает износ движущихся в глиноземе частей дозаторов.

Большой разбег в «Насыпной плотности» приведет к разбегу в весе разовой дозы при использовании объемных дозаторов.

А большой «Угол естественного откоса» увеличивает вероятность того, что клапанные дозаторы не будут наполняться глиноземом.

Технологами компании «ТОКССОФТ» изучался вопрос, как все же использовать «мучнистые» глиноземы для точечного питания?

Опыт показал, что для этого необходимо уменьшение разовой дозы и (или) увеличение количества точек питания.

Наши рекомендации при применении «мучнистых» глиноземов:

- одна точка питания на 35–60 кА тока серии;
- минимальная доза 80–100 грамм в точку при пробое на 4–5 дозу;
- максимальная доза 600–800 грамм в точку при пробое на 1–2 дозу;
- максимальная доза определяется только после проведения испытаний.

При уменьшении дозы с 1,2–1,3 кг/точку на зарубежных АПГ (песчаный глинозем) до 0,3–0,7 кг/точку на отечественных АПГ (мучнистый глинозем) резко повышаются:

- учет стоимости оборудования АПГ;
- учет износа традиционно применяемых механических дозаторов;
- учет возрастания расхода сжатого воздуха на дозирование и пробой.

Для решения этой проблемы специалистами компании, проведены работы по разработке, испытанию аэродозатора, применение которого позволило:

- изменять в широчайших пределах разовую дозу, применяя только электронные настройки системы. Это позволяет подбирать разовую дозу при смене поставщика глинозема или изменении состава электролита оперативно и с минимальными затратами;
- исключить износ дозаторов, так как в аэродозаторе нет движущихся в абразивной среде деталей, а это снижение затрат на эксплуатацию, ремонт, монтаж и демонтаж дозаторов. Эксплуатация аэродозаторов на Надвоицком алюминиевом заводе показала, что даже после дозирования 15000 тонн глинозема через один дозатор – износ пористой пластины не наблюдался. При снижении разовой дозы на клапанном дозаторе его износ увеличивается в 2–5 раз, что подтверждают данные с одного из современных заводов Сибири;
- добиться минимального расхода сжатого воздуха на дозирование. Замеры расхода сжатого воздуха на килограмм глинозема, в зависимости от его сыпучести, показали, что он колеблется от 0,28 до 0,33 нормальных литра воздуха, что в 3,5–7,0 раз меньше, чем при использовании механических дозаторов с приводом от пневмоцилиндров (сравнение приведено с дозаторами клапанного типа разработки СибВАМИ и ИТЦ);
- снять проблему НЕЗАПОЛНЕНИЯ ДОЗАТОРА глиноземом при плохой его текучести, которая присуща многим клапанным, тарельчатым и другим механическим дозаторам, имеющим мерный стакан в дозаторе.

В дискуссиях о достоинствах и недостатках дозаторов клапанного типа и аэродозаторов, несмотря на ряд достоинств аэродозатора, нам пеняют на то, что аэродозатор не может дозировать крупный и тяжелый мусор, а также то, что доза «плавает».

Хочется в очередной раз ответить на эти вопросы:

1. Господа, глинозем, согласно ГОСТ 30558–98, НЕ ДОЛЖЕН СОДЕРЖАТЬ ПОСТОРОННИХ ВКЛЮЧЕНИЙ, а если они появляются, то необходимо на стадии разгрузки, хранения, «сухой» газоочистки и в системе ЦРГ иметь ловушки или фильтры для улавливания мусора. Стоимость этого мероприятия – незначительна, а польза неоспорима, при применении любого типа дозаторов.

2. «Плавающая» доза – это реакция дозатора на изменение свойств текучести глинозема, нельзя считать это неисправностью дозатора, это можно даже считать ПОДСКАЗКОЙ для технологов, что если изменилась текучесть глинозема, то вероятнее всего изменится его растворимость и необходимо принимать меры технологического плана.

3. Мы прекрасно понимаем, что снижение или увеличение разовой дозы приведет либо к недостаточной подаче глинозема в электролит, либо к образованию осадков на подине, поэтому были созданы алгоритмы реакции системы на изменение величины дозы – «Автоматическая подстройка Уставки АПГ». Этот алгоритм, в отличие от многих зарубежных аналогов, не опирается на «точные» разовые дозы, подсчитывая суммарный вес которых вырабатывается второй критерий оценки концентрации глинозема – «Количество отданного глинозема», а на основе математической обработки первого критерия – «Изменения напряжения» – после чего и делаются выводы об увеличении или уменьшении частоты подачи глинозема.

Опыт эксплуатации системы АПГ с аэродозаторами, в течение года на 5-й серии ИркАЗа, при снабжении ее УАЗовским или БАЗовским глиноземами, показал правильность выбранных решений и возможность иметь высокие технико-экономические показатели.

Состав АПГ

Система АПГ точечного типа с 6-ю точками подачи глинозема, в одну из них подается фтористый алюминий из отдельного модуля АПФ.

В состав оборудования АПГ электролизера входит:

- 6 пробойников;
- 6 модулей АПГ;
- 1 модуль АПФ;
- пневмопульт;
- трубная разводка по электролизеру.

Пробойник

Пробойник оснащен пневмоцилиндром диаметром 160 мм и ходом 400 мм. Диаметр бойка – 90 мм. При давлении в сети сжатого воздуха в 0,55–0,6 МПа – пневмоцилиндр развивает усилие 7500–8000 Н.

Пробойник оснащен двумя направляющими штока, что обеспечивает отсутствие или значительное снижение радиальных нагрузок на нижний подшипник пневмоцилиндра. Направляющие оснащены узлами изоляции, а шток пробойника имеет изоляционную муфту, что наряду с изоляцией крепления самого пробойника и пневмоцилиндра обеспечивает двухступенчатую защиту от воздействия электрического тока, возникающего во время касания пробойника электролита. Защита обеспечивает возможность работы пробойника при анодных эффектах. Сжатый воздух для работы пробойника подается по трубной разводке $d=20$ мм и оснащенной спецрукавами высокого давления, негорючими, выдерживающими высокую температуру, а также обладающими высокими изоляционными свойствами.

Отработанный воздух из пневмоцилиндров пробойников сбрасывается в газоход, что обеспечивает низкий уровень шума и дополнительную продувку газоходов.

Модуль АПГ

Модуль АПГ предназначен для хранения и дозирования глинозема и состоит из:

- бункера емкостью 340–350 кг, с горловиной для подключения течек раздающих аэрожелобов системы ЦРГ и заправочной горловины, для загрузки бункеров краном в период ремонта или замены раздающего аэрожелоба. Суммарная емкость бункеров АПГ – 2040–2100 кг;
- дозирующего устройства с аэродозатором ТОКССОФТ – эксклюзивной разработки – специально для электролизеров 5-й серии ИркаЗа;
- трубной разводки $d=12$ мм, которая через спецрукав подключена к дозатору. Дозатор ТОКССОФТ управляется подачей воздушного импульса низкого давления по одной трубе.

Конструкция аэродозатора изображена на рисунке 6. Корпус дозатора представляет собой закрытый параллелепипед, верхняя грань которого выполнена из пористого материала. К корпусу по трубе подается импульс сжатого воздуха. Глинозем из бункера запирается за счет угла естественного откоса на верхней грани дозатора. Во время подачи импульса сжатого воздуха снимаются силы трения $F_{тр}$ и за счет силы тяжести F_t глинозем приходит в движение. Принцип работы изображен на рисунке 7.

Давление сжатого воздуха минимально и составляет 10–15 кПа.

Изменяя длительность воздушного импульса от 0,055 сек. до необходимой, можно изменять массу дозы. Для дозы в 0,7 кг длительность импульса составляет – 0,6–1,2 сек. Этот разбег необходим для компенсации неточностей при изготовлении дозаторов, неточностей (соблюдение горизонтальности) при установке его в бункер АПГ, различием свойств проницаемости у пористого материала.

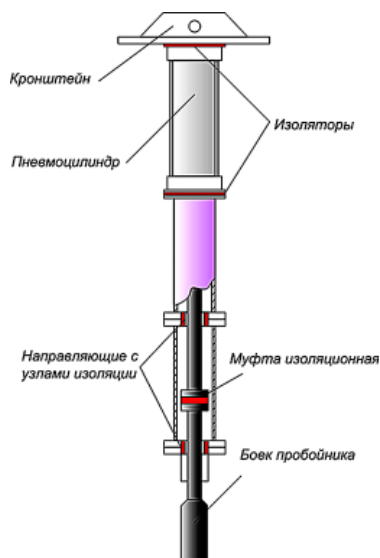


Рис. 5. Пробойник

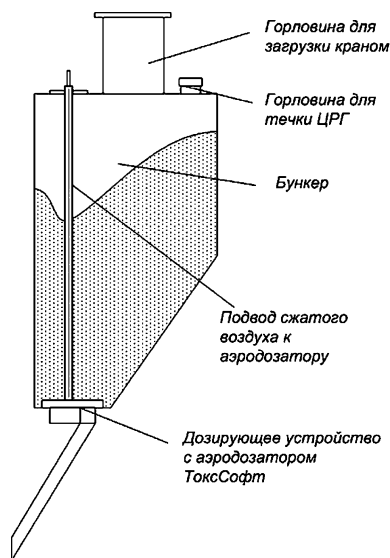


Рис. 6. Модуль АПГ

Для первичной настройки производительности дозаторов предусмотрена возможность простой и оперативной настройки непосредственно с блока управления «Троль». Для этого производится отбор и взвешивание дозы, а изменением параметра «Цикла дозатора» устанавливается необходимая величина дозы. Настройка одного дозатора занимает 15–30 сек. и требуется только перед началом эксплуатации АПГ.

В случае, если необходимо перенастроить дозу на всех ваннах, в АСУТП «ТРОЛЬ» предусмотрено пропорциональное изменение параметра «Цикл дозатора» с верхнего уровня системы. Для этого на нескольких ваннах (3–4 электролизера) производится определение коэффициента пропорциональности путем сравнения «Цикла дозатора» для старой и новой дозы и этот коэффициент применяют к остальным дозаторам АПГ. Время внесения изменений в величину дозы на всей серии с учетом отбора проб, определения коэффициента пропорциональности, займет не более получаса.

Вес дозирующего устройства ~ 6–7 кг, что позволяет монтировать и демонтировать его вручную, не используя кран.

Возможность быстрого изменения величины дозы позволила применить т. н. «Уси-

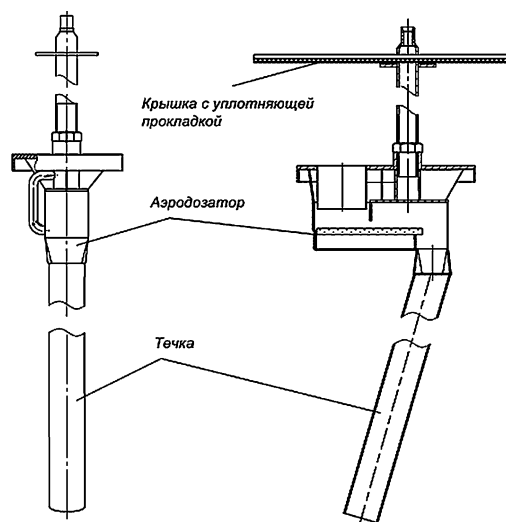


Рис. 7. Конструкция дозирующего устройства с аэродозатором ТОКССОФТ

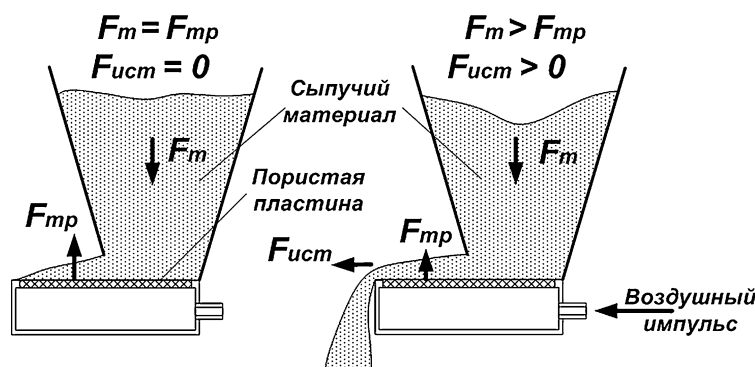


Рис. 8. Принцип работы аэродозатора ТОКССОФТ

ленные циклы дозатора» при гашении анодных эффектов (АЭ). В момент начала АЭ производительность дозатора изменяется в заданное количество раз, что позволяет за короткое время отдать в электролизер, необходимое для гашения АЭ количество глинозема, 70–200 кг за 20–30 секунд. Ни один механический дозатор не способен «накормить» электролизер во время анодного эффекта.

Модуль АПФ

Модуль АПФ (проект СибВАМИ) предназначен для хранения и дозирования фтористого алюминия, для поддержания заданного значения криолитового отношения электролита.

Модуль АПФ состоит из:

- бункера емкостью 370 кг, с заправочной горловиной для заправки бункера напольной техникой, емкость бункера обеспечивает 4–5 дневный запас фтористого алюминия;
- дозатора клапанного типа с разовой дозой ~ 0,7 кг, с пневмоприодом от цилиндра диаметром 63 мм и ходом 80 мм;
- трубной разводки $d=12$ мм, которая через спецрукава подключена к пневмоцилиндру дозатора.

Использование клапанного дозатора в модуле АПФ продиктовано заказчиком, поскольку планировалось использовать гранулированный фтористый алюминий, который испытывали на опытном участке Уральского алюминиевого завода и получили прекрасные результаты. Из-за редкого срабатывания дозатора фторсолей (несколько срабатываний в сутки) и низких абразивных свойств AlF_3 , а также при использовании гранулированных материалов использование клапанного дозатора вполне оправдано.

Аэродозатор при работе с гранулами с широким разбросом в размерах (от 0,1 до 10 мм) малоэффективен.

К недостаткам клапанного дозатора можно отнести его большой вес. В сборе с пневматикой он составляет ~ 50–55 кг, для его монтажа или демонтажа требуется кран.

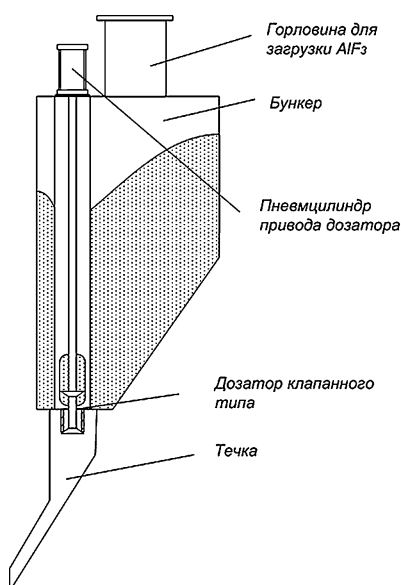


Рис. 9. Модуль АПФ

Пневмоаппаратура

Пневмоаппаратура – фильтр грубой очистки, фильтр-влагоотделитель, пневмопереключатели для пробойников, дозатора фторсолей, пневмоклапаны дозаторов глинозема, ресивер и клапан для продувки балки-коллектора размещены в герметичном, термостатированном шкафу, который размещен на опоре балки-коллектора с глухого торца.

Пневмопульт размещен на удобной для обслуживания высоте.

Пневмопульт установлен на изоляторах, а с трубной разводкой соединен через гибкие спецрукава высокого давления и с высокими изоляционными свойствами.

Для работы аэродозаторов сжатый воздух редуцируется до давления 0,08 мПа, далее накапливается в ресивере, а затем через дроссель, с понижением давления до 10–15 кПа, подается на пневмоклапаны – дозаторов глинозема.

В случае попадания на пластину дозатора посторонних предметов, мусора, пены «Макрофлекс» и т. п. предусмотрен режим «Ручной» продувки дозатора сжатым воздухом высокого давления – 0,6 мПа.

Установленный в пневмопульте клапан для продувки балки-коллектора – периодически включается на 1–2 минуты. Периодичность и продолжительность продувки задается из программы «Монитор ТРОЛЛЬ» как текущий параметр.

Расход сжатого воздуха

Как отмечалось выше, что аэродозаторы потребляют незначительное количество сжатого воздуха, интересно было бы сравнить максимальный минутный расход сжатого воздуха для АПГ различных конструкций и с различным количеством точек.

В связи с тем, что используются разные по типоразмерам пневмоцилиндры и различные дозаторы, расход сжатого воздуха практически одинаков при разном количестве точек АПГ, причем самый низкий у АПГ ТОКСОФТ®.

Таблица 2

Расход сжатого воздуха на работу АПГ различных конструкций

Параметры пневмо-аппаратуры	Ед. изм.	АПГ ТоксСофт		АПГ СибВАМИ (УАЗ-оу)		АПГ одного из современных заводов Сибири	
		Аэро-дозатор	Про-бойник	Клапанный дозатор	Про-бойник	Клапанный дозатор	Про-бойник
Диаметр цилиндра	мм		160	63	160	80	200
Диаметр штока	мм		40	20	40	20	50
Ход штока	мм		400	80	400	100	400
Давление	атм	0,015	6	6	6	6	6
Количество точек питания	шт	6	6	6	6	4	4
Масса дозы	кг	0,7		0,7		1,2	
Расход сжатого воздуха в минуту	н.л в мин	0,99	408,80	14,20	408,80	17,03	425,84
Максимальный расход сжатого воздуха в минуту на пробойники и дозаторы глинозема	н.л в мин	409,79		423,00		442,87	

Заключение

В заключение доклада хотелось бы опять заострить внимание на вопросах – Что же такое КОМПЛЕКС АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА 5-Й СЕРИИ ИРКАЗА? И какова эффективность его внедрения?

Как видно из доклада, три системы, входящие в комплекс: АСУТП «ТРОЛЛЬ», система ЦРГ и система АПГ, – взаимосвязаны и дополняют друг друга, минимизируют недостатки и подчеркивают преимущества, а также они стали неотъемлемой частью самого электролизера. Комплекс помогает электролизеру выполнять самую главную его задачу – переработку глинозема в металл, с наименьшими затратами и максимальной эффективностью. Он осуществляет доставку глинозема от силосов газоочистки, до электролизера, дозирует его в соответствии с потребностью электролизера в электролит, исключая образование осадка на подине и при этом, не доводя концентрацию глинозема до критически малой, при которой возникает анодный эффект. При возникновении «случайных» (а по-другому не скажешь – при частоте анодных эффектов – 0,02 АЭ на ванну в сутки), комплекс позволяет быстро, а чаще автоматически «погасить» АЭ, управляет напряжением на электролизере, минимизируя расход электроэнергии, сопровождает все регламентные операции.

Несмотря на то что, на 5-й серии в течение 2009 года продолжались массовые пуски новых электролизеров, а это всегда отрицательная «встряска» для работающих ванн, получены превосходные результаты, которые при нормальной работе серии определенно будут выше.

В таблице 3 приведены предоставленные заводом показатели.

Таблица 3

Технико-экономические показатели 5-й серии за 2009 год

Показатель	Ед.изм.	Янв	Февр	Март	Апр	Май	Июнь	Июль	Авг	Сент	Окт	Нояб	Дек	2009
Выход по току	%	93,57	93,56	93,51	93,16	93,03	93,25	93,51	93,47	93,41	93,43	93,74	93,71	93,45
Удельный расход эл. эн.	кВт·ч/т	14578	14694	14419	14308	13147	14225	14164	13895	13978	13981	13915	13877	14098
Частота АЭ	шт/в-сут	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,05
Сортность, высшие сорта (А85, А8, А7, А7Э)	%	100	100	99,47	95,43	96,07	96,54	99,66	99,1	97,44	99,65	99,62	100	98,58
Количество действующих ванн на конец месяца	шт	117	117	119	128	137	142	142	145	154	154	154	154	139

КОМПЛЕКС АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА 5-Й СЕРИИ ИРКАЗА выполнен компанией ТОКССОФТ «ПОД КЛЮЧ», т. е.:

- проектирование и изготовление, а также программное обеспечение АСУТП «ТРОЛЬ»;
- проектирование и изготовление системы АПГ;
- изготовление системы ЦРГ и монтаж оборудования.

Монтаж, внедрение и освоение Комплекса были бы невозможно без участия сотрудников РУСАЛА, оказывающих посильную помощь в организации работ, в разрешении спорных и сложных вопросов, подборе технологических параметров.

Особо хотелось бы выделить следующих людей, оказавших помощь в осуществлении проекта АСУТП 5-й серии:

Картавцев Алексей Васильевич – генеральный директор ООО «РУСАЛ Инжиниринг-Иркутск».

Бавыкин Сергей Геннадьевич – руководитель направления электролизного производства 5-й серии.

Исайченко Владислав Юрьевич – начальник 5-й серии ИркаЗа.

Минеев Владимир Викторович – организатор АПГ и АХ 9 корпуса.

Загерсон Алексей Сергеевич – организатор АПГ и АХ 10 корпуса.

Жердев Алексей Сергеевич – начальник ОУТ – ОА 300М.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grjothelm K., Welch B.J. Aluminium Smelter Technology. –Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1988. – 327 с.

2. Исаева Л. А., Поляков П. В. Глинозем в производстве алюминия электролизером. – Красноярск: Изд. дом ОАО БАЗ, 2000. – 199 с.

3. A. T. Tabereaux, «Impact of AE Kill Strategies on CF₄ Emissions» 9th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference, 4–9 Nov. 2007, pp.127–138.

4. «Описание алгоритмов № 31–2201/01 системы ТРОЛЬ – 5», Рабочая документация ОАО «ТоксСофт» Москва, 2003 год.

5. Хазарадзе Т. О. «Автоматизированный комплекс «Троль –5». Презентация на Саяногорском алюминиевом заводе 2001 год.

6. Скворцов А. В. Галлов Н. А. «Отечественная система транспортировки глинозема» – доклад на конференции «Алюминий Сибири – 2007».

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ПЕКА НА СВОЙСТВА ОБОЖЖЕННЫХ АНОДОВ

С.С. Жучков¹, С.А. Храменко²

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

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

Компания РУСАЛ планирует строительство новых алюминиевых заводов. На новых заводах будет использоваться технология обожженных анодов, и предусмотрено строительство цехов по производству углеродных анодных блоков. Анодные блоки изготавливают на основе композиции нефтяного кокса и каменноугольного пека. На фоне растущего дефицита углеродного сырья обеспечение нового анодного производства качественным и стабильным сырьем является важной технологической задачей.

В лаборатории углеродных материалов инженерно технологического центра ООО «Рус-Инжиниринг» проведены сравнительные исследования каменноугольных пеков двух потенциальных поставщиков новых заводов. Пеки имеют близкие температуры размягчения (табл. 1), но получены по разным технологиям: пек поставщика А – термообработкой, пек поставщика Б – вакуумной дистилляцией.

Таблица 1

Свойства пеков

Пек каменноугольный	Постав- щик	Трам (Mettler), °C	Летучие, %	Коксовый остаток, %	Нерастворимые вещества, %		Вязкость, сР	
					TI	QI	155 °C	185 °C
Термообработанный	А	121	51	60	34	11	8700	750
Вакуумдистиллированный	Б	120	57	55	30	6	4600	640

Из таблицы 1 видно, что между пеками наблюдается существенная разница по следующим показателям: коксовому остатку, содержанию летучих, количеству веществ, не растворимых в толуоле (TI). Особенно большая разница между пеками наблюдается в значениях вязкости и содержании веществ, нерастворимых в хинолине (QI). Обзор литературы показал, что такая разница в свойствах типична для пеков, полученных вакуумной дистилляцией и термообработкой [1, 2]. Для оценки влияния свойств пеков на свойства обожженных анодов проводят испытания с изготовлением партий лабораторных анодов [2, 3]. С этой целью в лаборатории углеродных материалов для каждого пека были изготовлены партии лабораторных анодов с содержанием пека 12 %, 13 %, 14 % и 15 %. В качестве наполнителя использовали прокаленный нефтяной кокс следующего грансостава:

Крупный (-12,5+4) мм	– 30 %
Средний (-4+1) мм	– 20 %
Отсев (-1+0) мм	– 20 %
Пыль (число Блэйна 3500)	– 30 %

Смешение анодной массы проводили в интенсивном смесителе Айрих. Аноды (по два для каждой концентрации пека) диаметром 160 мм и высотой 150 мм формировали вибропрессованием [4]. Условия изготовления анодов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Протокол приготовления анодов

Условия смешивания и формования	
Подогрев коксовой шиты	200 °C
Время смешивания	5 мин
Обороты активатора	1300 об./мин
Температура смешивания	200 °C
Температура формования	180 °C
Время вибрации	60 сек.
Протокол обжига:	
0–600 °C	10 °C/ч
600–1100 °C	30 °C/ч
Выдержка при 1100 °C	10 ч

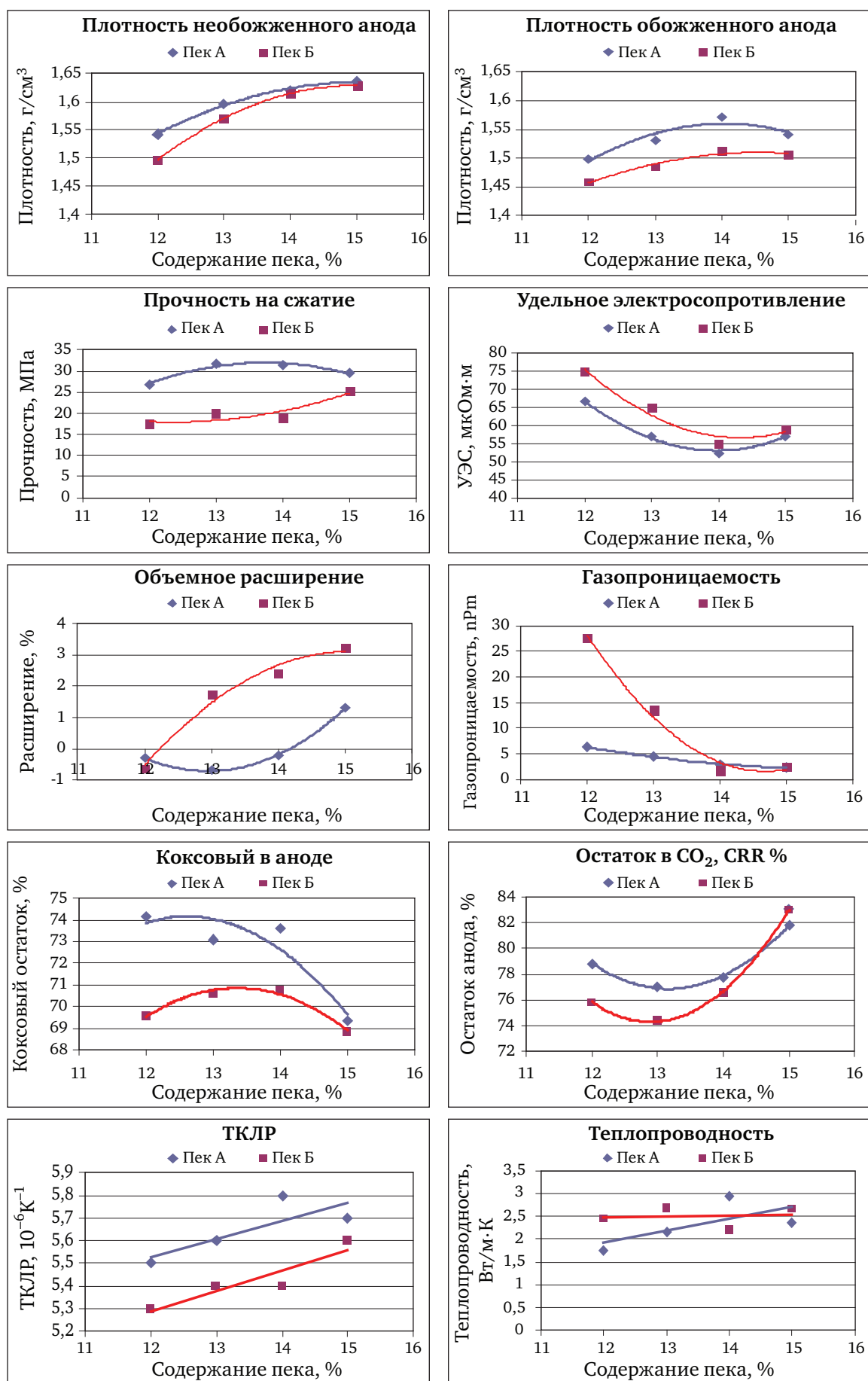


Рис. 1. Свойства обожженных анодов на пеках А и Б

После обжига из анодов были взяты по 4 керны, на которых были определены десять типичных свойств анода. Графики, демонстрирующие результаты тестирования, приведены на рисунке 1.

По результатам, представленным на рисунке 1, можно сделать следующие заключения: исходя из требований алюминиевой промышленности, аноды, приготовленные на пеке А, имеют лучшие свойства по большинству показателей. На графиках просматривается зависимость свойств анодов от количества пека. Чем выше содержание пека, тем меньше разница в свойствах между анодами, приготовленными на пеках А и Б.

Кроме различий в физико-механических свойствах аноды, приготовленные с пеками А и Б, по-разному вели себя при обжиге. На рисунке 2 показаны образцы анодов с содержанием пека 14%. На кернах анодов с пеком Б (рис. 2б) видно вертикальные трещины.

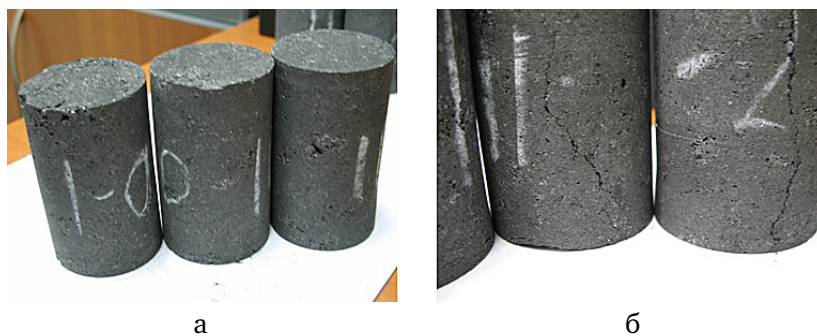


Рис. 2. Образцы обожженных анодов:
а) с пеком А; б) с пеком Б

Появление вертикальных трещин при обжиге относят к [5] релаксации упругих напряжений, возникших в ходе формовки и охлаждения зеленых анодов, или к выделению газов коксования пека. В работе [6] показано, что появление вертикальных трещин зависит от следующих факторов: давления и температура прессования, скорости охлаждения после формовки, скорости освобождения газов коксования. Было установлено, что скорость нагрева до 200 °С должна быть не более 10 °С/ч [7]. Этим требованиям соответствует режим обжига, приведенный в табл. 2. Можно сделать вывод, что аноды на пеке А более устойчивы к трещинообразованию, чем аноды на пеке Б. Это может быть следствием как меньшего содержания летучих, так и большего содержания QI в пеке А. В литературе имеются данные по влиянию количества газов коксования пека на возникновение трещин при обжиге [5, 6, 7]. Однако вопрос о влиянии веществ, нерастворимых в хинолине, на трещиностойкость анодных блоков не обсуждался. Это будет предметом дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Rhedey, Laboratory evaluation of a low Quinoline Insolubles coal-tar pitch as anode binder, *Light Metals 1990*, 1990, 605–608.
2. Robert H. Wombles, John Thomas Baron, Laboratory Anode Comparison of Chinese Modified Pitch and Vacuum Distilled Pitch, *Light Metals 2006*, 2006, 535–540.
3. Wombles, Robert H., Sadler, Barry, «The Effect Of Binder Pitch Quinoline Insolubles Content On Aluminum Anode Physical Properties», 8th Australasian Aluminum Smelting Technology Conference, September 2004.
4. Жучков С. С. и др., Испытание лабораторного вибропресса и оптимизация параметров вибропрессования анодных блоков, «Алюминий Сибири 2009», 2009, с.
5. Meier M. W. Cracking Behavior of Anodes, R&DCarbon Ltd., 2000.
6. M. Jarry (1977), «Elaboration des Anodes Precuites en Carbone Agglomeré pour l'Industrie de l'Aluminium», Ph. D. thesis, l'universite scientifique et medicale de Grenoble, France
7. R. C. Perruchoud (1992 b), «Impact of the Forming and Baking Conditions on the Anode Cracking During the Baking», RDC report A-1277, (unpublished results of a private study carried out for an RDC customer)

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ КОКСОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ОБОЖЖЕННЫХ АНОДОВ

В.М. Половников¹, И.В. Черских¹, Е.А. Старцев²

¹ Дирекция технологии алюминия ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

² Департамент технологии ОП ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Саяногорск, Россия

Введение

Постоянно меняющиеся условия рынка вызывают необходимость расширения корзины нефтяных коксов, используемых для производства анодной массы и обожженных анодов. В соответствии с общемировой тенденцией снижения качества добываемой нефти повышается доля вовлечения коксов с высоким содержанием серы. Практика использования нефтяных коксов в последние 10–15 лет позволяет сделать вывод о негативном влиянии повышения содержания серы на технологию анода Содерберга – увеличиваются выбросы SO₂, происходит ускоренная коррозия штырей, увеличивается содержание примесей в металле, что приводит к его загрязнению и снижению сортности. Влияние содержания серы и других примесей на технологию обожженных анодов, их воздействие на качество анодов и процесс электролиза также достаточно подробно освещены в многочисленных публикациях зарубежных авторов.

Исторически сложилось, что на Саяногорском алюминиевом заводе в производстве обожженных анодов использовался кокс с достаточно низким содержанием серы (до 1,5%) и практического опыта работы с коксами, содержащими серу до 3% и более, не было. В связи с этим были проведены первые промышленные испытания кокса с содержанием серы, превышающем обычный уровень более чем в 2 раза. В данной статье представлены результаты испытаний – влияние повышения серы на качество обожженных анодов, на показатели работы электролизеров, а также сделана попытка интерпретировать полученные результаты и последствия, вызванные изменением содержания серы и других примесей в обожженных анодах, с позиции существующих знаний.

Обзор зарубежного опыта

Как и предсказывалось десятилетие назад [1], в настоящее время наблюдается дефицит анодного кокса надлежащего качества. Снижение качества, в первую очередь, касается одной из основных характеристик – чистоты, определяющей пригодность кокса для производства анодной массы/обожженных анодов. Возрастает доля коксов с повышенным содержанием серы и примесей. Причина известна – качество сырой нефти, поступающей на нефтепереработку, продолжает ухудшаться; высокосернистые соединения более доступны и дешевле, чем нефть парафинового основания с низким содержанием серы. Неорганические химические примеси в сырой нефти, не удаленные при обессоливании, остаются в коксе, если только (в редких случаях) у нефтеперерабатывающего предприятия нет технологических приемов десульфуризации/деминерализации. Неудаленные металлы и сера скапливаются в потоке осадков, а далее, после процесса коксования, в коксе. Поэтому, содержание металлических примесей в сырой нефти, в частности ванадия, обычно растет пропорционально содержанию серы.

Вопросы применения высокосернистых коксов на зарубежных предприятиях преимущественно сводятся к следующим направлениям:

- определение оптимальных схем смешивания коксов с различным содержанием серы;
- поиск технологических решений, позволяющих снизить степень термической десульфуризации при прокаливании сырого кокса и обжиге анодов.

Большинство алюминиевых предприятий используют способ шихтовки коксов. Шихтовка может производиться при прокаливании кокса, непосредственно при производстве

анодов или комбинацией обеих способов. На алюминиевых предприятиях с целью обеспечения экологических требований по выбросам SO_2 , высокий уровень серы может быть скомпенсирован шихтовкой с низкосернистыми коксами. В результате разность в уровне содержания серы в коксах, используемых в шихте, может значительно различаться. Например [2], для того чтобы достигнуть содержания серы в суммарном коксе 2,5–3,0% кокс с уровнем серы 1–2% может быть смешан с коксом с серой 4–6%.

По принципам подбора оптимальных схем смешения прокаленного кокса с различным содержанием серы, опробованным в лабораторных и промышленных условиях, опубликовано несколько работ:

1. Завод Alcoa Deschambault [3, 4] – подход заключался в подборе гранулометрии, исходя из гипотезы о том, что кокс, сформированный при пиролизе пека (связующего), является наиболее склонным к реакции в CO_2 . Большая часть пека используется, для того чтобы связать более тонкие коксовые фракции, следовательно у пылевых фракций будет больше плотного контакта с коксом из пека. Если это так, то наличие кокса с высокой серой во фракции пыли, в большей «близости» к пековому коксу, должно уменьшить его реактивность. Перераспределяя в суммарном составе шихты анода низкосернистый кокс в крупнозернистые фракции и увеличивая использование высокосернистого кокса в пылевых фракциях, вероятность того, что сера может ингибировать влияние натрия, снижая реактивность анода в CO_2 , увеличивается. Это было подтверждено в лабораторных и промышленных испытаниях при производстве и эксплуатации анодов.

2. Завод Albras [5] – осуществлялся подбор оптимальной шихтовки двух коксов различных поставщиков. Был определен рецепт (весовое соотношение) смешения коксов, при котором обеспечиваются требуемые качественные характеристики обожженных анодов, не ниже чем при работе в режиме «монокок».

В обеих работах делается акцент на том, что при подборе шихтовок нельзя ограничиваться только принципом усреднения содержания примесей и снижения карбоксиреактивности анодов. Например [3], если смешивать низкосернистый кокс с низкой плотностью и высокосернистый кокс с высокой плотностью, плотность конечной смеси для анода будет уменьшаться при подаче материала с более высокой плотностью (и серой) в систему пылеприготовления.

Потеря серы во время прокаливания нефтяного кокса – очевидное явление и обычно упоминается как термическая десульфуризация или просто, десульфуризация. Многочисленные исследования говорят о том [2], что потеря серы увеличивается как при увеличении температуры прокаливания, так и при увеличении исходного содержания серы в коксе. Десульфуризация кокса при прокаливании увеличивает его микропористость и негативно влияет на свойства, такие как действительная плотность и реактивность. Дальнейшая десульфуризация происходит в анодах в результате продолжительной выдержки во время обжига [2, 3, 6]. Десульфуризация обожженных анодов – важный фактор, который оказывает влияние на химическую реактивность анодов. Считается [6], что при этом процессе химически реакционная площадь поверхности анодов увеличивается. Любая потеря атомов серы в структуре анода создает дополнительную площадь поверхности, таким образом, помогая газу реагировать с большим количеством атомов углерода анода. Кроме того происходит уменьшение содержания серы, которая как известно [7,8], является ингибитором реакции Будуара. При неизменном содержании катализаторов реакции (в первую очередь Na) такое снижение приводит к увеличению реакционной способности анода.

Особое внимание уделяется степени прокаливания сырого кокса – необходимо избегать «перепрокала» [2]. Предполагается, что частичное нарушение или разрушение связей углерода с серой во время прокаливания может приводить к дестабилизированной структуре, которая более способна к десульфуризации во время обжига анода. По имеющейся информации [2], на некоторых предприятиях проводится ревизия спецификаций в сторону снижения технических требований к действительной плотности кокса (2,00–2,05 г/см³), используемого для производства обожженных анодов.

В статье [6], приводятся результаты работы, проведенной в течение 2007–2009 гг на заводе Alba, с целью минимизации десульфуризации во время обжига. На практике показано, что управление десульфуризацией через снижение степени обжига – одно из направлений в уменьшении пенообразования и расхода углерода на электролизерах с повышенной силой тока.

Промышленное использование высокосернистого кокса

При проведении промышленных испытаний высокосернистого кокса в производстве обожженных анодов на ОАО «РУСАЛ Саяногорск» стояли следующие технологические задачи:

- оценить влияния на качественные характеристики анодов;
- подобрать оптимальные схемы вовлечения, в том числе смешения с другими коксами;
- оценить результаты промышленного использования при производстве анодов и при их эксплуатации в электролизе.

Влияние содержания примесей на характеристики кокса

В рамках проведения испытаний использовался высокосернистый кокс «Сланцы». Под этим названием условно обозначен высокосернистый кокс российского производства – ОАО «НУНПЗ» и ОАО «Уфанефтехим», прокаленный на ОАО «Завод «Сланцы».

Результаты анализа качества рассматриваемого кокса в сравнении с качественными характеристиками типичных коксов, используемых на заводе, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Качественные характеристики коксов*

		Сланцы	ОНПЗ	Gaocheng	ВНПЗ	TianLi	НовЭЗ-ОНПЗ	НовЭЗ-ВНПЗ	Атырау	Среднее
Истинная плотность, г/см ³	Среднее	2,079	2,089	2,079	2,077	2,078	2,078	2,083	2,100	2,080
	Станд.от.	0,042	0,008	0,011	0,011	0,012	0,014	0,009	0,009	0,012
УЭС, Ом*мм ² /м	Среднее	493	475	472	472	472	492	481	490	479
	Станд.от.	32	19	21	30	24	10	28	10	26
Зольность, %	Среднее	0,67	0,15	0,44	0,16	0,40	0,25	0,19	0,26	0,44
	Станд.от.	0,13	0,06	0,19	0,04	0,18	0,06	0,06	0,04	0,23
Содержание серы, %	Среднее	3,18	1,19	1,40	1,50	0,98	1,34	1,48	1,50	1,76
	Станд.от.	0,21	0,05	0,13	0,04	0,16	0,06	0,07	0,09	0,89
Содержание, %:										
Fe	Среднее	0,094	0,034	0,072	0,026	0,058	0,046	0,036	0,052	0,067
	Станд.от.	0,032	0,065	0,042	0,008	0,042	0,027	0,013	0,012	0,043
Si	Среднее	0,065	0,025	0,051	0,008	0,049	0,032	0,018	0,009	0,048
	Станд.от.	0,026	0,008	0,037	0,005	0,030	0,007	0,008	0,003	0,033
Na	Среднее	0,011	0,006	0,010	0,012	0,005	0,011	0,012	0,028	0,010
	Станд.от.	0,004	0,002	0,003	0,002	0,002	0,008	0,003	0,006	0,006
Ca	Среднее	0,018	0,004	0,029	0,006	0,034	0,010	0,010	0,020	0,023
	Станд.от.	0,015	0,002	0,009	0,003	0,018	0,004	0,005	0,004	0,017
V	Среднее	0,107	0,015	0,018	0,020	0,017	0,018	0,020	0,020	0,045
	Станд.от.	0,017	0,001	0,004	0,002	0,004	0,002	0,002	0,004	0,042
Ni	Среднее	0,0384	0,0126	0,0291	0,0131	0,0194	0,0117	0,0127	0,0242	0,0262
	Станд.от.	0,0068	0,0019	0,0035	0,0022	0,0019	0,0021	0,0021	0,0052	0,0105
Ti	Среднее	0,0017	0,0002	0,0010	0,0006	0,0008	0,0004	0,0004	0,0007	0,0010
	Станд.от.	0,0019	0,0001	0,0003	0,0003	0,0005	0,0002	0,0002	0,0005	0,0012
Содержание фракции, %:										
+6,0мм	Среднее	39,3	24,8	45,1	32,1	33,9	15,7	30,3	32,8	35,3
	Станд.от.	10,5	7,6	7,5	11,9	5,0	7,9	15,0	9,3	11,3
-6,0 +1,0мм	Среднее	36,7	44,0	34,1	37,0	36,6	37,6	38,9	34,3	37,0
	Станд.от.	5,6	4,6	4,5	5,7	2,9	6,1	6,9	4,9	5,6
-1,0мм	Среднее	24,0	31,2	20,8	30,9	29,5	46,8	30,9	32,9	27,7
	Станд.от.	6,5	6,7	3,9	9,1	4,8	14,0	13,1	5,8	8,6
Насыпная плотность, г/см ³	Среднее	0,95	0,80	0,85	0,92	0,90	0,82	0,86	0,84	0,88
	Станд.от.	0,07	0,05	0,02	0,05	0,02	0,03	0,04	0,01	0,07
Реакционная способность в СО ₂ , %	Среднее	7,9	9,7	18,0	16,6	14,9	14,8	17,3	35,7	14,6
	Станд.от.	2,1	1,3	2,9	1,3	4,1	4,0	2,0	5,3	7,0
Температура воспламенения, оС	Среднее	589	599	602	596	632	596	589	585	601
	Станд.от.	12	13	15	17	22	12	8	4	23
Реакционная способность в воздухе, %/мин	Среднее	0,51	0,38	0,35	0,59	0,14	0,41	0,50	0,56	0,40
	Станд.от.	0,19	0,18	0,17	0,19	0,22	0,15	0,11	0,07	0,24

* – ОНПЗ и ВНПЗ – кокс Омского и Волгоградского НПЗ; НовЭЗ-ОНПЗ и НовЭЗ-ВНПЗ – кокс этих же изготовителей, прокаленный на Новосибирском электродном заводе; Gaocheng и TianLi – кокс поставщиков КНР, Атырау – кокс Атырауского НПЗ (Казахстан).

По результатам испытаний данного кокса было отмечено: содержание серы более чем в 2 раза превышает типичный уровень; содержание ванадия достигает 0,1 %; как и все высокосернистые коксы, он характеризуется высоким содержанием никеля; отмечается очень высокое содержание железа и кремния. В целом, сумма содержания всех примесей в 2 раза выше типичного среднего уровня.

Несмотря на одно из самых высоких содержаний каталитических примесей – Na и Ca, в коксах «Сланцы» реакционная способность в токе СО₂ (PCCO₂) имеет наименьшее значение среди представленных коксов – в среднем 7,9% (рис. 3).

При этом температура воспламенения одна из самых низких, что свидетельствует о сравнительно большой реакционной способности на воздухе (PCB).

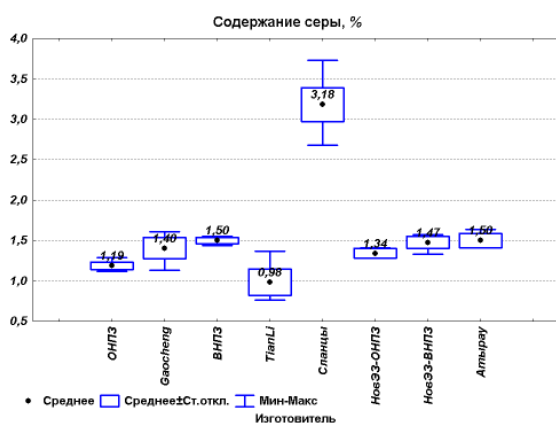


Рис. 1. Содержание серы в коксах

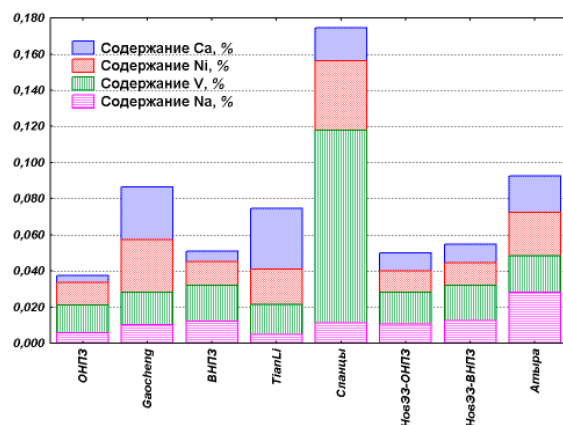


Рис. 2. Содержание примесей в коксах

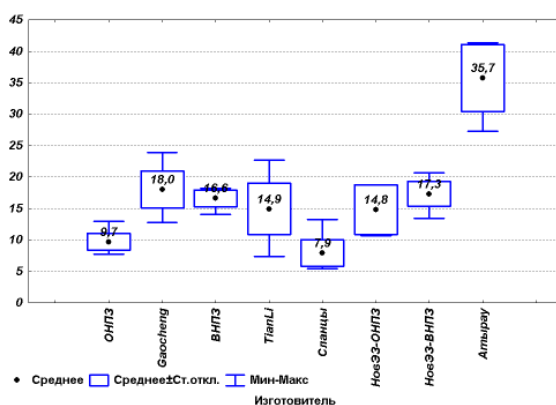
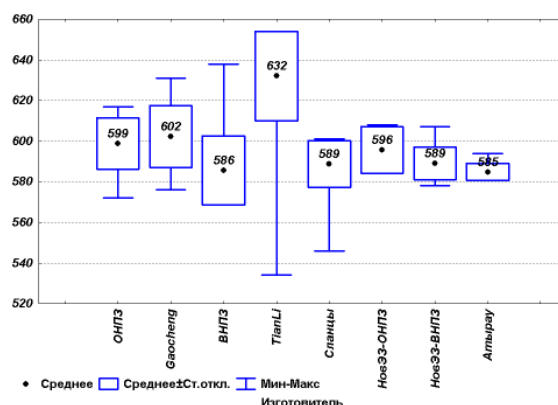
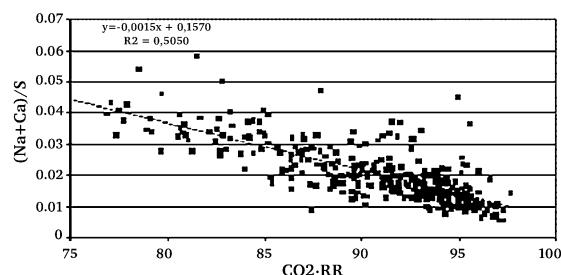
Рис. 3. Реакционная способность коксов в токе CO_2 

Рис. 4. Температура воспламенения коксов на воздухе

Полученные результаты по содержанию примесей и реакционной способности, в целом полностью согласуются с признанными положениями [7, 8] относительно влияния чистоты кокса на его стойкость в токе CO_2 и воздуха.

Известно, что каталитическому поведению натрия противодействует присутствие серы. Нуме и др. [7] показали что, реакция серы с натрием замедляет его каталитическое поведение. Следовательно, коксы с более высоким содержанием серы, и аноды, выпущенные с их использованием, будут иметь низкую PCCO_2 и меньшую склонность к пенообразованию.

В работе [3] приведена следующая зависимость PCCO_2 кокса от соотношения содержания каталитических примесей Na и Ca и ингибитора – S (рис. 5).

Рис. 5. Зависимость остатка реакции ($\text{C} + \text{CO}_2$) от содержания Na, Ca и S [3]

Проведенный анализ измеренной PCCO_2 кокса как функции рассчитанного соотношения $(\text{Na} + \text{Ca})/\text{S}$ подтверждает такую зависимость (рис. 6). Кокс «Сланцы», имеющий содержание Na+Ca в 3–4 раза выше, чем кокс ОНПЗ, за счет большего содержания серы, имеет реакционную способность на том же уровне и даже ниже. Еще убедительнее о влиянии содержания серы (в отношении к концентрации каталитических примесей)

свидетельствуют экстремальные данные, полученные для других коксов. Кокс Атырау – при типичном содержании S и Ca, имеет в среднем в 2–3 раза большее содержание Na и при этом наибольшую реакционную способность из всех коксов – в среднем 35 %. Приблизительно аналогичная ситуация и с коксом TianLi – реакционная способность выше средней при самом низком содержании серы.

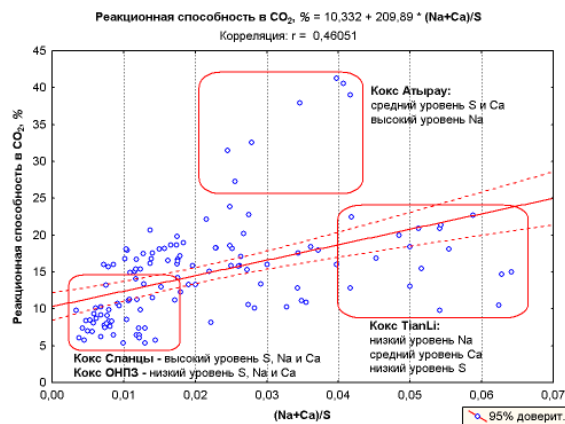


Рис. 6. Зависимость реакционной способности коксов в токе CO_2 от соотношения $(\text{Na} + \text{Ca})/\text{S}$

В работе Нуме [7], по результатам статистического анализа и исследований множества коксов, построены регрессионные уравнения, позволяющие прогнозировать влияние чистоты кокса (содержания примесей) на его реакционную способность в CO_2 и воздухе:

$$R_{\text{CO}_2}(\%) = 4,0 + \frac{0,0411 \cdot \text{Na}(\text{ppm}) + 0,101 \cdot \text{Ca}(\text{ppm})}{\text{S}(\%)}, \quad R^2 = 68\%; \quad (1)$$

$$T_{\text{ig}} = \frac{1}{\ln(1,0012 + 2,25 \cdot 10^{-7} \text{Na}(\text{ppm}) + 1,14 \cdot 10^{-7} \text{V}(\text{ppm}) - 1,5 \cdot 10^{-5} \text{S}(\%))} (^{\circ}\text{K}), \quad R^2 = 72\%, \quad (2)$$

где R_{CO_2} – реакционная способность в CO_2 (%), рассчитанная для известной чистоты;

T_{ig} – температура воспламенения, рассчитанная для известной чистоты кокса средней структуры и пористости.

Точность коэффициентов составляет $\pm 15\%$.

Сравнение фактических значений реакционной способности в CO_2 и воздухе с прогнозными, рассчитанными на основе данных закономерностей представлены на рисунках 7, 8. Таким образом, полученные фактические данные по качественным характеристикам высокосернистого кокса «Сланцы» – высокая стойкость в CO_2 и высокая реакционная способность на воздухе при значительном содержании примесей (в том числе и каталитических) – полностью согласуются с известными положениями относительно влияния чистоты кокса. Соответственно можно предполагать, что аноды, полученные из такого

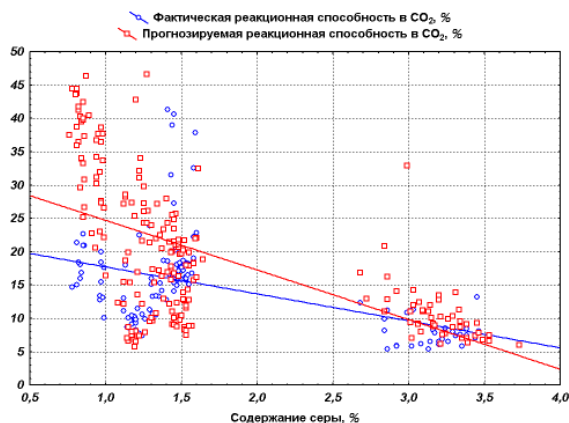


Рис. 7. Фактическая и прогнозная (по формуле 1) реакционные способности коксов в токе CO_2

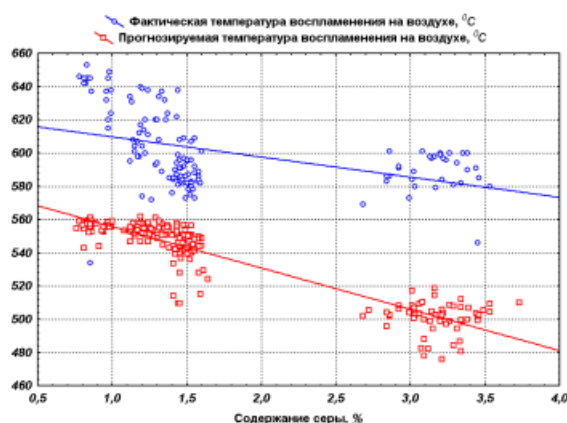


Рис. 8. Фактическая и прогнозная (по формуле 2) температуры воспламенения коксов на воздухе

кокса, будут обладать высокой стойкостью в токе CO_2 (CRR) за счет ингибирующего воздействия серы, но при этом величина стойкости на воздухе (ARR), за счет каталитического влияния ванадия, наоборот – будет низкой.

Производство анодов

Первоначально кокс «Сланцы» использовался в «чистом» виде, как монокок. Исходя из принципа подбора в шихтовку коксов с близкими значениями по пористости и объемно-прочностным свойствам, в дальнейшем было принято решение по его использованию в смеси с самым низкосернистым коксом – TianLi (в соотношении 50/50). При использовании коксов «Сланцы», TianLi и их смеси в производстве «зеленых» анодов была отмечена достаточно низкая потребность в связующем (в среднем на 0,5 % ниже относительно рядовых коксов), что косвенно указывает на их невысокую пористость. Это также подтверждается анализами на насыпную плотность (табл. 1): Сланцы – 0,92 г/см³, TianLi – 0,90 г/см³, при типичном уровне для других коксов – 0,8–0,9 г/см³. Хотя, с точки зрения положительного влияния серы на снижение PCCO_2 , приемлемым для смешения мог быть и кокс Атырау, характеризующийся значительным содержанием натрия. Однако этот кокс обладает относительно большой пористостью (потребность в связующем выше на 1–1,5 %). При прессовании «зеленых» анодов с использованием смеси коксов со столь значительным различием в пекоемкости, прогнозировалась дестабилизация кажущейся плотности и соответственно качественных характеристик обожженных анодов.

Параметры технологического режима производства «зеленых» анодов из высокосернистого кокса в смеси и в «чистом» виде обеспечивались в соответствии с установленными требованиями и отвечали среднему уровню, соответствующему для производства «зеленых» анодов из типичных коксов.

Показатели качества «зеленых» анодов, изготовленных из рассматриваемых коксов, в сравнении с качественными характеристиками анодов из типичных коксов, представлены в таблице 2.

Таблица 2

Качественные характеристики «зеленых» анодов
(с разбивкой по используемым коксам)

		Сланцы	Сланцы+TianLi	TianLi	Gaocheng	ОНПЗ	ВНПЗ	Атырау	Среднее
Истинная плотность, г/см ³	Среднее	1,838	1,837	1,835	1,818	1,836	1,836	1,843	1,833
	Станд. от.	0,013	0,014	0,012	0,017	0,015	0,016	0,012	0,017
Кажущаяся плотность, г/см ³	Среднее	1,692	1,687	1,685	1,684	1,676	1,679	1,680	1,681
	Станд. от.	0,025	0,022	0,024	0,025	0,027	0,027	0,025	0,026
Пористость, %	Среднее	8,2	8,1	7,8	7,4	8,6	8,5	9,2	8,3
	Станд. от.	1,9	1,6	1,6	1,5	1,6	1,9	1,5	1,7
Предел прочности на сжатие, кгс/см ²	Среднее	348	333	367	353	355	357	353	354
	Станд. от.	61	66	66	59	66	67	83	65
Зольность, %	Среднее	0,61	0,53	0,48	0,40	0,31	0,32	0,37	0,37
	Станд. от.	0,10	0,06	0,07	0,12	0,10	0,09	0,06	0,13
Содержание, %:									
Fe	Среднее	0,073	0,074	0,089	0,057	0,044	0,049	0,066	0,054
	Станд. от.	0,013	0,012	0,028	0,018	0,012	0,012	0,014	0,019
Si	Среднее	0,051	0,041	0,033	0,026	0,023	0,017	0,014	0,025
	Станд. от.	0,012	0,014	0,008	0,007	0,006	0,006	0,005	0,012
V	Среднее	0,056	0,040	0,015	0,013	0,014	0,016	0,022	0,019
	Станд. от.	0,010	0,008	0,003	0,003	0,003	0,003	0,007	0,012
Na	Среднее	0,033	0,031	0,024	0,026	0,027	0,030	0,040	0,029
	Станд. от.	0,012	0,008	0,007	0,017	0,014	0,011	0,010	0,013
Ca	Среднее	0,018	0,019	0,025	0,021	0,010	0,011	0,016	0,014
	Станд. от.	0,009	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,006
Na + Ca	Среднее	0,052	0,050	0,050	0,047	0,037	0,041	0,056	0,043
	Станд. от.	0,017	0,011	0,007	0,018	0,015	0,013	0,012	0,016

Содержание примесей в «зеленых» анодах, произведенных из коксов «Сланцы», TianLi и их смеси, в целом соответствуют среднему уровню в исходных коксах. Однако обращает на себя внимание, что содержание Fe и Na во всех анодах не соотносится с исходным содержанием в коксе. Причина – приход этих примесей с возвращаемыми огарками. Например, содержание (Na + Ca) в возвращаемых огарках с 0,05–0,06 % возросло до 0,07–0,08 % с момента начала испытаний.

Обжиг опытных анодов производился по обычному режиму, применяемому на заводе. Показатели качества обожженных анодов, изготовленных из рассматриваемого кокса, в сравнении с анодами из типичных коксов, представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Качественные характеристики обожженных анодов
(с разбивкой по используемым коксам)**

		Сланцы	TianLi	Сланцы+TianLi	Gaocheng	ОНПЗ	ВНПЗ	Атырау	Среднее
Истинная плотность, г/см ³	Среднее	2,085	2,083	2,086	2,083	2,089	2,09	2,090	2,087
	Станд. от.	0,014	0,012	0,011	0,011	0,012	0,012	0,011	0,012
Кажущаяся плотность, г/см ³	Среднее	1,592	1,586	1,586	1,580	1,571	1,580	1,567	1,579
	Станд. от.	0,026	0,025	0,024	0,023	0,026	0,027	0,022	0,026
Удельное электросопротивление, мкОм*м	Среднее	54,3	52,7	52,8	53,4	53,0	51,9	53,3	52,6
	Станд. от.	2,42	2,11	2,46	2,12	2,23	2,12	1,65	2,29
Предел прочности на сжатие, кгс/см ²	Среднее	410	436	414	401	399	424	430	413
	Станд. от.	51	63	61	55	54	59	57	59
CRR (остаток в реакции с CO ₂), %	Среднее	90,3	81,8	87,8	84,6	86,9	85,8	84,6	86,1
	Станд. от.	4,2	4,0	4,0	3,6	3,1	3,3	3,4	3,8
CRD (осыпание в реакции с CO ₂), %	Среднее	2,9	6,3	3,7	4,9	3,7	4,2	4,3	4,1
	Станд. от.	2,1	2,8	2,4	2,6	1,7	2,0	1,4	2,2
CRL (потери в реакции с CO ₂), %	Среднее	6,8	11,9	8,5	10,5	9,4	10,1	11,2	9,7
	Станд. от.	2,4	2,1	2,4	2,0	1,9	2,1	2,7	2,3
ARR (остаток в реакции с воздухом), %	Среднее	62,1	74,2	65,9	75,2	72,0	69,2	70,2	70,4
	Станд. от.	4,4	7,9	6,4	7,7	6,4	5,8	4,8	7,0
ARD (осыпание в реакции с воздухом), %	Среднее	11,4	8,5	10,4	7,4	7,1	8,3	8,1	8,2
	Станд. от.	3,7	5,1	4,3	5,4	4,1	4,2	2,7	4,5
ARL (потери в реакции с воздухом), %	Среднее	26,6	17,3	23,6	17,4	20,9	22,6	21,7	21,4
	Станд. от.	3,3	3,6	3,6	3,4	3,5	3,0	2,9	4,0
Зольность, %	Среднее	0,62	0,50	0,54	0,40	0,34	0,37	0,39	0,40
	Станд. от.	0,14	0,09	0,10	0,09	0,09	0,12	0,07	0,13
Содержание серы, %	Среднее	2,01	1,14	1,63	1,25	1,18	1,31	1,28	1,32
	Станд. от.	0,27	0,20	0,16	0,09	0,09	0,11	0,05	0,22
Содержание, %:									
Fe	Среднее	0,081	0,100	0,082	0,070	0,055	0,062	0,079	0,067
	Станд. от.	0,021	0,038	0,019	0,020	0,019	0,017	0,019	0,023
Si	Среднее	0,061	0,034	0,037	0,026	0,025	0,020	0,013	0,026
	Станд. от.	0,018	0,011	0,017	0,008	0,011	0,010	0,005	0,014
V	Среднее	0,052	0,017	0,040	0,017	0,016	0,019	0,019	0,021
	Станд. от.	0,009	0,007	0,011	0,006	0,004	0,004	0,001	0,011
Na	Среднее	0,033	0,027	0,029	0,025	0,025	0,031	0,034	0,029
	Станд. от.	0,012	0,010	0,009	0,010	0,010	0,014	0,011	0,012
Ca	Среднее	0,026	0,031	0,026	0,026	0,016	0,018	0,019	0,020
	Станд. от.	0,021	0,005	0,007	0,005	0,006	0,007	0,004	0,009
Na + Ca	Среднее	0,059	0,058	0,055	0,051	0,042	0,049	0,053	0,049
	Станд. от.	0,027	0,012	0,014	0,013	0,014	0,019	0,015	0,017

Как и прогнозировалось, величина CRR (рис. 9) обожженных анодов из высокосернистого кокса оказалась самой высокой, величина стойкости на воздухе (ARR) наоборот – самой низкой. По эмпирическим зависимостям (1) и (2), наибольшее влияние на $PCCO_2$ должно оказывать соотношение $(Na+Ca)/S$, на PCB – общая сумма $Na+V$. Исходя из рассчитанного среднего значения этих показателей (по фактическому содержанию примесей), было определено их влияние на значения реакционной способности для анодов из различных коксов (рис. 11, 12).

Опираясь, на рассчитанные зависимости (рис. 11, 12), вполне объяснимы различия в реакционной способности анодов, произведенных из разных коксов. Наиболее отличны аноды из «нетипичных» коксов – Атырау, «Сланцы» и TianLi. Кокс Атырау, характеризующийся значительным содержанием натрия, тем не менее, имеет средние значения $(Na+Ca)/S$ и $Na+V$, поэтому и результаты по CRR и ARR анодов также находятся на среднем

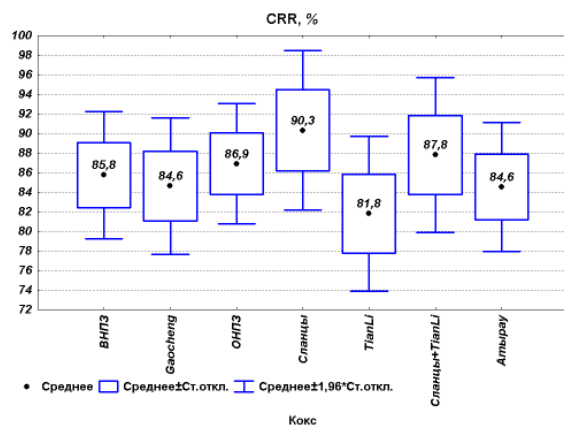


Рис. 9. Остаток в реакции с CO₂
(CRR обожженных анодов)

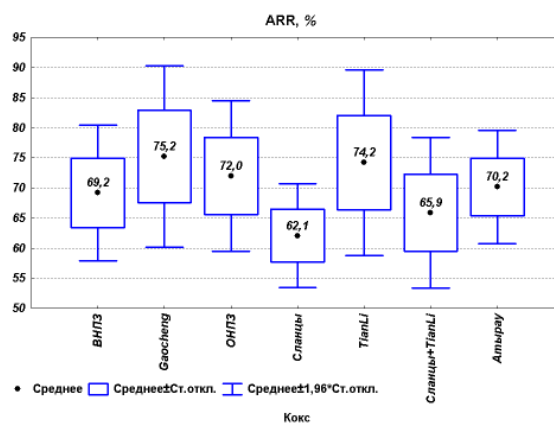


Рис. 10. Остаток в реакции с воздухом
(ARR обожженных анодов)

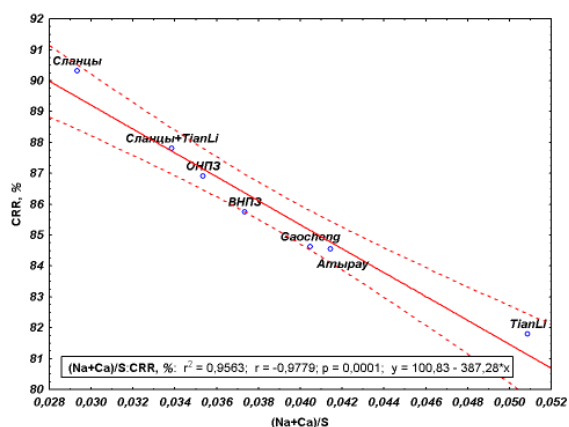


Рис. 11. Зависимость РССО₂ обожженных анодов от соотношения (Na+Ca)/S в них

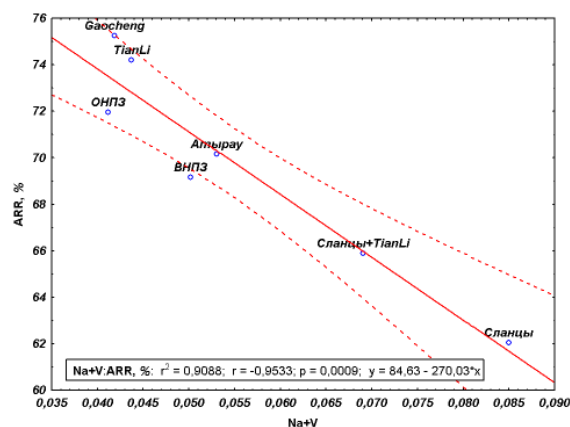


Рис. 12. Зависимость РСВ обожженных анодов от суммы Na+V в них

приемлемом уровне. Кокс TianLi, обладая низким значением Na+V, имеет самое высокое соотношение (Na+Ca)/S – за счет самого низкого содержания серы, соответственно, получены высокие значения по ARR анодов и самые низкие по CRR. Противоположный результат – для анодов из высокосернистого кокса «Сланцы». Полученные в результате шихтовки коксов «Сланцы» и TianLi средние значения (Na+Ca)/S и Na+V позволили обеспечить приемлемый «средний» уровень по CRR и ARR анодов.

Следует отметить один из положительных эффектов от использования кокса «Сланцы» и смеси – отсутствие прикоксовки пересыпочногo материала на поверхности обожженных анодов.

Это связано с низкой пористостью кокса (низким содержанием связующего в исходной анодной массе), соответственно, уменьшается выделение пека на поверхность анода при его обжиге, приводящее к прилипанию коксовой пересыпки к обожженному аноду.

Использование обожженных анодов в электролизе

Опытные аноды из высокосернистого кокса («Сланцы»), низкосернистого (TianLi) и их смеси использовались в разных корпусах электролиза. В таблице 4 указаны корпуса, периоды использования и основные технологические показатели эксплуатации опытных анодов. Для сравнения приведены показатели корпусов (серии 3,4), в которых использовались аноды, изготовленные из типичных коксов.

Отмечено, что на опытных анодах наблюдалось несколько большее обгорание на границе «укрывной материал – анод» в период 1–9 суток после их установки на электролизёр (вполне закономерно, учитывая низкую величину ARR анодов). При этом окисление было равномерное, без значительного осыпания.

В целом, по результатам работы корпусов (расход анодов, съём угольной пены) там, где использовались аноды с высокосернистым коксом, значительных различий с корпусами на типичных анодах, отмечено не было.

Основной проблемой эксплуатации анодов, изготовленных с использованием высокосернистого кокса «Сланцы», является повышенное содержание примесей ванадия. С момента начала установки анодов, изготовленных с использованием этого кокса, произошло увеличение среднего содержания ванадия в алюминии-сырце с 0,008 % до 0,016 % (рис. 15).



Рис. 13. Обожженные аноды из кокса Сланцы

Таблица 4

Показатели работы корпусов электролиза

		январ.09	февр.09	мар.09	апр.09	май.09	июн.09	июл.09	авг.09	сен.09	окт.09	ноя.09	дек.09
Цикл анода, сут	корпус 1	26,0	26,0	27,0	27,0	27,0	27,0	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5
	корпус 2	26,0	26,0	26,0	26,0	25,5	25,5	26,3	26,3	26,3	26,3	26,3	26,7
	корпус 3	27,0	26,0	26,0	26,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
	корпус 4	27,0	26,0	26,0	26,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
	серии 3-4	26,7	26,7	26,7	26,7	26,7	27,2	27,3	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5
Расход анодов (брутто), кг/т	корпус 1	566,9	557,2	559,1	542,3	545,5	549,3	552,4	538,2	556,0	559,4	556,9	552,2
	корпус 2	558,8	543,7	556,1	550,9	567,6	572,1	559,7	538,3	555,3	557,4	561,3	558,7
	корпус 3	555,4	566,0	565,6	560,0	540,1	543,9	545,0	532,7	539,2	542,2	543,8	545,8
	корпус 4	555,5	566,7	565,9	559,9	536,4	535,8	536,2	531,0	536,4	542,8	544,1	545,7
	серии 3-4	571,6	557,9	557,4	558,9	558,6	552,5	550,1	531,7	541,0	548,6	549,8	550,5
Средний вес огарка, кг	корпус 1	234,3	218,2	206,0	218,3	232,4	212,8	208,4	189,7	195,0	197,4	181,8	187,1
	корпус 2	234,3	218,2	206,0	218,3	232,4	212,8	208,4	189,7	195,0	197,4	181,8	187,1
	корпус 3	222,0	220,3	237,1	213,9	191,3	213,3	222,5	206,5	194,0	210,3	210,4	183,5
	корпус 4	222,0	220,3	237,1	213,9	191,3	213,3	222,5	206,5	194,0	210,3	210,4	183,5
	серии 3-4	215,5	207,3	210,3	204,5	216,2	211,6	210,2	182,0	205,2	201,9	205,8	183,0
Выход пены, кг/т	корпус 1	0,8	0,7	0,8	0,9	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7	0,6	0,7	0,3
	корпус 2	1,5	0,6	0,8	0,8	0,7	0,6	1,2	0,4	0,7	0,6	0,7	0,3
	корпус 3	0,9	0,6	1,1	0,6	0,6	0,5	0,6	0,4	0,7	0,9	0,7	0,5
	корпус 4	0,9	0,6	1,1	0,6	0,6	0,5	0,6	0,4	0,7	0,9	0,7	0,5
	завод	0,9	0,8	0,9	0,7	0,7	0,5	0,7	0,6	0,5	0,7	0,8	0,7

Периоды использования:

- кокс Сланцы (100%)
- кокс TianLi (100%)
- смесь Сланцы (50%)+ TianLi (50%)

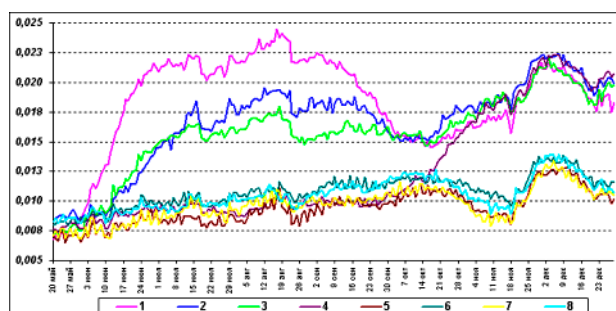


Рис. 15. Изменение содержания V в алюминии-сырце по корпусам

Увеличение содержания ванадия в алюминии-сырце произошло, как в корпусах, где устанавливались опытные аноды (в среднем до 0,02%), так и в остальных, использующих типовые аноды (до 0,013%). Технологическая схема производства анодов не позволяет разделять вовлекаемые огарки, поэтому с их поступлением происходит постепенное повышение содержанием примесей (рисунок 17) во всех выпускаемых анодах (рисунок 16). Кроме того, как известно [7, 9], высокосернистые коксы, помимо высокого содержания ванадия, имеют значительный уровень Ni, что и подтверждается результатами входного контроля (табл. 1). В обожженных анодах содержание Ni не определялось, однако, по данным анализов в алюминии-сырце, за период испытаний концентрация увеличилась в среднем на 10 ppm.

Помимо известного влияния на работу электролизеров рост концентрации примесей в металле негативно влияет на качество готовой продукции, выпускаемой литейными отделениями. Так, увеличение содержания ванадия отрицательно сказывается на прочностных свойствах алюминия; возникают потенциальные проблемы с термообработкой во время проката. Главное вредное воздействие ванадия – понижение удельной электропроводности алюминия [9]. Для металла, который используется в электротехнической продукции, требуется его удаление. В связи с этим возникает необходимость корректировки перечня выпускаемых сплавов или их спецификаций, либо обработки металла бор-содержащей лигатурой.

Более детальный обзор последствий от увеличения V и Ni в металле с «приходом» из анодов, а также стратегия по их минимизации рассмотрены в работе [9].

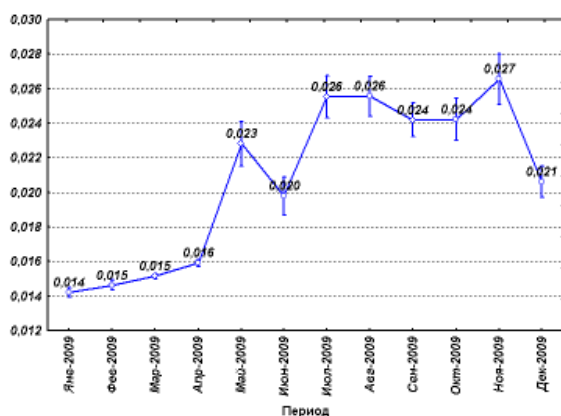


Рис. 16. Содержание V в обожженных анодах

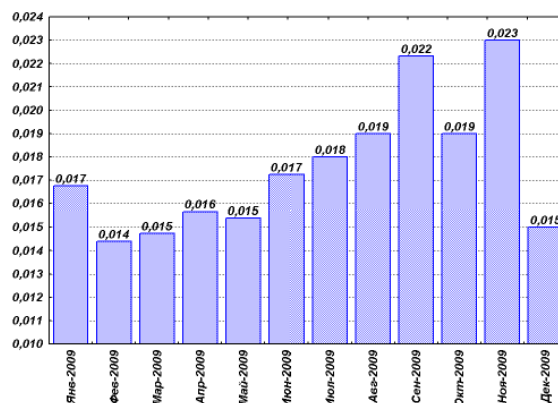


Рис. 17. Содержание V в огарках

Заключение

1. Промышленные испытания позволили сделать вывод о возможности использования высокосернистого кокса в производстве обожженных анодов. В отличие от технологии с использованием анода Содерберга, в обожженных анодах, сера играет более позитивную роль, снижая влияние каталитических примесей (Na, Ca), содержание которых, в связи с возвратом в производство огарков, на порядок выше, чем в самообжигаются анодах. Это выражается в значительном увеличении стойкости углерода анода в реакции с CO_2 (величина CRR). Однако имеется и отрицательный эффект, связанный с увеличением реакционной способности анода на воздухе – снижение показателя ARR. Причина – каталитическое воздействие повышенного содержания ванадия в реакции углерода с воздухом.

2. Статистический анализ данных по содержанию примесей в анодах, изготавливаемых из различных коксов, позволил вывести закономерность их влияния на PCCO_2 и РСВ анодов. В частности, на величину PCCO_2 влияет соотношение содержания примесей – $(\text{Na} + \text{Ca})/\text{S}$, на РСВ наибольшее влияние оказывает сумма содержаний $\text{V} + \text{Na}$. Отсюда возможно практическое применение данных зависимостей:

- при вовлечении коксов различной чистоты (содержание примесей), с учетом баланса прихода примесей на стадиях производства, возможно прогнозирование реакционной способности изготавливаемых анодов;
- исходя из начального значения этих показателей в коксах, можно подбирать комбинацию шихтовок для обеспечения наиболее приемлемого качества обожженных анодов;
- можно прогнозировать оптимальную долю вовлечения возвратов.

3. В промышленных испытаниях подобранная шихтовка позволила нивелировать индивидуальные отрицательные свойства каждого кокса и обеспечить приемлемый уровень качества обожженных анодов, изготовленных на основе их смеси. Крайне важно соблюдать и другой принцип подбора шихтовки – соответствие структурных свойств смешиваемых коксов: близкую насыпную плотность (характеристика пористости) и, следовательно, одинаковую потребность в связующем.

4. По результатам эксплуатации анодов из высокосернистого кокса и смеси с его использованием в корпусах электролиза, значительных различий в показателях (расход анодов, съем угольной пены) с корпусами, работающими на типичных анодах, отмечено не было.

5. Наиболее значительной проблемой, которая в настоящих условиях может сдерживать массовое применение высокосернистого кокса в производстве обожженных анодов, является чистота самого кокса. Значительное содержание примесей (V, Fe, Si, Ni), обычно сопутствующих высокосернистым коксам, создает серьезные проблемы с чистотой алюминия-сырца и выпуском сплавов необходимой номенклатуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Vogt, R. Tonti, L. C. Edwards. Global Trends in Anode Grade Coke Availability & Quality for the Australasian Aluminium Industry. Proc. 7-th Aust. Al Smelting Workshop 2001.
2. L. C. Edwards, K. J. Neyrey, L. P. Lossius. A Review of Coke and Anode Desulfurization. Light Metals, 2007, p. 895–900.
3. A. Adams, R. Cahill, Y. Belzile, K. Cantin, M. Gendron. Minimizing Impact of Low Sulfur Coke on Anode Quality. Light Metals, 2009, p.957–962.
4. M. Gendron, S. Whelan, K. Cantin. Coke Blending and Fines Circuit Targeting at the Alcoa Deschambault Smelter. Light Metals, 2008, p.861–864.
5. A. S. Gomes и R. M. Heilgendorff. Carbon Plant Performance with Blended Coke. Light Metals, 2005, p.659–663.
6. H. Abbas, K. Khaji, D. Sulaiman. Desulphurization Control during Anode Baking, its Impact on Anode Performance and Operational Costs-Alba's Experience. Light Metals, 2010, p.1011–1014.
7. Ш. М. Хьюм «Реакционная способность анода», R&D Carbon Ltd.1999, 455 с.
8. M. Sorlie, Z. Kuang, J. Thonstad. Effect of Sulfur on Anode Reactivity and Electrolytic Consumption. Light Metals, 1994, p.659–665.
9. J.F. Grandfield, J.A. Taylor. The Downstream Consequences of Rising Ni and V Concentrations in Smelter Grade Metal and Potential Control Strategies. Light Metals, 2009, p. 1007–1011.

ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДА И КАРБИДА АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВАНН

А.М. Виноградов, П.В. Поляков, Ю.Г. Михалев, И.П. Васюнина, Н.В. Васюнина
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Введение

Наличие дисперсного углерода и карбида алюминия в электролите оказывает негативное действие на технико-экономические показатели электролиза и взаимоотношения между различными подсистемами электролизера. Выявление количественных и качественных закономерностей распределения углерода и карбида алюминия в промышленных электролитах является важной задачей для электролиза алюминия.

В работе представлены результаты анализа промышленных проб электролита (ОАО «Саяногорский алюминиевый завод»), на основании которых разработана физико-химическая модель поведения дисперсных частиц углерода и карбида алюминия в электролите промышленных электролизеров.

Распределение углерода и карбида алюминия в электролизерах РА-300

Образцы электролита отбирались на шести электролизерах РА-300 (рис. 1). Пробы анализировались на КО, содержание Al_2O_3 , CaF_2 , MgF_2 , углерода и карбида алюминия, определялась температура ликвидуса.

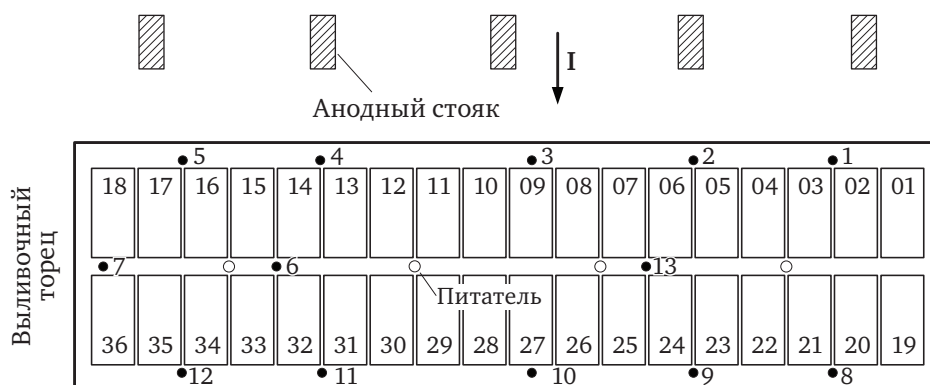
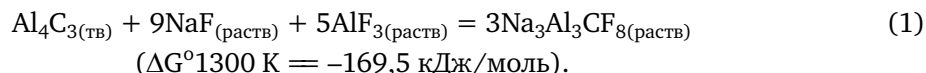


Рис. 1. Схема отбора проб на электролизерах

Содержание углерода изменяется от 0,1 до 12% (масс.). Наибольшее содержание приходится на точки 1 и 2. Вероятно, это связано с существованием застойной зоны с малыми скоростями электролита. Распределение Al_4C_3 по ванне равномерно.

Содержание Al_4C_3 не превышает 0,3% (масс.), за исключением точек 5 (0,789% (масс.)) и 7 (0,534% (масс.)) на ванне № 1. Согласно Хренковой [1], максимальная концентрация насыщения Al_4C_3 в электролите составляет 2,2% (масс.) (при $KO = 1,8$). Поэтому сравнительно небольшие значения содержания карбида алюминия в ваннах РА-300 могут указывать нам на то, что карбид алюминия в электролите находится в растворенном виде:



В таблице 1 представлены средние показатели для изучаемых ванн РА-300 по температурам, составу электролита, содержанию в нем углерода и карбида алюминия. Зависимости содержания углерода и карбида алюминия от состава и температуры электролита имеют значительный разброс данных и низкие коэффициенты корреляции [2]. В условиях электролиза основное влияние на содержание и распределение углерода и карбида алюминия в электролите оказывают гидродинамические характеристики ванны.

Таблица 1

Средние показатели для электролизеров РА-300

№ ван-ны	Средние показатели								
	КО	CaF ₂ , % (масс.)	MgF ₂ , % (масс.)	Al ₂ O ₃ , % (масс.)	C, % (масс.)	Al ₄ C ₃ , % (масс.)	T _{раб} , °C	T _{ликв} , °C	ΔT, °C
1	2,31	5,75	1,00	4,53	2,3	0,22	948,5	934,1	14,4
2	2,56	6,13	0,95	6,16	2,3	0,09	963,8	940,2	23,6
3	2,44	6,71	0,87	2,31	2,7	0,14	964,0	-	-
4	2,33	5,81	0,88	2,00	1,9	0,11	949,9	943,8	6,1
5	2,31	6,13	0,99	2,10	4,0	0,14	951,4	939,2	12,2
6	2,41	5,89	0,81	3,47	1,0	0,10	952,9	947,4	5,6

В таблице 2 представлены средние значения содержания углерода и карбида алюминия в электролизерах РА-300 для одинаковых точек пробоотбора. Сравнение среднего содержания углерода в точках 1–5 и 8–12 показывает, что на входной по току стороне электролизера (точки 1–5) средняя концентрация углерода в ~2,5 раза выше, чем на выходной стороне (точки 8–12). Целесообразно поэтому предложить обрабатывать ванны только по входной стороне, где скапливается основное количество пены. Это снизит трудозатраты и количество выбросов в корпус. Среднее содержание Al₄C₃ в точках 1–5 и 8–12 одинаковое. Высокая турбулизация электролита (числа Рейнольдса больше 10⁵) объясняют малую зависимость концентрации Al₄C₃ от координат.

Таблица 2

Среднее содержание C и Al₄C₃ по точкам пробоотбора

№ точки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
C, % (масс.)	3,0	8,2	1,8	2,9	1,6	1,3	2,7	0,7	1,1	1,8	2,6	0,5	6,4
Al ₄ C ₃ , % (масс.)	0,13	0,09	0,11	0,12	0,19	0,05	0,20	0,09	0,11	0,13	0,10	0,19	0,07

Физико-химическая модель поведения углерода и карбида алюминия в электролите

Отвлекаясь от основного назначения электролизера, рассмотрим его как химический реактор [3, 4], в подсистемах которого производится и потребляется угольная пена и карбид алюминия.

Частицы углерода вследствие неравномерного горения анода попадают в электролит, образуя пену (рис. 2). При этом пену в основном образует кокс-наполнитель, как менее реакционноспособный материал. Более быстрому отрыву частичек кокса способствует воздействие на подошву анода турбулентного потока электролита, содержащего пузыри газа, пену и нерастворившийся глинозем. Размер отдельных частичек пены может быть больше 1 мм, но основное количество пены составляют частички размером менее 40 мкм [5].

В динамических условиях электролиза частицы движутся в турбулентном потоке расплава. Для прогноза их скоростей и направлений движения необходимо знать параметры воздействующих на них потоков электролита. Скорость движения электролита описывается уравнением Навье-Стокса:

$$\rho \left[\frac{d\vec{v}}{d\tau} + (\vec{v}\nabla)\vec{v} \right] = -\nabla P + \eta \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} + \vec{i} \times \vec{B}, \quad (2)$$

где ρ – плотность; $\vec{v}$ – скорость; τ – время; P – давление; η – коэффициент динамической вязкости; $\vec{g}$ – ускорение силы тяжести; $\vec{i}$ – плотность тока; $\vec{B}$ – магнитная индукция.

Для углерода, перешедшего в электролит M_C , кг/т Al, можно записать уравнение баланса:

$$M_C = M_{C+CO_2} + M_{C+O_2} + M_{C+Al} + M_{ВП}, \quad (3)$$

где M_{C+CO_2} – количество углерода, реагирующего с CO₂, кг/т Al; M_{C+O_2} – количество углерода, реагирующего с O₂, кг/т Al; M_{C+Al} – количество углерода, переходящего в карбид алюминия, кг/т Al; $M_{ВП}$ – количество углерода, снимаемого с поверхности электролита (выход пены), кг/т Al.

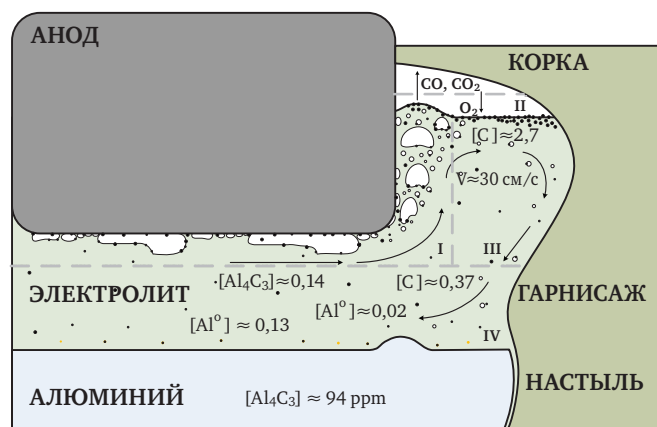


Рис. 2. Распределение углерода и карбида алюминия в электролите (концентрации даны в % (масс.))

В электролите можно выделить зоны, в которых преобладает одна из величин правой части уравнения (3) (рис. 2).

Зона I представляет собой прианодный трехфазный слой, толщину которого принимаем равной 1 см со стороны подошвы анода и 5 см со стороны боков (рис. 2). На эту зону приходится большая часть M_{C+CO_2} , а также основной объем присутствующего в электролите анодного газа. Для электролизера РА-300 высота электролита (так называемый уровень) составляет 18 см и при МПР 5 см глубина погружения анодного массива (размер анода 145×70×60 см, количество 36 шт.) равна 13 см. Объем зоны I составит $\sim 1100 \text{ дм}^3$.

Пузыри покрывают 60–70% подошвы анода слоем толщиной $\sim 0,6 \text{ см}$ [6]. Если пренебречь плотностью газа и принять плотность электролита, $\rho_{эл}$, равной 2000 кг/м^3 , то кажущаяся плотность газонаполненного слоя у подошвы составит $\sim 1200 \text{ кг/м}^3$. Поэтому частички углерода, оторвавшиеся от подошвы, быстро оказываются в нижней части этой зоны. Объем газа, постоянно присутствующего на подошве всех анодов ванны РА 300, составит $\sim 155 \text{ дм}^3$. При этом согласно уравнению:

$$V_{CO_2} = q_v \cdot i \cdot S \cdot \eta_t \cdot \tau, \quad (4)$$

ежесекундно с нее выделяется $\sim 76,5 \text{ дм}^3 \text{ CO}_2$ ($T = 1233 \text{ К}$), где q_v – объемный электрохимический эквивалент, $\text{см}^3/(\text{А} \cdot \text{с})$; i – плотность тока, А/см^2 ($i = 0,85$); S – площадь подошвы анода, см^2 ; η_t – выход по току по CO_2 , % ($\eta_t = 94$); τ – время, с. Кроме того, газ выделяется и на боковой поверхности анода ($\sim 7,5 \text{ дм}^3/\text{с CO}_2$), через которую проходит около 10% от общего тока [7].

Частицы углерода вступают в реакцию как с газообразным, так и с растворенным CO_2 . Концентрация последнего в прианодном слое составляет 0,0097% (масс.) (или $4,54 \cdot 10^{-6}$ моль $\text{CO}_2/\text{см}^3$) [7]. Благодаря отсутствию в зоне I растворенного алюминия анодный газ хорошо смачивает угольную частицу ($\theta = 100\text{--}120^\circ \text{C}$ [8]). Это способствует реакции Будуара между углеродом и газообразным CO_2 . Интенсивное перемешивание улучшает перенос растворенного CO_2 к частице углерода.

Около частички углерода можно выделить область, прилегающую непосредственно к ее поверхности, где скорость расплава (по отношению к частичке) равна нулю, и область на небольшом удалении от нее (менее миллиметра), где локальная скорость приближается к значению скорости в объеме расплава (ядре потока) [3].

На малом расстоянии от поверхности частицы скорость расплава мала (велики силы вязкости); транспорт в направлении, нормальном поверхности, вблизи нее осуществляется путем молекулярной диффузии. При вихревом (турбулентном) движении жидкости возникает дополнительный перенос вещества в потоке. Перенос вещества осуществляется макрочастицами жидкости, определяется турбулентностью потока, его гидродинамическим состоянием [4].

Пространственное и временное изменения концентрации связывает второй закон Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Из второго закона Фика можно получить несколько однопараметрических моделей массообмена. Согласно пленочной теории Нернста, сопротивление массопереносу сосредоточено в тонком неподвижном слое δ . Теория проникновения, предложенная Хигби, базируется на том, что жидкая фаза на границе раздела фаз состоит из небольших элементов, которые непрерывно подводятся за счет конвективного переноса из объема жидкости с концентрацией C [9]. При этом абсорбция протекает в условиях нестационарной диффузии. Теория обновления поверхности Данквертса исходит из предпосылки, что пограничные слои отсутствуют, а межфазная поверхность непрерывно обновляется свежей жидкостью [4]. Решение уравнения (5) при соответствующих граничных условиях позволяет получить коэффициенты массопереноса:

- для пленочной теории $K = D/\delta$;
- теории проникновения $K = 2\sqrt{D/\pi\tau_0}$;
- теории обновления $K = \sqrt{D/\vartheta_0}$,

где δ – толщина диффузионного слоя; τ_0 – время существования всех элементарных объемов около границы раздела; ϑ_0 – скорость обновления поверхности контакта фаз. Через параметры δ , τ_0 и ϑ_0 в соответствующих коэффициентах массопереноса заключены такие переменные, как скорость течения расплава, температура, коэффициент вязкости и т.д. ($K = f(V, T, \nu, \dots)$). Коэффициент массопереноса от пузырьков и частиц, взвешенных в электролите алюминиевого электролизера, составляет порядка 10^{-4} – 10^{-3} см/с.

Точный расчет величины M_{C+CO_2} – довольно сложная задача. Растворенный CO_2 , движущийся от поверхности пузырька, вступает в реакцию как с растворенным углеродом, так и с растворенными алюминием и натрием. В случае протекания быстрой химической реакции скорость растворения газа определяется стадией его отвода от поверхности всплывающего пузырька. Этот случай рассмотрен Левичем для одиночного пузырька, взвешенного в турбулентном потоке жидкости, и с рядом допущений получено следующее уравнение для полного диффузионного потока [10]:

$$j = D^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\rho_{ж}}{\rho_{г}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{U^{\frac{3}{4}} a^2 c_0}{L^{\frac{1}{4}} \nu^{\frac{1}{4}}}, \quad (6)$$

где D – коэффициент диффузии вещества в жидкости; U – средняя скорость течения жидкости; a – первоначальный радиус пузырька; c_0 – концентрация насыщения; L – характерный размер пузырька; ν – коэффициент кинематической вязкости.

Оценим величину M_{C+CO_2} на основе пленочной теории массопереноса [11]. Химическая реакция между растворенными углеродом и CO_2 протекает мгновенно, и скорость реакции контролируется скоростью массопереноса растворенных реагентов через неподвижную пленку электролита. При этом реакция происходит на границе раздела пузырек – электролит и определяется скоростью поглощения растворенного CO_2 в этом межфазном слое.

$$r_{CO_2} = S_{CO_2} k_{CO_2} \left(1 + \frac{k_C C_C}{k_{CO_2} C_{CO_2}^*} \right) (C_{CO_2}^* - C_{CO_2}), \quad (7)$$

где r – скорость растворения, моль/с; S – площадь границы раздела фаз, см²; k – коэффициент массопереноса, см/с; C – концентрация в объеме электролита, моль/см³; C^* – концентрация насыщения, моль/см³.

В уравнении (7) коэффициенты массопереноса растворенных CO_2 и углерода равны 10^{-4} см/с [11]. По расчетам площадь поверхности пузырьков – ~ 1150000 см² (в два раза больше площади погруженной части анодов). Концентрация растворенного углерода в виде $Na_3Al_3CF_8$ составит $5,8 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, а концентрация насыщения растворенного CO_2 – $4,54 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ [7]. С учетом выбранных параметров величина M_{C+CO_2} в зоне I составит $\sim 3,3$ кг/т Al.

Зона II – верхний слой электролита, ограниченный контурами ОА и гарнисажа. Сюда переходит большее количество образовавшихся угольных частиц. В электролизере РА-300 расстояние между рядами анодов составляет 16 см, между анодами в ряду – 5 см, от анодов до продольной стороны – 15 см, до торцевой – 30 см. Общая площадь поверхности зоны II составит ~ 1050 дм². Здесь имеют место величины $M_{ВГ}$, M_{C+CO_2} и M_{C+O_2} .

Для электролизера РА-300 масса электролита составляет около 7000 кг. Для ванны РА-300 № 4 за период с 14.12.04 по 23.01.05 $M_{ВП} = 3,5$ кг/т Al.

Всплывание частиц углерода объясняется эффектом флотации. Угольные частички прилипают к пузырькам и всплывают на поверхность расплава [12]. Всплывание частиц

углерода возможно и без участия газа, но для этого они должны быть относительно больших размеров, при которых их плотность оказывается меньше плотности расплава. Чем меньше частичка углерода, тем больше ее кажущаяся плотность, которая в пределе стремится к истинной плотности, равной $\sim 2050 \text{ кг/м}^3$. Проанализируем значение размера частицы и роль газа на скорость всплывания.

С уменьшением размера частиц углерода их кажущаяся плотность $\rho_{\text{ч}}$ растет с 1600 кг/м^3 ($d > 1 \text{ мм}$) до 2050 кг/м^3 ($d \leq 10 \text{ мкм}$) и становится выше плотности электролита (2000 кг/м^3). Скорость всплывания $V_{\text{в}}$ сферической частички диаметром d ($\leq 1 \text{ мм}$) в электролите, определяется уравнением Стокса:

$$V_{\text{в}} = \frac{g \cdot d^2}{18} \cdot \frac{(\rho_{\text{р}} - \rho_{\text{ч}})}{\mu}, \frac{\text{м}}{\text{с}}, \quad (8)$$

где μ – динамическая вязкость электролита, равная $3 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

Для частички с $d = 1 \text{ мм}$ ($\rho_{\text{ч}} = 1600 \text{ кг/м}^3$) $V_{\text{в}}$ составит $\sim 7,3 \text{ см/с}$, а для частички кокса с $d = 100 \text{ мкм}$ ($\rho_{\text{ч}} = 1900 \text{ кг/м}^3$) $V_{\text{в}} \sim 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$. Частичка с $d = 10 \text{ мкм}$ ($\rho_{\text{ч}} = 2050 \text{ кг/м}^3$) будет тонуть со скоростью $9,1 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$.

Скорость всплывания пузырьков $V_{\text{в}}$ (см/с) зависит от их радиуса r и определяется тремя уравнениями [13]:

$$V_{\text{в}} = \frac{1}{9} \cdot \frac{\rho_{\text{р}} \cdot g \cdot r^2}{\mu} \quad r < 0,8 \text{ мм}; \quad (9)$$

$$V_{\text{в}} = 1,35 \left(\frac{\sigma}{\rho_{\text{р}} \cdot g} \right)^{0,5} \quad 0,8 \text{ мм} < r < 2,5; \quad (10)$$

$$V_{\text{в}} = 1,18 \left(\frac{\sigma \cdot g}{\rho_{\text{р}}} \right)^{0,5} \quad r > 2,5 \text{ мм}. \quad (11)$$

Скорость всплывания пузырьков в зависимости от их размера составит $20\text{--}40 \text{ см/с}$, что на порядки превышает скорости всплывания частичек углерода [13]. Примерно с этой же скоростью будут всплывать и частички углерода, прилипшие к пузырьку. Так как основное количество пены находится на поверхности электролита, то с учетом низких скоростей всплывания частичек диаметром $\leq 100 \text{ мкм}$, можно заключить, что они поднимаются за счет флотации.

Всплывшая пена реагирует с кислородом воздуха. Пена имеет температуру около 950°C , при которой горение углерода на воздухе лимитируется массопереносом [7]. Скорость горения углерода при этом составляет $\sim 1 \text{ г/}(см^2 \cdot \text{ч})$ [7]. На скорость доставки кислорода к частичкам углерода влияют целостность криолитоглиноземной корки, смачивание пены электролитом и скорость газоотсоса.

Анодные газы сильно разбавляются воздухом (до $1\text{--}3\% \text{ CO}_2$), однако криолитоглиноземная корка препятствует проникновению воздуха в пространство борт-анод. Это приводит к уменьшению выгорания пены и анода. Даже при наличии отверстий и трещин в корке (например, под питателями) поступление воздуха в зону II затруднено из-за разности давлений. Давление под коркой примерно на 100 Па выше, чем под анодным укрытием.

В случае доступа воздуха в зону II влияние на доставку кислорода к углероду будет оказывать смачивание пены электролитом. В зависимости от угла смачивания возможны три варианта поведения частички углерода на поверхности электролита (рис. 3): а) угол смачивания меньше; б) равен и в) больше 90° . Известно, что в зонах I и II $\theta = 100\text{--}110^\circ$, поэтому пена плохо смачивается электролитом и часть ее поверхности доступна для газа (рис. 3, в). Следует отметить, что в случаях а) и б) возможно также образование тонкой пленки электролита на поверхности частичек углерода [14].

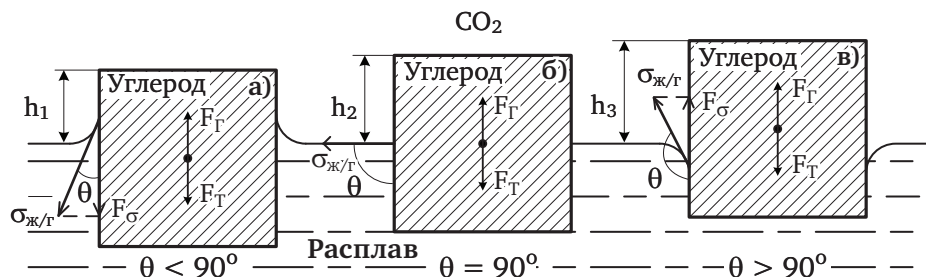


Рис. 3. Силы, действующие на частичку на поверхности расплава

Значение величины M_{C+O_2} будет зависеть от многих факторов: регламента техобслуживания ванны, состояния корки, скорости газоотсоса. В первом приближении лучшая степень целостности корки приводит к малым значениям M_{C+O_2} , и пена, находящаяся на поверхности электролита, будет выгорать в основном за счет реакции Будуара. По реакции Будуара в зоне II выгорает пены примерно 5 кг/т Al (величина M_{C+CO_2}). Данная величина получена исходя из того, что скорость горения углерода при 950 °С в CO_2 равна 0,1 г/(см²·ч) [4], площадь пены на поверхности электролита составляет 10 % от площади зоны II, содержание CO_2 в газах под криолитоглиноземной коркой – 50 %.

Зона III – область электролита, ограниченная контурами остальных зон и гарнисажем (рис. 2). На эту зону приходится некоторое количество M_{C+CO_2} и M_{C+Al} , однако их величины незначительны в силу относительно низкой концентрации соответствующих реагентов.

Оценим количество углерода, присутствующего в зонах I–III. Пробы электролита отбирались между анодом и гарнисажем. В эту область попали зоны I, II и III. Из результатов анализа проб следует, что содержание углерода составляет: среднее – 2,7 % (масс.), максимальное – 6,395 % (масс.), минимальное – 0,169 % масс. Приблизительно можно принять, что 2,7 % (масс.) это – средняя концентрация углерода в объеме электролита выше четвертой зоны. Общий объем зон I–III в ванне РА 300 равен ~1900 дм³. Тогда масса углерода в этой области составит примерно 100 кг.

Зона IV представляет собой слой электролита, прилегающий к металлу (рис. 2). Размеры четвертой зоны для электролизера РА 300 примерно 1405×336×4 см³. Здесь преобладает величина M_{C+Al} . Углерод из зон I–III попадает в зону IV несколькими возможными путями.

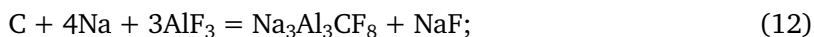
Первый – непосредственно из-под подошвы анода во время движения пузырьков и их слияния. В результате слияния двух пузырьков происходит разрушение оболочек и удерживаемые ими частички углерода отбрасываются в объем электролита. При этом к поверхности этих частичек будет прикреплено некоторое количество газа, что позволяет им в дальнейшем всплыть на поверхность электролита. Однако отброшенная частичка углерода, скрепленная с пузырьком, может оказаться в зоне IV. Здесь благодаря наличию растворенного алюминия электролит начинает хорошо смачивать углерод и вытеснять газ с его поверхности. При дегазации частичка углерода теряет способность к всплыванию и остается «парить» в четвертой зоне.

Второй путь заключается в том, что турбулентный поток электролита, выходящий из-под анода и имеющий скорость до 30 см/с, захватывает пузырьки с прикрепленными частицами углерода и вносит их в зону IV. В зоне IV так же, как и в первом случае, происходит отделение частичек углерода от газа.

В пробах электролита из зоны IV среднее содержание углерода составляет примерно 0,3 % (масс.). Масса расплава в этой зоне составляет примерно 3800 кг (1,9 м³), тогда количество взвешенного мелкодисперсного (до 40 мкм) углерода – 11,4 кг. Если считать частицу углерода сферической с диаметром 20 мкм, то площадь поверхности частиц углерода в зоне IV составит около 1700 м².

На поверхности частички углерода, находящейся в четвертой зоне, могут происходить одновременно три процесса (рис. 4):

– растворение углерода в электролите, например, по реакции:



– взаимодействие углерода с алюминием с образованием карбида алюминия:



– растворение в электролите образовавшегося на частичке углерода карбида алюминия по реакции (1).

Количественная оценка скоростей реакций (1), (12) и (13), из предположения, что они контролируются массопереносом (плёночная теория массопереноса), дала слишком большие значения. Видимо, скорость данных реакций обуславливается не столько массопереносом реагирующих веществ, сколько скоростью самой гетерогенной реакции. Однако можно предположить, что реакция (12) будет преобладать, так как при этом не образуется твердых слоев, содержание и коэффициент диффузии растворенного в электролите натрия выше содержания и коэффициента диффузии растворенного алюминия.

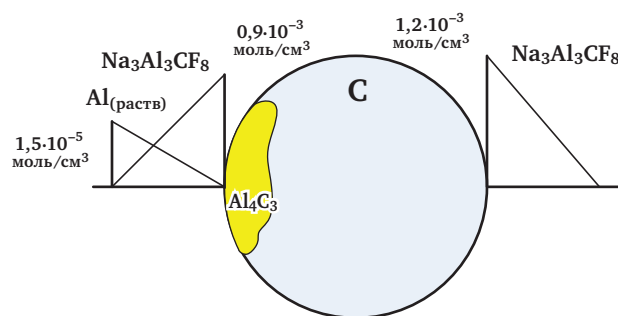


Рис. 4. Концентрации веществ в поверхностном слое частицы углерода

В четвертой зоне происходит образование основного количества карбида алюминия $M_{Al_4C_3}$. В зону IV через слой металла попадает и карбид алюминия, образовавшийся на угольной подине [15, 16]. Карбид алюминия в зонах I–IV расходуется согласно уравнению баланса:

$$M_{Al_4C_3} = M_{Al_4C_3+CO_2} + M_{Al_4C_3+O_2} + M_{Al_4C_3+ан} + M_{ВКА}, \quad (14)$$

где $M_{Al_4C_3+CO_2}$ – количество карбида алюминия, реагирующего с CO_2 , кг/т Al; $M_{Al_4C_3+O_2}$ – количество карбида алюминия, реагирующего с O_2 , кг/т Al; $M_{Al_4C_3+ан}$ – количество карбида алюминия, разряжающегося на аноде, кг/т Al; $M_{ВКА}$ – количество карбида алюминия, снимаемого с поверхности электролита вместе с пеной (выход карбида алюминия), кг/т Al.

Выше отмечалось, что средняя концентрация карбида алюминия в расплаве составляет 0,14 % (масс.). Это соответствует ~5,3 кг карбида алюминия в зоне IV. В уравнении баланса (3,15) показаны четыре направления расхода карбида алюминия. Наиболее существенной по сравнению с остальными является величина $M_{Al_4C_3+CO_2}$ в силу следующих причин.

Величина $M_{Al_4C_3+ан}$ мала, так как карбиду алюминия для достижения поверхности анода необходимо преодолеть двухфазный слой толщиной ~1 см, содержащий пузыри CO_2 и насыщенный этим газом расплав.

Величина $M_{Al_4C_3+O_2}$ не превалирует, так как реакция карбида алюминия с воздухом возможна только на поверхности электролита (зона II). Для этого карбид алюминия должен быть доставлен сюда из зоны IV, так как образование его непосредственно в зоне II, несмотря на большое количество углерода, невозможно в силу отсутствия здесь растворенного алюминия. Доставке карбида алюминия из объема расплава на поверхность также будет препятствовать довольно большое содержание CO_2 в зоне II. Кроме того, даже в случае попадания карбида алюминия на поверхность расплава, вероятность его окисления в воздухе пренебрежимо мало, особенно в случае хорошей целостности корки.

Пена снимается с поверхности электролита, где содержание карбида алюминия пренебрежимо мало, поэтому мала и величина $M_{ВКА}$.

Логика рассуждений приводит к выводу, что основным путем расхода карбида алюминия является его реакция с CO_2 .

Выводы

1. Диапазон содержания дисперсного углерода в электролизерах РА-300 составляет 0,1–12,5 % (масс.), при этом ~90 % этих значений лежит в интервале 0–5 % (масс.). Содержание карбида алюминия в электролизерах РА-300 лежит в интервале значений от 0,01 до 0,79 % (масс.), из которых более 90 % приходится на диапазон 0–0,25 % (масс.).

2. На распределение углерода в электролите значительное влияние оказывают гидродинамические характеристики ванны, в то время как состав и температура электролита не оказывают заметного эффекта. На входной по току стороне электролизеров РА-300 среднее содержание пены примерно в 2,5 раза выше, чем на выходной стороне. Карбид алюминия распределен в электролите равномерно. Основное количество карбида алюминия находится в растворенном виде.

3. Представлена физико-химическая модель производства и удаления дисперсного углерода и карбида алюминия в электролизере РА-300, согласно которой в ванне производится ~11,8 кг С/т Al, большая часть которого окисляется CO_2 , а ~3,5 кг С/т Al снимается в виде угольной пены. Основная часть производимого в электролизере карбида алюминия также реагирует с CO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Dissolution of carbon and Al_4C_3 in cryolite / M. Chrenkova, V. Danek, A. Silny, M. Koniar, M. Stas // Eleventh International Aluminium Symposium. – Trondheim, Norway, 2001. – P. 271–279.
2. Михалев, Ю. Г. Угольные частицы и карбид алюминия в электролитах алюминиевых ванн / Ю. Г. Михалев, И. П. Васюнина, А. М. Виноградов // Алюминий Сибири: Сб. науч. статей. – Красноярск: «Бона компани». – 2006. – С. 71–75.
3. Саттерфилд, Ч. Массопередача в гетерогенном катализе / Ч. Саттерфилд. – М.: Химия, 1976. – 240 с.
4. Кафаров, В. В. Основы массопередачи / В. В. Кафаров. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.
5. Anode dusting in Hall-Heroult cells / T. Foosnæs, T. Naterstad, M. Bruheim, K. Grjotheim // Light Metals. – 1986. – P. 729–738.
6. Characterization of the fluctuation in anode current density and «bubble events» in industrial reduction cells [Текст] / N. Richards, H. Gudbrandsen, S. Rolseth, J. Thonstad // Light metals. – 2003. – P. 315–322.
7. Grjotheim, K. Aluminium Smelter Technology / K. Grjotheim, B. J. Welch. – Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1988. – 327 p.
8. Aluminium electrolysis. Fundamentals of Hall-Heroult Process / J. Thonstad, P. Fellner, G. M. Haarberg и др.; под ред. J. Thonstad – 3 ed. – Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 2001. – 359 p.
9. Соколов, В. Н. Газожидкостные реакторы / В. Н. Соколов, И. В. Доманский. – СПб.: Машиностроение, 1976. – 216 с.
10. Левич, В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – М.: Физматгиз, 1959. – 700 с.
11. Lillebuen, B. Current efficiency and alumina concentration / B. Lillebuen, Th. Møllerud // Light metals. – 1985. – P. 637–646.
12. Годэн, А. М. Флотация / А. М. Годэн. – М.: Госгортехиздат, 1959. – 654 с.
13. Бурнакин, В. В. Гидро-газодинамика и массообмен в электрометаллургии алюминия и магния : дис. ... докт. техн. наук: 05.16.03 / Бурнакин Виталий Викторович. – Красноярск, 1990. – 330 с.
14. Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы) / Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков. – М.: Наука, 1971. – 364 с.
15. Studies on the possible presence of an aluminium carbide layer or bath film at the bottom of aluminum electrolysis cells / S. Rolseth, E. Skybakmoen, H. Gudbrandsen, J. Thonstad // Light Metals. – 2009. – P. 423–428.
16. Formation and dissolution of aluminium carbide in cathode blocks / K. Vasshaug, T. Foosnæs, G. M. Haarberg, A. P. Ratvik, E. Skybakmoen // Light Metals. – 2009. – P. 1111–1116.

УПРАВЛЕНИЕ СВЕРХМОЩНЫМ АЛЮМИНИЕВЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОМ ПРИ ПОМОЩИ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫХ СИСТЕМ АПГ

В.Ю. Бажин¹, А.В. Лупенков², А.А. Власов¹

¹ Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

² Rexroth Bosch group (ООО «Бош Рексрот»), г. Москва, Россия

В период неустойчивой мировой экономической ситуации перед алюминиевой промышленностью встали новые задачи создания максимально рентабельного производства. Процесс электролитического производства алюминия способом Эру-Холла изучен достаточно глубоко, что подтверждается высокими технологическими показателями. Существует концепция о создании высокоэкономичной «идеальной модели сверхмощного алюминиевого электролизера», когда электролизная ячейка может регулироваться в режиме *sophisticated system* с минимальным влиянием человеческого фактора при помощи интеллектуальных систем АПГ.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Состояние автоматических систем питания АПГ

В настоящее время одной из серьезных проблем для российских предприятий по производству первичного алюминия является создание системы контроля и управления технологическими параметрами в течение всего цикла производства, позволяющей обеспечить максимальный выход по току. Сверхмощный алюминиевый электролизер (более 300 кА), являясь многофункциональной технической системой с входными и выходными данными во время эксплуатации, нуждается в технологической диагностике. Практика показывает, что для достижения максимальной эффективности электролизного производства недостаточно осуществлять временные корректировки электролита, контролировать расчетное содержание глинозема, регулировать напряжение только по заданной уставке. Существует необходимость постоянного управления процессом по всем составляющим с учетом текущих технологических изменений, используя синергетические модели на базе нейросетевого компьютерного моделирования [1].

Существуют различные способы автоматизированного питания электролизеров глиноземом и добавками фтористых солей, применяемые в алюминиевой промышленности. Для этой цели применяются пробойники и дозаторы, управляемые автономно от системы автоматизации процессом электролиза, при этом достаточно широко используются различные средства пневмоавтоматики. Однако конкретные режимы подачи сырья и применяемое оборудование имеют особенности, в целом определяющие производительность, энергозатраты и устойчивость функционирования системы автоматизированного питания.

Устранение недостатков существующих точечных установок АПГ не позволяет убедить отечественные алюминиевые заводы в целесообразности внедрения комплексной технологии АПГ на электролизерах с целью снижения выбросов в атмосферу и получения дополнительной прибыли.

Основные требования к системам АПГ

В настоящее время на рынке пневмоинструментов для систем АПГ представлены несколько фирм, которые участвуют в тендерных отборах при строительстве нового алюминиевого завода: *Bosch Rexroth*; *Camozzi*; *Parker Hannifin*; *Festo*; *SMC PNEUMATIC*; ООО «Пневмопривод». Предпочтение отдается точечному питанию с возможностью подачи глинозема в электролит малыми порциями и достижения стабилизации концентрации глинозема в электролите 1–5 %. Все участники проходят процедуру проверки

соответствия техническим требованиям, границ поставки в соответствии с программами обеспечения качеством. Основными требованиями являются:

- Простота конструкции и обслуживания.
- Широкий диапазон доз глинозема по количеству и точность формирования дозы.
- Высокая пропускная способность дозатора, способного работать с глиноземом любого качества.
- Низкий расход смазочных материалов и сжатого воздуха на дозаторы.
- Минимальная погрешность дозирования ($< 3\%$).
- Возможность работы с фтористыми солями и дробленым электролитом.
- Работа в большом диапазоне температур (250–400 °C).

Теоретически, в электролите с уровнем 18–20 см и температурой 960 °C может раствориться 700 ± 20 г. На практике эта величина в 2–3 раза меньше и зависит от типа глинозема, его растворимости, удельной поверхности, содержания α -фазы, криолитового отношения, температуры, скорости циркуляции расплава и концентрации ранее растворенного в нем глинозема. При низкой растворимости глинозема в электролите снижается выход по току, поэтому необходимо рассматривать вопросы корректировки доз и частоты их подачи в электролит в зависимости от качества глинозема. Дозы глинозема 1–2,5 кг, отдаваемые в загрузочное окно, вызывают резкое переохлаждение локального объема электролита, его перенасыщение и лишь частично растворяются, поэтому под пробойниками на подине электролизера всегда присутствует осадок, накопление которого изолирует участки подины и ухудшает работу электролизера, вплоть до расстройств технологии. Существующая система управления при этом усугубляет состояние электролизера: анализируя его состояние, делает ошибочный вывод о том, что концентрация глинозема в электролите недостаточна и уменьшает интервалы между подачами.

Средства для автоматизированного питания алюминиевых электролизеров должны обеспечивать точную воспроизводимость доз в широких пределах изменения их величины. При анодном эффекте или при резком появлении «шумов» устройство должно выполнить насыщение электролита глиноземом не более чем за 1–2 мин, а для этого время заполнения дозатора и его выгрузки должно быть минимальным. В процессе функционирования пыление и потери дозируемого материала должны быть сведены к минимуму, для этого проводится ультразвуковая обработка дозы. Устройство должно потреблять минимум электроэнергии, быть экономичным по расходу сжатого воздуха, смазочных материалов. Характеристики устройства в процессе эксплуатации должны быть неизменными или изменяться в минимальной степени при использовании различных типов сырья. Чтобы обеспечить приемлемое растворение доз глинозема, необходимо использовать специальный «песчаный» глинозем, который, растворяясь на 30–40 % быстрее, снижает количество осадка на подине, стабилизирует процесс, повышает выход по току на 2 %.

Для применяемых на практике глиноземов «промежуточного» типа с содержанием α -фазы 36–40 %, углом естественного откоса 35–40 °, насыпной плотностью 0,95–1,10 г/см³, содержанием пылевых фракций (< 40 мкм) 25–30 %, величина дозы 220–250 г при длительности импульса 2 сек оказалась достаточной. Испытания глиноземов песчаного типа не потребовали изменений и не показали каких-либо особенностей. Необходимо минимизировать задержку (до 1–2 сек) пробойника в крайнем нижнем положении, так как пробойник, даже соприкоснувшись с расплавом, не успевает нагреваться и лишь дает по импульсу информацию о соприкосновении с электролитом.

Общеизвестны недостатки способов питания электролизера:

- Значительны потери глинозема и сыпучих фтористых солей при транспортировке и загрузке в электролизер.
- Сложность дозирования и транспортировки глинозема и других сыпучих материалов.
- Проблемы контроля за составом криолитоглиноземного расплава и дифференцированной загрузки глинозема в зависимости от технологического состояния электролизера и технологических параметров процесса.

Особенности питания сверхмощных электролизеров

Сверхмощные алюминиевые электролизеры (более 300 кА) имеют высокую скорость движения расплава и различный характер его циркуляции. Некоторые электролизеры, например, в торцах корпуса, имеют заметно отличающуюся циркуляцию расплава, поэтому дозаторы на них необходимо настраивать индивидуально. Кроме того, практика

показывает, что после монтажа системы АПГ происходит смещение магнитодинамических составляющих, что вызывает сдвиг осадка под пробойниками в сторону анодных стояков. Это связано, в первую очередь, с ошибкой проектирования, когда вопросы изменения теплового баланса и МГД от встроенного и навесного оборудования не учитываются на стадии разработки конструкции полностью, поскольку решение о выборе системы АПГ принимается после завершения проекта при контрактации.

На современных алюминиевых электролизерах дополнительно к системе АПГ, которая является составляющей АПС (системы автоматизированного питания сырьем), предусматривается организация загрузки дополнительных материалов АПФС. При этом остро стоит проблема утилизации дробленного электролита, фторида алюминия, фторированного глинозема (газоочисток), смеси дробленного электролита и глинозема (от чистки огарков), пылевидного глинозема (после уборки корпусов и оборудования).

Фторированный глинозем газоочисток в смеси со фторидом алюминия целесообразно подавать через специальный бункер с аэрожелобами (АПФС). Подача фторидов в зону наиболее интенсивной циркуляции расплава (зоны схождения магнито-динамических потоков) в шахте электролизера дает возможность для максимального растворения сырья. В случае электролизера мощностью 300 кА бункер (АПФС) наиболее рационально разместить в районе центрального стояка анода, сместив его в сторону следующего электролизера. Доза фтористых солей должна быстрее нагреваться и попадать в расплав, потому что влага, попадающая на электролизер с сырьем и из воздуха, реагирует с фтористыми солями, разлагая их при температурах 200–250 °С до газообразной фтористоводородной кислоты и глинозема.

Фтористые соли нужно вводить в отверстие дозами 0,05–0,25 кг с постоянной частотой, совпадающей с частотой пробойника, опережая начало движения пробойника вниз на 3–4 секунды. Таким образом, можно снизить потери фтора на 0,3–0,5 кг/т алюминия, а также обеспечить требуемый диапазон криолитового отношения (2,2–2,4) и точное его поддержание.

Современные интеллектуальные системы Bosch Rexroth

Существуют перспективные модели Bosch Rexroth со встроенным термостойким обратным клапаном для защиты от опускания штока при потере рабочего давления, с устройством экономии потребления сжатого воздуха. Поставляется несколько принципиально отличающихся систем с обратной связью, что позволяет получить регулируемую и управляемую систему АПГ с гарантированным пробоем корки или в случае неprobоя получить сигнал об ошибке по конкретной точке питания. Это позволяет сделать систему АПГ «прозрачной», а не «черным ящиком». В конструкции пробойников применяются специальные материалы для самых агрессивных условий окружающей среды. Есть исполнения со встроенным термостойким датчиком конечного положения, либо датчиком МКЭ (модуль контакта с электролитом) со специальным алгоритмом работы, предусматривающим различные нештатные ситуации, позволяющим измерять уровень расплава и металла.

Наша концепция основана на использовании систем АПГ как основного управляющего органа электролизера, отвечающего за контроль над процессом и тесно связанной с его автоматическим регулированием, а также немедленной корректировкой технологического состояния при текущем изменении ситуации.

Сегодня фирма Bosch Rexroth готова предложить модернизацию устаревшего оборудования систем АПГ на любом алюминиевом заводе России. Основным условием является изоляция пробойника от ванны. Ниже приведен принцип работы системной оптимизации, работа которой возможна, только при наличии качественной электроизоляции.

Установка пробойников на алюминиевый электролизер требует дополнительных капитальных затрат, но тем не менее, основная часть расходов аккумулируется за весь срок службы алюминиевого электролизера. Это расходы на замену изнашивающихся наконечников пробойников, техническое обслуживание пробойников, запасные части для пробойников, электроэнергию для питания компрессоров, техническое обслуживание компрессоров, запасные части для компрессоров.

Бош Рексрот предлагает передовую установку для пробоя корки под названием «Системная Оптимизация». На этой установке пробой корки осуществляется при помощи пневматического цилиндра. Основная идея этого запатентованного технического решения состоит в том, что при касании наконечником пробойника электролита формируется

электрический сигнал, и наконечник пробойника немедленно выводится из расплава. Для реализации этого технического решения сигналы с катода алюминиевого электролизера подключаются к шкафу управления. Сигналы с цилиндра пробойника также подключаются к шкафу управления. Цилиндр пробойника изолируется от анодного устройства. В систему вводится переменный ток. Когда наконечник пробойника касается электролита, возникает электрический контакт. Электрический сигнал обрабатывается специальным устройством МКЭ (модуль контакта с электролитом). МКЭ отделяет потенциал алюминиевого электролизера от сигналов, передаваемых на контроллер системы управления для предотвращения его повреждения. Схема «Системной Оптимизации» Бош Рексрот приведена на рисунке 1.

«Системная Оптимизация» состоит из источника питания переменного тока напряжением 24 В, модуля контакта с электролитом, датчика контакта с электролитом, системы управления. Система управления работает по алгоритму, заложенному в ее программе. Программа автоматически обрабатывает неполадки, например, ситуации, когда корка электролита не пробита. В этом случае происходит автоматическое переключение установки на высокое давление и т.д. Управление «Системной Оптимизацией» Бош Рексрот может осуществляться АСУТП алюминиевого электролизера любого типа. В этом случае капитальные затраты на «Системную Оптимизацию» Бош Рексрот уменьшаются.

Данная установка работает от пониженного давления – 2 бар вместо обычного давления в сети подачи сжатого воздуха. Как правило, при наличии отверстия в корке электролита для привода цилиндра нужно незначительное давление. Это позволяет экономить сжатый воздух.

Проведем расчет для цилиндра с диаметром поршня 200 мм, диаметром штока 40 мм, с ходом 400 мм, нормальным давлением в сети 4 бар и предположим, что пробивание корки происходит раз в минуту. Расход сжатого воздуха определяется как:

$$Q = \frac{(P_s + 1)}{1000 \times P_o} \times s \times (A1 + A2) \times n,$$

где P_s – давление питания (бар), P_o – атмосферное давление (бар), $A1$ – площадь поршня (см²), $A2$ – площадь поршня штоковой полости (см²), s – ход поршня (см), n – число циклов в минуту (циклов/мин), Q – расход сжатого воздуха (норм. усл.) (л/мин). При этом расход сжатого воздуха составит:

$$Q = \frac{(4 + 1)}{1000 \times 1} \times 40 \times (314 + 301,5) \times 1 = 123,1 \approx 123 \text{ л/мин.}$$

Проведем расчет для того же цилиндра при использовании «Системной Оптимизации». Цилиндр работает на пониженном давлении 2 бар и возврат с уровня электролита сокращает ход на 50 мм. При этом расход сжатого воздуха составит:

$$Q = \frac{(2 + 1)}{1000 \times 1} \times 35 \times (314 + 301,5) \times 1 = 64,627 \approx 65 \text{ л/мин.}$$

В рассмотренном случае экономия сжатого воздуха составила 47%.

При пониженном давлении уменьшается износ уплотнений цилиндра и увеличивается его срок службы. Это приводит к снижению затрат на техническое обслуживание пробойников.

Возврат пробойника с уровня электролита дает ряд других преимуществ. Поскольку наконечник пробойника не погружается в электролит, он меньше нагревается, снижается вероятность налипания на него электролита и уменьшаются остановки в питании электролизера. Увеличивается срок службы пробойника и, как следствие, снижаются затраты на его техническое обслуживание. Повышается качество алюминия, поскольку в него не попадают примеси железа с наконечника пробойника.

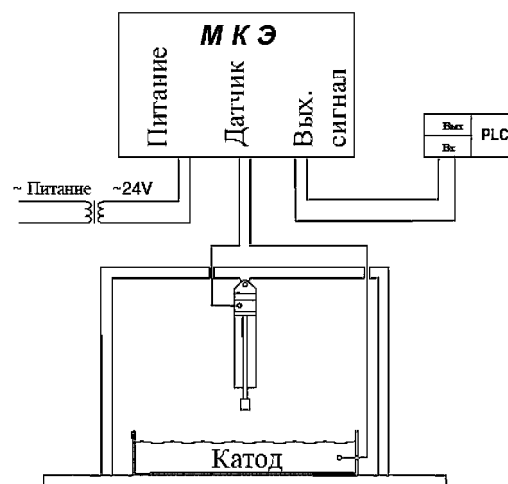


Рис. 1. Схема «Системной Оптимизации» Бош Рексрот

Важным моментом концепции эффективного управления мощным алюминиевым электролизером является организация работы без анодных эффектов. Преимущества системы позволяют бороться с анодными эффектами и снизить их коэффициент до 0,03. Например, благодаря малому потреблению сжатого воздуха все цилиндры могут приводиться одновременно, если нужно погасить нарастающее напряжение вызывающее анодный эффект. Также малое потребление сжатого воздуха позволяет подавать глинозем в алюминиевый электролизер чаще и малыми порциями. Это позволяет достичь большей стабильности концентрации растворенного в электролите глинозема.

Другие специальные варианты управления технологическим процессом легко реализовать путем задания параметров в программе «Системной Оптимизации». Если велика вероятность налипания электролита на наконечник пробойника, касание с электролитом происходит только раз в 10 минут (время можно регулировать). При этом измеряется время хода пробойника до контакта с электролитом. Далее пробойник, совершая рабочий ход, возвращается в исходное положение, не касаясь электролита, за счет уменьшения времени хода пробойника на 0,1 сек, при этом время можно регулировать.

Измерение уровня расплава при помощи АПГ

Существуют дополнительные функциональные возможности «Системной Оптимизации» *Bosch Rexroth*, которые включают измерение уровня расплава в алюминиевом электролизере. Для осуществления этой функции необходимо цилиндр пробойника заменить на цилиндр с ДЛП (датчиком линейного положения) и заменить МКЭ на ИМКЭ (измерительный модуль контакта с электролитом).

Это позволит получить непрерывную обратную связь по позиции наконечника пробойника. Когда наконечник пробойника достигает поверхности электролита, значение позиции регистрируется и передается контроллеру АСУТП алюминиевого электролизера. Таким образом, собирается статистическая информация об изменении уровня расплава в алюминиевом электролизере. Измерение уровня металла в алюминиевом электролизере является запатентованным решением [3] (рис. 2). Для осуществления этой функции необходимо: цилиндр пробойника заменить на цилиндр с ДЛП; наконечник пробойника заменить на специальный наконечник пробойника, разработанный Бош Рексрот (данный наконечник пробойника разъединяет контрольную точку и электрический ток на поверхности наконечника пробойника); заменить МКЭ на ИМКЭ.

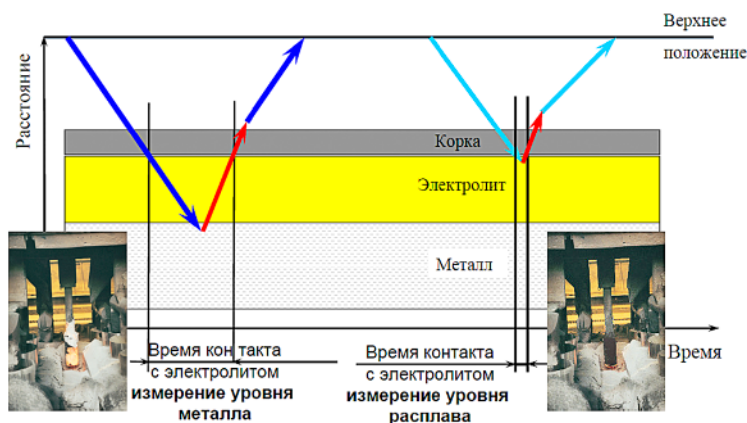


Рис. 2. Принципиальная схема измерения уровня металла и электролита *Bosch Rexroth*

Значения уровня расплава и уровня металла могут регистрироваться с определенными интервалами времени без помощи ручного управления. Для сбора этой информации не требуется никаких дополнительных систем. Частота регистрации данных может быть установлена в соответствии с фактическими требованиями. На основании этих данных можно оценивать производительность и состояние электролизера и принимать адекватные меры.

Технические решения по конструкции системы пневмооборудования с саморегулируемым положением штока пробойников системы АПГ *Bosch Rexroth* обеспечивает: автоматическую регулировку длины пробойников без регулировки; снижение эксплуатационных затрат; снижение затрат сжатого воздуха. Возврат штоков пневмоцилиндров

пробойников в исходное положение происходит с текущего уровня электролита, с тем, чтобы минимизировать время нахождения пробойника в расплаве.

Поскольку особенностью оборудования АПГ *Bosch Rexroth* является совместимость с существующим оборудованием и с АСУТП, важно убедить отечественных производителей изменить технологическую политику для современных алюминиевых электролизеров в сторону модернизации и замены морально устаревших систем на новые интеллектуальные системы АПГ с функциональным контролем параметров.

Итогом работы «Системной Оптимизации» *Bosch Rexroth* является стабильный и управляемый технологический процесс работы алюминиевого электролизера и в целом снижение себестоимости производимого алюминия.

В настоящее время активно проводятся разработки и лабораторные испытания, акцентированные на совершенствование систем АПГ компании *Bosch Rexroth* для полного независимого технологического контроля за процессом электролиза. В данном случае система АПГ является основным элементом управления (*brains of the system*) электролизером через АСУТП по сигналам датчиков.

Выводы

Главной задачей в повышении эффективности управления сверхмощным алюминиевым электролизером является создание принципиально новой автоматизированной системы питания глиноземом для алюминиевых электролизеров, главным отличием которой от существующих систем является полное функциональное управление технологическим процессом электролиза при постоянном контроле основных параметров. Сигналы от системы АПГ связаны с системой АСУТП, и по принципу обратной связи происходит регулирование электролизера до оптимального состояния. Для решения полной модернизации сверхмощных алюминиевых электролизеров необходимо обсуждать следующие вопросы:

- Полный контроль технологических параметров электролиза (температуры, уровня металла и электролита, концентрации глинозема, криолитового отношения) при помощи АПГ.
- Новый подход к анодному эффекту как аварийной ситуации на электролизере (снижение до значений мирового уровня – 0,03).
- Эффективная подача глинозема, фторсолей, дробленного электролита через специальные узлы.
- Взаимодействие систем АПГ с АСУТП.
- Диагностирование производственной ситуации.

Новая система АПГ, сохраняя свое основное назначение элемента стабильного питания электролизной ванны глиноземом, расширяет функциональные возможности для влияния на техпроцесс. Это даст больше возможностей для широкого распространения АПГ *Bosch Rexroth* на российском рынке алюминиевой промышленности. Изменение приоритетов для работы систем АПГ ставит перед технологами новые задачи, когда конечным результатом является создание экономичного высоко управляемого электролизера с минимальным влиянием человеческого и временного фактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Dourado, M. Castro, M. V. Branco, R. C. Oliveira, V. G. Pereira. Neural model of electric resistance in reduction cells of aluminum to be applied on the process control. *Light Metals* 2006. с. 353–359.
2. О. О. Роднов, А. И. Березин, Поляков П. В., Гонебный И. В. «Идентификация технологического состояния электролизера по флуктуациям приведенного напряжения». Сборник докладов международной конференции «Алюминий Сибири 2003».
3. Patent WO 01/06039 A1 (priority date 17.07.2000). Method and device for controlling the movement of a supply and breaking chisel in an aluminum production cell.
4. Patent WO 2009/074319 A1 (18.06.2009). Method of controlling bath level in an aluminum production cell.

БОРТОВАЯ ФУТЕРОВКА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА НИТРИДНОЙ СВЯЗКЕ ПРОИЗВОДСТВА VULCAN REFRACTORIES – ВОЛЖСКИЙ АБРАЗИВНЫЙ ЗАВОД

А.Н. Довгаль¹, Т.П. Бондарчук¹, О.В. Карпова¹, О.Ю. Сакадеева¹, А.Л. Юрков¹,
Н.И. Наумкина², О.М. Ильичёва², Н. Зенкович³, Г. Дьюкс³

¹ Волжский абразивный завод, г. Волжский, Россия

² ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань, Россия

³ Vulcan Refractories, Строук-он-Трент, Великобритания

Бортовая футеровка алюминиевых электролизеров претерпевает следующие воздействия [1, 2]:

- химическое воздействие электролита;
- эрозионное воздействие циркулирующего (под действием сил Лоренца) в ваннах расплава металла и электролита с взвешенными частицами глинозема;
- окисление кислородом воздуха в условиях окислительно-восстановительной среды и паров фтора в верхней части футеровки (выше расплава электролита);
- окисление со стороны металлического борта (в случае подсосов воздуха через неплотную герметизацию окошек блюмсов).

Углеродная бортовая футеровка быстро выходит из строя из-за окисления верхней части футеровки и из-за эрозионного износа в области границ раздела «воздух-электролит» и «электролит-алюминий». В соответствии с поддерживаемым тепловым балансом через бортовую футеровку должна отводиться большая часть тепла (рис. 1), которое выделяется при получении алюминия [3, 4]. По совокупности характеристик – стойкости к окислению, коррозионной и эрозионной стойкости к расплавам электролита и алюминия и высокой теплопроводности – карбид кремния на нитридной связке – незаменимый футеровочный материал современных мощных электролитических ванн [1, 2].

История применения карбида кремния в качестве бортовой футеровки началась около 25 лет назад, когда на электролизерах AP-30 возникли проблемы со стойкостью бортовой футеровки из углеродного материала. Были опробованы несколько вариантов углеродных материалов – с повышенной стойкостью к окислению, с повышенной стойкостью к эрозионному износу, с повышенной теплопроводностью. Однако ни один из этих вариантов не был признан удовлетворительным.

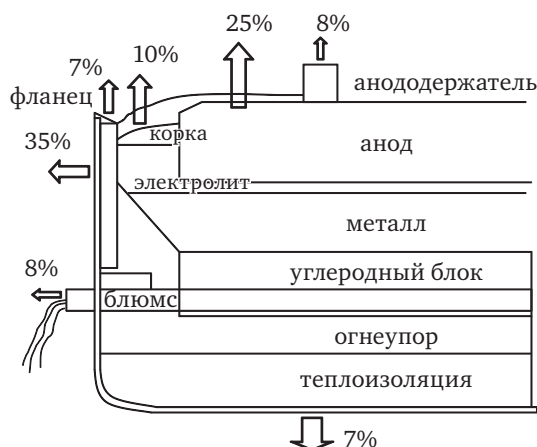


Рис. 1. Основные требования к тепловому балансу электролитических ванн Эру-Холла [3, 4]

Именно тогда специалисты по проектированию обратились к производителям карбидкремниевых материалов. В течение 20 лет были опробованы несколько вариантов использования карбида кремния в качестве элемента бортовой футеровки (рис. 2):

- плита из карбида кремния толщиной 20–30 мм, защищающая от расплава углеродную футеровку (рис. 2а);
- плита из карбида кремния толщиной 20–30 мм, установленная вплотную к металлическому кожуху, выполняющая функцию защиты от расплава в случае разрушения углеродной футеровки;
- «кольцо» из карбида кремния, способствующее усиленному отводу тепла в верхней части бортовой футеровки (рис. 2в);
- плита из карбида кремния толщиной 20–30 мм со слоем теплоизоляции толщиной 10–20 мм (для уменьшения отвода тепла) (рис. 2г);
- плита из карбида кремния толщиной 60–100 мм, установленная вплотную к металлическому кожуху, защищенная от расплава углеродным блоком. Эта конструкция получила название комбинированного бортового блока, или комбиблока (рис. 2д);
- на рисунке 2е приведены опробованные варианты сочленения стыков карбидкремниевых плит при изготовлении бортовой футеровки.

В ходе работ разработчики пришли к варианту использования карбидкремниевых плит толщиной 70–100 мм без использования теплоизоляции и элементов защиты в верхней части, но защищая «искусственной настелью» среднюю и нижнюю часть плит. В качестве искусственной настели использовали углеродную подовую массу, делая верхний край «шапочки» – откоса из подовой массы, немного выше границы раздела «расплав алюминия – электролит». Такая конструкция (рис. 3) и является типовой конструкцией бортовой футеровки, существовавшей в 1995–2005 гг. Развитием этого варианта создания искусственной настели из углеродной подовой массы является создание комбинированных бортовых блоков (комбиблоков) – конструкции бортовой футеровки, в которой карбидкремниевая плита соединена с углеродным блоком (рис. 2д, 4).

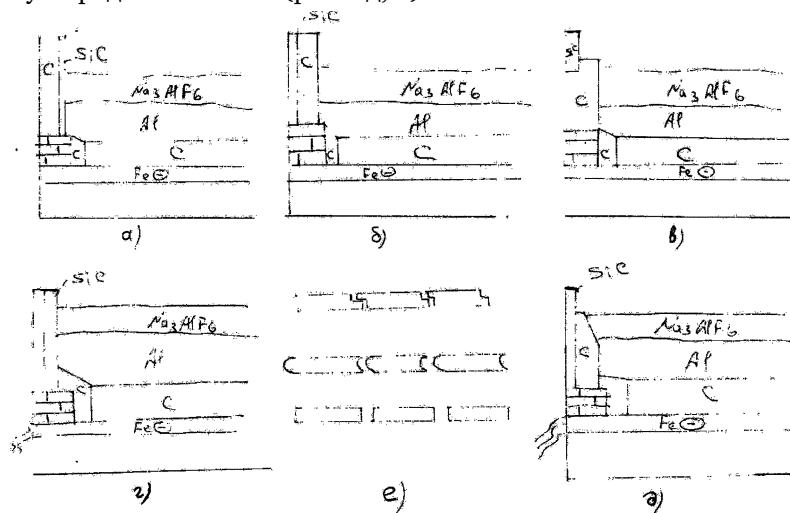


Рис. 2. Опробованные технические решения по конструкции бортовой футеровки с использованием карбида кремния

Применение комбинированных блоков позволяет уменьшить влияние «человеческого фактора» при монтаже футеровки электролизера (проблемы неравноплотности подовой массы при изготовлении и набивке, проблемы обеспечения равномерной поровой структуры, проблемы расслоения подовой массы, проблемы прогрева искусственной настели при обжиге электролизеров) и иметь материал бортовой футеровки с заданными свойствами, которые важны для поддержания теплового баланса электролизера при эксплуатации.

В России производство карбида кремния на нитридной связке существовало с 50-х годов прошлого столетия сначала в виде цеха карбидкремниевых огнеупоров на Семилукском огнеупорном заводе, а затем на Латненском огнеупорном заводе. Это производство было ориентировано на нужды оборонной промышленности и было мелкомасштабным.

Ориентация на более высокие технологические передель и стремление к сотрудничеству с быстро развивающейся отечественной алюминиевой промышленностью поставили перед руководством Волжского абразивного завода вопрос об организации производства

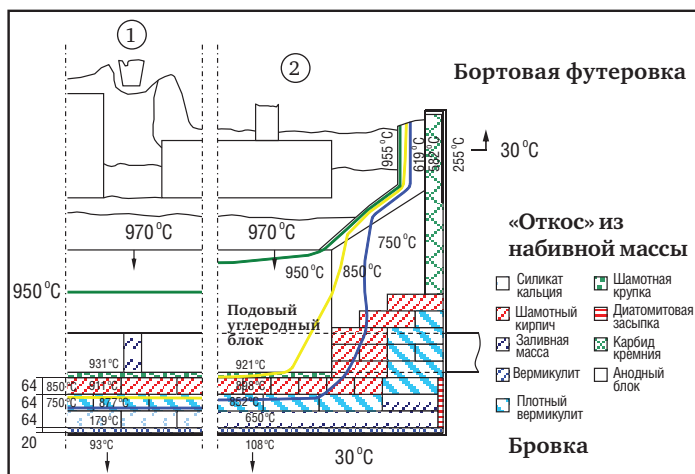


Рис. 3. Пример конструкции бортовой футеровки электролизера с защитой карбидкремниевой плиты углеродной подовой массой



Рис. 4. Вариант комбиблока – бортовой футеровки из карбида кремния, защищенной углеродным блоком

огнеупоров из карбида кремния на нитридной связке для бортовой футеровки алюминиевых электролизеров.

В качестве партнера Волжского абразивного завода выступила хорошо известная в мире компания Вулкан (Vulkan Refractories www.vulkanrefractories.com), имеющая отлаженное производство карбида кремния на нитридной связке как для бортовой футеровки алюминиевых электролизеров, так и для других применений.

Карбидкремниевые огнеупоры компании Вулкан используются на службе в качестве бортовой футеровки электролизеров на алюминиевых заводах Anglesay и Linemouth (Великобритания), Trimet Essen, Hamburg, Voerdal Voerde в Германии, и на заводах с технологией AP-30 (проектная мощность 300 кА) Aluminerie Alouette Alouette (Канада), RTA Grand Baie (Канада) и RTA Dunkerque (Франция). Всего с применением карбидкремниевых огнеупоров компании Вулкан зафутеровано более 1500 электролизеров. На заводе Anglesay плиты Vulcasil 46 производства компании Вулкан были установлены на значительной группе электролизеров конструкции P69 Kaiser в 1993 г. Большая часть этих электролизеров была отключена в 2001 г., таким образом, средний срок службы электролизеров с карбидкремниевой бортовой футеровкой Vulcasil 46 составил 2900 дней.

Материалы бортовой футеровки электролизеров на Волжском абразивном заводе выпускаются в полном комплекте – прямые плиты, угловые плиты, а также мертель для приклеивания плит к металлическому кожуху, бетон для выравнивания вмятин на кожухе и набивная масса для заполнения подфланцевого зазора. Выпускаются и «комбиблоки» – плиты из карбида кремния в комбинации с углеродным блоком, который будет выполнять роль «шапочки» из подовой углеродной массы.

Существует немало споров о тестах на коррозионную стойкость материалов к расплаву электролита, на основании которого принимаются решения о преимуществах того или иного типа материала. Согласно тесту разновидности компании St. Gobain [5], балочки материала размером 30×30×100 мм предварительно окисляют в течение 100 часов на воздухе, а затем проводят погружной тест в расплаве электролита при 950 °C.

В соответствии с многолетними наблюдениями компании «Сэн Гобэн» [5], в целом механизм деградации карбидкремниевой футеровки проходит три фазы старения (рис. 5). На первой фазе происходит довольно быстрое окисление и незначительное уменьшение теплопроводности, затем (когда образовалась защитная пленка оксида кремния) наступает вторая фаза – установившийся режим окисления, который длится довольно долго – до нескольких лет.

Потом (когда содержание оксида кремния приближается к 15–20 %, наступает третья фаза – относительно быстрый рост содержания оксида кремния. В конце третьей фазы деградации содержание оксида кремния приближается к 28–30 %, а теплопроводность – к 5–7 Вт/м·К [5]. Задачей является замедлить приближение третьей стадии окисления когда за счет увеличения содержания оксида кремния значительно уменьшается теплопроводность.

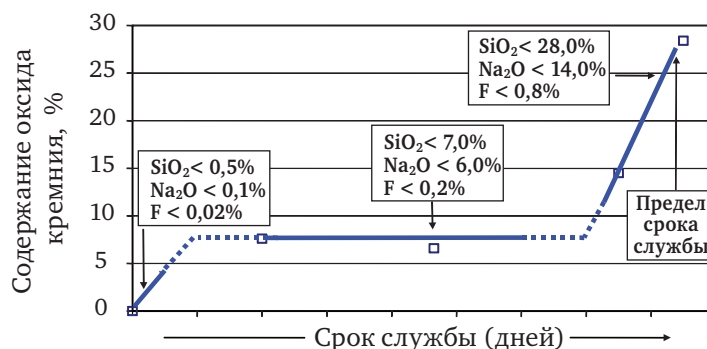


Рис. 5. Зависимость изменения содержания оксида кремния в карбидкремневой футеровке при эксплуатации в электролитической ванне (по [5])

В разновидности испытания на коррозионную стойкость института SINTEF (Норвегия) [6] предварительного окисления не проводят, а образцы размером $10 \times 10 \times 100$ – 110 мм помещают в расплав электролита и алюминия в лабораторную электролитическую ячейку, при этом включают ток, в расплав электролита подсыпают глинозем, так что происходит процесс электролиза (рис. 6). По окончании испытаний образцы вынимают из электролита, охлаждают, затем очищают от остатков расплава электролита и измеряют изменение геометрических размеров. Изменение размеров и является величиной коррозионной стойкости (рис. 7). Разновидностью коррозионного теста SINTEF является недавно предложенный коррозионный тест LIRR (Luoyang Institute of refractory Research). На сегодняшний день тест SINTEF является более принятым и распространенным.

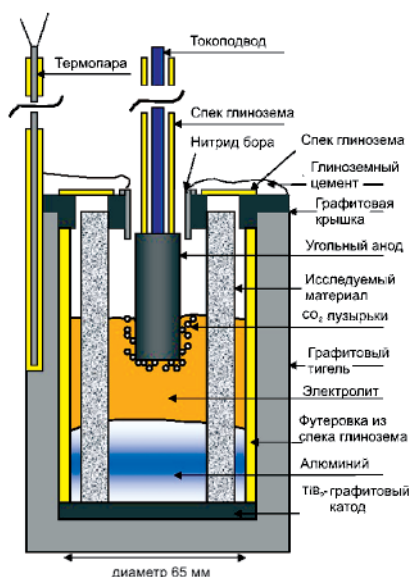


Рис. 6. Схема испытаний карбидкремневых материалов на коррозионную стойкость к расплавам электролита и алюминия института SINTEF

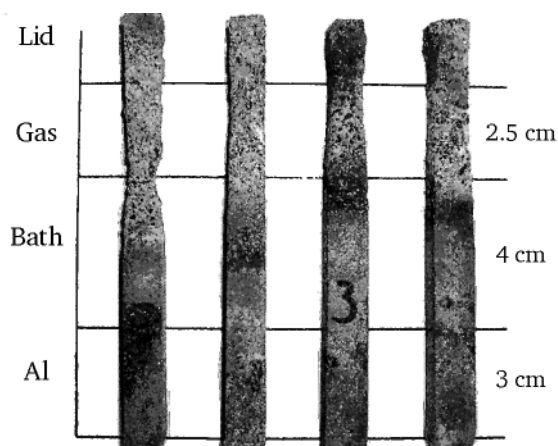


Рис. 7. Образцы карбида кремния на нитридной связке после проведения испытаний на коррозионную стойкость

Тесты на коррозионную стойкость, проведенные в институте SINTEF (Норвегия), которые на сегодняшний день определяют мировой уровень, свидетельствуют о хорошем сопротивлении коррозии электролитом огнеупоров Vulcasil SRP 46 (табл. 1). Все образцы продемонстрировали хорошее сопротивление коррозии, при этом основная зона коррозии находилась в районе границы раздела (газ – электролит). Следует отметить, что тесты были проведены в двух вариантах. В первом варианте использовался порошок карбида кремния и добавки европейского производства, а во втором – порошки производства Волжского абразивного завода и добавки российского производства. Данные испытаний свидетельствуют о равной стойкости к коррозии обоих материалов.

По сути при варианте теста на коррозионную стойкость St. Gobain [5] проверяется стойкость к коррозии на втором этапе (рис. 5), тогда как при испытании неокисленных образцов [6, 7] измеряется коррозия на первом этапе. На предварительно окисленных материалах степень проникновения электролита и степень коррозии оказывается существенно больше, чем на неокисленных образцах. Следует отметить, что в процессе эксплуатации доля проникаемых пор в верхней зоне уменьшается за счет окисления карбида кремния и нитрида кремния. Окисление карбида и нитрида кремния сопровождается увеличением объема, при этом в предельных ситуациях возможно появление поверхностных и даже объемных трещин.

Таблица 1

**Результаты испытаний на коррозионную стойкость
в институте SINTEF материалов Vulcasil 46**

Образец №	Объем образца, см ³		Изменение объема, %	Степень коррозии
	до испытания	после испытания		
1	11,04	10,68	3,26	4
2	10,43	10,26	1,63	2
3	10	9,87	1,3	2
4	10,05	9,77	2,79	3

Как известно, у нитрида кремния есть 3 модификации (синтез γ -модификации осуществляется при высоких давлениях). В последнее время в мировой литературе появились противоречивые мнения о предпочтительности β -модификации нитрида кремния в огнеупоре из карбида кремния на нитридной связке по сравнению с α -модификацией в плане коррозионной стойкости. Известно, что частицы β модификации Si₃N₄ более изометричны, имеют меньшую удельную поверхность и следовательно, менее склонны к коррозии. Авторам неизвестны данные об испытаниях, которые могли бы подтвердить или опровергнуть эти мнения.

Разные соотношения α - и β -модификаций в материалах различных производителей говорят о несколько отличающихся режимах подъема температуры.

Особенностью технологии получения карбида кремния на нитридной связке является значительный экзотермический эффект при азотировании кремния – 824,7 кДж/моль [8, 9]. В зависимости от скорости нагрева при температуре в печи около 1100 °С температура в заготовках может достигать 1450 °С и даже 1650 °С. Температура в образцах влияет на распределение пористости и на соотношение α -/ β -модификаций нитрида кремния. При более высоких температурах происходит синтез более высокотемпературной β -модификации. С другой стороны, слишком малая газопроницаемость может препятствовать прохождению реакции в центре заготовок.

Поскольку синтез нитрида кремния идет в основном через газовую фазу, реакция проходит как с участием кремния в твердой фазе, так и через фазу испарения кремния, поэтому весьма важным представляется вид и количество примесей в кремнии в заготовке. Процессы при азотировании происходят немного по-разному в заготовках разной толщины. В тонких плитах достигается более высокая степень азотирования кремния по сравнению с теоретическим привесом при азотировании. Это может свидетельствовать о том, что реакция азотирования, начинающаяся на поверхности заготовок, дает существенное повышение температуры и, как следствие, существенное увеличение давления паров кремния. В связи с этим немного отличается как содержание нитрида кремния в сердцевине материалов и на периферии, так и соотношение α -/ β -модификаций нитрида кремния (табл. 2).

При расстройствах технологии электролиза, например, при неправильном тепловом балансе возможны три основные причины преждевременного окисления карбидкремниевых материалов до предельного значения и соответственного выхода из строя:

– Длительная работа карбидкремниевых плит при отсутствии гарнисажа ведет к преждевременному окислению карбида и нитрида кремния в средней части плиты со стороны расплава. Внешне это проявляется либо в виде тонких поверхностных линзообразных сколов плит (вызванных объемным эффектом реакции при окислении, что является первой стадией разрушения), либо в виде разъедания плит (вызвано взаимодействием

Таблица 2

Сравнительный анализ карбидкремниевых материалов на нитридной связке

№ образца	Анализ	Определяемый показатель											
		SiC	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	сумма α -Si ₃ N ₄ + β -Si ₃ N ₄	N ₂	O ₂	Si ₂ ON ₂	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
		Содержание, % (масс.)											
1	Химический	77,7	–	–	21,5*	8,6	–	–	0,30	–	0,09	0,37	0,11
	РФА и РФС	72,6	10,4	13,5	25,9	10,4*	–	1,3	0,3	фаза не обнаружена	0,10	0,69	0,14
	Лесо	–	–	–	28,5*	11,4	1,08	–	–	–	–	–	–
	Лазерный спектральный анализ	72,8	9,9	11,5	25,0	10,0*	–	1,7	0,3	–	0,21	0,40	0,17
2	Химический	70,5	–	–	19,0*	7,6	–	–	0,20	–	0,13	0,44	0,20
	РФА и РФС	75,1	9,0	19,3	23,1	9,2*	–	0,5	0,3	фаза не обнаружена	0,08	0,51	0,09
	Лесо	–	–	–	27,0*	10,8	1,11	–	–	–	–	–	–
	Лазерный спектральный анализ	76,4	9,5	13,8	22,4	9,09	–	0,8	0,2	–	0,22	0,18	0,16
3	Химический	76,6	–	–	18,8*	7,5	–	–	<0,1	–	0,13	0,44	0,20
	РФА и РФС	76,7	12,4	12,7	22,2	8,9*	–	0,4	0,45	фаза не обнаружена	0,10	0,49	0,18
	Лесо	–	–	–	30,8*	12,3	0,85	–	–	–	–	–	–

* Получено пересчетом

образовавшегося оксида кремния с расплавом электролита, что является завершающей стадией разрушения). Причинами могут быть не только «перегрев ванны» (расстройство технологии), но и неправильный монтаж (наличие хоть бы и небольшого воздушного зазора между стальным кожухом и карбидкремниевой плитой, что может вызывать локальное нарушение теплоотдачи и соответственное локальное растворение защитного гарнисажа).

– Плохая герметизация окон для блюмсов может вызывать подсос воздуха, что (в условиях частично восстановительной среды) может вызывать окисление карбидкремниевых плит в нижней и средней части с соответственным уменьшением теплопроводности и теплового потока, что также может привести к локальному перегреву и растворению гарнисажа.

– Малый теплоотвод в верхней части плиты может быть обусловлен не только «перегревом» ванны, но и применением малотеплопроводных бетонов или «замазок» для заполнения подфланцевого зазора – пространства между верхней частью плиты и стальным фланцевым листом. Из-за малого теплоотвода в условиях частично восстановительной среды и паров фтора начинается окисление карбида и нитрида кремния, что приводит к снижению теплопроводности и дальнейшему окислению. Внешние проявления – белеый цвет верхней части плиты (следы окисления) с последующим появлением трещин и сколов и в предельном варианте – разрушению верхней части плиты.

Следует отметить, что карбид кремния – материал, обладающий уникальным комплексом свойств, однако недостаточно востребованный в нашей стране. Карбидкремниевая футеровка используется в верхней части шахтных печей для рафинирования электролитической меди и в ретортных печах для дистилляции цинка. Карбид кремния на нитридной связке используется для футеровки зоны заплечиков доменных печей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сорлье М., Ойя Х. Катоды в алюминиевом электролизе/Пер. с английского Полякова П. В. –Красноярск. –1977. –460 с.
2. А. Л. Юрков Огнеупоры и углеродные катодные блоки для алюминиевой промышленности. –2005. –Красноярск. –Бона компании. –224 стр.
3. N. Jarret, Cathode Design, p. 60–85, in Production of Aluminium and Alumina, ed. By A. R. Burkin, Wiley & Sons, 1987, 238 p.
4. K. Grjothheim and B. W. Welch, Aluminium Smelter Technology, 2-d Edition, Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1988, 328 p.
5. Джордж Э., Маргуин О., Темме П. Использование огнеупоров из карбида кремния на нитридной связке для повышения производительности алюминиевых электролизеров/Сборник докладов 9-й международной конференции «Алюминий Сибири-2003», Красноярск.- 2003. –С. 203–208.
6. Skybakmoen E., Gudbransen H. and Stoen L.I. Chemical Resistance of Sidelineing Materials based on SiC and Carbon in Cryolitic Melts – A Laboratory Study//Light Metals.- 1999.- V.128. –p. 215–222.
7. Zhao J., Dong J., Wang W, Cheng Z., Zhang, Z. Comparison of Cryolite Resistance of Silicon Carbide Materials//Light Metals. –2000. –V. 123. –p. 443–448.
8. R. Etzion, J. Metson, N. Depree Wear Mechanism Study of Silicon Nitride Bonded Silicon carbide Refractory Materials.- Light Metals. –2008. –p. 955–959
9. Бендовский Е. Б., Гузман И. Я. Стекло и керамика, 2003, № 11, стр. 22–26.

МАТЕРИАЛ СМАЧИВАЕМОГО КАТОДА АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА НА ОГНЕУПОРНОМ ВЯЖУЩЕМ

В.В. Иванов, Г.Е. Нагибин, С.Д. Кирик, О.А. Резинкина, А.А. Черноусов

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

Рассмотрены технология и свойства композитов $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{C}$ на огнеупорном вяжущем (сверхнизкоцементная алюмооксидная огнеупорная бетонная смесь) в применении к инертным катодам алюминиевых электролизеров. Прочность на сжатие и электропроводимость материалов достигают величин, соответственно, 200 МПа и $1,3 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при минимальном содержании TiB_2 30%. Определено влияние состава и температуры обжига на фазообразование и связывание в композите. Оценка катода в лабораторном электролизере показала приемлемые функциональные свойства материала.

Ключевые слова: электролиз алюминия, смачиваемый катод, диборид титана, композит, вяжущее.

Введение

Электропроводящие композиты на основе диборида титана TiB_2 рассматриваются как перспективные материалы для изготовления смачиваемых алюминием катодов, которые необходимы для реализации дренированных ванн, ванн с вертикальными электродами и, кроме того, могут быть использованы в действующих электролизерах для повышения срока службы и экономических показателей технологии [1–3]. Однако эффективность крупнотоннажного производства материалов на основе TiB_2 ограничивается высокой себестоимостью последнего и сложными, энергоемкими технологиями изготовления монолитных изделий. В связи с этим, актуальной является задача снижения содержания диборида за счет введения в состав катодного композита более дешевых наполнителей, а также упрощение технологии производства. Приемлемым для этих целей фазовым компонентом, с точки зрения стойкости к жидкому алюминию и достаточно низкой стоимости, может рассматриваться корунд – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, не являющийся, к тому же, даже потенциальным загрязнителем алюминия. Корунд, кроме того, – основа известных бесцементных или сверхнизкоцементных огнеупорных бетонных смесей, которые могут быть использованы в качестве вяжущего в рассматриваемых композитах [4]. «Бетонная» технология керамики $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на таком вяжущем не требует высоких температур термообработки, является энергосберегающей и высокотехнологичной. Корунд, однако, является типичным изолятором, что требует, дополнительно к дибориду титана, введения высокопроводящих компонентов в состав композита, например, углерода, карбидов.

Экспериментальная часть

Исходные материалы: в качестве вяжущего применена промышленная корундовая огнеупорная бетонная смесь «Алкорит-98» фирмы «ООО Алитер-Акси». Смесь была дополнительно отсеяна от крупного наполнителя на сите –80 мкм. Паспортный химический состав исходной смеси, масс. %: 98 Al_2O_3 ; <0,1 SiO_2 ; <0,1 Fe_2O_3 ; 1,2 CaO. Рентгенофазовый анализ используемой отсеянной фракции дал следующую оценку состава, масс. %: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 89, $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ – 2, CaAl_2O_4 – 9, т. е. CaO содержится в составе алюмокальциевой шпинели, а его количество в высокодисперсной части бетонной смеси заметно выше. Диборид титана производства ФГУП «УНИХИМ с ОЗ» (г. Екатеринбург) – ТУ 113–07–11.040–89, фракция –40 мкм, получен методом СВС, частицы осколочной морфологии в широком диапазоне размеров, средний размер частиц по данным микроскопических измерений – 20–30 мкм. Результаты РФА анализа показывают только наличие фазы диборида титана без заметного количества примесей. Железо чистое (99,5 %) – порошок фракции –40 мкм. Электрокорунд (–80 мкм) производства Юргинского абразивного завода (ТУ 2–036–0221066–004–89), содержание Al_2O_3 – не менее 99,4 %.

Образцы композитов изготавливали с учетом рекомендаций фирмы-производителя по применению огнеупорной смеси методом вибролитья, включающем последовательность технологических операций: взвешивание и смешение исходных порошковых компонентов → затворение водой → вибро-литье в металлические формы → отверждение → сушка → обжиг. Конечный обжиг образцов производили в закрытом контейнере под углеродной засыпкой, во избежание возможного окисления диборида титана при повышенных температурах, а также с целью карбидизации железа. Образцы требуемой формы и размеров для измерений свойств и электрохимического тестирования вырезали после сушки из заготовки большого размера или после ее завершающего обжига.

Плотность готового материала определяли на образцах правильной формы путем измерения массы и объема, относительную плотность и пористость вычисляли по отношению к теоретической плотности беспористого композита заданного состава в предположении аддитивного вклада фазовых компонентов. Прочность материалов на сжатие измеряли путем раздавливания цилиндрических образцов ($\varnothing 20 \times 20$ мм) на измерительном прессе ИП-100. Электросопротивление оценивали при помощи мультиметра, предварительно создав омические контакты на торцах образцов металлизацией серебряной пастой.

РФА проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert-Pro (PANalytical). Применено излучение $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_1 = 0,15406$ Å, $\lambda_2 = 0,15444$ Å), диапазон съемки по 2θ от 5 до 80° с шагом $0,026^\circ$.

Выбор и обоснование фазового состава катодного композита

Как показывает опыт работы со смачиваемыми алюминием материалами, существует некоторое минимальное значение объемного содержания смачиваемого компонента – TiB_2 , которое составляет обычно порядка 20 % для высокопористого композита (пористость 40–45 %) и, по-видимому, может быть несколько снижено при использовании технологии, обеспечивающей получение более плотного материала. В литературе по инертным катодам обоснованные суждения по этому вопросу отсутствуют. В целом, вопрос по смачиванию пористых композиционных твердых тел не разработан. Имеются несколько публикаций, в том числе и теоретического плана для модельных систем, применить результаты которых для конкретного случая крайне трудно. На основании сказанного, минимальное массовое содержание TiB_2 принято 30 масс. % (около 20 об. %). Это содержание, согласно теории протекания [5], должно также обеспечивать определенное минимальное значение электропроводимости материала за счет образования связной сетки (бесконечного кластера, БК) из проводящих частиц диборида.

Таким же принято минимальное массовое содержание корундового цемента, что обеспечивает образование связной корундовой матрицы композита, в значительной мере определяющей прочностные свойства материала. Таким образом, на наполнитель в виде корунда и электропроводящую добавку приходится порядка 40 масс. %.

Причина выбора железа в качестве электропроводящей добавки заключается в том, что алюминий основной коммерческой марки А7 может содержать до 0,2 % железа, т. е. его присутствие наименее вредно в этом металле. Кроме того, вследствие обжига катодных изделий в восстановительной атмосфере железо склонно образовывать карбид Fe_3C металлоподобного типа, который обладает более высокой химической стойкостью в расплавах алюминиевого электролизера, по сравнению с металлическим железом, сохраняя при этом достаточно низкое удельное электросопротивление [6].

Изменение энергии Гиббса реакции образования Fe_3C из элементов имеет вид [8]:



Выше 1000 К реакция имеет развитие. Она идет через посредство газовой фазы в присутствии монооксида углерода:



причем, CO – источник сажи при обратном протекании реакции газификации углерода (реакция Будуара-Белла), а металлическое железо здесь выступает катализатором [9]:



Процесс карбидизации железа в изотермических условиях без прямого контакта с углеродной засыпкой (2) представляет собой совокупность реакций (1) и (3) при пере-

носе активных газовых компонентов в объеме реакционной системы. Макромеханизм карбидизации порошкового железа в пористом композите может быть представлен последовательностью указанных гетерогенных реакций на частицах железа и транспорта газообразных реагентов по пористой структуре материала. Кинетика карбидизации может зависеть, в общем случае, от скорости газовой диффузии, диффузии углерода в железе (при температуре 1200 К коэффициент диффузии углерода в железе довольно велик $D = (1-2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [10]), а также скорости твердофазного взаимодействия. При температурах обжига порядка 1200–1300 К можно ожидать, что лимитирующая стадия процесса – молекулярная диффузия газов в узких порах материала.

Рентгенофазовый анализ готовых образцов показал полное превращение металлического железа в карбид после их обжига при 1223 и 1323 К в течение 2 ч.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 сведены основные результаты по исходным составам и свойствам готовых материалов. Относительная плотность композитов лежит, как правило, в пределах 0,6–0,68 при уровне пористости, соответственно, 40–32% и прочности на сжатие не менее 40 МПа. Увеличение температуры обжига от 1223 К (низший предел обжига, близкий к температуре эксплуатации катода) до 1323 К несколько снижает плотность (наблюдается контролируемое расширение образцов), но, в то же время, существенно увеличивает прочность и электропроводность.

Обращают на себя внимание свойства состава 3: при отсутствии TiB_2 материал имеет весьма высокое удельное сопротивление ($\rho \approx 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{м}$) и низкую прочность в сочетании с относительно низким уровнем пористости. Сравнение с составом 1 показывает, что при одинаковом высоком содержании цемента замена TiB_2 в составе двухфазного композита на карбид железа существенно понижает прочность и электропроводность. Это свидетельствует о сложном характере межфазных взаимодействий и процессов высокотемпературного связывания: диборид не является инертным наполнителем по отношению к алюмооксидной матрице, реагируя с ней и образуя сетку хорошо проводящих и прочных оксидных фаз. Карбид железа, напротив, не связан химически с Al_2O_3 и играет роль инертных включений.

Таблица 1

Исходный состав композиций и свойства готового материала

№ п/п	Состав, масс. %				Температура обжига, К	Плотность, кг/м ³	Относит. плотность	Пористость, %	Прочность на сжатие, МПа	Удельное со- противление, Ом·м·10 ³
	TiB ₂	Цемент	α-Al ₂ O ₃	Fe						
1	30	70	–	–	1223	2761	0,668	33,2	138,0	37,0
2	30	50	–	20	1223	2974	0,646	35,4	73,8	7,4
3	–	70	–	30	1223	2844	0,688	31,2	48,3	8,7·10 ⁷
4	30	30	35	5	1323	2696	0,637	36,3	122,0	3,1
5	33	55	–	12	1223	2607	0,589	41,1	82,7	36,4
					1323	2699	0,610	39,0	110,0	0,9
6	40	50	–	10	1223	2743	0,623	37,7	82,4	19,4
					1323	2617	0,594	40,6	94,4	0,8
7	30	30	20	20	1223	2857	0,622	37,8	98,5	3,0
					1323	2755	0,600	40,0	202,6	0,7
8	40	30	20	10	1223	2979	0,671	32,9	42,3	28,7
					1323	2598	0,585	41,5	115,7	6,6
9	30	30	40	–	1323	2687	0,651	34,9	63	5,6
10	30	30	30	10	1323	2715	0,624	37,6	172	1,5

Картина существенно меняется при переходе к трехфазным материалам. Добавки в состав шихты железа с дальнейшим превращением его в карбид положительно влияют на прочностные и электрические свойства образцов, о чем свидетельствуют результаты измерений, представленные в виде графиков на рисунках 1, 2. Здесь приведены данные для составов из TiB_2 , железа, электрокорунда и цемента, обожженные при 1323 К (составы 4, 7, 9, 10, табл. 1). По мере роста содержания карбида железа несколько повышается плотность материала (на 2,5 %), а также прочность (в 3,2 раза), достигая 200 МПа. При этом удельное сопротивление образцов падает почти на порядок с $5,6 \cdot 10^{-3}$ до $0,7 \cdot 10^{-3}$ Ом·м.

Прочность σ многофазного композита определяется многими факторами, в частности, природой связывания частиц и величиной пористости. Величина σ порошкового материала часто экспоненциально падает с ростом пористости θ , в соответствии формулой [11]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-b \cdot \theta), \quad (4)$$

где σ_0 – прочность беспористого тела, b – константа, характерная для данного материала.

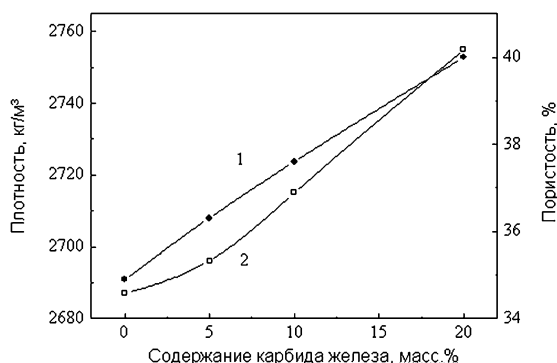


Рис. 1. Влияние карбида железа в композите на плотность (2) и пористость (1)

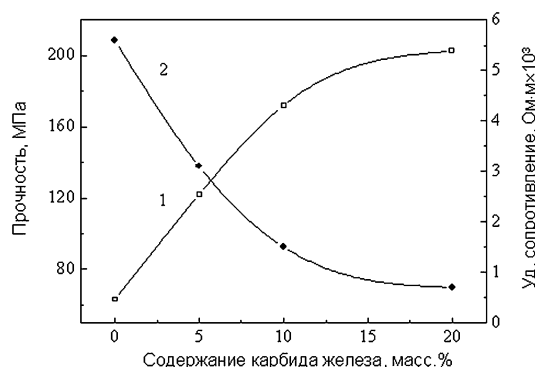


Рис. 2. Влияние карбида железа на прочность (1) и удельное сопротивление (2)

Анализ приведенных результатов показывает, что на рассматриваемых композитах фазовый состав и определяемый им механизм связывания более важен, чем уровень пористости: упрочнение с изменением состава происходит эффективнее, чем разупрочнение за счет роста пористости.

На рисунке 3 приведены результаты рентгенофазового анализа образцов состава № 6 (табл. 1) после обжига при 1223 К и 1323 К. Характер фазообразования в образцах согласуется с соответствующими диаграммами состояния двойных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ и термодинамическими расчетами. А именно, железо уже при температуре 1223 К полностью переходит в Fe_3C и металлическое железо не фиксируется. Идентифицируется также борат алюминия $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, а при 1323 К – борат в форме $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Слабые проявления пиков фазы TiBO_3 зафиксированы при обеих температурах. При температуре 1323 К обнаруживается карбид титана TiC . Закономерно не зафиксирован синтез титаната алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$), который ранее [12, 13] считали ответственным за связывание в композите $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ниже 1473 К это соединение претерпевает эвтектидный распад на простые оксиды [14]).

Приведенные результаты сочетаются с литературными данными (например, [15]) и показывают, что TiB_2 в рассматриваемых составах ведет себя как активный компонент. В процессе обжига в результате окислительно-восстановительных и твердофазных реакций между исходными фазовыми компонентами, а также активными газами атмосферы обжига, происходят различные химические и структурные превращения, связанные с образованием указанных двойных и тройных соединений.

В связи с этим очевидно, что определяющую роль в процессах связывания зерен фаз порошковой смеси играют синтезируемые при термообработке соединения TiBO_3 , TiC , B_2O_3 , $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Они образуются, в первую очередь, на поверхности зерен диборида титана, что приводит к формированию связной сетки пограничных фаз (БК) и механически прочного каркаса. С другой стороны, наличие сложных гетерофазных переемычек между зернами диборида титана оказывает существенное влияние на электропроводность композита.

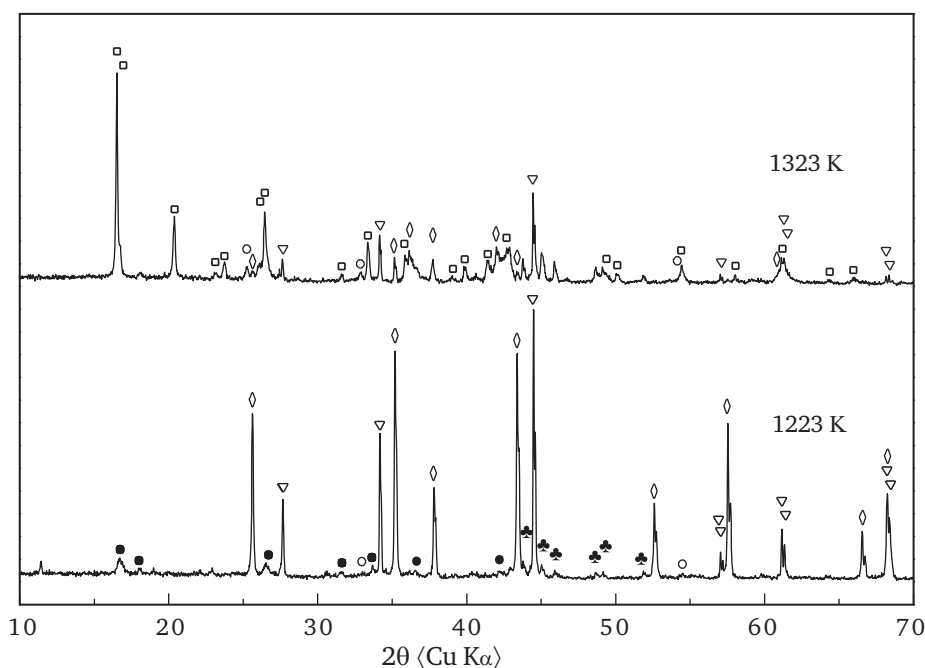


Рис. 3. Рентгенограммы обожженных порошковых образцов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiB}_2/\text{Fe}$; (◆) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (♣) Fe_3C , (◇) TiC , (▼) TiB_2 , (●) $2\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{B}_2\text{O}_3$, (■) $9\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{B}_2\text{O}_3$, (○) TiBO_3

Образцы материала в виде брусков (около $14 \times 14 \times 100$ мм) качественно протестированы как вертикальные катоды в лабораторном электролизере при следующих условиях: криолитовое отношение $\text{KO}=2,3$, электролит насыщен по глинозему, температура электролиза 1223 K, рабочая плотность тока на катоде $0,4 \text{ A}/\text{cm}^2$. В качестве анодов использованы графитовые стержни. Визуальный и микроскопический контроль образцов после испытания показал, что катоды смачивались в течение 15–20 мин после начала электролиза и покрывались сплошной пленкой алюминия.

Заключение

Таким образом, композиционные материалы $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{C}$ на корундовом низкоцементном огнеупорном вяжущем обладают высоким уровнем прочностных и электропроводящих свойств, а также приемлемыми функциональными характеристиками. Совокупные преимущества изделий из такого композита обеспечивают технологическую и экономическую эффективность их применения. Технология изготовления смачиваемого материала универсальна и позволяет наносить материал в виде покрытия, изготавливать объемные изделия в виде плиток, кирпичей и т. п. для футеровки углеграфитовых материалов алюминиевого электролизера, отливать блоки «по месту», непосредственно на подине электролизера, а также получать катоды для перспективных вертикальных конструкций электролизеров произвольных размеров и формы методом литья или прессования.

Работа выполнена в рамках проекта 2.1.2/780 аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)».

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумчик А. Н., Александровский С. В. Применение новых огнеупорных материалов в алюминиевых электролизерах. Л.: ЛТИ, 1985. 42 с.
2. Keniry J. The Economics of Inert Anodes and Wettable Cathodes for Aluminum Reduction Cells//JOM, 2001, N 5, pp.43–47.
3. Li J., Lu X.-j., Lai Y.-q., Li Q.-y., Liu Y.-x. Research Progress in TiB_2 Wettable Cathode for Aluminum Reduction//JOM, 2008, N 8, pp. 32–37.

4. Патент РФ № 2371523, 27.10.2009. Композиционный материал для смачиваемого катода алюминиевого электролизера/Иванов В. В., Васильев С. Ю., Лауринавичюте В. К.
5. Дульнев Г. Н., Новиков В. В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 247 с.
6. Брюханов А. А., Бойм Л. А. Новое о свойствах карбидов железа//Украинский физ. ж., т. 14, 1969, № 6, с. 945–948.
7. Косолапова Т. Я. Карбиды. М., «Металлургия», 1968. 299 с.
8. Куликов И. С. Термодинамика карбидов и нитридов. Челябинск: Metallurgia, 1988. 320 с.
9. Леонидова М. Н., Шварцман Л. А., Шульц Л. А. Физико-химические основы взаимодействия металлов с контролируемыми атмосферами. М.: Metallurgia, 1980. 264 с.
10. Корецкий Я. Цементация стали. Л.: Судпромгиз, 1962. 230 с.
11. Андриевский Р. А. Порошковое материаловедение. М.: Metallurgia, 1991. 203 с.
12. Патент РФ № 2135643. 27.08.1999. Суспензия, углеродсодержащий компонент ячейки, способ нанесения огнеупорного бориды, способ защиты углеродсодержащего компонента, масса углеродсодержащего компонента, компонент электрохимической ячейки, способ повышения устойчивости к окислению, ячейка для производства алюминия и использование ячейки./Секхар Д. А., де Нора В.
13. US Pat. N 5,753,163. 19.05.1998. Production of bodies of refractory borides./Sekhar J. A., Duruz J. J., de Nora V.
14. Goldberg D. Contribution a l'etude des systemes formes par l'alumine avec quelques oxydes de metaux trivalents et tetravalents, en particulier, l'oxyde de titane//Rev. Int. Hautes Temp. Refract., v.5, 1968, № 3, pp. 181–194.
15. Welham N. J. Mechanical Enhancement of the Carbothermic Formation of TiB₂ // Metallurgical and materials transactions A, v. 31A, 2000, pp. 283–288.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИОЛИТОВОГО ОТНОШЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Ю.Н. Зайцева¹, С.Д. Кирик^{1,2}, И.С. Якимов², С.Г. Ружников²

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

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

Одним из основных технологических параметров управления электролитическим процессом получения алюминия является криолитовое отношение (КО), которое представляет мольное отношение фторида натрия к фториду алюминия. Содержание компонентов расплава в процессе электролиза меняется из-за испарения солей и гидролиза. Для поддержания эффективного режима работы ванны состав электролита периодически корректируется. Определение состава производится методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) с использованием отобранных из ванн охлажденных проб электролита. Необходимая точность определения КО составляет $\Delta = \pm 0,03$ и относительная ошибка определения $\text{CaF}_2 - \Delta = \pm 10\%$. Поскольку число электролизных ванн на отдельных заводах составляет 1000–2000 единиц, то задача контроля состава ванн превращается в сложную техническую задачу с большим объемом проб.

Для поддержания КО в узком интервале значений ($\Delta\text{КО} = 0,03$ ед.) электролит каждой ванны анализируется раз в трое суток. На заводах для оперативного контроля состава электролита применяют рентгеновский дифракционный анализ, с помощью которого определяется содержание отдельных кристаллических фаз и вычисляют химический состав пробы. Основные фазы, определяемые при анализе состава электролита методом РФА, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Минеральные компоненты охлажденного электролита

№	Минеральная фаза	Хим. формула
1	Cryolite	Na_3AlF_6
2	Chiolite	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$
3	Ca-cryolite1	NaCaAlF_6
4	Ca-cryolite1,5	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$
5	Fluorite	CaF_2

В процессе кристаллизации основные компоненты NaF и AlF_3 образуют две фазы криолит Na_3AlF_6 и хиолит $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. Фторид кальция входит в три фазы: CaF_2 (флюорит), NaCaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (кальциевые криолиты). Поскольку фторид кальция связывает также фториды алюминия и натрия, кальций необходимо определить не только как химический компонент, но и измерить содержание каждой кальцийсодержащей фазы (NaCaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$). К сожалению, фаза NaCaAlF_6 имеет недостаточную окристаллизованность, что понижает точность ее измерения, методом РФА. Между тем, соотношение между кальцийсодержащими фазами в образце в процессе пробоотбора может изменяться [1, 2, 3].

В связи со сложностью определения концентрации фторида кальция исключительно методом РФА рентгенографическую схему анализа дополняют рентгенфлуоресцентным измерением общего содержания кальция [3]. Эти данные, тем не менее, не позволяют учесть вклад в криолитовое отношение фторидов натрия и алюминия, связанных с кальцием. На практике, при расчете конечных величин, условно полагают [4] что кальций с постоянным соотношением распределяется между возможными кальцийсодержащими

фазами (NaCaAlF_6 и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$). Реальная ситуация, однако, значительно отличается от этого, что приводит к искажению результата анализа. Например, при составе электролита, выраженного через основные компоненты: Na_3AlF_6 – 72 % (масс.) и AlF_3 – 14 % (масс.) и CaF_2 – 8 % (масс.), предположение о том, что кальций закристаллизовался в виде фазы NaCaAlF_6 дает величину $\text{КО}=2,19$, а в случае фазы $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ $\text{КО}=2,27$. Возникающая разница результатов (0,08 ед. КО) значительно превышает допустимую ошибку. Точность анализа может быть повышена, если использовать образцы, содержащие фазы, сформированные в условиях равновесной кристаллизации. Этого можно достигнуть усовершенствованием стадий пробоотбора и/или пробоподготовки.

Проведенный, в 2003 году межлабораторный анализ проб электролита на четырех заводах РУСАЛа показал, что среднеквадратичное отклонение инструментальных методов от химического анализа превышает величину 0,08 ед. КО, независимо от вида используемого инструментального оборудования [5]. Анализ результатов выявил, что существенный вклад в ошибку вносят как описанный выше эффект перераспределения кальцевых фаз, так и микроструктурные искажения, возникающие при подготовке образца к измерению включая измельчение и прессование.

В настоящей работе рассматриваются возможные причины погрешностей в результатах количественного РФА состава проб электролита, вызванные несовершенством пробоотбора и/или пробоподготовки, и предложены подходы, позволяющие их устранить с целью повышения точности определения состава электролита методом РФА.

На основе результатов высокотемпературных рентгенографических исследований поведения электролита в температурной области предплавления, были проведены эксперименты по термической обработке проб кальцийсодержащего электролита при температурах от 450 до 650 °С. Показано, что термическая обработка образцов, имеющих в своем исходном составе плохоокристаллизованную фазу NaCaAlF_6 , при температурах ниже 600 °С приводит к распаду этого соединения с образованием хорошо окристаллизованного соединения $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (рис. 1). Одновременно происходит небольшое уменьшение содержания криолита и увеличение – хиолита. Термическая обработка электролита, не имеющего в своем исходном составе соединения NaCaAlF_6 , при температурах ниже 600 °С не приводит к изменению фазового состава. Рентгеноспектральный анализ фиксирует, что термическая обработка не изменяет элементный состав образца.

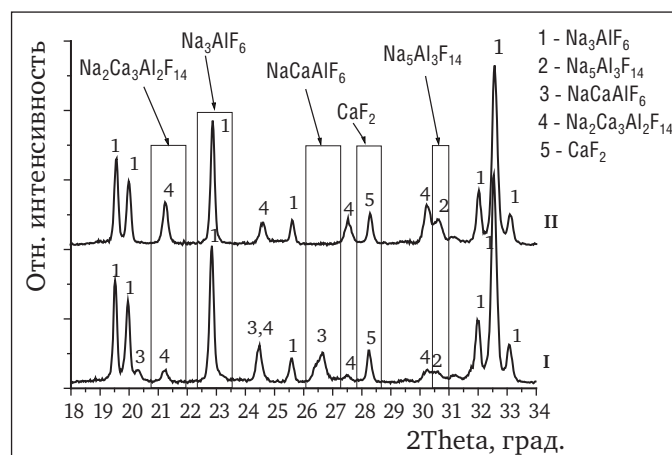


Рис. 1. Рентгенограммы промышленного электролита ($\text{КО}=2,54$, $\text{CaF}_2=8,19\%$ (масс.))

I – исходный электролит, основные фазы Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, кальций распределен между тремя фазами NaCaAlF_6 , CaF_2 , $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$

II – электролит термически обработанный, основные фазы Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, кальций распределен между двумя фазами CaF_2 , $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$. Фаза NaCaAlF_6 не наблюдается.

Прямоугольниками выделены аналитические линии, по которым можно наблюдать изменения количества фазы

Методом РФА была проанализирована серия образцов завода, прошедших процедуру пробоподготовки (измельчение и прессование) на автоматической линии «Herzog». Показано, что в результате «заводской» пробоподготовки аналитические линии на

рентгенограмме дополнительно уширяются, по сравнению с образцами, обработанными в условиях исследовательской лаборатории (рис. 2, 3). Значения полуширин для аналитических линий криолита ($22,86^\circ$) и хиолита ($30,71^\circ$) у образцов, прошедших пробоподготовку на заводе, составляют 0,18–0,2 и 0,19–0,22, соответственно. Образцы прошедшие пробоподготовку в лабораторных условиях (ручной размол в агатовой ступке) имеют значения полуширин для криолита 0,16–0,18 и хиолита 0,16–0,17, разброс этих данных представлен на рисунке 2. Более значительные различия были зафиксированы при сравнении образцов, полученных на разных заводах РУСАЛа (рис. 4, 5).

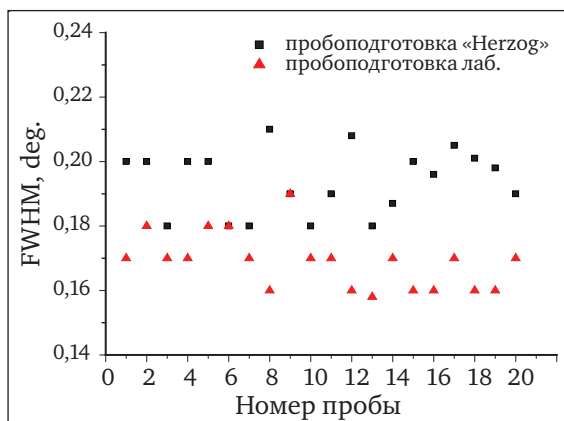


Рис. 2. Значения величины полуширины для криолита ($22,86^\circ$) при различных способах пробоподготовки

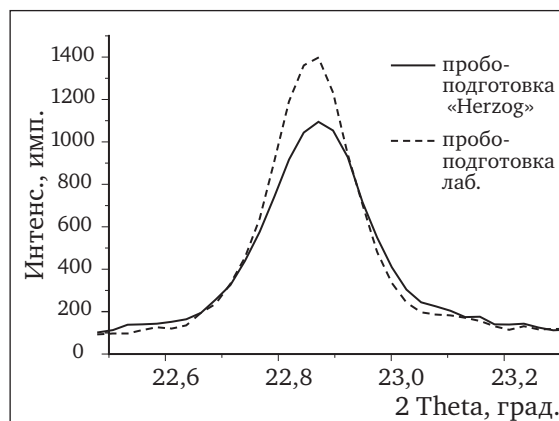


Рис. 3. Аналитическая линия криолита ($22,86^\circ$) для образцов, прошедших процесс пробоподготовки на заводе и в лаборатории

Значения полуширины позволяют оценить размер частиц основной фазы. Например, для образцов, прошедших заводскую процедуру пробоподготовки размер кристаллов криолита лежит в интервале от 700 до 1000 Å, а для лабораторных образцов от 1000 до 1200 Å. Таким образом, интенсивное измельчение приводит к уменьшению размеров кристаллитов. Увеличение ширины линий сопровождается заметным снижением пиковой интенсивности, что видно из рисунка 3, недооценкой количества фазы и, как следствие, некорректным определением КО.

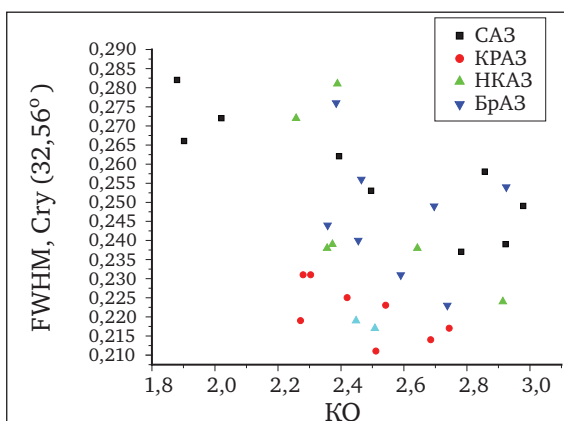


Рис. 4. Значения величины полуширины криолита в зависимости от величины КО для образцов, прошедших процесс пробоподготовки на заводах РУСАЛа

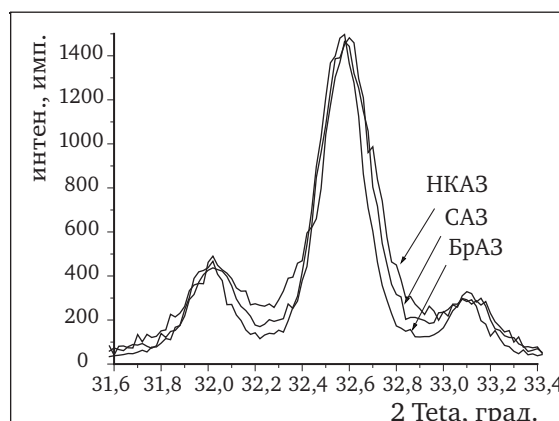


Рис. 5. Аналитические линии криолита для образцов, прошедших процесс пробоподготовки на заводах РУСАЛа (БрАЗ, САЗ, НКАЗ)

Учет микроструктурного фактора может выполняться путем измерения интегральных интенсивностей или профильных с последующей подгонкой аналитической функции, описывающей форму линии.

Таким образом, в результате выполненных исследований было установлено, что основными факторами, снижающими точность определения КО является неравновесная кристаллизация проб при пробоотборе и неконтролируемое изменение микроструктуры в процессе измельчения пробы. Показано, что:

- влияние неравновесной кристаллизации кальцийсодержащих фаз при отборе проб из ванн можно нивелировать последующей термической обработкой отобранных проб при определенном режиме;
- микроструктура криолита и, в меньшей степени, хиолита в пробах электролита подвергается изменению при измельчении. Это вызывает изменение ширины и пиковой интенсивности рентгеновских линий, что в свою очередь влечет снижение точности определения КО. Учет микроструктурного фактора может выполняться путем измерения интегральных интенсивностей аналитических линий или подгонкой аналитической линии к профилю рентгеновской линии;
- учет выше указанных факторов позволяет значительно повысить точность определения КО при рентгенографическом анализе проб и привести точность в соответствие с техническими требованиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирик С. Д., Якимов И. С., Головнев Н. Н. и др., Тезисы Межд. конф. «Алюминий Сибири 2002», Красноярск, 2002, с. 400–404.
2. Зайцева Ю. Н., Лындина Е. Н., Якимов И. С., Кирик С. Д., Журнал СФУ, серия «Химия», 1 (3), 2008, с. 260–268
3. Kirik S. D., Yakimov I. S., Zaitseva J. N., Journal of Solid State of Chemistry, 182 (8), 2009, с. 2246–2251
4. Combined XRD/XRF System for Potflux Analysis PW1760/10. Instructional Manual 9499–303–01711, 840127. Almelo, Netherlands
5. Lossius L. P., Hoie H., Pedersen H. H. et al., Light Metals, 2000, p. 265–270.
6. Якимов И., Дубинин П., Кирик С. и др. Тезисы Межд. конф. «Алюминий Сибири 2004», Красноярск, 2004, с. 250.

СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ИНЕРТНЫХ АНОДАХ

Д.А. Симаков, А.В. Фролов, А.О. Гусев

ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Аннотация

Компания РУСАЛ с 2004 года разрабатывает технологию производства алюминия с использованием инертных анодов. В настоящее время проведены НИОКР с ведущими научными центрами России по разработке и испытанию материалов инертного анода и смачиваемого алюминием композитного катода. Получена подробная информация о деградационных процессах, протекающих на электродах в ходе электролиза и, тем самым, созданы предпосылки для дальнейшей направленной модификации свойств материалов с целью повышения их эксплуатационных свойств. Разработанные на данный момент материалы испытаны в длительных (24–250 часов) лабораторных тестах и показали высокую стабильность (расход анодов не более 6 см/год). В работе представлены основные достижения РУСАЛа по разработке инертных анодов. Обсуждаются возможные варианты дальнейших работ.

Введение

Основы существующей на данный момент технологии получения алюминия были заложены еще в XIX веке и не претерпели с тех пор никаких существенных изменений. Алюминий получают электролизом криолит-глиноземных расплавов в электролизерах с донным углеграфитовым катодом и угольными анодами. Последние сгорают в ходе электролиза, по суммарной реакции:



На практике на 1 т алюминия сжигается до 0,5 т угольных анодов (теоретический расход: 334 кг). Необходимость постоянной замены сгорающих анодов создает значительные технологические трудности, производство анодов достаточно дорого и составляет значительную долю в себестоимости алюминия. Кроме того, экологическая вредность алюминиевого производства, в основном, вызвана применением углеродных анодов, так как в ходе процесса электролиза и на этапе изготовления анодов происходят выбросы большого количества парниковых газов, полиароматических углеводородов и фторуглеродов.

Во всем мире уже многие годы ведутся поиски технологии, способной решить эти проблемы. Наряду с разработкой альтернативных методов получения алюминия, основные усилия ученых всего мира направлены на поиск материала для изготовления анодов алюминиевых электролизеров, на которых могло бы происходить выделение кислорода, и при этом срок службы анода составлял бы не менее 1 года (так называемый «инертный анод»). Внедрение новой технологии может позволить не только снизить экологическое давление алюминиевого производства, но и повысить его эффективность. Процесс электролиза с использованием инертных анодов может проводиться при существенно более низкой температуре (снижение энергопотребления) и с вертикальным расположением электродов (увеличение производительности электролизеров, снижение капитальных затрат).

Разработка и внедрение технологии электролиза на инертных анодах позволит:

- 1) значительно уменьшить капитальные вложения при строительстве новых алюминиевых заводов и затраты при постройке передела производства анодов, в 2 раза уменьшить размеры корпусов электролиза, снизить удельные затраты на ошиновку;
- 2) снизить удельные энергетические затраты с существующих 13,5–14 кВт·ч/кг Al до ~ 12 кВт·ч/кг Al;
- 3) снизить себестоимость получения алюминия при реализации технологии электролиза с вертикальными инертными анодами и смачиваемыми катодами (не менее 8 500 руб./т Al);
- 4) полностью устранить выбросы CO, CO₂, полиароматических углеводородов, имеющих место при использовании углеродных анодов.

Хотя над проблемой интенсивно работают более 25 лет, анодного материала, полностью удовлетворяющего предъявляемым требованиям (приведены ниже), пока не найдено. Успех в создании материала инертного анода возможен лишь в случае выработки и последовательной реализации определенной материаловедческой концепции, состоящей из целого ряда подходов и решений (в т. ч. по конструкции электролизера, конструкции анода, других материалов и т. д.). Базовые составляющие этой задачи:

- решения по выбору типа анодного материала (металлический сплав, кермет, оксидная керамика);
- новые подходы к поиску состава (как химического, так и фазового) и оптимизации микро/наноструктуры. Состав как металлического, так и керметного материалов должен обеспечивать самопроизвольное формирование в процессе электролиза плотного, стабильного во времени, защитного слоя с электронной проводимостью и обладать удовлетворительной электропроводностью, механической прочностью и термической стойкостью;
- новые подходы по оптимизации технологии материала (технология, кроме экономической целесообразности, должна обеспечивать получение беспористого материала заданного химического и фазового состава и микро/наноструктуры).

В РУСАЛе реализация этой концепции осуществляется в рамках открытого в 2004 г. проекта «Электролизер с инертными анодами».

Экспериментальная база по испытанию материалов инертных анодов и смачиваемых катодов

Значительные различия поведения инертных анодов, наблюдаемые обычно в лабораторном и укрупненном эксперименте, или, тем более, в эксперименте промышленного масштаба, являются принципиальными. С увеличением масштаба эксперимента увеличивается число ключевых явлений и побочных процессов, по той или иной причине нарушающих работу анода и приводящих к его интенсивному износу. Соответственно, задача становится более многофакторной.

На сегодня общепринятой является следующая последовательность увеличения масштаба тестирования потенциального материала для инертного анода: успешная непрерывная работа анода в течение 10 часов в электрохимической ячейке при токе 10 А, 100 ч – в электролизере на 100 А, 1000 ч – в электролизере на 1 кА и, наконец, не менее 6 месяцев – в электролизере на 5–10 кА. Считается, что такая последовательность в некоторой степени гарантирует от серьезных ошибок и неоправданных затрат на крупномасштабные испытания, а также дает опыт эксплуатации новых анодов, конструктивных решений. Только после этого можно переходить к электролизеру промышленных размеров.

В проекте «Электролизер с инертными анодами» лабораторные электрохимические испытания материалов инертного анода и смачиваемого катода проводятся в лаборатории электролиза, специально созданной для этих целей в 2007 году в Инженерно-технологическом центре РУСАЛа, г. Красноярск. Для проведения испытаний в распоряжении коллектива проекта имеются:

- электролизная установка на силу тока 10 А (рис. 1а) – 4 шт.;
- электролизер на силу тока 50–300 А (рис. 1б) – 3 шт.;



а



б

Рис. 1. Внешний вид лабораторных электролизеров для проведения ресурсных испытаний катодных и анодных материалов при силе тока до 10 А (а) и до 300 А (б)

По результатам лабораторных испытаний инертных анодов и смачиваемых катодов, изготовленных с применением различных методов производится оценка и выбор наиболее эффективной технологии в плане создания материала с наилучшими рабочими свойствами.

Для испытания технических решений в РУСАЛе была также спроектирована и смонтирована установка по испытанию инертных электродов на силу тока 5 кА (рис. 2).



Рис. 2. Внешний вид крупнолабораторного электролизера на 5 кА для испытания инертных анодов

Основные требования к инертным анодам

При разработке инертных анодов учитываются следующие основные требования к ним:

- низкая растворимость в криолит-глиноземном расплаве (концентрация компонентов анода в электролите при электролизе ≤ 100 ppm);
- стойкость к воздействию кислорода и фтора (скорость коррозии ≤ 5 см/год);
- термическая стойкость и механическая прочность;
- низкое электросопротивление (≤ 100 мкОм·см при рабочей температуре);
- низкое перенапряжение выделения кислорода (≤ 200 мВ);
- простота и стабильность электрического соединения с токоподводом;
- относительно низкая стоимость и технологичность изготовления.

В качестве решающей характеристики материала инертного анода, наряду с очевидными – коррозионной стойкостью и электропроводностью, необходимо рассматривать показатель термической стойкости (стойкости к термическим напряжениям). Только при обеспечении достаточно высокого уровня сопротивления термическим напряжениям используемого материала можно создать анод промышленных размеров (в т. ч. модульный), который может быть относительно просто введен в температурные условия работающей ванны.

Поиск материала для инертного анода во всем мире ведется по трем основным направлениям [1]:

- 1) металлические аноды;
- 2) керметы;
- 3) керамика.

Большинством экспертов признано [2, 3], что, с точки зрения минимизации технологических проблем, возникающих при внедрении инертных анодов в производство, металлические аноды находятся вне конкуренции. Легкость промышленного изготовления (как правило, литье), легкость изготовления контакта с токоподводом (как правило, сварка), высокая стойкость к термоудару и механическим воздействиям делает эти аноды оптимальными. Однако металл является термодинамически неравновесной фазой при анодной поляризации в среде выделяющегося кислорода и неминуемо окисляется. Данный процесс может быть сдержан формированием на поверхности электрода защитной пленки оксидов, обладающих высокой проводимостью, на поверхности которой и будет

в дальнейшем происходит выделение кислорода. Данная оксидная пленка может формироваться самопроизвольно при анодной поляризации после погружения анода в расплав, так и наносится на анод заранее, на этапе изготовления. С точки зрения надежности долговременной защиты от коррозии, самопроизвольно формирующаяся пленка оксидов является предпочтительной, так как она обладает способностью самовосстанавливаться на поверхности после любых механических повреждений поверхности анода, неизбежных в ходе промышленной эксплуатации.

Керамические аноды являются термодинамически устойчивыми в расплаве и, поэтому демонстрируют значительно более высокую стабильность и низкие скорости коррозии. Однако низкая стойкость к термоудару и механическим напряжениям, сложность изготовления стабильного электроконтакта с токоподводом, сдерживает развитие этого направления. Керметы, представляющие собой композиционные материалы керамика/металл, являются попыткой найти оптимальный баланс между низкой скоростью коррозии керамических анодов и высокой технологичностью металлических анодов.

Необходимыми качествами обладают, в первую очередь, металлические сплавы и, в меньшей степени, – керметы. Оксидная керамика, как правило, не имеет достаточного уровня термической стойкости и в большинстве случаев – электропроводности. Кроме того, весьма сложной является проблема создания к ней стабильного высокотемпературного электроконтакта. С этой точки зрения, анодные изделия из оксидной керамики, могут иметь весьма ограниченные линейные размеры и имеют значительные технологические барьеры при масштабировании. В то же время, оксидная керамика демонстрирует, как правило, наилучшие показатели по стабильности в ходе долговременных испытаний. Все типы возможных материалов (металл, оксидная керамика, кермет) имеют свои преимущества и недостатки и однозначный выбор между ними сделать крайне трудно. Именно поэтому РУСАЛОм в период 2004–2008 гг. проводились активные научно исследовательские работы по всем трем типам материалов.

В ходе исследований, проведенных в рамках проекта «Электролизер с инертными анодами» в период 2004–2008 гг., было установлено, что среди металлических материалов наиболее перспективными являются аноды на медно-железо-никелевой основе. Причем наилучшие показатели эти сплавы демонстрируют в средней низкотемпературных криолит-глиноземных расплавах (кгр). Эти сплавы рассматриваются нами как наиболее перспективные материалы для создания технологии электролиза с инертными анодами. Значительное улучшение деградационного поведения металлических анодов может быть также достигнуто с помощью нанесения дополнительных защитных покрытий (металлических и оксидных).

Металлические инертные аноды

Как сказано выше, работоспособность металлов и сплавов в условиях анодной поляризации в расплаве определяется возможностью формирования на их поверхности стабильного защитного проводящего слоя оксидов, на поверхности которого и происходит электрохимическое выделение кислорода. Стабильность работы такого анода определяется балансом между скоростью образования защитной оксидной пленки на его поверхности и скоростью ее растворения в электролите. Эти скорости должны быть равны друг другу, иначе пленка будет расти во времени или уменьшаться, что соответственно приведет либо к практически полной пассивации анода, либо к его быстрому разрушению. Важным свойством оксидной пленки является ее электропроводность. При низкой электропроводности повышается падение напряжения в пленке, что может приводить выделению непроводящего слоя фторидов на границе металл-оксид и, следовательно, к полной блокировке анода [4]. Еще одним фактором, значительно ограничивающим выбор материалов для металлических инертных анодов является избирательное растворение/окисление одного из компонентов сплава, приводящее к формированию пористой структуры в объеме сплава и сильному загрязнению алюминия данным компонентом [4]. Как правило, таким компонентом является железо. Значительное влияние на стойкость инертных анодов оказывают состав расплава, температура электролиза и плотность тока. Сплавы, способные успешно работать в качестве инертных анодов при одних значениях этих параметров, не будут удовлетворять приведенным выше требованиям при значительном отклонении условий электролиза от оптимальных. Это в значительной мере усложняет разработку материала инертного анода и сильно увеличивает объем экспериментальных исследований.

Наибольшие успехи компании РУСАЛ в разработке металлических анодов были достигнуты при использовании сплавов системы Cu-Ni-Fe. Так, испытания анода из сплава Cu-Fe-Ni в течение 250 часов при вертикальном расположении анода и катода показали, что при электролизе с таким анодом напряжение остается стабильным, скорость расхода анода составляет 6–9 см/год, а загрязнение алюминия компонентами анода составило около 3,45 % (Cu – 1,84 %, Fe – 1,08 %, Ni – 0,53 %). Графики напряжения, силы тока и обратной ЭДС показаны на рисунке 3. Внешний вид анода до и после испытаний показан на рисунке 4.



Рис. 3. Зависимости напряжения, силы тока и обратной ЭДС от времени в ходе ресурсных испытаний металлического анода Cu-Fe-Ni в криолит-глиноземном расплаве.

Увеличение напряжения через 40 ч электролиза вызвано заменой катода и не связано с работой анода



Рис. 4. Внешний вид анодно-катодной сборки до испытаний (а) и внешний вид анода после испытаний (б)

Изучение поперечного сечения образца после электролиза показало, что глубина зоны деградации, включающая зону пористости и формирующихся при электролизе фрагментов оксидов, составляет примерно 200 мкм, углубляясь по ходу электролиза со скоростью, соответствующей скорости растворения внешних оксидных пленок в электролите (рис. 5). Зона деградации в своей металлической части становится относительно однородной по химическому составу, с обеднением по железу и росту содержания меди и никеля. Кроме того, в зоне деградации формируются оксидные частицы, препятствующие распространению зоны деградации вглубь металлической основы.

Показано, что в поверхностных зонах основу составляют оксидные фазы, играющие защитную роль при работе анода. По сечению сердцевины металлическая основа имеет неоднородный состав, обусловленный дендритным строением исходного сплава, не изменяющимся даже при длительном электролизе при 850–950 °С. Следует отметить равномерный износ анода по всей его площади. Поскольку выход алюминия по току составил около 30 % (типичное значение для лабораторного эксперимента), можно заключить, что в условиях промышленного электролизера с типичным значением выхода по току 90–95 %

загрязнение алюминия компонентами анода не будет превышать 1,1 %. Следует учитывать, что малая величина выхода по току говорит о значительном окислении получаемого алюминия анодными газами и, следовательно, о возможности контакта растворенного или капельного алюминия с анодом, что увеличивает скорость его коррозии и снижает чистоту металла. При обычной для промышленных ванн величине выхода по току данный механизм износа будет устранен. Кроме того, в настоящее время ведутся работы по дальнейшему улучшению стойкости сплавов Cu-Fe-Ni путем уточнения оптимального состава анода, его структуры, предварительной обработки, а также условий электролиза.

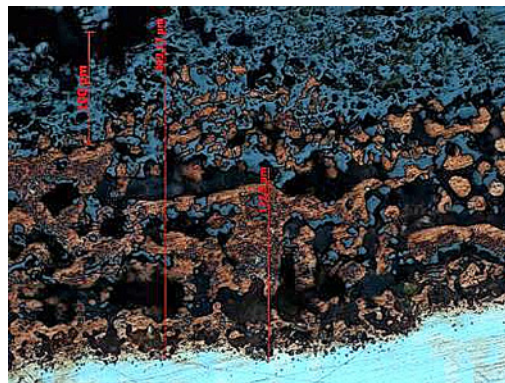


Рис. 5. Вид поверхностного слоя анода Cu-Fe-Ni после 250 ч электролиза (оксидная фаза представлена серым цветом, а металлическая имеет светлый оттенок)

Смачиваемый алюминием катод

Повышение экономической эффективности производства алюминия, особенно в условиях использования инертных анодных материалов (в низкой среднетемпературных расплавах) требует существенного уменьшения тепловыделения в электролизере и, соответственно, значительного снижения межполюсного расстояния (МПР). В существующей технологии, из-за отсутствия смачиваемости материала катода металлом, минимальное расстояние между электродами определяется необходимостью поддержания на поверхности катода слоя расплавленного алюминия большой толщины. Гидродинамическая подвижность зеркала металла в магнитном поле, возникающем при протекании тока, приводит к тому, что рабочее МПР составляет 4–6 см и при электролизе примерно 50 % затраченной электроэнергии преобразуется в Джоулево тепло. Использование смачиваемых алюминием материалов для производства катодов алюминиевых электролизеров может позволить значительно снизить МПР за счет формирования на поверхности тонкой пленки алюминия. Поэтому данная технологическая проблема также привлекает пристальное внимание многих исследовательских групп во всем мире. Особенно важной она становится в случае использования при электролизе кислородвыделяющих инертных анодов, поскольку нарушение смачивания приводит к образованию капель алюминия, которые увлекаются выделяющимися пузырьками кислорода и поэтому могут контактировать с инертным анодом. Последнее приводит к быстрой восстановительной коррозии анода.

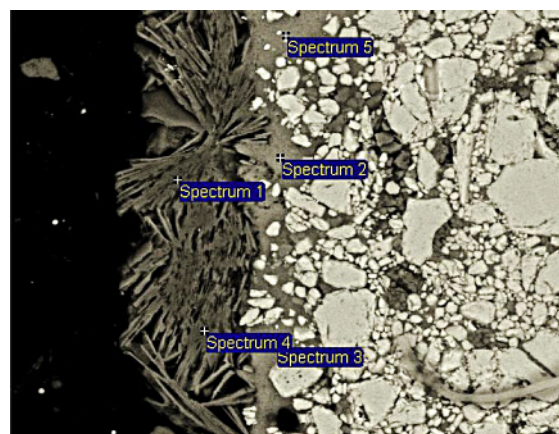
В результате работ 2004–2008 гг. в компании РУСАЛ были разработаны технологии изготовления смачиваемых катодов из графита с покрытием на основе диборида титана и композиционных смачиваемых катодов, целиком состоящих из материала на основе TiB_2 . Испытания катодов в ходе электролиза показали, что композиционные катоды обладают лучшими служебными свойствами по сравнению с катодами с покрытием. Они лучше смачиваются алюминием и намного более стойки к окислению. На рисунке 6 показан внешний вид лабораторных катодов 95 % TiB_2 –5 % C до и после 100-часовых ресурсных испытаний, а также результаты электронной микроскопии приповерхностной области катода после электролиза. Электронно-микроскопическое исследование подтвердило (рис. 7), что после электролиза катод покрыт тонкой пленкой алюминия, который частично окислился после извлечения катода из расплава.

К настоящему времени при реализации проекта «Электролизер с инертными анодами» разработана технология изготовления крупноразмерных катодных плит из материала TiB_2 -C для испытаний в электролизере с инертными анодами на силу тока 5 кА. В конце 2008 г. по разработанной технологии на специально изготовленном стенде вибропрессования были изготовлены крупноразмерные (430×300×90 мм) смачиваемые катоды состава 95 % TiB_2 –5 % C (рис. 8). Плотность катодов составила около 3 г/см³, а пористость около 30 %, что хорошо соответствует результатам, полученным на лабораторных образцах катодов.

Проведенные исследования показали, что правильный выбор гранулометрического состава шихты, технологии ее приготовления и прессования, а также режима обжига позволяет значительно повысить плотность, прочность и электропроводность спеченного катодного материала, что характерно для любых керамических и композиционных материалов.



Рис. 6. Внешний вид композиционных катодов на основе диборида титана до (а) и после (б) ресурсных испытаний в криолит-глиноземном расплаве



90µm		Electron Image 1			
Spectrum	O	Na	Al	Ti	
Spectrum 1	63.28	1.68	35.04		
Spectrum 2	4.81		95.03	0.16	
Spectrum 3	2.95		96.78	0.26	
Spectrum 4	65.20	1.52	33.28		
Spectrum 5	7.74		79.80	12.47	

Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение поверхностной области композиционного катода после ресурсных испытаний в криолит-глиноземном расплаве и результаты локального микроанализа (ат. %) в различных точках



Рис. 8. Стенд для вибропрессования смачиваемых катодов на 5 кА (а) и вид зеленого (отпрессованного, но необожженного) катода (б)

С точки зрения стоимости, композиционные катоды не могут конкурировать с катодами из графита с нанесенным покрытием. Поэтому актуальным является поиск способов снижения стоимости композиционных катодов, что может быть достигнуто частичной заменой диборида титана в составе катода углеродной компонентой. В результате проведенных исследований был разработан состав 47,5 %TiB₂–47,5 %графит–10 % углеродного связующего + добавки оксида бора и технология изготовления катодов этого состава, которые, несмотря на значительное снижение содержания диборида титана сохраняют высокую стойкость к окислению и смачиваются алюминием при электролизе [5]. Плотность катодов составила около 2 г/см³, а пористость около 20 %.

Опытно-промышленные испытания

Параллельно с НИОКР по разработке материалов инертных электродов разрабатывается технология перевода существующих электролизеров с углеродных анодов на металлические инертные. В рамках этого направления была разработана конструкция промышленных инертных анодов, отлиты соответствующие изделия и проведены испытания металлических анодов в окружении углеродных (рис. 9). Установлено, что в такой конфигурации испытания металлические аноды подвержены усиленной коррозии из-за присутствия восстановителей (CO_2 , углеродная пена) и невозможности адекватной работы системы АСУТП в условиях одновременной установки углеродных и инертных анодов. Поэтому была изготовлена партия металлических инертных анодов для замены всех углеродных анодов на одной из ванн Красноярского алюминиевого завода. При этом была усовершенствована конструкция металлического анода (рис. 10) и разработана программа и технология замены анодов на работающей ванне.



Рис. 9. Испытание металлического инертного анода на промышленном электролизере Красноярского алюминиевого завода

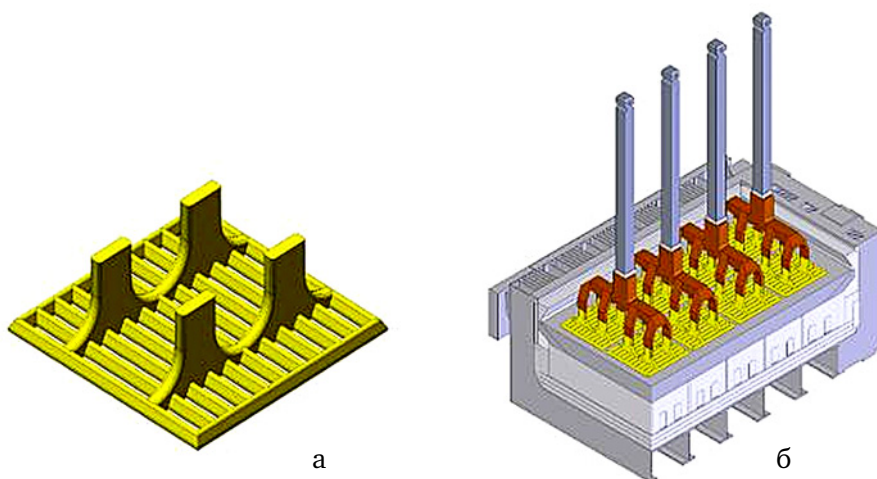


Рис. 10. Конструкция металлического анода (а), изготовленного для испытания технологии перевода существующих ванн с углеродных анодов на инертные. Сечение ванны с установленными металлическими анодами (б)

Заключение

Компания РУСАЛ с 2004 года разрабатывает технологию производства алюминия с использованием инертных анодов. К настоящему времени проведен цикл НИОКР с ведущими научными центрами России по разработке и испытанию материалов инертного анода и смачиваемого алюминием композиционного катода. Получена подробная информация о деградиационных процессах, протекающих на электродах в ходе электролиза и, тем самым, созданы предпосылки для дальнейшей направленной модификации свойств материалов с целью повышения их эксплуатационных свойств. Для всех классов исследовавшихся материалов было показано, что разрушение электрода определяется в существенной степени локальной неоднородностью микроструктуры материала (по составу, по электропроводности, по электрокаталитическим свойствам), и развиты методы контроля устойчивости на начальных стадиях деградации.

Разработанные материалы испытаны в длительных (24–500 часов) лабораторных тестах и показали высокую стабильность (расход анодов не более 10 см/год). Проведены испытания металлических анодов на промышленных электролизерах. Разработана технология перевода существующих электролизеров с углеродных анодов на инертные. Разработаны и опробованы технологии изготовления крупноразмерных инертных анодов и катодов. Разработан и смонтирован электролизер с инертными электродами на силу тока 5 кА. Эти результаты являются уникальными и не имеют аналогов в мире.

В ближайшей перспективе запланировано проведение дальнейшей оптимизации состава инертного анода и условий электролиза, с целью дальнейшего снижения уровня загрязнения алюминия до значений, соответствующих существующим стандартам. В настоящее время разрабатывается план мероприятий по проведению опытно-промышленных испытаний инертных анодов и смачиваемых катодов на электролизерах Красноярского алюминиевого завода.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad Inert anodes for aluminium electrolysis//Aluminium-Verlag, 2007, 207 с.
2. B. J. Welch, JOM 51 (1999) 24–28
3. R P. Pawlek, Light Metals, 2008, 1039–1045.
4. D. A. Simakov, E. V. Antipov, M. I. Borzenko, S. Yu. Vassiliev, Yu. A. Velikodny, V. M. Denisov, V. V. Ivanov, S. M. Kazakov, Z. V. Kuzminova, A. Yu. Filatov, G. A. Tsirlina, V. I. Shtanov, «Nickel and nickel alloys electrochemistry in cryolite-alumina melts» Light metals, 2007, p.489
5. А. В. Голоунин, Д. А. Симаков, А. О. Гусев. Заявка на патент № 2009130820. Способ изготовления катода вертикального электролизера для производства алюминия,

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ

А.П. Аписаров, А.Е. Дедюхин, А.А. Редькин, П.Е. Тиньгаев, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков

Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

Начиная с 70-х годов прошлого столетия, ведущие производители алюминия активно занимаются поиском материалов, которые могли бы использоваться в качестве инертных анодов. Однако до сих пор в этом направлении не достигнуто значительных результатов, поскольку очень трудно найти материал, который был бы устойчив к воздействию агрессивной фторидно-оксидной среды при температуре, близкой к 1000 °С. Возможным решением данной проблемы является понижение рабочей температуры процесса на 150–200 °С за счёт изменения состава электролита. В свою очередь, состав электролита определяет основные физико-химические свойства, важные для организации технологического процесса.

Растворимость глинозема

Интенсивные поиски низкотемпературных электролитов для производства алюминия начались около 30 лет назад [1]. На первом этапе основным средством снижения температуры процесса считалось уменьшение криолитового отношения (увеличение доли фторида алюминия) в расплаве натриевого криолита. Однако подобное изменение состава смеси приводит к значительному уменьшению электропроводности. Но более существенным недостатком является низкая растворимость глинозема в данных расплавах [2, 3]. Следующим этапом поиска легкоплавких электролитов явилось использование литиевых криолитов. Это позволяет избежать падения электропроводности при снижении криолитового отношения. Однако исследователями [3] было показано, что добавки фторида лития серьезно снижают растворимость оксида алюминия в расплаве. В последующих исследованиях была предпринята попытка преодолеть данную проблему, используя пересыщенный по глинозему электролит [4, 5]. Наличие твердых частиц в расплаве приводит к сильному увеличению вязкости электролита, что препятствует коагуляции жидкого алюминия, и часть металла находится в ванне в виде мелких капель. Этот факт может заметно осложнить будущий промышленный технологический процесс. Добавки фторида калия в электролит долгое время не рассматривались в качестве возможных модифицирующих компонентов, поскольку они разрушают графитовые материалы – основу конструкции современных электролизеров. Появление новых конструкционных материалов [6] способных заменить графит в агрегате, позволяет использовать электролиты со значительным содержанием фторида калия. Основным преимуществом системы KF-AlF_3 является высокая растворимость глинозема даже при низких температурах и КО [3]. В работе [7] было показано, что при 700 °С в калиевом электролите с КО=1,5 растворимость глинозема составляет 4 мол. % и снижается до 1 мол. % при КО=1,0. Понимание факта, что в глиноземе в силу особенностей технологии его производства содержится оксид натрия, привело к заключению, что невозможно реализовать процесс в чисто калиевом электролите. Широкий концентрационный интервал возможных смешанных натрий-калиевых электролитов поставил проблему изучения растворимости глинозема в тройной системе NaF-KF-AlF_3 при постоянных КО и изменении соотношения доли фторидов щелочных металлов. В работах [8, 9] показано, что замена катиона K^+ на Na^+ в системе $\text{KF-AlF}_3\text{-NaF}$ приводит к уменьшению растворимости оксида алюминия при КО=1,5 и $T=800^\circ\text{C}$ с 5,76 до 2,14 мол. %. В калиевом электролите с КО=1,3 при 800 °С растворимость глинозема составляет 4,76 мол. %, а при 700 °С – 3,24 мол. %, что хорошо согласуется с результатами [7]. Полученные в работе [8] величины растворимости глинозема в чисто калиевой системе при КО=1,3 подтверждены дальнейшими исследованиями. Таким образом, можно сделать вывод, что в легкоплавких электролитах на основе калиевого криолита растворимость глинозема при прочих равных условиях значительно выше, чем в аналогичных натриевых и литиевых криолитах. В работе [10] показано, что добавка 5 масс. % CaF_2 в эвтектическую смесь NaF-AlF_3 снижает растворимость глинозема с 3,2 до 3,0 масс. %. Проведенные нами исследования показывают, что в электролитах, содержащих значительно количество фторида калия, влияние CaF_2 проявляется в более существенном снижении растворимости глинозема.

Электропроводность

Электропроводность наряду с растворимостью глинозема является важным технологическим свойством, так как определяет энергетические параметры процесса. Поскольку электропроводность имеет сильную температурную зависимость, в легкоплавких электролитах она значительно меньше, чем в традиционных. Впервые электропроводность легкоплавких электролитов на основе натриевого криолита была исследована Баташевым К.П. [11]. Однако полученные данные носили лишь оценочный характер, так как методика измерений была несовершенной. Более точные данные были получены Абрамовым Г.А. [12]. Эти результаты были подтверждены более поздними исследованиями [13]. Согласно этой работе [12], электропроводность натриевого электролита при $KO=1,3$ и температуре $780^{\circ}C$, в два раза меньше чем проводимость натриевого криолита ($KO=3$) при $1000^{\circ}C$ (1,40; 2,8 См/см соотв.). Проводимость калиевого электролита при аналогичных условиях имеет еще более низкие значения. Группа исследователей [14] изучала натриевый и калиевый электролиты с $KO=1,22$ в интервале температур от ликвидуса до $700^{\circ}C$. Близкие значения электропроводности были получены авторами [15]. Исходя из понимания того, что возможной основой легкоплавкого электролита будет смешанная система $KF-NaF-AlF_3$ были проведены измерения электропроводности данной системы при постоянном KO (1,3 и 1,5) [23]. Результаты [23] схожи с данными китайских авторов [16], однако температурная зависимость электропроводности более сильная, чем во всех остальных. В таблице 1 представлены данные по электропроводности, полученные различными авторами при температурах $700-900^{\circ}C$. Результаты позволяют проследить изменение электропроводности с изменением KO , температуры и катионного состава. Наиболее существенное влияние на изменение электропроводности оказывает температура. Замена фторида натрия на фторид калия (до 25 мол. %) в криолитной системе с низким KO незначительно понижает электропроводность. С другой стороны, замещение KF фторидом натрия (до 25 мол. %) существенно увеличивают электропроводность. При увеличении содержания фторида алюминия в электролите электропроводность падает пропорционально уменьшению KO . С технологической точки зрения сравнительно низкую электропроводности предлагаемой системы $KF-NaF-AlF_3$ в промышленном процессе можно компенсировать изменением межполюсного расстояния.

Таблица 1

Электропроводность легкоплавких криолитных систем

Электролит	KO	NaF/(NaF+KF), моль/моль, [NaF] + [KF] = 1	T, $^{\circ}C$	κ , См/см	Источник
NaF-AlF ₃	1,22	1	750 800	1,27 1,34	14
KF-AlF ₃	1,22	0	700 750	0,96 1,05	14
(Na ₃ AlF ₆ – 40 масс. %K ₃ AlF ₆)-AlF ₃	1,4 1,4 1,6 1,6 1,8	–	750 800 850 900 900	1,11 1,28 1,53 1,66 1,73	16
KF-AlF ₃	1,3	0	700 750 800	1,03 1,16 1,29	15
KF-NaF-AlF ₃	1,3 1,3 1,3 1,5 1,5 1,5	0,54 0,79 0,79 0 0 0,73	750 800 800 750 800 800	1,31 1,23 1,34 1,16 1,31 1,49	23
KF-AlF ₃	1,3 1,3	0	800 850	1,44 1,52	12

Температура ликвидуса

Температура ликвидуса является одним из основополагающих свойств поскольку она определяет рабочую температуру процесса. Система KF-NaF-AlF_3 при разных криолитовых отношениях изучалась многими авторами. Наибольшее внимание было уделено смеси криолитов ($\text{KO}=3$). Результаты разных авторов отличаются как по абсолютным значениям, так и по форме кривой ликвидуса (рис. 1). Данные [17] хорошо согласуются с результатами [18], при этом форма кривой ликвидуса [19] лучше соответствует результатам, полученным для низких KO .

В работе [20] также наблюдается максимум при значениях соответствующих химическому соединению типа эльпасолит. Наличие соединения K_2NaAlF_6 коррелирует с максимумом на кривой ликвидуса для всех изучаемых KO . Данных для низких KO в литературе значительно меньше, причем часть из них представлена только в графическом виде, что затрудняет их анализ и сравнение. Численные значения представлены в работах [21, 22]. Влияние замены катионов калия на катион натрия при различных мольных отношениях $([\text{KF}] + [\text{NaF}]) / [\text{AlF}_3]$ на форму кривой ликвидуса в системе KF-NaF-AlF_3 по данным разных авторов отражено на рисунке 2. Увеличение концентрации фторида натрия до 30 мол. % в суммарной доле фторидов щелочных металлов в расплаве приводит к снижению температуры кристаллизации электролитов с $\text{KO}=3$. Однако по мере уменьшения KO происходит смена тенденции на обратную. При KO ниже 1,8 добавки NaF повышает температуру ликвидуса в рассматриваемом интервале концентраций.

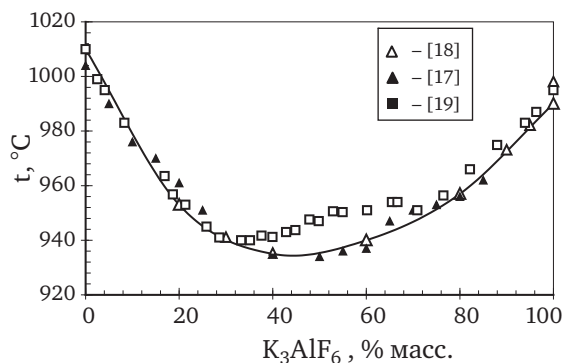


Рис. 1. Температура ликвидуса системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6$

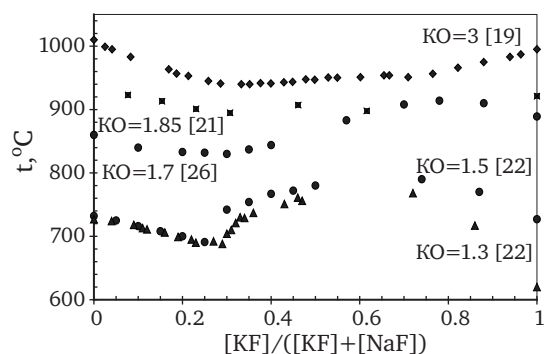


Рис. 2. Температура ликвидуса системы NaF-KF-AlF_3 при различных KO

Замена фторида натрия на фторид калия также оказывает сильное влияние на растворимость фторида кальция. С уменьшением KO растворимость фторида кальция в натриевом криолите заметно падает (рис. 3). Еще более существенное уменьшение растворимости происходит при замене фторида натрия на фторид калия.

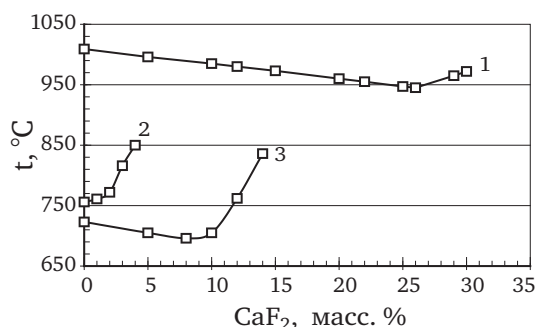


Рис. 3. Зависимость температуры ликвидуса системы KF-NaF-AlF_3 от содержания CaF_2 при различных KO и концентрации NaF : 1 – система $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$ [24]; 2 – NaF-KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$, $[\text{NaF}]=20\%$ масс.) [25]; 3 – NaF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) [25]

Ввиду низкой растворимости фторида кальция составы содержащие менее 20 масс. % NaF нецелесообразно использовать для организации низкотемпературного процесса электролиза алюминия, поскольку по мере накопления фторида кальция в электролите будет происходить существенный рост температуры ликвидуса.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Sleppy and C. N. Cochran. Bench Scale Electrolysis of Alumina in Sodium Fluoride-Aluminum Fluoride Melts below 900 °C. *Light Metals* 1979, p. 385.
2. E. Skybakmoen, A. Solheim, A. Sterten. Alumina solubility in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis and related phase diagram data. *Metallurgical and materials Transactions B*. V. 28 B. February 1997. pp. 81–86.
3. E. Robert, J.E. Olsen, V. Danek et al. Structure and Thermodynamics of Alkali Fluoride-Aluminum Fluoride-Alumina Melts. Vapor Pressure, Solubility, and Raman Spectroscopic Studies. *J. Phys. Chem. B*. 1997. 101. pp. 9447–9457.
4. Craig W. Brown. Laboratory Experiments with Low-Temperature Slurry-Electrolyte Alumina Reduction Cells, *Light Metals* 2000, pp. 391–396.
5. T.R. Beck. A Non-Consumable Metal Anode for Production of Aluminum with Low-temperature Fluoride Melts, *Light Metals* 1995, pp. 355–360.
6. Yuri Zaikov, Alexander Chuikin, Alexander Redkin et al. interaction of heat resistance concrete with low melting electrolyte KF-AlF_3 ($\text{CR}=1,3$). *Light metals* 2007, 369–372.
7. J. Yang, D. Graczyk, C. Wunsch, J. Hryn. Alumina solubility in KF-AlF_3 -based low-temperature electrolyte system. *Light metals* 2007. pp. 537–541.
8. А.Е. Дедюхин, А.П. Аписаров, О.Ю. Ткачева [и др.]. Растворимость Al_2O_3 в расплавленной системе KF-NaF-AlF_3 . *Расплавы*. 2009. № 2. С. 23–28.
9. А.П. Аписаров, А.Е. Дедюхин, А.А. Редькин, О.Ю. Ткачева, Yu. P. Zaikov, *Elektrokhimiya*, 2010, vol. 46, no. 6, p. 672 [*Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)*, vol. 46, no. 6].
10. E. J. Frazer and J. Thonstad. Alumina Solubility and Diffusion Coefficient of the Dissolved Alumina Species in Low-Temperature Fluoride Electrolytes. *Metallurgical and materials transactions* 41 b, 543–548.
11. К.П. Баташев. Электропроводность смесей расплавленных фтористых солей калия, натрия и алюминия. *Легкие металлы*. 1936. № 10. С. 48–54.
12. Г.А. Абрамов, М.М. Ветюков, И.П. Гупало и др. Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. Москва, 1953. 583 с.
13. K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky et al. Aluminium Electrolysis. Fundamentals of Hall-Heroult Process. 2-nd Edition. – Dusseldorf. Aluminium- Verlag. 1982. 443 p.
14. J. Hives, J. Thonstad. Electrical conductivity of low-melting electrolytes for aluminium smelting. *Electrochimica Acta*. 2004. 49. 28. pp. 5111–5114.
15. V. Kryukovsky, A. Frolov, O. Tkacheva et al. Electrical conductivity of low melting cryolite melts. *Light metals* 2006. pp. 409–413.
16. H. Youguo, L. Yanqing, T. Zhongliang et al. Electrical conductivity of $(\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--}40 \text{ wt. \%K}_3\text{AlF}_6)\text{-AlF}_3$ melts. *Light Metals*. 2008. pp. 519–521.
17. P. Fellner et al. Physicochemical properties of the molten system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$. I. The temperature of primary crystallization. *Chem. Papers*. 1990. 44 (5). pp. 677–684.
18. А.И. Беляев, Я.Е. Студенцов. Электролиз глинозема с несгораемыми (металлическими) анодами. *Легкие металлы*, 1936. № 3. с. 15–24.
19. K. Grjotheim et al. Equilibrium studies in the systems $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ and $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Rb}_3\text{AlF}_6$. *Acta Chemica Scandinavica*. 1973. 27. 4. pp. 1299–1306.
20. D.A. Chin and E.A. Hollingshead. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte. IV. System Na_3AlF_6 and $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ with MgF_2 , Li_3AlF_6 , and K_6AlF_6 . *J. Electrochem. Soc.* 1966. 113. p. 736.
21. V. Danelik and J. Gabcova. Phase diagram of the system KF-NaF-AlF_3 . *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004. V.76. p.763.
22. A. Apisarov, A. Dedyukhin, A. Redkin et. al. Physical-chemical properties of the KF-NaF-AlF_3 molten system with low cryolite ratio. *Light metals* 2009. pp. 401–403.
23. A. Dedyukhin, A. Apisarov, O. Tkacheva et al. Electrical conductivity of the $(\text{KF-AlF}_3)\text{-NaF-LiF}$ molten system with Al_2O_3 additions at low cryolite ratio. *ECS Transactions*, 2009, 16 (49), p.317–324.
24. Anne Fenerty and E.A. Hollingshead. Liquidus Curves for Aluminum Cell Electrolyte. III. Systems cryolite and Cryolite-alumina with Aluminum Fluoride and Calcium Fluoride. *J. Electrochem.Soc.*, 107, No 12, 993–997.
25. Alexei Apisarov, Alexander Dedyukhin, Elena Nikolaeva et al. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio, *Light metals* 2010 pp. 395–398.
26. E. V. Nikolaeva, A. E. Dedyukhin, A. A. Redkin et al. Liquidus temperatures in system NaF-KF-AlF_3 with low cryolite ratio/Proceedings of 2008 Joint symposium on molten salts. October 19–23. 2008. Kobe, Japan. pp. 712–715.

НИКЕЛЬ-ФЕРРИТОВЫЕ КЕРМЕТЫ ДЛЯ ИНЕРТНЫХ АНОДОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ

Б. Дэвис¹, А. Рой¹, С. Белл¹, К. Хитц¹, В. Крстик², З. Крстик², Д. Симаков³

¹ Kingston Process Metallurgy Inc., Kingston, Онтарио, Канада

² Queen's University, Kingston, Онтарио, Канада

³ ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Реферат

Ранее сообщалось об эффективности кратковременного использования керметных материалов, изготовленных из 83% феррита никеля (51,7% NiO и 48,3% Fe₂O₃) и 17% металлической фазы (14% Cu + 3% Ag, или 17% Cu), в качестве инертных анодов. Эта работа ставит своей целью подтверждение полученных результатов и получение количественной оценки эффективности в условиях лабораторного электролиза. Были изготовлены керметы трех составов с одинаковой долей феррита никеля, но с различным содержанием металлической фазы. В составе № 1 использовали смесь порошков меди и серебра (14% – 3%); в составе № 2 использовали порошок меди с серебряным покрытием при содержании серебра около 18%, что обеспечивало те же доли меди и серебра (14% – 3%) в кермете; состав № 3 содержал 17% меди (без серебра). С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) было подтверждено, что все изготовленные керметные материалы имели мелкозернистую, плотную и однородную микроструктуру с однородным распределением металлической фазы. Было определено, что феррит никеля в керметах представлен частицами с типичным размером от 5 до 10 микрон, и что соотношение никель-железо в ферритах изменялось в допустимых пределах. Также было отмечено, что в металлической фазе равномерно распределены фазы с высоким содержанием серебра или полностью состоящие из чистого серебра. Плотность всех керметов была выше 5,95 г/см³.

В ходе электрохимических измерений, проведенных для трех составов керметных анодов, измеряли потенциал разомкнутой цепи, ток коррозии сразу же после погружения анода в расплав, и ток коррозии после анодной поляризации анода. Были получены воспроизводимые результаты, указывающие на то, что минимальную коррозию можно ожидать для керметного анода с добавлением покрытой серебром порошковой меди (состав № 2). Предположительно химическая коррозия кермета, изготовленного с использованием смеси порошков меди и серебра (состав № 1) будет несколько выше, чем в случае кермета с порошком посеребренной меди, а кермет, содержащий только медный порошок, будет больше других подвержен коррозии. Все три состава проявили тенденцию к некоторому снижению скорости коррозии, как было определено из сравнения токов коррозии до и после потенциостатической анодной поляризации.

Кратковременный электролиз (8 часов) при различных плотностях тока (от 0,5 до 0,8 А/см²) позволил провести сравнение поведения керметов разных составов при использовании в качестве анода в расплаве криолитовых солей при 970–980 °С. В целом аноды состава № 1 (смесь порошков меди и серебра) показали наилучшие результаты, чуть хуже были аноды состава № 2 (порошок меди с серебряным покрытием). Состав № 3 (только порошок меди) проявил большую склонность к деградации. Первый признак деградации – потеря металлической фазы у поверхности анода. Этот процесс может распространяться на существенное расстояние внутрь анода. Следующий этап разрушения заключается в отслоении матрицы из феррита никеля. Состав № 1, проработавший при 0,5 А/см² в течение 8 часов, имел очень незначительные признаки разрушения.

Введение

Существуют три основных типа материалов инертных анодов: полупроводниковая керамика, керметы и сплавы. У каждого материала имеются свои преимущества и недостатки – обычно в отношении механических, электрических и химических характеристик. Настоящая работа посвящена керметам и нашей независимой технологии изготовления и оценки керметных составов, описанных в литературе 1 в качестве перспективных материалов инертных анодов. Эта работа является начальным этапом разработки керметных анодных материалов с улучшенными свойствами по сравнению с результатами, достигнутыми ранее другими исследователями.

Изготовление керметных анодов

Протокол производства керметных анодов был разработан и реализован в *Центре по производству перспективной керамики* при Университете Куинз (the Queen's University Centre for Manufacturing of Advanced Ceramics) под непосредственным руководством д-ра Vladimir Krstic. Литературный обзор показал, что были разработаны и испытаны составы на основе феррита никеля, эти разработки стали объектом ряда патентов [1, 2, 3, 4, 5]. Литературный обзор и патентный поиск дали общие рекомендации по изготовлению керметов, однако недоставало многих деталей протокола. Ключевыми параметрами стали подготовка измельченного материала (дробление, контроль микроструктуры, классификация размеров и пр.), а также контроль структуры типа перовскита для адекватного состава. Кроме того, очень критичными параметрами оказались скорость нагрева и точный контроль температуры спекания. И, наконец, крайне важным для достижения высокой плотности после спекания стал контроль атмосферы наряду с оптимизацией добавления связующего. После длительной исследовательской работы была продемонстрирована хорошая воспроизводимость при изготовлении образцов дисков без вымывания металла, без микротрещин и с равномерным распределением металлической и керамической фазы в основной массе материала. Другие критерии к свойствам включали в себя высокую плотность ($>5,95$ г/куб. см), высокую механическую прочность (>100 МПа) и высокую электропроводность (>100 Ом·см) $^{-1}$ при 960 °C).

Синтезирование феррита никеля (NiFe_2O_4)

При производстве феррита никеля в качестве сырьевых материалов использовали имеющийся на рынке зеленый порошок оксида никеля производства компании Fisher Scientific и порошок оксида железа (металлическая основа 99,5 %) производства компании Alfa Aesar.

Все получаемые керметы должны были содержать 83 % оксидов (включая 51,7 % NiO и 48,3 % Fe_2O_3) и 17 % металла. Характер металлической доли кермета является важным параметром и определяет три различные семейства изготавливаемых и испытываемых керметов, что будет описано ниже.

Первым этапом процесса получения является подготовка смеси порошка феррита никеля. Для этого 51,7 % NiO и 48,3 % Fe_2O_3 измельчали в шаровой мельнице со стальными шарами в течение 16 часов. Соотношение шаровой загрузки к массе порошка составляло 5 : 1, в качестве несущей среды суспензии использовали спирт.

Полученную в шаровой мельнице смесь порошка высушивали при 90 °C в течение 8 часов, затем проводили обжиг при 1000 °C в течение 2 часов. Цель обжига заключалась в обеспечении образования структуры типа перовскита в оксидной фазе кермета.

Технологические параметры изготовления анодов

Синтезированный порошок NiFe_2O_4 затем перемешивали с порошком требуемого металла для получения заданных составов: в составе № 1 использовали смесь меди и измельченного серебра (14 % – 3 %); в составе № 2 использовали измельченную медь с серебряным покрытием с содержанием серебра около 18 %, что обеспечивало ту же пропорцию (14 % – 3 %) меди и серебра в кермете; и состав № 3 содержал 17 % меди (без серебра).

Предварительно обожженный порошок NiFe_2O_4 затем измельчали в шаровой мельнице с металлическими порошками в течение 16 часов, в качестве мелющих тел использовали шары из нержавеющей стали, а в качестве несущей среды – спирт (метанол). В смесь порошков добавляли поливиниловый спирт (PVA) в количестве 3 вес. %. Как и при начальном приготовлении ферритового порошка, соотношение массы шаров к массе порошка составляло 5 : 1.

После перемешивания и измельчения в шаровой мельнице ферритового порошка с металлическими порошками все составы высушивали в печи при 90 °С в течение 2,5 часов с последующим рассевом смеси порошков. Из каждого состава получали не менее 10 прессованных образцов холодным изостатическим прессованием под давлением 220 МПа. Типичные размеры зеленых образцов: 14,0 мм×13,5 мм×108,1 мм.

Спекание проводили в электропечи (Sentro Tech SST-1700) в постоянном потоке аргона с различной концентрацией кислорода. Температура спекания составляла от 1100 до 1400 °С, время спекания изменяли от 1 до 4 часов. После спекания измеряли плотность образцов (методом вытеснения водой) в качестве основного контроля качества полученных керметов. Дальнейшие измерения прочих физических свойств или электрохимические испытания проводили на образцах, плотность которых превышала 5,95 г/куб. см.

Физические свойства образцов – методы и значения измерений

Электропроводность

Электропроводность керметовых образцов после спекания измеряли традиционным методом по четырем точкам, определяя потенциал на образце. Результаты измерений высокотемпературной электропроводности для первого состава показаны на рисунке 1. Другие составы показывали аналогичные тенденции, диапазон для состава № 2 составлял 60–170 См/см, а для состава № 3 – от 5 до 45 См/см на том же диапазоне температур, что и для состава № 1. Это сопоставимо с результатами других исследователей⁶, которые определили, что электропроводность аналогичных образцов составляет от 10 до 47 См/см вплоть до 960 °С. В другой работе⁷ диапазон электропроводности составил 20–30 См/см, но при 650 °С был отмечен пик в 275 См/см, не наблюдавшийся другими.

Механическая прочность

Не менее 5 образцов составов 1, 2 и 3 подвергали машинной обработке, изготавливая прямоугольные бруски размерами 3 мм х 4 мм х 35 мм для определения прочности на изгиб материалов после спекания методом разрыва в 4 точках. Внутренний пролет устройства измерения прочности составлял 14 мм, внешний пролет – 30 мм. Разрушение образцов проводили согласно типичной конфигурации с изгибом в четырех точках.

Измерения показали, что прочность всех трех составов не имела существенных отличий. Прочность на изгиб всех составов находилась в диапазоне 140–180 МПа (рис. 2). Эти результаты находятся в хорошем согласии с результатами других исследователей [8], полученными при испытаниях аналогичных керметов, прочность которых также находилась в диапазоне 140–180 МПа, максимальное значение при содержании металла 5% составляло 176,4 МПа.

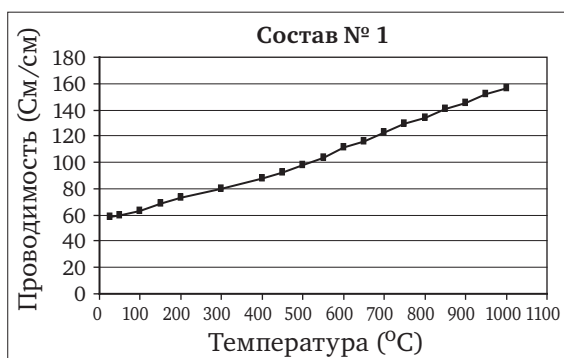


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры для состава № 1

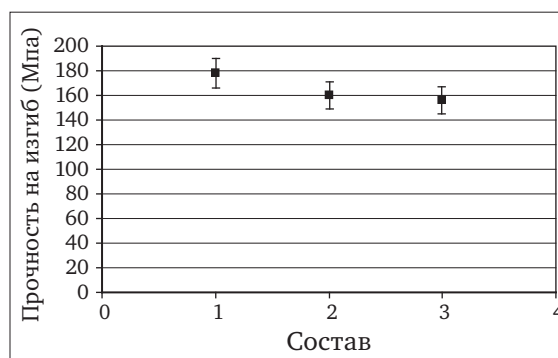


Рис. 2. Средний показатель прочности на изгиб трех различных керметов

Микроструктурные характеристики керметовых образцов на основе феррита никеля

Для определения характеристик микроструктуры образцы керметовых составов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Изучали такие характеристики, как размер ферритовых частиц, размер и распределение металлической составляющей, однородность микроструктуры, наличие пористости и микротрещин или иных дефектов. Результаты представлены ниже на рисунках 3, 4 и 5.

В целом, структура всех исследуемых керметовых образцов была тонкой и однородной. В некоторых образцах имела открытая пористость, но, в основном, структура была полностью плотной. Типичный размер частиц находился в диапазоне от 5 до 10 микрон. Состав феррита никеля изменялся, что отражено различной интенсивностью серых участков на изображении в отраженном свете (более темные участки соответствуют более высокому содержанию Fe).

Размер и форма металлической фазы характеризуются более существенными различиями. В составе № 2, содержащем медные зерна с покрытием Ag, образуется более грубая металлическая фаза при более линейной ориентации. Поскольку исследования проводились для ограниченного числа образцов, только в этом составе наблюдались трещины и линейные дефекты. Это может оказать отрицательное воздействие на стабильность керметовых изделий при электролизе.

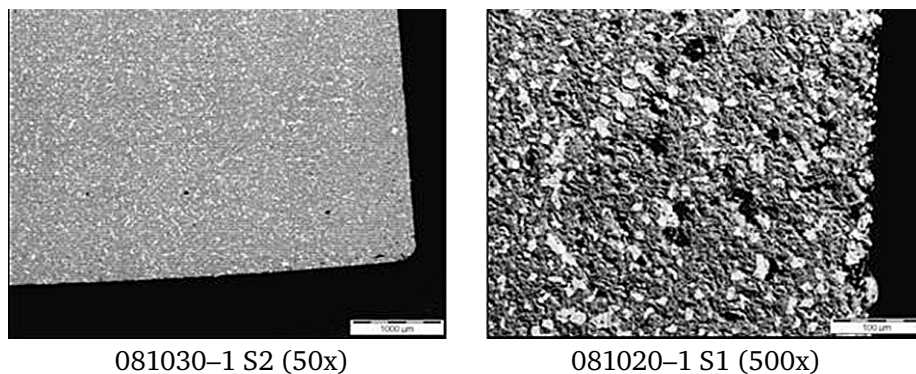


Рис. 3. Микрофотографии (СЭМ) керметов, состав № 1 (Ag + Cu)

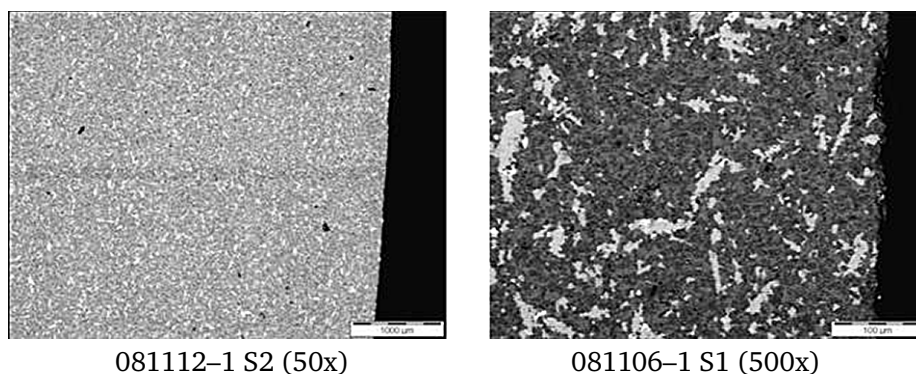


Рис. 4. Микрофотографии (СЭМ) керметов, состав № 2 (медь с покрытием серебром)

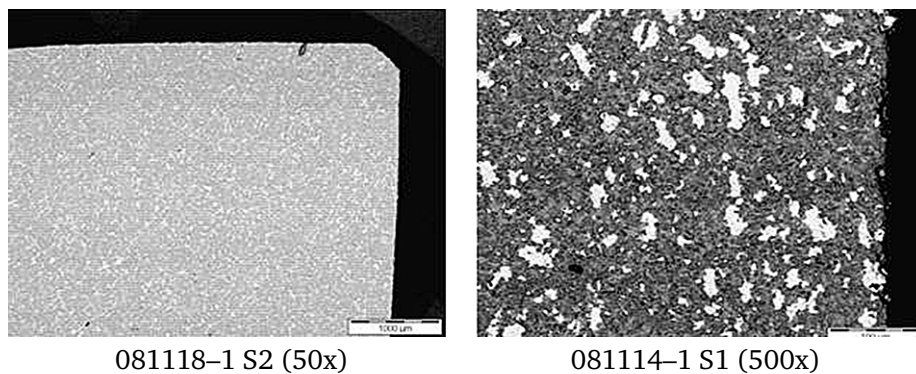


Рис. 5. Микрофотографии (СЭМ) керметов, состав № 3 (Cu)

Электрохимические измерения свойств керметных анодов

Цель электрохимических измерений заключалась в определении параметров коррозии трех керметных составов на основе феррита никеля, которые предполагалось использовать в качестве анодов для электролиза алюминия. По результатам электрохимических испытаний рассчитывали потенциалы разомкнутой цепи и токи коррозии. Значения токов коррозии определяли при различных скоростях сканирования, после начально погружения в электролит и после анодной поляризации. Эксперименты с тремя составами анодов проводили по два раза.

Эксперименты

Керметные стержни размером 1×1×10 см нарезали на фрагменты длиной 4 см. Керметный анод размером 1×1×4 см устанавливали в графитовый держатель. Для получения электрохимических характеристики образцов анодов в электролизере устанавливали алюминиевый электрод сравнения и катод из молибденовой проволоки диаметром 1 мм.

Электролит, насыщенный глиноземом в весовой пропорции 1,13, приготавливали путем перемешивания 285,3 г Na_3AlF_6 , 36,7 г AlF_3 и 28 г $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (8 вес. %). Для расплава смеси солей использовали тигель, состоящий из 99,8% глинозема. Тигель помещали в кожух из нержавеющей стали. Реактор накрывали крышкой из нержавеющей стали, на которой были установлены электроды. Реактор был герметичным с аргоновым укрытием. Эксперименты проводили при температуре 960–970 °С.

Определение параметров коррозии

Стойкость к коррозии керметных анодов характеризуется тремя параметрами:

1. Потенциал разомкнутой цепи, определяемый как потенциал на участках, где ток отсутствует.
2. Ток коррозии после погружения анода в расплав.
3. Ток коррозии после анодной поляризации анода.

Ток коррозии ($\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$) определяется как плотность анодного тока при потенциале термодинамического выделения кислорода.

Коррозия керметного анода происходит в зоне потенциалов от значения потенциала разомкнутой цепи до потенциала термодинамического выделения кислорода. Высокое значение потенциала разомкнутой цепи уменьшает зону потенциалов, в которой происходит коррозия.

Разница между значением тока коррозии после погружения керметного анода в расплав и после анодной поляризации анода будет характеризовать способность анода к образованию пассивной анодной пленки, которая уменьшит его коррозию.

Для определения параметров коррозии последовательно проводили следующие электрохимические измерения:

1. Определение омических потерь с помощью импеданс-спектроскопии.
2. Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала при 5, 10, 20, 30, 40 и $50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ сразу же после погружения.
3. Определение омических потерь.
4. Гальваностатическая (анодная) поляризация при $+0,5 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ в течение 2 часов.
5. Определение омических потерь.
6. Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала при 5, 10, 20, 30, 40, $50 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ сразу же после анодной поляризации.

Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала были скорректированы на омические потери перед определением тока коррозии.

Результаты электрохимических измерений

На рисунке 6 представлена вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала (с поправкой на омические потери) от 1,2 до 2,8 В при $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, полученная после погружения анода в расплав, для образца состава № 1 на основе смеси меди и серебра. На рисунке 7 приведена та же вольтамперограмма в формате Тафеля. Значение потенциала разомкнутой цепи составляло 1,433 В. Для сравнения – в работе S. Pietrzyk [9] было определено значение потенциала разомкнутой цепи, равное 1,441 В для керметного анода с плотностью $4,59 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, изготовленного из 42,9% NiO , 40,1% Fe_2O_3 и 17% Cu . Потенциал термодинамического выделения кислорода составил 2,28 В. Ток коррозии, измеренный при по-

тенциале термодинамического выделения кислорода, составил $0,072 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. В интервале между потенциалом разомкнутой цепи и потенциалом термодинамического выделения кислорода можно видеть анодный пик, который, очевидно, был вызван окислением меди или серебра.

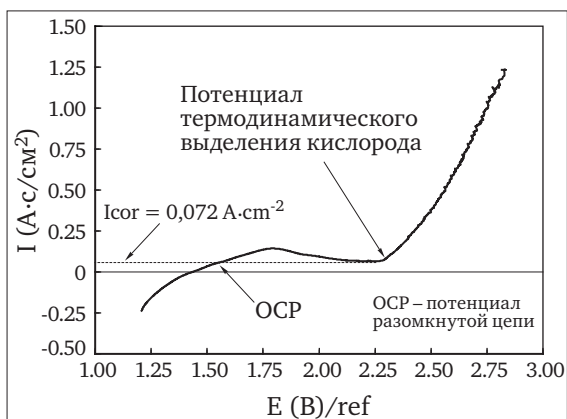


Рис. 6. Вольтамперограмма с линейной разверткой потенциала, полученная при $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, состав № 1

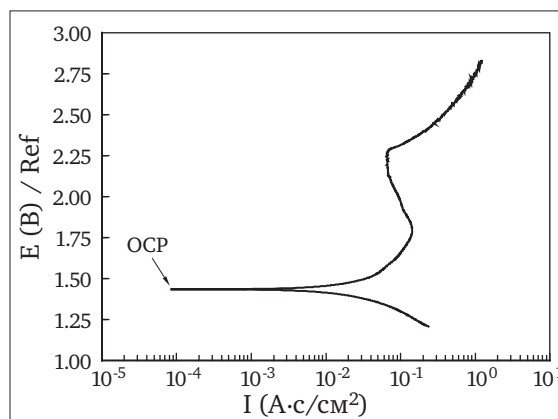


Рис. 7. Вольтамперограмма с логарифмической разверткой потенциала в формате Тафеля, полученная при $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, состав № 1

В таблице 1 приведены все значения потенциала разомкнутой цепи, а в таблице 2 – соответствующие токи коррозии. Можно сделать вывод, что наименьший ток коррозии имеет место у керметового анода, изготовленного с добавлением медного порошка с серебряным покрытием (аноды № 2а и № 2б). Наивысший ток коррозии отмечался у анода, изготовленного только из медного порошка. Состав, изготовленный из смеси меди и серебра, имел хорошие показатели, но не обеспечивал наименьшую коррозию, достигаемую при добавлении медного порошка с серебряным покрытием. Значения потенциала разомкнутой цепи у разных типов анодов различаются несущественно, но наилучший (самый высокий) показатель потенциала разомкнутой цепи отмечен у кермета, изготовленного из порошка меди с покрытием серебром. Наконец, коррозию для всех типов керметовых анодов можно было уменьшить за счет формирования пассивного слоя при анодной поляризации. Наилучшая защита достигалась для анода с добавлением смеси порошков меди и серебра (20%), далее следовал анод, изготовленный с добавлением порошка меди с покрытием серебром (15%), и анод, изготовленный с добавлением порошка меди (12%). После формирования защиты керметный анод, изготовленный с добавлением порошка меди с покрытием серебром, имел наименьшую коррозию.

Таблица 1

Значения потенциала разомкнутой цепи исследованных керметных анодов

	Потенциал разомкнутой цепи/В
Анод № 1а	1,433
Анод № 1б	1,431
Анод № 2а	1,448
Анод № 2б	1,449
Анод № 3б	1,426

Кратковременный электролиз

Испытания изготовленных образцов керметов проводили на лабораторной установке электролиза алюминия. Керметные образцы размером $1 \text{ см} \times 1 \text{ см} \times 10 \text{ см}$ испытывали в электролизере с расплавом алюминия. Все три состава испытывали по два раза в течение 8 часов при силе тока 5 А. Глубину погружения керметов подбирали таким образом, чтобы обеспечить площадь рабочего пространства керметового анода примерно в 10 см^2 , при этом поддерживалась заданная плотность тока в $0,5 \text{ А/см}^2$.

Таблица 2

Значения тока коррозии в $A \cdot cm^{-2}$ при различных скоростях сканирования ($mV \cdot c^{-1}$) после погружения и после анодной поляризации испытываемых керметных анодов

	$I_{cor}/A \cdot cm^{-2}$ при $5 mV \cdot c^{-1}$	$I_{cor}/A \cdot cm^{-2}$ при $10 mV \cdot c^{-1}$	$I_{cor}/A \cdot cm^{-2}$ при $20 mV \cdot c^{-1}$	$I_{cor}/A \cdot cm^{-2}$ при $30 mV \cdot c^{-1}$	$I_{cor}/A \cdot cm^{-2}$ при $40 mV \cdot c^{-1}$	$I_{cor}/A \cdot cm^{-2}$ при $50 mV \cdot c^{-1}$
Анод, № 1а После погружения	0,072	0,086	0,11	0,126	0,139	0,153
Анод, № 1б После погружения	0,069	0,085	0,111	0,126	0,137	0,153
Анод, № 1а После поляризации	0,063	0,071	0,088	0,098	0,111	0,12
Анод, № 1б После поляризации	0,065	0,069	0,087	0,1	0,109	0,12
Анод, № 2а После погружения	0,056	0,066	0,086	0,107	0,121	0,133
Анод, № 2б После погружения	0,054	0,064	0,085	0,106	0,12	0,132
Анод, № 2а После поляризации	0,05	0,059	0,073	0,087	0,094	0,108
Анод, № 2б После поляризации	0,051	0,06	0,073	0,088	0,095	0,109
Анод, № 3б После погружения	0,109	0,123	0,157	0,182	0,202	0,216
Анод, № 3б После поляризации	0,098	0,11	0,141	0,159	0,177	0,184

Электролизная установка

Алюминиевый электролизер состоял из графитового тигля, глиноземной футеровки и небольшого глиноземного тигля (рис. 8). В днище графитового контейнера было изготовлено углубление для установки небольшого глиноземного тигля, предназначенного для управления активной зоной катода. Внутренняя глиноземная футеровка была установлена в графитовый тигель для электрической изоляции стенок. Весь агрегат был помещен в закрытый кожух из нержавеющей стали с выступом, силиконовым уплотнением и крышкой с водяным охлаждением. Взвешивали около 6 г алюминиевых гранул (4–8 мм) и помещали между футеровкой и центральным глиноземным тиглем. Согласно анализу по процедуре ICP-OES алюминиевые гранулы имели следующий состав: 470 промилле Fe, 184 промилле Ni, 103 промилле Cu, и 0,7 промилле Ag. Затем в тигель загружали 275 г криолитовой смеси с отношением NaF/AlF_3 1,13 и 8 вес. % Al_2O_3 . Нейтронно-активационный анализ исходного электролита показал, что имелись посторонние включения в составе 132 промилле Fe, 10,3 промилле Ni, <175 промилле Cu, и 2,73 промилле Ag. При нагреве подавали аргон с расходом 200 мл/мин через входной патрубок для создания атмосферы инертного газа в электролизере. С помощью сканирующего электронного микроскопа проводили анализ среза кермета с одного торца до электролиза и среза рабочей зоны после электролиза.

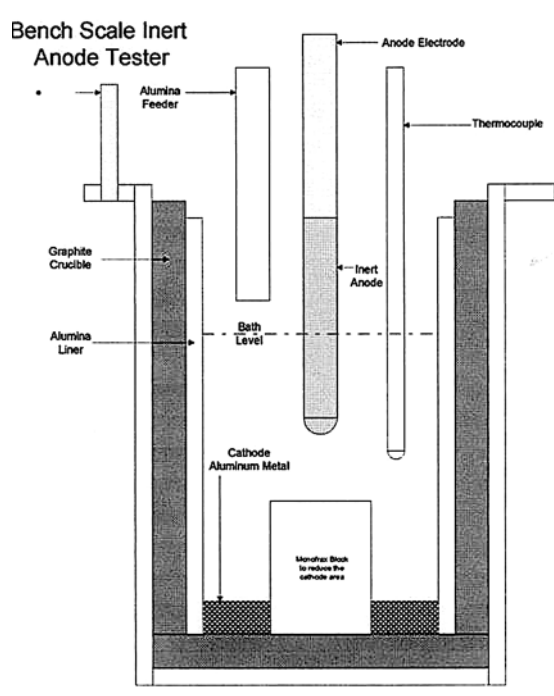
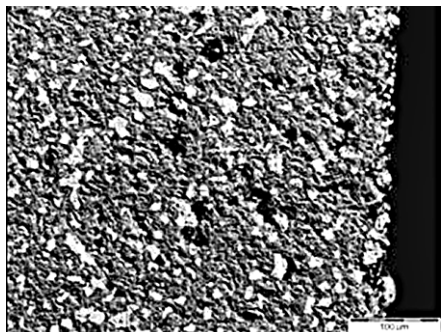


Рис. 8. Схематическое изображение электролизной установки

Электролизные эксперименты при $0,5 \text{ А/см}^2$ – Результаты

Эксперимент № 1 – Смесь порошков Ag/Cu

Микрофотографии (СЭМ) (рис. 9, увеличение 500х) показывают, что плотная и однородная микроструктура сохранилась через 8 часов электролиза при $0,5 \text{ А/см}^2$. После экспериментов тонкий слой толщиной 25 микрон на поверхности образца предположительно потерял свою металлическую составляющую.



081020-1 S1 (500х)

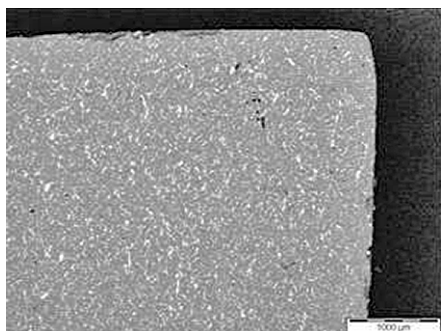


081020-2 S1 (500х)

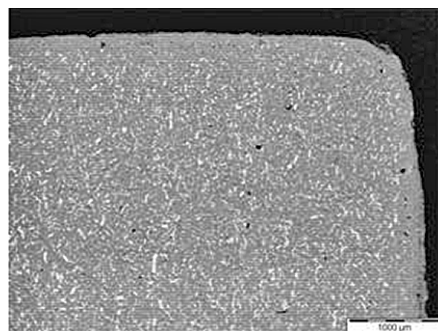
Рис. 9. Микрофотографии (СЭМ) образцов кермета до (слева) и после (справа) электролизного эксперимента № 1

Эксперимент № 3 – Порошок Cu с покрытием Ag

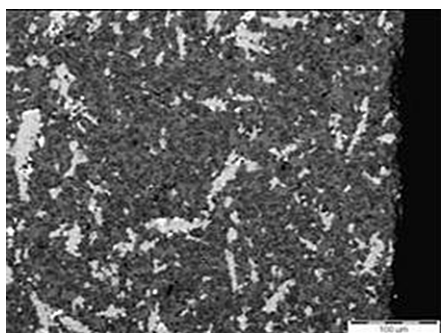
Микрофотографии (СЭМ) (рис. 10) показывают, что тонкая, плотная и однородная микроструктура в основном сохранилась через 8 часов электролиза при $0,5 \text{ А/см}^2$. После эксперимента слой толщиной около 200 микрон имел признаки потери металлической фракции вокруг рабочей зоны анода, в этой же зоне образовались поры.



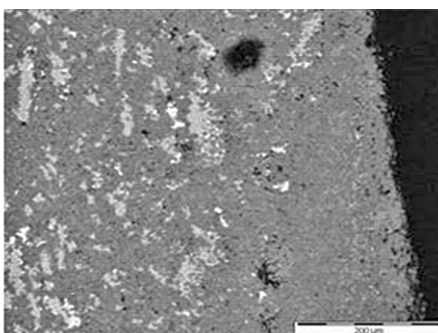
081106-1 S2 (50х)



081106-2 S1 (50х)



081106-1 S1 (500х)



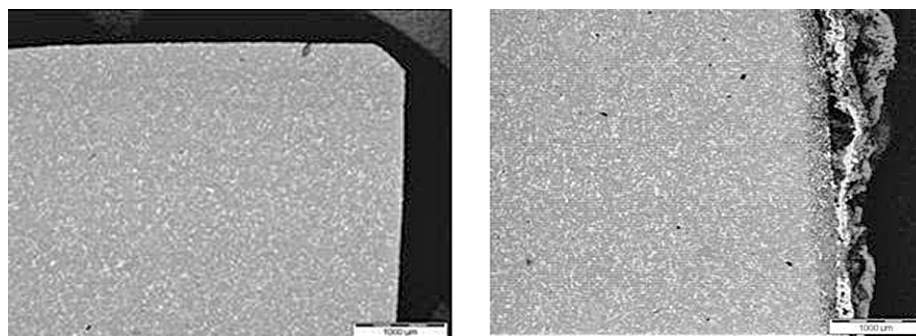
081106-2 S2 (400х)

Рис. 10. Микрофотографии (СЭМ) образцов кермета до (слева) и после (справа) электролизного эксперимента № 3

Эксперимент № 6 – Порошок Cu

Микрофотографии (СЭМ) на рисунке 11 показывают, что тонкая, плотная и однородная микроструктура сохранилась через 8 часов после электролиза при $0,5 \text{ А/см}^2$, за исключением слоя толщиной от 200 до 300 микрон, где исчезла металлическая фаза.

В этой переходной зоне феррит никеля предположительно утратил сцепление. Был проведен анализ в нескольких местах металлического слоя на границе раздела разрушенного кермета и корки, было определено, что в состав входит Cu с небольшим количеством Ni.



081118-1 S2 (50x)

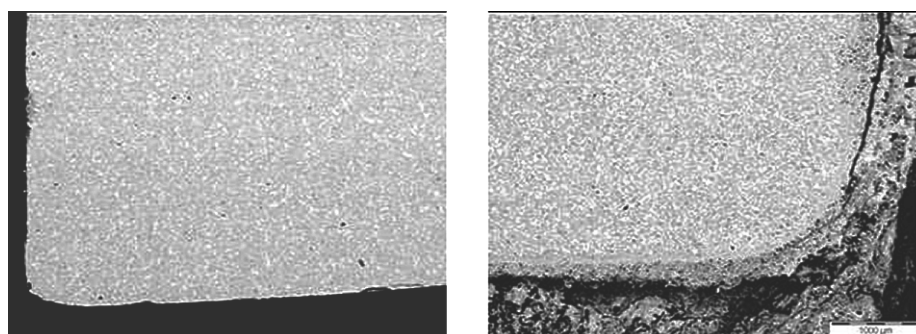
081118-2 S2 (50x)

Рис. 11. Микрофотографии (СЭМ) образцов кермета до (слева) и после (справа) электролизного эксперимента № 6

Электролиз при более высокой плотности тока

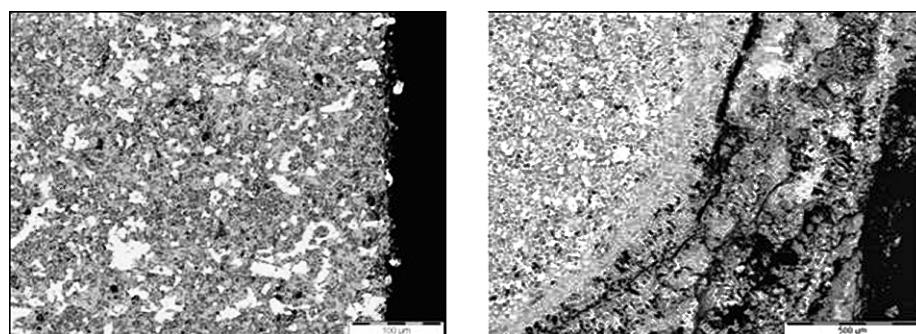
Оба керметовых состава с содержанием Ag, показатели которых были наилучшими в ходе кратковременных экспериментов при $0,5 \text{ A/cm}^2$ и при электрохимических измерениях, были испытаны при более высоких значениях плотности тока: $0,65$ и $0,8 \text{ A/cm}^2$.

На микрофотографиях (СЭМ) (рис. 12) показан образец кермета из смеси порошков Ag/Cu после электролиза при $0,8 \text{ A/cm}^2$ с более выраженной пористостью, чем после электролиза при $0,5 \text{ A/cm}^2$ при том же составе (рис. 9). Можно видеть резкий переход между плотной частью использованного образца и слоем с потерями металла и коркой. На изображении с увеличением $150\times$ можно видеть переход в зону корки. На изображении с увеличением $500\times$ показаны частицы феррита никеля с различной интенсивностью серой окраски. Группа более светлых зерен характеризуется высоким содержанием (Ni) феррита никеля, окруженного чистой медью. Зона с полной потерей металла имеет толщину от 150 до 200 микрон по краям и около 100 микрон по периметру нижней части керметового анода.



081203-1 S1 (50x)

081203-2 S2 (50x)



081203-1 S3 (500x)

081203-2 S4 (150x)

Рис. 12. Микрофотографии (СЭМ) образцов керметов до (слева) и после (справа) электролизного эксперимента № 10

Результаты электролиза

Результаты экспериментов по электролизу показаны в таблице 3. Следует отметить, что, согласно проведенным измерениям, все три состава показали способность к самозащите от катастрофической коррозии, что было определено в ходе измерений до и после потенциостатической анодной поляризации в течение 2 часов. Наряду с физическим разрушением важным критерием оценки показателей керметов на основе феррита никеля является состав получаемого алюминия. Очевидно, что кратковременный электролиз не является достаточным для вынесения решающего мнения о чистоте производимого алюминия. Так или иначе, происходит разбавление включений алюминием, используемым в качестве исходной загрузки. Кроме того, предполагается, что разрушение керметов будет наиболее существенным на первых этапах работы. В этой связи микрофотографии можно считать наилучшим подтверждением надежности работы анодов при электролизе.

Основным механизмом разрушения выступает потеря металла из матрицы феррита никеля по периметру образца с дальнейшей утратой сцепления. Очевидно, что состав № 3 (порошок меди) является наиболее подверженным действию этого механизма. Матрица феррита никеля быстро утрачивает сцепление. После измерений электрохимических показателей, которые говорят о том, что порошок меди с покрытием серебром обеспечивает более высокую стойкость к коррозии, неожиданно выяснилось, что этот состав имеет повышенную склонность к утере металлической фракции. Однако матрица феррит никеля достаточно хорошо сохраняет сцепление, за счет чего образец может стабилизироваться. Наивысшая стабильность характерна для кермета, изготовленного из порошков меди и серебра.

Средний диаметр частиц порошков меди и серебра меньше среднего диаметра частиц порошка меди с покрытием серебром, но большее значение имеет то, что они имеют более высокую эффективную площадь поверхности (по результатам микроскопии). Вероятно, в малых масштабах это обеспечивает лучшее взаимодействие с частицами феррита никеля и лучшее распределение. Хлопьеобразная и плотная природа порошка меди с покрытием серебром способствует развитию линейных дефектов и вытеснению металлической фазы из матрицы феррита никеля.

Таблица 3

Результаты экспериментов по кратковременному электролизу

Эксперимент №	Тип кермета	Плотность кермета (г/см ³)	Плотность тока (А/см ²)	Полученный Al (г)	Fe (‰) в соли	Ni (‰) в соли	Cu (‰) в соли	Ag (‰) в соли	Fe (‰) в Al°	Ni (‰) в Al°	Cu (‰) в Al°	Ag (‰) в Al°
1	Ag/Cu	5,97	0,50	5,2	362	330	378	140	1499	1115	1701	273
2	Ag/Cu	6,10	0,50	4,5	94	49,9	200	20,0	2113	561	719	150
3	Ag покрытие	6,08	0,50	4,9	128	64,9	<280	19,9	3102	2504	4070	680
4	Ag покрытие	6,07	0,50	4,0	289	85,5	555	90,5	6221	244	2675	818
5	Cu	6,01	0,50	5,1	171	10,7	<150	0,42	9808	588	497	49
6	Cu	6,03	0,50	5,2	193	29,5	227	0,73	4163	442	2385	19
7	Ag покрытие	6,00	0,80	10,9	719	1004	1965	470	5170	243	3295	1450
8	Ag покрытие	6,08	0,65	9,2	269	122	302	39,1	2674	225	2847	959
9	Ag/Cu	6,08	0,65	6,9	112	59,0	<200	11,7	4293	471	3376	440
10	Ag/Cu	6,06	0,80	11,3	227	138	361	120	3491	454	2784	943

Выводы

Была разработана процедура изготовления керметовых анодов, обеспечивающая получение образцов с заданными свойствами:

- Плотность не менее $5,95 \text{ г/см}^3$ – наивысшее достигнутое значение в $6,08 \text{ г/см}^3$ было получено для меди с покрытием серебром и для металлической смеси Ag/Cu.
- Электропроводность (при 960°C) не менее $100 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ – этот критерий выполняется обоими составами с содержанием Ag, проводимость при высокой температуре превышает $150 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.
- Механическая прочность не менее 100 МПа – все составы имеют прочность не ниже 140 МПа.
- Отсутствие утери металлической фазы – утери металлической фазы у полученных образцов не наблюдалось.
- Отсутствие микротрещин – подавляющее большинство полученных образцов не имели микротрещин.
- Равномерное распределение металлической и керамической фаз в основной массе материала – на всех микрофотографиях наблюдается равномерное распределение фаз.

Проведенные электромеханические измерения позволили оценить способность каждого керметового состава к сопротивлению химической коррозии при высокотемпературном электролизе алюминия в расплаве солей. Наилучшие показатели были достигнуты при использовании порошка меди с покрытием серебром (состав № 2), следующее место – у кермета на основе смеси порошков меди и серебра (состав № 1), наихудшие показатели – у кермета, изготовленного только из меди (состав № 3).

Все составы вели себя адекватно при электролизе в течение 8 часов. Увеличение плотности тока с $0,5$ до $0,65$ и $0,80 \text{ А/см}^2$ оказало существенное влияние на способность керметов противостоять разрушению. При $0,5 \text{ А/см}^2$ разрушение происходило на очень тонком слое, керметы могли бы проработать в течение более длительного времени электролиза. Основным механизмом разрушения является утрата металла из матрицы феррита никеля с последующей утратой сцепления у матрицы. Анализ микрофотографий показал, что наилучшим керметовым составом стал состав, в котором используется смесь меди и серебра, на втором месте – состав из порошка меди с покрытием серебром. И в этом случае состав на основе одной меди характеризовался наивысшим разрушением при всех плотностях тока.

В рамках первой интерпретации полученных результатов мы полагаем, что морфология использованного металлического порошка сыграла большую роль для стабильности анода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ray, S. P. et al., «Inert electrode containing metal oxides, copper, and noble metal», US Patent 6332969, Dec. 25, 2001
2. Yao, Guangchun et al., «Inert anode material for aluminium electrolysis and method for manufacturing same», CN101255570 (A), Sept. 3, 2008
3. Wu, Xianxi, et al., «Nanao metal ceramic inert anode material for aluminium electrolysis and preparation method thereof», CN101255569, Sept. 3, 2008
4. Veronique, L.; Armand, G., «Inert anode production, comprises use of cermet containing iron, nickel and copper, for production of aluminum by igneous electrolysis», FR2852331 (A1), Sept. 17, 2004
5. Dimilia, R. et al., «Stable inert anodes including an single-phase oxide of nickel and iron», US6758991 (B2), July 6, 2004
6. Tian, Zhong-liang; Lai, Yan-qing; Li, Jie; Liu, Ye-xiang, «Electrical conductivity of Cu/(10NiO-NiFe₂O₄) cermet inert anode for aluminum electrolysis», Journal of Central South University of Technology (English Edition) (2007), 14 (5), 643–646.
7. Olsen, E. and Thonstad, J., «Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part I Material fabrication and preliminary testing», Journal of Applied Electrochemistry, 29 (1999) 293–299
8. Zang G. et al., «Effect of metallic phase content on mechanical properties of (85Cu-15Ni)/(10NiO-NiFe₂O₄) cermet inert anode for aluminum electrolysis», Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 1063–1068.
9. S. Pietrzyk, World of Metallurgy – ERZMETALL, 60 –5 (2007), 295

КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ

А.Е. Дедюхин, В.А. Ковров, А.П. Храмов, А.Ю. Чуйкин, Ю.П. Зайков

Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

Проблема низкотемпературного электролиза алюминия является комплексной задачей, включающей в себя поиск легкоплавких электролитов, электродных (анодных и катодных), а также конструкционных материалов. Невозможно исследовать какой-либо из перечисленных вопросов в отдельности, поскольку изменение одного из факторов влечет за собой изменение остальных. Материалы одного состава показывают различную устойчивость в разных электролитах, один и тот же электродный материал может быть практически нерасходуемым анодом, а при других условиях иметь катастрофическую коррозию. Только комплексное решение вопросов подбора электролита и материалов может привести к конечной стадии реализации процесса – конструкции электролизера.

На протяжении нескольких лет группа исследователей ИВТЭ разносторонне решает задачу разработки низкотемпературного процесса электролиза алюминия.

Конструкционные материалы

Традиционно анодные, катодные и футеровочные элементы изготавливают из углеродных материалов, потому что углерод – это один из немногих материалов, обладающих высокой химической (коррозионной) стойкостью в агрессивных фторидных расплавленных средах. Однако промышленные углеродные материалы из-за их пористости имеют низкую стойкость к проникновению электролита, которая, в свою очередь, приводит к деградации свойств и разрушению катодной подины и бортовой футеровки алюминиевого электролизера. Перспективным направлением развития технологии можно считать снижение температуры электролиза (до 700–800 °С) за счёт модифицирования солевыми добавками (фторидами калия и лития) или полной замены натриевого криолита на калиевый. Но калиевый криолит несовместим с углеродными материалами [1], поэтому потребуются новые конструкционные материалы, устойчивые к воздействию этого электролита.

Результаты исследований авторов [2, 3] показывают, что перспективными конструкционными материалами для использования во фторидных расплавах являются тугоплавкие карбиды и нитриды, например, широко используемый карбид кремния на связке из нитрида кремния. В работе [4] проведены исследования взаимодействия SiC-Si₃N₄ с расплавом NaF(12)-KF(30)-LiF(3)-AlF₃(55), масс. %. Результаты гравиметрического исследований и проведенного 72-часового лабораторного электролиза показали, что коррозия образца промышленного блока SiC-Si₃N₄ в исследуемом электролите при 800 °С в 5 раз меньше, чем в традиционном натриевом криолите при 960 °С. Наличие металлического алюминия в расплаве существенно не сказывается на коррозии материала, а растворенный глинозем приводит к незначительному ее снижению.

Нитрид алюминия также считается одним из перспективных материалов для применения в алюминиевых электролизерах. Он устойчив к воздействию расплавленного алюминия и фторидных солей, а также к окислению на воздухе за счет образования сплошной плотной оксидной плёнки α -Al₂O₃ [4,5]. В работах показано, что в отсутствие окислителя и при концентрации растворённого в криолите глинозёма, близкой к насыщению, спечённый нитрид алюминия с исследуемым расплавом не взаимодействует. Кроме того, нитрид алюминия обладает высокой теплопроводностью (близкой к меди), что при применении его в промышленных электролизерах позволит образовать стойкий гарнисажный слой.

В настоящее время огнеупорные высокоглинозёмистые бетоны используются в установках в контакте с расплавом алюминия и сплавами на его основе в печах и миксерах алюминиевой промышленности. В работе [6] представлены результаты исследований взаимодействия высокоглинозёмистого бетона (ВГБ) с расплавом калиевого криолита

($KO=1,3$) в зависимости от состава бетона, температуры расплава и температуры предварительной термообработки бетона. Корундовый высокоглинозёмистый бетон, предварительно обожжённый при 1000°C , практически не подвергается коррозии в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при концентрации растворённого глинозёма не менее 2,5 масс. %. Лабораторный электролиз алюминия из того же расплава при 750°C с применением футеровки (стакана – ячейки) высокоглинозёмистого бетона в течение 100 часов показал, что испытуемый материал коррозии не подвергается.

Инертный анод для низкотемпературного электролиза

Простота изготовления и механическая прочность делают металлические сплавы наиболее перспективными материалами для инертного анода с экономической и технологической точки зрения по сравнению с оксидной керамикой и керметами. Наш опыт длительных испытаний анодов различной структуры и состава при 960°C (среди которых большую часть составляли металлические сплавы), показал необходимость увеличения их ресурса [8]. Уменьшение температуры процесса позволяет увеличить срок службы анодов из-за уменьшения растворимости компонентов анода в электролите и скорости окисления сплава [9]. Для оптимальной работы инертного анода с оксидным слоем на поверхности, в качестве низкотемпературного электролита могут быть использованы солевые смеси на основе KF , NaF , AlF_3 [7]. В таких электролитах реализуются приемлемые скорость растворения и растворимость глинозёма, от которых зависят скорость растворения анода (чистота катодного Al), выбор токовой нагрузки электролизной ванны и анодной плотности тока. Учитывая зависимость скорости растворения оксидов металлов от концентрации глинозёма, выбор электролита, вероятно, будет играть существенную роль в решении задачи увеличения ресурса инертных анодов.

Снижение температуры процесса, в свою очередь, предъявляет новые требования к выбору состава оксидно-металлического анода главным образом из-за снижения электропроводности оксидов, имеющих полупроводниковую природу. В работе [9] было показано, что увеличение содержания Ni в исходном сплаве >80 масс. % приводит к уменьшению электропроводности оксидного слоя, сформированного на поверхности анода во время электролиза при 960°C . При этом увеличиваются напряжение на ванне и локальная плотность тока на 3-х фазной границе анода. Увеличение суммарного содержания Fe и Cu (для системы Cu-Fe-Ni) в исходном сплаве приводит к увеличению доли катионов Fe^{3+} , и Cu^+ замещающих катионы Ni^{2+} в решетке NiO , в результате чего электропроводность оксидного слоя на базе NiO повышается. При содержании Ni в исходном сплаве менее $40\div60$ масс. %, оксидный слой, образованный на аноде в ходе электролиза при температуре $700\div850^{\circ}\text{C}$, кроме двойных оксидов на основе NiO содержал индивидуальные фазы Cu_2O , Fe_3O_4 и NiFe_2O_4 , имеющие также приемлемую электропроводность.

В литературе сообщается об относительно успешном применении сплавов Cu-Al [10–12], Cu-Fe-Ni и Cu-Ni-Al [13] для электролиза при температуре $700\text{--}850^{\circ}\text{C}$. Нами были испытаны сплавы (масс. %): Cu-Al ($3\div5$) [9, 14, 16] и Cu ($14\div65$)- Fe ($13\div30$)- Ni ($63\div12$), Cu-Fe (6)- Ni (4)- Al (6) [9, 11]. Электролиз проводили в открытой двухэлектродной ячейке в гальваностатическом режиме. Материал контейнера для расплава – алунд. Электролит готовили из солей технической чистоты; масса электролита составляла 500–700 г. Катодом служил расплавленный алюминий на дне тигля. Токоподводом к катоду был стержень из W либо Mo . Образцы анодов испытывали при плотности тока $0,4\div0,5$ A/cm^2 . Концентрацию глинозёма в расплаве, соответствующую насыщению ($4,0\div5,5$ масс. %), поддерживали регулярными (не реже 1 раза в час) добавками в ходе электролиза. Длительность экспериментов составляла от 2 до 80 часов. Её выбирали на основании визуальной оценки состояния анода: при существенном его разрушении эксперимент прекращали. В течение эксперимента регистрировали ток, напряжение на ячейке и температуру.

Для характеристики коррозионного поведения металлического анода в работе [15] был предложен метод, позволяющий протестировать оксидный слой на предмет частичной защиты анода от дальнейшего окисления (по величине параметра n) и прогнозировать стационарное состояние, при котором достигаются (в ходе начального этапа, $\tau_{\text{нач}}$) равные и постоянные во времени скорость окисления металлической подложки, V_{OK} и скорость растворения оксидного слоя на ней, V_p ($V_p(\tau_{\text{нач}}) \approx V_{\text{OK}}$ [см сплава/год]). С помощью данного метода можно осуществлять прогноз ресурса металлических анодов путём экстраполяции результатов эксперимента (глубины окисления, x , и толщины слоя оксида, y , [мм сплава])

Таблица 1

Расчётные параметры n , K , V_{OK} , $U_{ПР}$, $\tau_{нач}$; экспериментальные значения V_P и толщины оксида после 72 ч электролиза, U_{72}

№	Анод, масс. %	*Эл-лит	$T \pm 10, ^\circ C$	n	$K, \text{мм} \cdot \text{ч}^{-n}$	$V_{OK}(\tau), \text{см/год}$		$V_P, \text{см/год}$		$U_{72}, \text{мм спл.}$	$U_{ПР}, \text{мм спл.}$	$\tau_{нач}, \text{час}$
						$\tau = 4$	$\tau = 72$	а	б			
1	Cu-Fe(32)-Ni(20)	1	850	0,66	0,025	12	5,3	3,5	2,7	0,29	0,67	≥ 1500
2	Cu-Fe(32)-Ni(20)	2	800	0,68	0,01	4,2	1,8	0,9		0,13	0,51	≥ 3000
3	Cu-Fe(6)-Ni (4)-Al(6)	2	800	0,47	0,220	45	11	5,3	3,9	1,4	2,8	≥ 2000
4	Cu-Al(4)	2	800	0,59	0,071	22	8,2	5,1	2,1	0,58	1,2	≥ 1500
5	Cu-Al(4)	1	850	0,69	0,086	40	22	19	16	0,60	0,76	≥ 300

* (масс. %): 1. NaF(34)-KF(12)-AlF₃(50)-CaF₂(4); 2. NaF(13)-KF(29)-AlF₃(58).

** Скорость растворения (V_P) рассчитана приближённым методом, способ 3 [15] (а), а также по результатам хим. анализа электролита и катодного Al, способ 1 (б) [15] [см сплава в год].

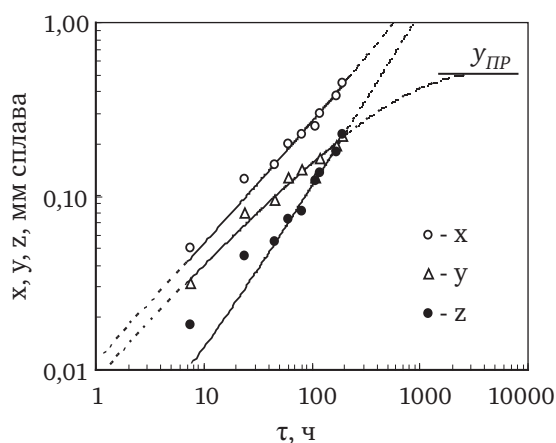


Рис. 1. Зависимость глубины окисления анода x , толщины оксида y и растворившегося оксида z от времени для эксперимента 2 (табл. 1). Точки x , y – экспериментальные значения. Точки z и z – τ зависимость – расчёт по (3) – [15]. Крупный пунктир – прогноз

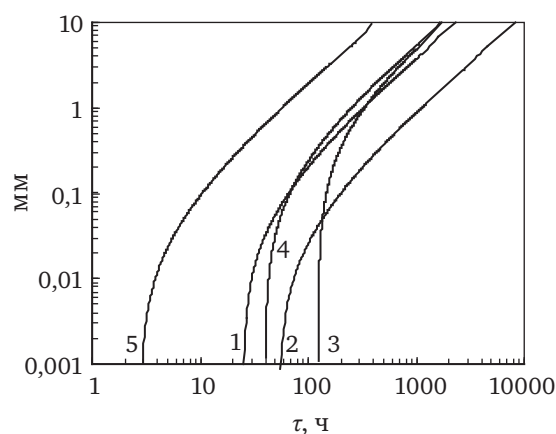


Рис. 2. Расчёт уменьшения линейного полуразмера металлических анодов с оксидным слоем на поверхности. Номера кривых соответствуют номерам экспериментов в таблице

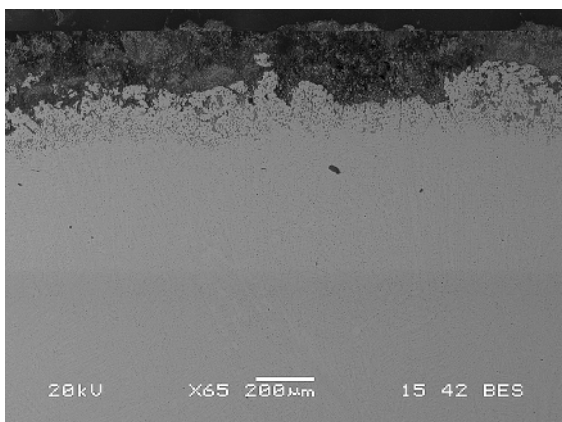


Рис. 3. Микроструктура поверхностного слоя анода Cu-Fe(32)-Ni(20), масс. % в поперечном сечении после электролиза, $\tau = 196$ ч



Рис. 4. Внешний вид анода Cu-Fe(32)-Ni(20), масс. % после электролиза, $\tau = 196$ ч.

Пунктир – уровень погружения в электролит

на длительный период. В работе [16] были представлены результаты расчёта V_{OK} , V_P , x , y по данным эксперимента ($\tau \leq 72$ ч), их прогноз и результаты расчётов параметров окисления n , K (оценка по (10)- [8]), предельной толщины оксидного слоя $u_{пр}$, $\tau_{нач}$ для сплавов на основе Cu (табл. 1, 3, 4, 5). Сплав Cu-Fe(32)-Ni(20), масс.%, показавший наименьшие скорости окисления и растворения, далее был испытан при температуре 800°C в течение 196 часов. Результаты расчётов по методике [15] приведены в таблице 1 (эксперимент 2) и на рисунке 1. Внешний вид анода после эксперимента показан на рисунке 4. С помощью зависимостей x - τ и y - τ можно прогнозировать изменение массы анода [16] и его размеров (рис. 2). Для этого рассчитывали плотность сложного оксида по правилу аддитивности по плотностям индивидуальных оксидов. Оксидный слой образца состоял из Cu_2O , Fe_3O_4 и $NiFe_2O_4$ (по данным РФА и МРСА), толщина частично окисленного слоя металла (подокалины) составляла не более 200 мк (рис. 3). Таким образом, уменьшение температуры с 850 до 800°C позволило существенно снизить скорость растворения и окисления анода (ср. эксперименты 1 и 2 табл. 1), эти результаты подтверждены экспериментом длительностью 196 ч.

Выводы

Проведенные испытания анодных и конструкционных материалов в низкотемпературных электролитах показали обнадеживающие результаты. Была разработана новая методика расчета скорости коррозии анодных материалов и успешно использована при анализе экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Беляев, «Влияние калиевых соединений на разрушение угольной подины алюминиевой ванны», Цветные металлы, 1946, № 3, с. 34–40.
2. А. Н. Наумчик, С. В. Александровский. Применение новых огнеупорных материалов в алюминиевых электролизерах. Текст лекций. – Л.: Изд. ЛГИ, 1985. 44 с.
3. E. Skybakmoen, H. Gudbrandsen and L. I. Stoen, «Chemical resistance of sideling materials based on SiC and carbon in cryolitic melts – a laboratory study», Light Metals 1999, pp. 215–222.
4. А. Ю. Чуйкин, Д. А. Бекетов, В. Б. Малков и др. Коррозия спеченного нитрида алюминия на воздухе. Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2005. с. 82–86.
5. А. Ю. Чуйкин, Ю. П. Зайков. Взаимодействие композиционных материалов на основе AlN с хлоридными и оксидно-фторидными расплавами // XXV научная конференция профессорско-преподавательского состава и сотрудников НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева: Тезисы докладов. Часть II/РХТУ им. Д. И. Менделеева, Новомосковский институт. Новомосковск, 2006. – с. 14–15.
6. A. Chuikin, Y. Zaikov, A. Redkin, et al. Interaction Of Heat Resistance Concrete With Low Melting Electrolyte $KF-AlF_3$ ($CR=1.3$). Light Metals 2007, p. 369–372.
7. Alexei Apisarov, Alexander Dedyukhin, Elena Nikolaeva et al. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio. Light metals 2010, pp. 395–398.
8. V. A. Kovrov, N. I. Shurov, A. P. Khramov and Yu. P. Zaikov, Izv. VUZ. Tsvet. Metallurgiya, 2009, no. 5, 46–54 [Russ. J. Non-Ferrous Metals (Engl. Transl.), vol. 50, no. 5, 492–499].
9. V. A. Kovrov, A. P. Khramov, A. A. Redkin and Y. P. Zaikov, ECS Trans., 16 (39), 7–17 (2009).
10. J. N. Hryn and D. R. Sadoway, Light Metals 1993, Edited by Subodh K. Das, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1992, 475–483.
11. J. Yang, J. N. Hryn, B. R. Davis, A. Roy et al., Light Metals 2004, Edited by Alton T. Tabereaux, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2004, 321–326.
12. J. Yang, J. N. Hryn and G. K. Krumdick, Light Metals 2006, Edited by Alton T. Tabereaux, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006, 421–424.
13. Z. Shi, J. Xu, Z. Qiu et al., JOM 55 (11) 2003, 63–65.
14. Y. Zaikov, Khramov A., Kovrov V. et. al., Light Metals 2008, Edited by David H. DeYoung, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2008, 505–508.
15. A. P. Khramov, V. A. Kovrov, N. I. Shurov and Yu. P. Zaikov, Elektrokhimiya, 2010, vol. 46, no. 6, p. 700 [Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.), vol. 46, no. 6].
16. V. A. Kovrov, A. P. Khramov, N. I. Shurov and Yu. P. Zaikov, Elektrokhimiya, 2010, vol. 46, no. 6, p. 707 [Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.), vol. 46, no. 6].

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АНОДОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ

*В.С. Биронт¹, Т.Н. Дроздова¹, Е.Н. Лындина¹, П.В. Поляков¹, И.В. Островский¹,
А.Л. Войнич¹, Д.А. Симаков², А.О. Гусев²*

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

² ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Красноярск, Россия

Создание инертных анодов является одним из основных направлений модернизации алюминиевой промышленности [1]. Использование стойких индифферентных анодов решило бы комплекс проблем, связанных с расходом углеродных материалов, улучшением технологических и экологических параметров электролиза. [2]. Задача создания инертных анодов для электролиза криолит-глиноземного расплава давно привлекает внимание исследователей.

Исследовательские работы по разработке инертных анодов направлены в основном на изучение поведения металлических сплавов, поскольку они – наиболее предпочтительный класс материалов для использования в качестве инертных анодов, с точки зрения долговечности работы, технологичности и, в конечном итоге – экономичности [3].

В системах с использованием таких металлов как Cu, Fe, Ni, Co, Cr и др. обнаружен ряд сплавов, которые в лабораторных условиях показывают удовлетворительную работу как аноды в условиях электролиза. К настоящему времени определены условия получения экспериментальных анодов, при которых достигается коррозионная стойкость около 10 см/год. Цель, которую необходимо достичь в ближайшей перспективе – снизить скорость коррозии в 3–4 раза. В работе проводился выбор наиболее перспективных сплавов в качестве инертных анодов, подготовка анодов к электролитическим испытаниям, исследование поведения анода при электролизе, изучение структуры и фазового состава образцов после электролиза с целью изучения механизма коррозии.

Металлический сплав как перспективный материал инертного анода

Металлические аноды – это либо инертные к выделяющемуся кислороду благородные металлы (золото, платина), либо металлы и сплавы, образующие на поверхности защитную оксидную пленку. За исключением благородных, не было найдено ни одного индивидуального металла, пригодного для использования в качестве инертного анода, а основами для создания материала металлического инертного анода были выбраны железоникелевый сплав Fe-Ni [4,5] и алюминиевая бронза Cu-Al [6]. Впервые использовать сплавы в качестве материалов инертных анодов предложил Садовзй [7] в 1990 году. Он же первым предложил систему критериев, по которой можно выбирать материалы для использования в качестве инертных анодов:

- скорость эрозии менее чем 10 мм/год;
- способность переносить высокие плотности тока (до 0,8 А/см²) без разрушения;
- низкое удельное сопротивление и сопротивление контакта с токоподводом;
- удельная электропроводность должна быть не ниже, чем у угольных анодов;
- прочность (должны противостоять вибрациям, выдерживать свой собственный вес);
- экологичность (отсутствие в составе бериллия, хрома, радиоактивных веществ);
- экономичность и простота изготовления;
- сохранение первоначально заданных свойств в течение всего срока службы.

Причем эти критерии распространяются на все группы анодных материалов. Достоинством металлических анодов является их технологичность и низкое удельное электро-сопротивление.

Исследование анодов из металлических сплавов

Так как потенциалы большинства реакций Me/Me^{z+} отрицательнее, чем потенциал O_2/O^{2-} , металлы неустойчивы при анодной поляризации в криолитоглинозёмных расплавах и будут окисляться, переходя в расплав. Поэтому для работы анодов необходимо, чтобы поверхность сплава была покрыта слоем оксидов. Оксидный слой должен быть достаточно толстым, чтобы защищать металлы от окисления и достаточно тонким, чтобы не обладать большим электрическим сопротивлением [6]. Следовательно, термин «аноды из металлических сплавов» является условным, означая лишь, что подложка для оксидного слоя выполнена из металлического сплава. Выбирая состав сплава и условия окисления, можно создавать оксид с заданными свойствами.

Очень важно найти способы воздействия на поверхность анодного металлического материала, которые могли бы обеспечить постоянное обновление оксидного слоя нужного состава в процессе эксплуатации анода так, чтобы скорость его растворения равнялась бы скорости образования [8]. Формируемые оксидные слои должны характеризоваться такими эксплуатационными характеристиками, как достаточная электропроводность, хорошая адгезия к металлической поверхности, низкая пористость и пораженность трещинами наряду с высокой коррозионной стойкостью в условиях высокотемпературной электрохимической коррозии. Эти обстоятельства, а также отсутствие необходимости создавать специальный токоподвод к аноду делает разработку металлических анодов привлекательной. Несмотря на оксидный слой на поверхности, металлическая подложка будет окисляться выделяющимся кислородом, который диффундирует к аноду. Следовательно, нерасходуемый анод должен иметь как низкую скорость растворения оксидного слоя, так и низкую скорость окисления металлической подложки.

В лабораторной ячейке (рис. 1) исследовано поведение анодов, изготовленных из Cu-Fe-Ni сплава.

Перед электролизом образцы анодов высотой 7 см и диаметром 8 мм, изготовленные способом заливки литьем в кокиль, подвергали окислению в воздухе при 650 °С в течение 2 часов.

Электролиз проводили в гальваностатических условиях, анодная плотность тока составляла 0,5 А/см², катодная плотность тока – 0,4 А/см², сила тока – 6 А. Аноды тестировались в натриевом электролите при температуре 900 °С и криолитовым отношением (К. О.), равным 1,8. В качестве смачиваемого катода использовался композиционный образец на основе диборида титана (TiB₂), содержание TiB₂ составляло 80 %. Продолжительный электролиз протекал стабильно (рис. 2). Частые (2 ч) скачки потенциала величиной несколько десятков милливольт были вызваны внесением добавок глинозема порциями по 4 грамма порошка и электролита с целью поддержания уровня электролита и требуемой анодной плотности. Характерным является резкий рост потенциала во время внесения добавки (увеличение сопротивления расплава) и дальнейшее его падение, очевидно, вызванное проплавом добавленной порции и увеличением площади рабочей поверхности анода. Электролиз был прекращен через 24 часа ввиду окончания планового времени испытания.

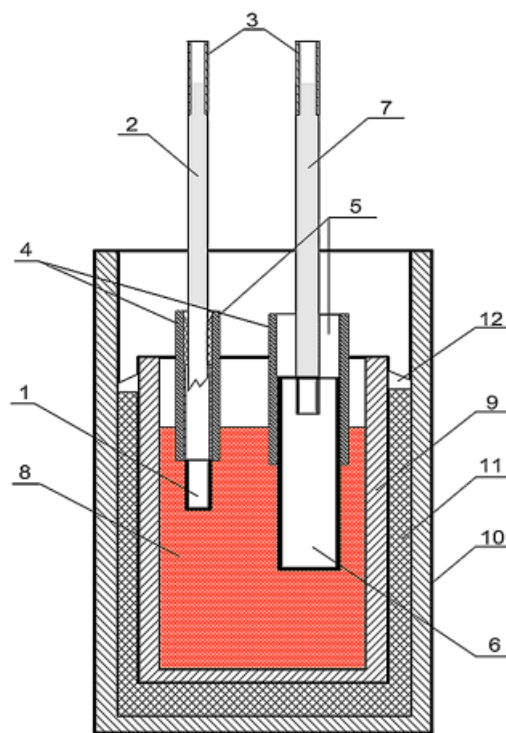


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки с вертикальными электродами:

- 1 – анод; 2 – стальной анодный токоподвод;
- 3 – резьба; 4 – корундовые ограничители;
- 5 – цементирующая смесь «Алкорит-98»;
- 6 – композитный катод; 7 – стальной катодный токоподвод;
- 8 – электролит; 9 – корундовый стакан; 10 – графитовый стакан;
- 11 – стальная реторта; 12 – глинозёмная засыпка

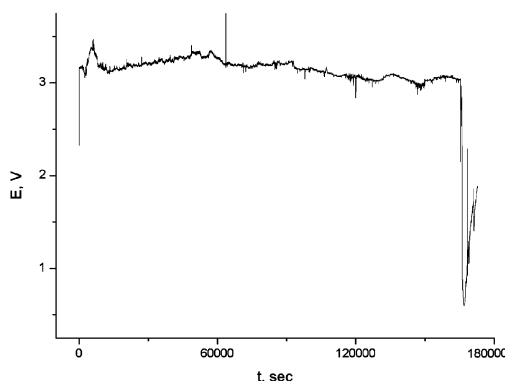


Рис. 2. Зависимость напряжения от времени электролиза с отожженными в течение 2 часов при 650 °С образцами

После электролиза образцы анодов подвергались макроструктурному исследованию для определения скорости коррозии, микроструктурному микрорентгеноспектральному и электронномикроскопическому анализам.

Моделирование канально-диффузионной деградации

При рассмотрении процесса разрушения (механизма канально-диффузионной деградации) поверхности анодов системы Cu-Fe-Ni при высокотемпературном электролизе в расплавах солей с выделением кислорода недостаточное внимание уделялось начальным этапам взаимодействия кислорода с металлической поверхностью анода.

Важнейшим элементом в ряду процессов, приводящих к диффузионно-канальной деградации, становится этап формирования мономолекулярной пленки ионно-молекулярного кислорода на металлической поверхности анода. Образующаяся пленка вступает во взаимодействие с металлом анода (атомами железа), обладающими наибольшим сродством к кислороду. Скорость взаимодействия на межфазной границе очень велика, поскольку реакция сопровождается экзотермическим эффектом и реализуется при высоких температурах.

Взаимодействие железа с кислородом протекает одновременно по двум механизмам – рекомбинационному – с образованием оксида FeO_2 – и обменному, с образованием $\text{FeO} + \text{O}$ [9]. Наступающая вслед за этими процессами диссоциация оксидного комплекса FeO_2 происходит по двум возможным реакциям:

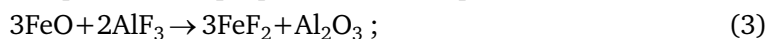


с образованием, с одной стороны, оксида железа FeO , а с другой – атомов свободного железа в смеси с молекулярным кислородом. Это явление становится важнейшей стороной процессов коррозионного разрушения, ранее не учитываемого этапа деградации.

Взаимодействие образовавшейся кислородной пленки с металлами – компонентами сплава, не является однородным процессом. Степень дальнейшего взаимодействия компонентов сплава с кислородом становится зависимой от сродства к кислороду и от их распределения в объеме сплава и на реагирующей поверхности.

В начальный момент после появления разности потенциалов на анодной поверхности в результате рекомбинационного взаимодействия на кластерном уровне между кислородной пленкой и атомами металлов (преимущественно, железа) формируется неоднородная пленка диоксида FeO_2 . После осуществления первичной химической реакции происходит обеднение приповерхностного слоя анодного сплава по железу, определяя возникновение градиента концентрации в приповерхностном слое и развитие диффузионного переноса железа из глубинных слоев к поверхности.

Диссоциация комплекса FeO_2 , реализуемая по (1) и (2), обеспечивает, с одной стороны, заполнение вакансионных пор молекулярным кислородом, а с другой – в условиях избытка кислорода – формирование оксида FeO . Оксид FeO способен к активному взаимодействию со фтор-ионами, а также с фторидными комплексами криолитоглиноземного электролита. Это приводит к образованию фторида железа по реакции (3):



Фторид железа частично растворяется в расплаве электролита, а частично сохраняется в качестве самостоятельной фазы, обнаруживаемой экспериментально. Аналогичные процессы можно отнести и к другим компонентам анодного сплава. Однако они проявляют себя в меньшей степени, что связано с меньшим сродством к кислороду.

Процессы, описанные выше, реализуются в непрерывном режиме, что обеспечивает формирование непрерывных каналов от поверхности вглубь анода, и в ряде случаев могут привести к прорастанию тела анода от поверхности до его центра.

Образование на поверхности анода сплошной кислородной пленки ионизированного и молекулярного кислорода следует рассматривать с позиций нанокластерных реакций на поверхности раздела фаз, развивающихся со сверхвысокими скоростями и поэтому трудно обнаруживаемыми. Такие реакции заключаются в практически мгновенном образовании активного кислородного комплекса FeO_2 , который образуется по экзотермической реакции (4) и сразу диссоциирует по реакциям (1) и (2), обеспечивая образование оксида FeO , способного к фторированию и переходу в электролит.

Экспериментальные подтверждения деталей механизма канально-диффузионной деградации

Для подтверждения вышеизложенного механизма разрушения был проведен электронномикроскопический анализ образцов, с помощью электронного микроскопа EVO 50HVP с энергодисперсионным анализатором Inca Energy 350.

На рисунке 3 и в таблице 1 приведены результаты исследований. На представленном образце, как и на других образцах, проявляется те же закономерности формирования канально-диффузионной деградации металлической части анода, которые однозначно подтверждают механизм начальных этапов коррозионного разрушения тела анода. Как было показано ранее, при анализе процессов коррозионного разрушения, первичным является взаимодействие кислородной активной пленки, образующейся на поверхности анода при электролизе с атомами компонентов сплава, и, в первую очередь, с наиболее электрохимически активным железом, а затем и с другими компонентами. Пересыщение металлических растворов кислородом в таких условиях взаимодействия с активным кислородом обеспечивает последующее выделение из образовавшегося пересыщенного твердого раствора наноразмерных кластеров оксидов железа, никеля и меди. Описанный эффект отражается на строении переходной зоны (рис. 4), коррозионного разрушения появлением высокодисперсных выделений проявляющих себя при микрорентгеноспектральном анализе таких зон (спектры 6, 8, 10 на рис. 3).

Вторым этапом коррозионного разрушения анода является фторирование образующихся метастабильных неустойчивых оксидов, что проявляется при взаимодействии преимущественно, оксидов железа и никеля со фторидами, проникающими к поверхности окисляемого металла сквозь внешние оксидно-фторидные пленки, вызывая рассматриваемое фторирование. Начальные моменты фторирования подтверждаются тем, что в микрообъемах, в кото-

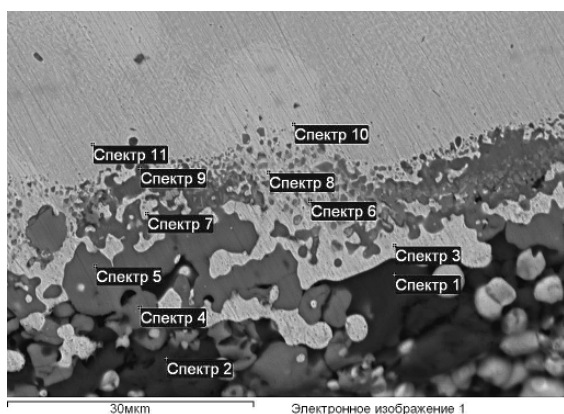


Рис. 3. Образец 1. После электролиза $t=900^\circ\text{C}$, время испытания 24 ч. Сплав 53Cu-17Ni-30Fe. Микромасштабная съемка с большим увеличением ($\times 5700$) зоны канально-диффузионной деградации

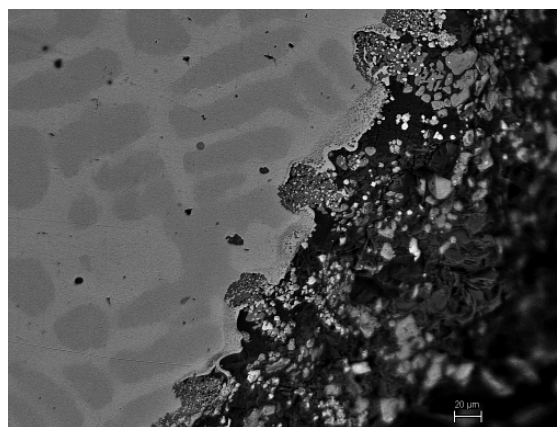


Рис. 4. Образец 2 (30Fe-17Ni-53Cu) после 14 ч электролиза при $830-840^\circ\text{C}$. Участок переходной зоны канально-диффузионной деградации

рых только что прошли процессы оксидирования, наблюдается некоторое количество фторидов (спектры № 3, 7, 9 на рис. 3). Эти процессы развиваются в той части поверхности анода, где на поверхность выходят сплавы богатые по железу и никелю, а в области выхода на поверхность твердого раствора, обогащенного медью, фторирования оксидов не происходит (рис. 4). Поверхность на этом участке сохраняет свою металлическую природу, металлические микрообъемы под ней сохраняют микро- и нанодисперсное строение, замедляя в этом месте развитие катастрофического разрушения.

Элементный анализ металлических фаз

Таблица 1

Спектр	O	F	Na	Al	Si	Ca	Fe	Ni	Cu
Спектр 1	2,35	71,08	9,34	7,72		0,57	1,60	5,47	1,87
Спектр 2	2,03	72,78	8,32	8,42		0,74	1,94	5,76	
Спектр 3	4,13	6,94			2,12		1,64	1,08	84,10
Спектр 4	1,48	72,15	1,36	1,24	0,55	0,13	4,95	18,14	
Спектр 5	2,35	74,23			0,46		6,52	16,44	
Спектр 6	11,86	10,94			2,46		2,61	2,02	70,11
Спектр 7	3,16	30,02			0,78		2,83	5,22	57,98
Спектр 8	15,52	2,76			0,73		5,74	6,89	68,35
Спектр 9	12,18	37,44			0,88		7,33	16,04	26,13
Спектр 10	14,46				1,67		4,27	6,53	73,07
Спектр 11	4,29				1,31		38,25	34,52	21,63
Все результаты в атомных %									

Выводы

1. Формирование предварительно создаваемых оксидных пленок на поверхности анодов – важная составляющая в самоорганизации работы металлического анода
2. Обнаружено новое явление появления наногетерогенной структуры формирующейся при электролизе в результате метастабильного пересыщения твердых растворов металлов активным кислородом, с последующим выделением в этой зоне нанодисперсных оксидных включений.
3. Предложен механизм коррозионного разрушения металлических анодов, в основе которого лежат процессы образования метастабильного оксида железа и его фторирования компонентами электролитного расплава.
4. Предложенный механизм получил экспериментальное подтверждение методами электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shi Zhong-ning Iron-nickel anodes for Aluminium Electrolysis /XU Jun-Li, Qui Zhuxian//Light Metals (TMS). – 2004.
2. В.А. Ковров Характер и причины коррозионного разрушения инертных анодов при электролизе криолитглиноземного расплава /В.А. Ковров, Н.И. Шуров, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков//Известия вузов. Цветная металлургия № 5, 2009. – с. 46–54.
3. В.А. Блинов Инертные аноды: преимущества, проблемы и экономический анализ внедрения /В.А. Блинов, А.Б. Гладких, Ю.Г. Михалев, П.В. Поляков, Ю.Н. Попов, И.Р. Руйга, Д.А. Симаков//Алюминий Сибири: Сборник докладов VII международной конференции. – Красноярск: Бона компании. – 2001.
4. Beck T.R. Non-consumable metal anode for production of aluminium with low-temperature fluoride melts./Beck T.R., Brooks R.J.//Light Metals. – 1995. – P. 355–360.
5. Sekhar J.A. Micropyrretically synthesized porous non-consumable anodes in the Ni-Al-Cu-Fe-X system./Deng H., Jui J., Sum E., Duruz J.J., de Nora V.//Light Metals. – 1997. – P. 347–354.
6. Hryn J.N. Cell testing of metal anodes for aluminium electrolysis./Hryn J.N., Sado1. way D.R.//Light metals. – 1993. – P. 475–483.
7. Sadoway D.R. A materials systems approach to selection and testing of nonconsumable anodes for the Hall cell.//Light Metals. – 1990. – P. 403–407.
8. Galasiu I. Inert anodes for aluminium electrolysis /Galasiu I., Galasiu R., Thonstad J. //Aluminium-Verlang, Dusseldorf, Germany, 2007
9. В.Н. Смирнов Взаимодействие атомов железа с молекулярным кислородом [Электронный ресурс]: Физико-химическая кинетика в газовой динамике//Режим доступа: www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-08-001.pdf.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ КОНТРОЛЕ И ОПТИМИЗАЦИИ СООТНОШЕНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ

Н.В. Головных¹, А.В. Мухетдинова¹, В.А. Бычинский¹, К.В. Чудненко¹, И.И. Шепелев²

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

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

Недостатки лабораторных методов контроля технологии алюминиевого производства в значительной мере обусловлены неадекватностью воспроизведения реального структурного состава и свойств электролитов и компонентов, находящихся в электролизере ($t = 930\text{--}970^\circ\text{C}$), по данным химического (ХА) и рентгенофазового анализа (РФА) отобранных проб. Результаты анализов могут быть по-разному интерпретированы также из-за расхождения и погрешности аналитических методик.

Указанное несоответствие производственных условий и технологических анализов можно нивелировать путем физико-химического моделирования (ФХМ) кристаллизации расплавов или плавления шихтовых материалов, что позволяет более объективно и детально проследить и учесть происходящие при этом структурные и фазовые изменения. Для контроля соотношения компонентов в расплавах необходимо имитировать дозирование и расходование сырья в электролизерах.

При разработке компьютерной модели учитывался полный спектр физико-химических превращений исходных веществ и компонентов расплава электролизного производства. Интервал температур, в пределах которого моделировались процессы переработки сырья и проведения анализа технологических образцов, составил $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ (из-за отсутствия изменения PT -условий давление принято постоянным – 1 Бар.).

Моделируемая производственная термодинамическая система (Al-Na-K-Li-Ca-Mg-Fe-Si-C-S-O-F-H-e) включала: расплав электролита с растворенными в нем веществами, однокомпонентные фазы, фазы твердых растворов и смесь равновесных с расплавом газов, то есть все те вещества, которые могут потенциально присутствовать в зонах дозирования сырья, электролитического процесса и газоотсоса, анализируемые с помощью известных физико-химических диаграмм: NaF-AlF_3 , $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$, LiF-AlF_3 , $\text{NaF-CaF}_3\text{-AlF}_3$, KF-AlF_3 , $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и т. д.

Наряду с независимыми компонентами (Al, Na, K, Li, Ca, Mg, Fe, Si, C, S, O, F, H), из которых формируется матрица веществ-соединений, стехиометрическая единица (е) показывает, что при необходимости в исследуемую систему могут вводиться при моделировании электрически заряженные частицы – ионы и электроны. Общий список включенных структурных форм соединений – зависимых компонентов базовой мультисистемы – определялся на основании известных литературно-справочных данных.

Термодинамические факторы растворения структурных компонентов в расплаве или газовой смеси оказывают численное влияние на величину вычисляемых парциальных правок (энтропии смешения), используемых в расчетах физико-химических равновесий. При минимизации функции энергии Гиббса системы $G(x)$ это учитывалось с помощью мольной доли компонента в составе анализируемой фазы, а также коэффициентов его активности для конденсированных веществ и коэффициентов фугитивности – для газов.

Чтобы приблизить модельный эксперимент к реальным условиям технологического процесса, были использованы образцы, отобранные на алюминиевом заводе от временно перерабатываемых партий глинозема, фтористых солей, корректирующих добавок, анодных материалов. Состав проанализированных по лабораторным и заводским методикам сырьевых компонентов и жидких расплавов в ванне электролизера (воспроизведены условия в электролизерах конструкции С-8БМ) пересчитывался в мольные соотношения и вводился в резервуарную компьютерную модель. Результаты, полученные методами ХА, РФА и ФХМ, подвергались сравнительному анализу.

Основные результаты сравнительного анализа

Результаты физико-химического моделирования позволили уточнить элементный и минералогический состав технологических компонентов в зависимости от температуры и криолитовых отношений (КО). Установлено, что состав электролита, образующегося в процессе аналитических процедур, представлен соединениями, отличающимися от тех, которые существуют в технологических процессах электролиза алюминия (при сравнении показателей ФХМ и ХА+РФА/по фазам использованы относительные проценты – отн. %).

Согласно сравнительному анализу содержание твердофазного хиолита на 19,95 отн. % больше, чем $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (ж), что, вероятно, связано с взаимодействием жидкого тетрафторалюмината натрия (диагностирован только методом ФХМ) и криолита: 2NaAlF_4 (ж) + Na_3AlF_6 (ж) = $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (тв). В качестве компонента расплава установлен NaF (ж), который не обнаруживается в твердых фазах, что, вероятно, связано с вхождением фторида натрия в структуру хиолита $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (тв) и эльпасолита K_2NaAlF_6 (тв) при кристаллизации расплавов. Вместе с тем, эльпасолит диагностируется только в твердом состоянии, в расплавах более стабилен K_3AlF_6 (ж). Компонента фторида кальция CaF_2 (ж) в расплаве 1,37 отн. % больше, нежели CaF_2 (тв) в твердых электролитах, где он частично может быть составной частью другого компонента – NaCaAlF_6 (тв).

Расхождения составляют по элементному составу (по отн. %): Al – 1,83; Na – 1,82; F – 2,33; Ca – 0,86; Mg – 1,75; Li – 5,26; K – 1,81; Si – 7,14; Fe – 0,00; S – 0,00. Повышенные расхождения по фтору, литию и кремнию связаны с выделением данных компонентов в газовую фазу, что не учитывается методами ХА и РФА. Характерно, что установленное различие в определении КО (2,28 ед. – по данным ФХМ и 2,38 ед. – РФА) можно объяснить выделением NaAlF_4 (газ) при обработке и анализе проб электролита (для учета этого явления в составе модели предусмотрен отдельный резервуар – газовая ловушка).

Перспективы промышленного применения ФХМ

Компьютеризация заводских систем дает возможность в процессе дозирования и расходования сырьевых материалов стабилизировать КО электролитов, повысить скорость растворения глинозема, исключить дисбаланс натрия. Использование в данных системах физико-химических моделей и результатов моделирования позволяет внедрить ряд важных технических решений, благодаря которым повышается общий уровень электролизного производства:

Компьютеризированное сопровождение устанавливает оперативную взаимосвязь всех процессов, которая при наличии модельного модуля обеспечивает эффективное использование фторированного глинозема, загрязненного примесями и оптимальные режимы переработки в электролизерах отходов газоочистки, что позволяет на 10–15 % уменьшить расход фтора и других ценных компонентов, теряемых со сбросом в отвалы – шламов газоочистки, хвостов флотации угольной пены. В отличие от известных добавок для улучшения отдельных технико-экономических показателей, опробован метод прогнозирования оптимальных концентраций технологических компонентов в электролите с учетом определенных соотношений исходных ингредиентов, что позволило разработать комплексные добавки, обеспечивающие кумулятивный эффект.

Существует возможность совмещения рассмотренных видов технологического мониторинга, тем более, что в отличие от натурного обследования модельный анализ (ФХМ) обладает несравненной быстротой и оперативностью, синхронизируемыми с ходом проведения самого технологического процесса. Для этого производственному специалисту-технологу достаточно иметь своевременный доступ к компьютерным средствам аналитической лаборатории и группы инженерных расчетов.

При использовании в цехе, а также в корпусах апробированный программно-модельный блок ФХМ может быть подключен и установлен в режим работы автоматизированной системы, оснащенной современными программами контроля и управления электролизом (типа Троль, СКАД, Delta-V и др.).

РЕШЕНИЯ ПО РАДИКАЛЬНОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ С АНОДАМИ ЗОДЕРБЕРГА РОССИЙСКОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А.И. Бегунов, А.А. Бегунов

Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия

Концептуальное введение

На российских заводах к началу этого столетия доля ВТ* составляла 72 %, доля БТ* – около 16 % и ОА* – 12 %. На электролизерах с анодами Зодерберга (СА) производилось 88 % алюминия России. В мировой промышленности большую часть металла получают на ваннах с ОА, доля которых составляла ~70 %, а в странах Европы и Америки даже порядка 77 % [1] (табл. 1).

Таблица 1

Доля мощностей электролизеров различных типов к 2001 г. (%)

Регион	Тип электролизера			
	БТ	ВТ	Сумм. БТ и ВТ	ОА
Россия	16	72	88	12
Европа и Америка	–	–	23	77
Мировая промышленность	–	–	30	70

Основные показатели эксплуатации ванн с СА*, казалось бы, значительно хуже, чем ванн других типов и особенно, с ОА (табл. 2).

Таблица 2

Основные характеристики сравниваемых электролизеров [2, 3]

№ пп	Характеристики (показатели)	Тип электролизеров		
		БТ	ВТ	ОА
1	Сила тока, кА	60–90	~ (90–175)	~ (150–300)
2	Выход металла по току, %	89–90	87–89	95–96
3	Расход энергии, кВт·час/т	~ (15000–15500)	~ (16000–16500)	~ (13000–13500)
4	Выбросы «смолистых» веществ (ВАМИ), кг/т Al	4,8–19,2	2,1–7,9	0,1–0,3

*) ВТ – верхний токоподвод; БТ – боковой токоподвод; ОА – обожженные аноды; СА – самообжигающиеся аноды

Однако при таком сопоставлении не учитывается то, что:

1. Капитальные затраты на сооружение ванн с анодами Зодерберга значительно ниже, чем с ОА.

2. Эксплуатационные (или производственные) затраты для ОА существенно выше. Эта разница может достигать по опыту мировой промышленности 300 долларов на тонну и более.

3. В условиях затягивающегося мирового финансового и экономического кризиса перевод заводов с анодами Зодерберга на ОА откладывается на неопределенное время и для России представляется нереальным.

4. Если электролизеры с ОА мировым сообществом последние 30~40 лет интенсивно совершенствовались, то серии ванн с анодами Зодерберга конструктивно практически не изменились [4, 5].

Рассмотрим соотношение между производственными затратами на тонну металла и долей мощностей электролизеров различных типов по основным алюминиепроизводящим странам и регионам мира (рис. 1).

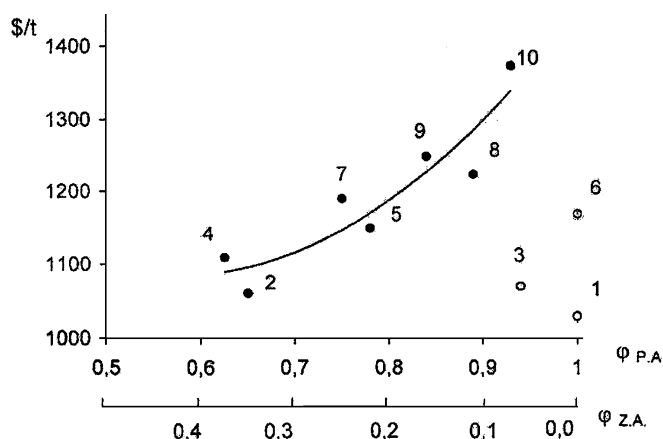


Рис. 1. Соотношение между производственными затратами на тонну металла и долей мощностей электролизеров различных типов. Рассчитано авторами по [2–6]. ϕ_{PA} – доля мощностей с обожженными анодами;

ϕ_{ZA} – с анодами Зодерберга

Регионы: 1 – Ближний Восток; 2 – Канада; 3 – Африка; 4 – Северная Европа; 5 – Латинская Америка; 6 – Австралия; 7 – Южная Европа; 8 – Азия; 9 – США; 10 – Центральная Европа

Как видно, возрастание доли мощностей с ОА однозначно сопровождается ростом производственных затрат. При этом три региона выпадают из рассматриваемой зависимости. Это Ближний Восток с его неисчерпаемыми энергетическими ресурсами, Австралия с уникальными месторождениями бокситов и очень низкой стоимостью глинозема. Это также Африка, где обилие трудовых ресурсов и экологические условия позволяют пока поддерживать низкий уровень производственных затрат.

В России, если гипотетически долю заводов с СА уменьшить до 0,10 и менее за счет перевода старых заводов на ОА и строительство новых предприятий этого типа, производственные затраты по нашим оценкам вырастут не менее, чем на 500 долларов на тонну алюминия.

Рассмотрим качественный баланс достоинств и недостатков процесса Эру-Холла на современных электролизерах с обожженными (табл. 3).

Таблица 3

Качественный баланс достоинств и недостатков процесса Эру-Холла с ОА

№ пп	Преимущества	№ пп	Недостатки
1	Выбросы ПАУ в атмосферу почти отсутствуют	1	Сохраняется эмиссия в атмосферу HF, NaF, AlF ₃ и CO ₂
2	Решаются задачи совершенствования процесса по основным показателям – выхода металла по току и расхода энергии	2	Растут непреодолимые производственные затраты
3	Внедряются системы АПГ и сокращается объем ручного труда	3	Требуются огромные средства на модернизацию старых заводов с переводом их на ОА
4	Растет производительность труда	4	Себестоимость металла на новых сериях с ОА значительно выше, чем на старых корпусах с СА

Таким образом, переход на мощные электролизеры с ОА решает проблему эмиссии ПАУ в атмосферу, но не решает коренных проблем экологического характера по выбросам фтористых соединений и диоксида углерода. По последнему необходимо отметить, что на тонну металла выделяется около 1,25 тонны CO_2 , что в объемном отношении эквивалентно $\sim 650 \text{ нм}^3$ углекислого газа. Вынужденное использование в анодных материалах нефтяного кокса «обеспечивает» поступление в атмосферу в Российских условиях также весьма значительных количеств диоксида серы, улавливание которого на многоанодных ваннах с ОА представляет собой очень трудноразрешимую задачу.

Что можно сказать о затратах на реконструкцию электролизных алюминиевых заводов? Из-за требований так называемой конфиденциальности по сведениям экономического характера со стороны руководителей отраслей и фирм количество соответствующих публикаций крайне невелико, но все-таки по «Западному миру» кое-что можно найти. Из таких публикаций следует, что наименее затратным по финансовым вложениям является путь «модернизации с реализацией скрытых возможностей» (табл. 4). Освоение «зеленого поля» при строительстве завода на новом месте обходится в 4–5 раз дороже. Братский и Красноярский алюминиевые заводы являются до настоящего времени крупнейшими в мире. Перевод их 46 корпусов на современные ванны с ОА потребует затрат не менее 8–9 миллиардов долларов. Кроме них, как известно, существуют 16 корпусов с ВТ Иркутского, Новокузнецкого и Волгоградского заводов. Ждут своей судьбы и все старые заводы с боковым анодным токоподводом.

Таблица 4

**Затраты на радикальную модернизацию старых заводов,
долларов на тонну мощностей [1, 4, 5]**

№п/п	Способ модернизации	Затраты
1	Модернизация с реализацией скрытых возможностей	≤ 1000
2	Экспансия «коричневого поля» (обжитые места, инфраструктура)	2500–3500
3	Освоение «зеленого поля», когда все приходится создавать заново	≥ 4500

Так что же делать? Алюминиевая промышленность СССР выбрала в свое время очень непростой и тяжелый путь создания и освоения электролизеров с самообжигающимися анодами. И она добилась на этом пути как во времена СССР, так и в условиях РУСАЛа выдающихся финансово-экономических, а во многом и технических показателей. Следует поэтому подумать о том, что еще можно сделать по развитию конструкций электролизеров с анодами Зодерберга, пока эти «старушки» не выработают окончательно свой ресурс.

Выход по току и ширина анода

Известно, что потери металла в промышленном электролизере происходят в области диффузионной кинетики, в которой размеры и форма аппарата определяют скорость процесса. Важнейшим параметром, как показано в наших работах, является ширина анода.

Исследован массоперенос на межфазной границе металл-электролит с использованием физической модели вертикального двумерного разреза электролизера в масштабе 1:1. Ширину шахты увеличивали на модели от 2 до 4 м при соответствующем изменении ширины анода от 0,8 до 2,8 м. Объемный контрольный расход газового потока на кромке анода изменяли от $0,72 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [6, 7].

Модели, выполненные из орг. стекла, заполняли двумя практически нерастворимыми друг в друге жидкостями. В большинстве случаев это были вода («металл») и кремнийорганическая жидкость ПЭС-1 («электролит»). Характеристики массообмена между металлом и электролитом находили по концентрации воды в ПЭС-1 и на основании материальных балансов системы. Вопросы гидродинамического подобия процессов в модели и электролизерах рассмотрены ранее.

Динамику границы металл-электролит исследовали при использовании статистической обработки результатов киносъемки. Усредненная амплитуда (А) стоячей волны, образующейся на этой границе, связана с шириной анода (В) соотношением

$$A = 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot (1 + 1,74 \ln B). \quad (\text{рис. 2}) \quad (1)$$

Увеличение ширины анода от 0,8 до 2,8 м сопровождается ростом амплитуды волны в 5–6 раз. Концентрация металла, перенесенного в электролит (С), является функцией

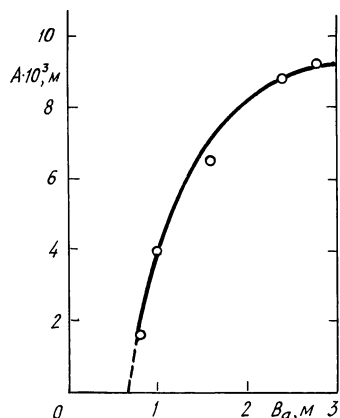


Рис. 2. Зависимость амплитуды волны металла от ширины анода

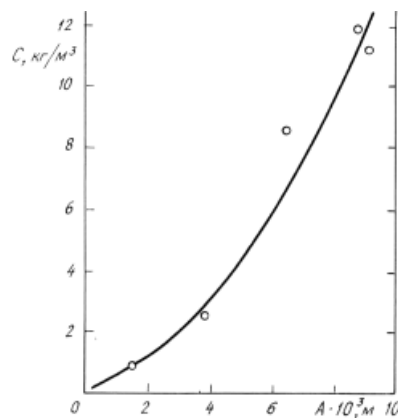


Рис. 3. Зависимость концентрации металла в электролите от амплитуды волны

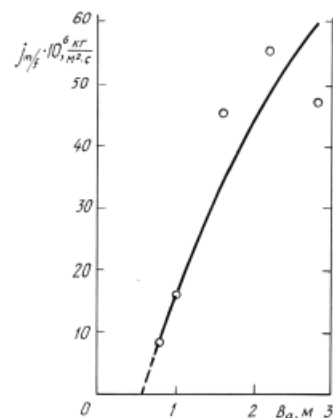


Рис. 4. Зависимость плотности потока металла, переносимого в электролит, от ширины анода

амплитуды волны и эта зависимость с погрешностью порядка 13 % передается соотношением:

$$C = 13,68 \cdot 10^{-3} \cdot A^{1,5}. \quad (\text{рис. 3}) \quad (2)$$

Зависимость плотности потока массы металла, перенесенного в электролит J_m/f , от ширины анода с точностью до 15 % передается выражением

$$J_m/f = -6 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-4} \cdot B - 2 \cdot 10^{-5} \cdot B^2. \quad (\text{рис. 4}) \quad (3)$$

Эта зависимость экстраполируется на нулевые значения плотности потока массы металла, переносимого в электролит, при ширине анода $\sim 0,6$ м, что почти совпадает с определяющим размером обожженных анодов (ОА). Иначе говоря, для электролизеров с ОА отсутствуют стоячие волны и процессы эмульгирования металла в электролит не наблюдаются.

Зависимость диффузионного Nu_d от числа Re , являющегося безразмерной характеристикой расхода газовой фазы на кромке анода, с точностью до 5 % описывается уравнением

$$Nu_d = 6,38 \cdot 10^{-4} \cdot (Re - 3650)^{0,47}. \quad (4)$$

Полученные результаты вполне отвечают опыту работы алюминиевой промышленности мира, по которому наименьшие значения потерь металла и наиболее высокие величины выхода его по току, достигающие 94–96 %, отвечают работе с ОА, определяющий размер которых равен 0,7–0,8 м. Относительно низкие величины выхода металла по току на ваннах с анодами Зодерберга обусловлены использованием анодов, ширина которых составляет 2–3 м. Благодаря большому расходу газового потока на кромке анода Зодерберга происходят эмульгирование, перенос капелек эмульсии металла и последующее их окисление.

Таким образом, усредненная амплитуда стоячей волны на поверхности металл-электролит является функцией ширины анода. Стоячие волны появляются и массоперенос металла в электролит в результате эмульгирования происходят при ширине анода более $\sim 0,6$ – $0,7$ м. Концентрация образующейся разбавленной эмульсии металла в электролите является функцией амплитуды волны. Плотность потока металла, переносимого в электролит в результате его эмульгирования при ширине анода более $\sim 0,6$ м является функцией ширины анода. Выдающиеся технические результаты эффективности электролиза на современных ваннах с ОА обусловлены применением на них анодов с малым определяющим размером и элиминированием факторов динамики газовой фазы и электролита.

Дизайн электролизеров

Электролизеры с анодами Зодерберга будут иметь выход металла по току не менее 95–96 %, если перевести их при сохранении типа токоподвода на аноды шириной, приближающейся к ОА. Реально это двуханодная схема для БТ (рис. 5) и треханодная для ВТ (рис. 6) при подвеске соответственно двух или трех анодных блоков на общей анодной раме [8]. Продольные оси симметрии анодных блоков должны быть при этом параллельны продольной оси симметрии электролизера, а анодные кожуха одной ванны установлены с промежутком между ними порядка 200 мм.

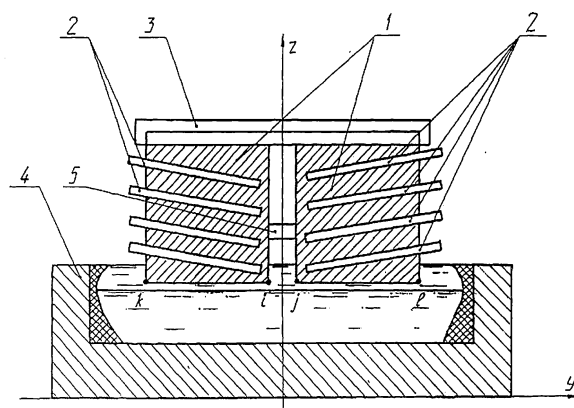


Рис. 5. Вертикальный поперечный разрез электролизера с боковым токоподводом по патенту на изобретение РФ № 2.186.881.

1 – анод; 2 – штыри; 3 – анодная рама; 4 – катод; 5 – торцевая стяжка

Для ванн с БТ ширина единичного анодного блока должна быть не более 900–1000 мм при суммарной ширине двух анодных блоков до 2000 мм. Токоподводящие штыри в такой конструкции расположены по внешней продольной и двум торцевым сторонам каждого анодного блока. Промежуток между анодными блоками не содержит штырей, что и позволяет создавать конструкции с относительно узким промежутком между блоками.

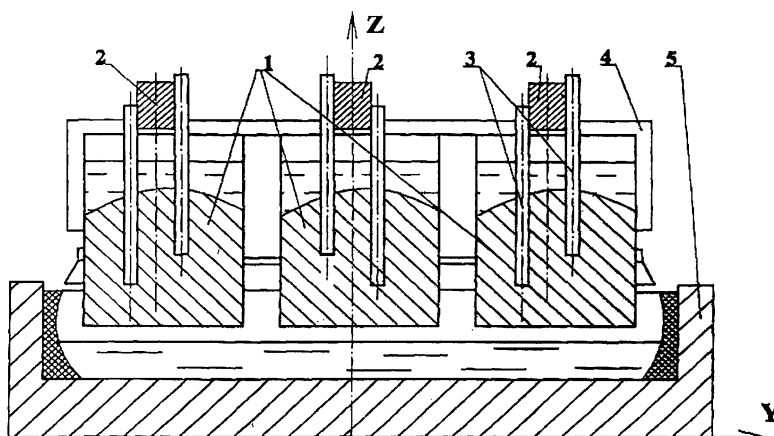


Рис. 6. Поперечный вертикальный разрез электролизера с верхним токоподводом по патенту на изобретение РФ № 2.187.581

1 – анод; 2 – продольные балки анодной рамы; 3 – штыри;
4 – поперечная балка анодной рубашки; 5 – катод

Для электролизеров с БТ при ширине трех анодных блоков по 950 мм их суммарная ширина составит 2850 мм, что отвечает определяющему размеру современных ванн с БТ Российской алюминиевой промышленности. Каждый анодный блок снабжен продольной балкой анодной рамы и двумя рядами штырей. Число их может составлять по 24 в каждом блоке или 72 по анодному массиву в целом, как и в существующем моноанодном электролизере. Для снижения расхода энергии можно использовать и большее число штырей.

Переход на многоанодные электролизеры с СА будет сопровождаться увеличением выхода металла по току на ~7% при одновременном повышении силы тока на сериях на ~9% для БТ и на 11% для БТ от достигнутого до реконструкции уровня.

Переход на треханодные схемы для БТ сложнее по ряду проблем как технологического, так и конструктивного характера. Двуханодная схема БТ проще для реализации. К тому же заводы с БТ самые старые и крайне нуждаются в реконструкции по условиям труда в одноэтажных корпусах с четырехрядным расположением ванн. Существующие системы вентиляции в этих корпусах могут быть приведены в удовлетворительное состояние – об этом свидетельствует, например, опыт ОАО БАЗ.

Таким образом, переход на многоанодные электролизеры с анодами Зодерберга при сохранении типа токоподвода, конструкций и размеров катодных кожухов позволит добиться следующих преимуществ по сравнению с заменой этих серий на ванны с ОА:

В несколько раз снизить затраты на реконструкцию;

1) увеличить выход металла по току на $\sim 7\%$ и силу тока на сериях на $\sim 10\%$ от достигнутых до реконструкции;

2) обеспечить благоприятные условия для внедрения систем АПП;

3) увеличить уровень рентабельности для алюминиевой промышленности в целом;

4) улучшить условия труда в корпусах электролиза.

Особенности электрического баланса и расхода энергии на ваннах с ВТ

Рассмотрим элементы электрического баланса (табл. 5).

Потери напряжения в аноде ВТ оцениваются в 510–650 мВ при среднем расстоянии от штырей до подошвы анода 49–65 см и анодной плотности тока $i_a = 0,71\text{--}0,74 \text{ А/см}^2$ [9] и в 560 мВ для $i_a = 0,66 \text{ А/см}^2$ [10]. Для современного электролизера с ОА эта величина составляет только 300 мВ [11] или даже 235 мВ [12], т. е. вдвое меньше, чем для ВТ.

Для того, чтобы снизить перепад напряжения в аноде вдвое и приблизиться к показателям ОА, нужны нетрадиционные радикальные решения.

Таблица 5

Сопоставление некоторых статей электрического баланса электролизеров с ВТ и ОА, мВ

№ пп	Статья баланса	ВТ	ОА	Различие
1	Анод	~ 600	~ 300	+ 300
2	Омические потери в электролите	1700–1800	1650–1700	+ 100
3	То же на газосодержащем слое	~ 400	~ 250	+ 150
4	От анодных эффектов	70–80	~ 30	+ 50
Всего:				+ 600

Падение напряжения в электролите для ванн с ВТ на ~ 400 мВ выше, чем на ваннах с ОА и на ~ 170 мВ больше, чем для ВТ [10]. По публикациям TMS в Light Metals, эта статья для ванн с ОА на 100 мВ меньше, чем для ВТ [11–13].

Потери напряжения на газосодержащем слое

Оценка этой величины в ~ 260 мВ для мощных электролизеров с ОА представляется вполне достоверной [12, 13]. По нашим данным для ВТ при ширине анода почти в 3 м перепад напряжения на газосодержащем слое составляет не менее 400 мВ. Снизить его при прочих равных условиях можно только с применением относительно узких анодов [14].

Потери напряжения от анодных эффектов

Эта статья колеблется в широких пределах и составляет около 100 мВ для ВТ и менее 50 мВ для ОА. Резервы снижения потерь от «вспышек» еще остаются как при снижении их частоты, так и продолжительности [15].

Таким образом, важнейшим и основным резервом уменьшения омических потерь напряжения является анод, его качество и конструктивное оформление.

Конструкция токоподвода [16, 17]

Сущность нашего предложения заключается в том, что анодный кожух снабжается шунтами, выполненными в виде пакетов гибких спусков, и включен с их помощью в электрическую цепь параллельно штырям. Шунты также соединяют шинопроводы продольных балок анодной рамы с поперечными балками анодной рубашки.

Для улучшения электрического контакта рубашки с анодом может использоваться утепление ее нижней части с помощью стальных коробов, заполняемых глиноземом. Электропроводность рубашки может быть дополнительно повышена путем выполнения ее верхней части из биметаллического материала – стали и алюминия.

Для типовых электролизеров с ВТ омическое сопротивление штырей составляет $\sim 87 \cdot 10^{-8}$ Ом при сопротивлении серийной рубашки $\sim 133 \cdot 10^{-8}$ Ом и сопротивлении усиленной рубашки с биметаллической верхней частью $58 \cdot 10^{-8}$ Ом.

Сила тока через рубашку может быть доведена до 60–80 кА и более. В результате более равномерного распределения тока по аноду и снижения его сопротивления потери напряжения в аноде могут быть снижены не менее, чем на 150 мВ.

Таким образом, переход на двуханодные электролизеры с БТ и треханодные с ВТ позволит достичь технических показателей по выходу металла по току и расходу энергии, близких к показателям ванн с ОА. Экономичность российских заводов с анодами Зодерберга и до реконструкции является выдающейся. После радикальной модернизации, предложенной в наших работах, заводы с БТ и ВТ прослужат еще многие десятки лет.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Begunov. III International Soderberg Club. Krasnoyarsk-Russia, 2005.
2. K. Grjotheim and Q. Zhuxian. Molten Salt Technology, v. II, Shenyang, 1991, 435 с.
3. А. И. Бегунов. Проблемы модернизации алюминиевых электролизеров. Иркутск, 2000, 105 с.
4. Primary Aluminium Smelters of the World.. Aluminium Times. 2000, pp. 13–15.
5. K. J. Driscoll, S. Saraf, and J. P. Martin. Light Metals 1998, TMS, USA, pp. 1273–1277.
6. A. I. Begunov, B. S. Gromov. Light Metals 1994, TMS, USA, pp. 295–304.
7. Бегунов А. И., Цымбалов С. Д. Макрокинетика потерь металла в алюминиевых электролизерах.- С-Петербург, «Наука», 1994, 77 с.
8. А. И. Бегунов. Патенты на изобретения РФ № 2.186.881; 2.187.581; 2.188.257.
9. М. А. Коробов, А. А. Дмитриев. Самообжигающиеся аноды алюминиевых электролизеров. М., «Металлургия», 1972, 207 с.
10. М. М. Ветюков, А. М. Цыплаков, С. Н. Школьников. Электрометаллургия алюминия и магния. М., «Металлургия», 1987, 319 с.
11. R. Huglen, H. Kvande. Light Metals 1994, pp. 373–380.
12. W. Haupin. Light Metals 1998, pp. 531–537.
13. H. Kvande, J. Chen and W. Haupin. Light Metals 1994, pp. 429–440..
14. Бегунов А. И. Технологическая гидродинамика электролизеров с горизонтально расположенными электродами. Ч. I – 249 с; ч II – 102 с. Депон. в ВИНТИ, № 963–84 Деп.
15. B. Leber, A. Tabereaux, J. Marks et al. Light Metals 1998, pp. 277–285.
16. А. И. Бегунов, А. А. Бегунов, С. Д. Иванов. Патент на изобретение РФ № 2.200.213.
17. А. И. Бегунов. Metallurgy of light metals. Problems and perspectives. Труды Междун. конференции МИСиС. М., 2006, 235–250.
18. А. И. Бегунов. XVIII Мендел. съезд по общей и прикладной химии, т. II. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. М., 2007, 660 с, с. 21.
19. А. И. Бегунов. Известия вузов. Цветная металлургия, 2003, № 4, СС. 21–25.
20. А. И. Бегунов. Цветные металлы, 2004, № 3, СС. 62–64.

Основные избранные публикации проф. Бегунова А. И. по тематике проекта

I. Монографии:

Газогидродинамика и потери металла в алюминиевых электролизерах. Иркутск, 1992, 288 с. 16,7 усл. п. л.

Макрокинетика потерь металла в алюминиевых электролизерах. С-Петербург, «Наука», 1994, 77 с. 4,8 п. л. (Цымбалов С. Д.)

Проблемы модернизации алюминиевых электролизеров. Монография. Иркутск, 2000, ИргТУ, 105 с.

Физическая химия водных растворов солей легких металлов. Иркутск, 2006, 227 с., 14,25 п. л. (Анциферов Е. А., Бегунова Л. А., Рыбникова В. Г., Филатова Е. Г., Яковлева А. А.).

II. Статьи и доклады:

1. Fluid dynamic effects of gas circulation in alum. cells. Light Metals 1994, USA, pp. 295–304. 1,15 п. л. (Gromov B. S.)

2. New methods of aluminium production. Second Intern. Symp. On Metall. Processes for the year 2000 and Beyond, San-Diego, CA, USA, 1994, v.1, pp. 477–481. 0,25 п. л. (Grinberg I. S.).

3. The effect of the electrolyte level on metal losses in industrial aluminium cells. *Light Metals* 1995, Las Vegas, USA, 1995, pp.305–307. 0,34 п. л. (Gromov B. S., Pak R. V., Tsybmalov S. D.)
4. Electric fields in the electrolyte of alum. cells. *Light Metals* 1996, Anaheim, USA, 1996, pp.369–374. 0,37 п. л. (Grinberg I. S., Kulkov V. N.)
5. A study of the surfacing bubbles speed in a physical model representing the layer of liquid coal pitch. *Light Metals* 1996, Anaheim, USA, 1996, pp.365–367. 0,21 п. л. (Yakovleva A. A.)
6. A device for continuous alumina feed to aluminium reduction cells. *Light Metals* 1997, pp.211–214. 0,64 п. л. (Kudryavtseva E. V.)
7. On the optimum Conditions for Continuous Alumina Feed to Aluminium Reduction Cells. *Light Metals USA* 1998, pp.513–518, (Yakovleva A. A., Gromov B. S., Pak R. V., Barantsev A. G.)
8. A new Principle of Continuous Alumina Feed into an Aluminium Electric Cell. *Siberian Aluminium* 96, Krasnoyarsk, 1997, pp.213–220, (Kudryavtseva E. V.),
9. On the feasibility of production aluminium by means of a gallium cathode. V Intern. Conf. «Aluminium of Siberia 99», Krasnoyarsk, 1999, Abstracts.
10. Electrolytic separation of aluminum from aqueous solutions. *Aluminium of Siberia-99*, V Intern. Conf. Sept. 7–9, 1999. Krasnoyarsk, 2000, pp.39–43.
11. Mathematical Simulation of Liquid Layer Formation of the Soderberg Anode. Part 1: Mathematical model of the process. *Aluminium of Siberia-2000*. VI Intern. Conference September 5–7, 2000, pp.162–165, 0,27 п. л. (A. G. Barantsev, S. D. Ivanov, V. I. Savinov, V. K. Frizorger)
12. Mathematical Simulation of Liquid Layer Formation of the Soderberg Anode. Part 2: Results of a numerical simulation. *Aluminium of Siberia-2000*. VI Intern. Conference September 5–7, 2000, pp.165–169, 0,21 п. л. (A. G. Barantsev, S. D. Ivanov, V. I. Savinov, V. K. Frizorger)
13. Dynamics of Alumina Flow through a Slot Feeder. *Aluminium of Siberia-2000*. VI Intern. Conference September 5–7, 2000, pp.170–174, 0,24 п. л. (A. A. Begunov, B. S. Gromov, V. S. Kuzhel, G. D. Kozmin, E. V. Kudryavtseva, R. V. Pak)
14. Alumina as a Source of Hydrogen Fluoride Emissions to the Atmosphere. *Aluminium of Siberia-2000*. VI Intern. Conference September 5–7, 2000, pp.175–178, 0,19 п. л. (A. A. Begunov, B. S. Gromov, R. V. Pak)
15. Conceptual aspects of the modernization of the aluminium cells. Abstr. of the technical Sessions. Тезисы докл. VII Международной конференции «Алюминий Сибири-2001», с. 59.
16. Conceptual problems of aluminium reduction cells modernization. «Alumin. of Siberia-2001», VII Intern. Conf. Sept. 11–13 2001 y. Proceedings. Krasnoyarsk, 2001, pp.43–46.
17. The effect of the anode width of the losses of metal in industrial aluminium electrolysis cells. VIII Intern. Conf. Alumin. of Siberia-2002» Proceedings, Krasnoyarsk, 2002, pp.32–35.
18. The analysis of plastic properties of liquid anode paste. VIII Intern. Conf. Alumin. of Siberia-2002» Proceedings, Krasnoyarsk, 2002, pp. 78–82, (Ivanov S. D.)
19. The kinetics features of aluminium, gallium and aluminium-gallium alloy interaction with the aqueous solutions of electrolytes. VIII Intern. Conf. Alumin. of Siberia-2002» Proceedings, Krasnoyarsk, 2002, pp.127–130, (Begunova L. A., Yakovleva A. A.)
20. The electrolytic allocation of the magnesium from the aqueous solution of its chloride. *Alum. of Siberia-2003*, pp.160–161, (Filatova E. G., Rybnikova V. G.)
21. On the strategy for the progress in aluminium industry. *Alum. of Siberia-2003*, pp. 162–165.