

КАЧЕСТВО АНОДА. ОБЗОР ПРОБЛЕМ И НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ ИХ РЕШЕНИЯ

Часть 1. Угольная пена в алюминиевом электролизере

Шахрай С.Г.¹, Шарыпов Н.А.¹, Михалев Ю.Г.¹, Кондратьев В.В.², Карлина А.И.²

¹ - Сибирский федеральный университет, Россия, г. Красноярск; ² – Национальный исследовательский технический университет, Россия, г. Иркутск.

Цель любого алюминиевого завода – повышение производительности электролизера и выхода по току, сокращение расхода электроэнергии и углерода. Эти показатели существенно зависят от качества анодных блоков [1; 2; 3]. В свою очередь, качество анодов также в некоторой степени определяется свойствами анодных огарков, вовлекаемых в рециклинг анодов.

Одним из показателей качества анодных блоков является количество снимаемой угольной пены, образующейся в процессе эксплуатации анода. В течение последних десятилетий мировой алюминиевой промышленностью уделяется значительное внимание изучению ее отрицательного влияния на показатели электролиза. Большое количество угольной пены в электролите приводит к возникновению эксплуатационных проблем и различных технологических нарушений, которые включают [4]:

- более медленный нагрев нового анода, вследствие чего для выравнивания силы тока по анодам требуется большее время;
- необходимость уменьшения расстояния между анодом и катодом (МПП) при заданной уставке по напряжению из-за неконтролируемого увеличения электросопротивления электролита;
- увеличение коэффициента динамической вязкости электролита;
- уменьшение скорости растворения и распределения глинозема, так как угольная пена препятствует его свободному распространению в электролите;
- более медленный отвод теплоты от расплава, что приводит к дисбалансу распределения тока в ванне;
- увеличение электрического сопротивления электролита, т.к. угольная пена действует как изолятор;
- циклическое повышение температуры расплава, сопровождающееся повышенным расходом фтористых солей.

Отрицательное воздействие пены проявляется также в повышенном расходе углерода анодов, в увеличении сопротивления и температуры электролита, значительном снижении выхода по току.

Пена может стать причиной образования на подошве анода неровностей, которые в и зарубежной литературе называют «грибами», «шипами», в Российской – «конусами». Присутствие конуса несет риск короткого замыкания анода с катодом непосредственно, или через слой жидкого алюминия, что приводит к колебаниям температуры и снижению выхода по току в среднем на 1,5%.

Количество образующейся пены зависит от конструкции электролизера, условий ведения технологии, качества используемых анодов, времени обнаружения проблемы и множества других причин.

В статье представлен краткий обзор Российских и зарубежных исследований, посвященных изучению причин появления угольной пены в электролитах алюминиевых электролитах, а также предложения, направленные на повышение качества анода и снижение выхода угольной пены.

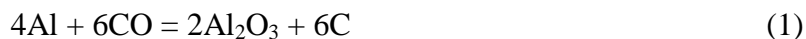
Ключевые слова: алюминиевый электролизер, анод, углерод, угольная пена, расход, окисление, защита, способ

Источники угольной пены в электролите алюминиевого электролизера

Согласно [2] источниками угольной пены в электролите являются:

- анодные блоки, вследствие большей реакционной способности кокса из пека связующего и его селективного окисления с последующим осыпанием частиц кокса-наполнителя в расплав;
- износ углеродистой подины, вклад которой составляет от 0,5 до 1 кг углеродных частиц на 1 тонну алюминия;
- углеродистая масса, используемая для защиты ниппелей от окисления. Она дает от 0,5 до 6 кг углерода на 1 тонну алюминия;
- материал укрытия анода, который содержит до 5 мас.% углерода;
- углерод во вторичном глиноземе, содержание которого колеблется от 0,15 до 0,5 мас.%.

Источники поступления пены в электролит могут быть разделены на механические и химические. За счет механического разрушения анодов и угольной футеровки в электролит поступает основная доля угля в виде углерода крупной дисперсности с зернами до нескольких миллиметров в диаметре. Химическим путем в результате реакций типа:



получается мелкодисперсный углерод в форме графита или сажи.

Расход углерода при взаимодействии с анодным газом [5; 6] обусловлен тем, что анодный газ под воздействием избыточного давления проникает в поры анода. При этом в аноде могут быть идентифицированы три области окислительных процессов, показанных на рис. 1.

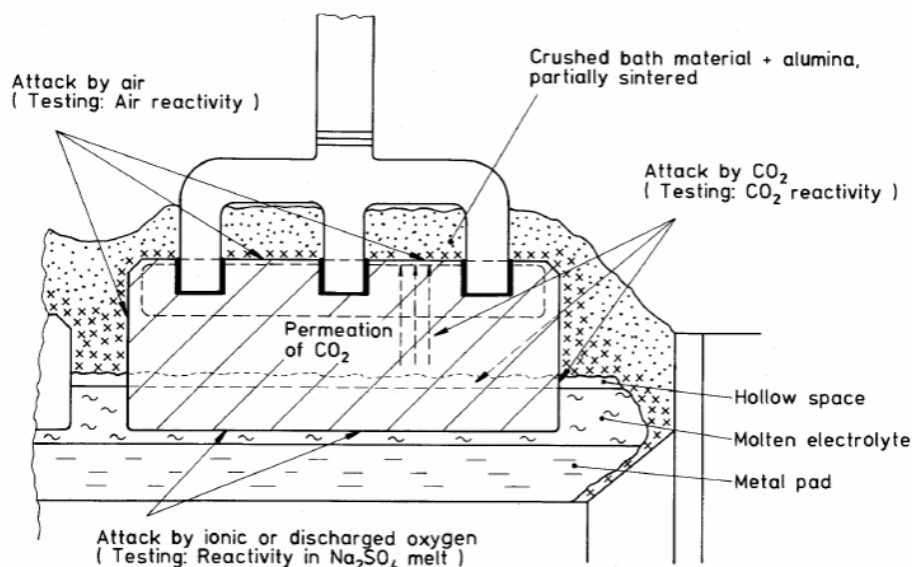


Fig. 3: Carbon consumption in an aluminium reduction cell

Рис. 1. Механизм расхода анода в алюминиевом электролизере

Один процесс окисления происходит на верхней части анода, где CO_2 восстанавливается до CO . На поверхности нижней части анода происходит электрохимическая реакция окисления иона кислорода, входящего в состав комплексных анионов, с последующим взаимодействием кислорода с углеродом анода и образованием,

в конечном счете, CO_2 . Здесь расходуется 80 – 85 % потребляемого углерода. Третий процесс – окисление по реакции Будуара графитизированного углеродного материала углекислым газом, проникающим по порам в тело анодного блока:



Здесь расходуется 15 – 20 % потребляемого углерода. Между тем, сложно точно дифференцировать количество углерода, которое электролит выносит к периферии анода, где он поднимается в виде пены и какое-то его количество окисляется воздухом и CO_2 . Каждый из трех упомянутых механизмов окисления анода сопровождается образованием мелкодисперсной угольной пены. Как правило, много пены образуется, если матрица связующего является весьма реактивной и более чувствительной к окислению, чем грубый материал наполнителя – кокса. Более быстрому отрыву частичек кокса способствует воздействие на подошву анода турбулентного потока электролита, содержащего пузыри газа, пену и нерастворившийся глинозем [7].

Специфическое поведение анода в окислительных средах – воздухе или CO_2 , определяется аналитическим методом. Для более четкого понимания электрохимического процесса расхода анода предложена упрощенная модель, показанная на рис. 4 [5].

Выделяют четыре этапа образования анодного газа с различным содержанием CO_2 и CO [5]. «Первичный» газ формируется непосредственно на аноде и берет свое начало от реакции высвобождающегося кислорода с углеродом анода. Развиваясь в виде тонкого газового слоя, первичный анодный газ накапливается и отделяется от анода в виде пузырьков, а затем движется под анодом через слой электролита. При прохождении через слой электролита первичный анодный газ вступает в реакцию с частицами угольной пены, в результате чего CO_2 восстанавливается до CO по реакции (3) и выходит наружу в виде «вторичного» анодного газа (рис. 2).

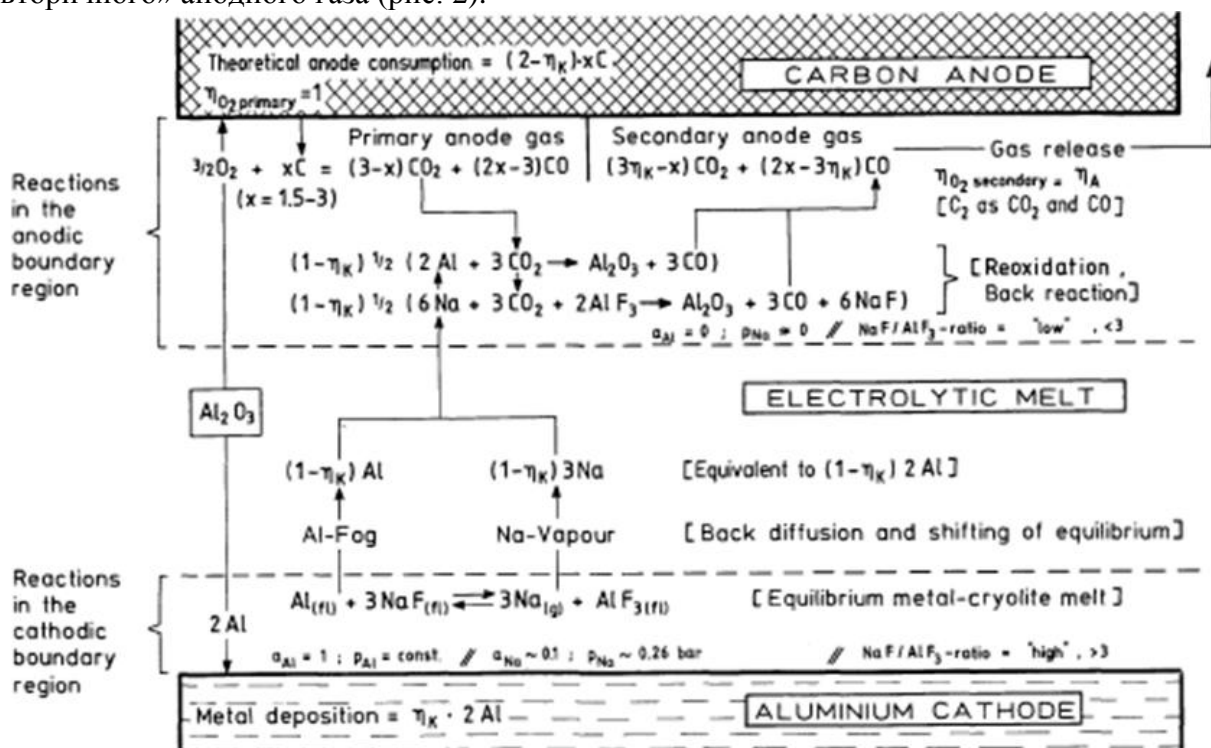


Рис. 2. Модель, иллюстрирующая механизм расхода углерода и выход по току

Строго говоря, электрохимический процесс завершается образованием вторичного анодного газа. До выхода вторичного анодного газа из-под корки электролита, в нем еще высоко содержание CO_2 , который может вступать в реакцию с анодным углеродом на поверхности анода или в его порах, а также с угольной пеной. В результате этих реакций «вторичный» анодный газ изменяется до «третичного», с немного большим содержанием

CO. Поскольку соотношение CO_2/CO во вторичном и третичном анодных газах незначительно, различий между ними зачастую не делают. Конечный состав анодного газа, без учета перфторуглеродов, можно определить как «четвертичный» газ. По мнению авторов [5], электролиз глинозема протекает с определенным парциальным давлением кислорода у анода. Этот кислород определяет теоретическую э.д.с. в ванне, т.е. сумму напряжения разложения глинозема и анодной деполяризации вследствие взаимодействия кислорода с углеродом анода (рис. 3). При установлении термодинамического равновесия углерода анода состав анодного газа соответствует так называемому «равновесию Будуара» (рис. 4).

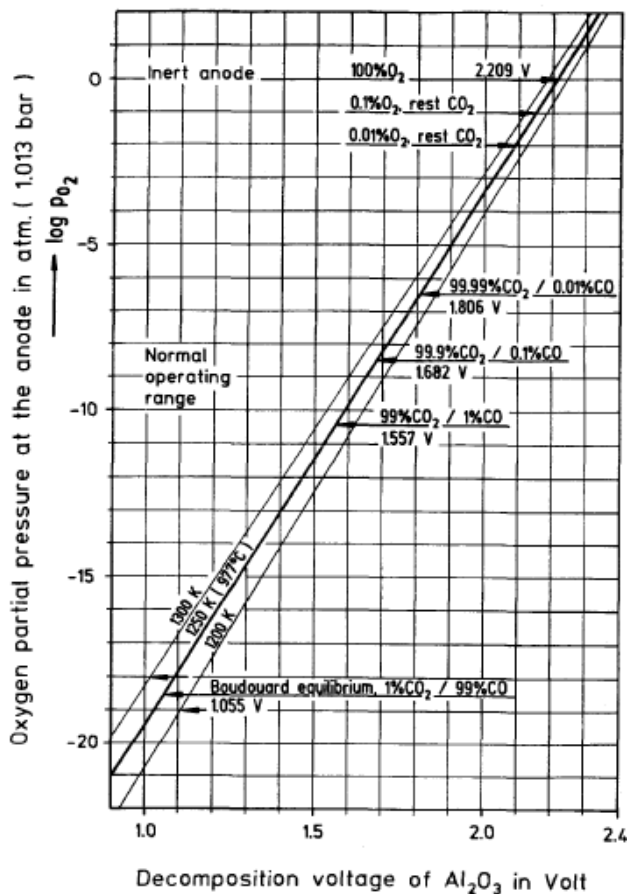


Рис. 3. Зависимость парциального давления кислорода от теоретического напряжения разложения Al_2O_3 при различных температурах и составах первичного анодного газа

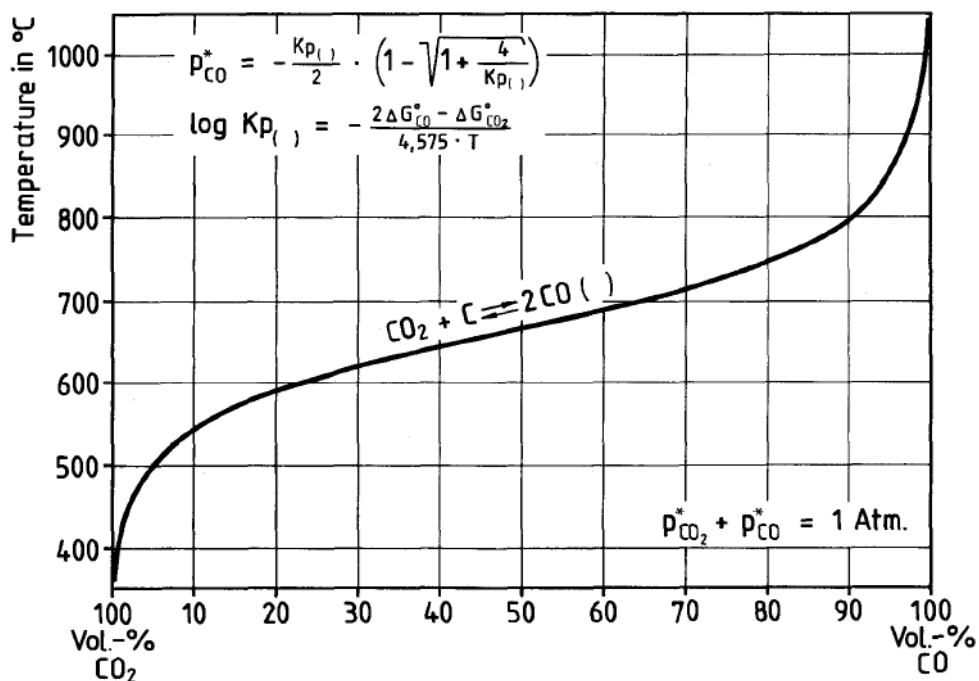


Рис. 4. Зависимость равновесия реакции Будуара от температуры

При содержании в анодных газах ~ 99% CO и 1 % CO₂, парциальное давление кислорода составляет 10⁻¹⁸ бар, теоретическая э.д.с 1,06 В при 977°C. По кинетическим причинам, из-за медленной скорости анодной реакции, по мере увеличения плотности тока и при уменьшении реакционной способности анода, парциальное давление кислорода увеличивается. На обожженных анодах, при нормальном течении электролиза, парциальное давление кислорода находится в диапазоне от 10⁻¹⁰ до 10⁻⁸ бар, а напряжение разложения (обратная ЭДС) - от 1,6 до 1,7 В при содержании в первичном анодном газе CO₂ > 99,5 %.

В практической эксплуатации анода содержание CO₂ в анодном газе может снижаться до 50 %, что сопровождается увеличением напряжения разложения на 0,65 В и дополнительным расходом электроэнергии около 2,1 кВт·ч/кг Al.

При использовании более реакционноспособных анодов Содерберга, первичный анодный газ содержит существенное количество CO. Доказано, что более высокие концентрации CO в первичном анодном газе получают при высоком перегреве электролита и достаточно низкой плотности тока. Корреляция между содержанием CO₂ в первичном и вторичном анодном газе определяется по формуле:

$$\varphi_{CO_2} = \eta(1 + C) - 100 \quad (4)$$

где: φ_{CO_2} - объемная концентрация CO₂ во вторичном анодном газе, % об.; η - выход по току, %.; C - специфическая константа анода при нормальных условиях эксплуатации, для обожженных анодов $C = 0,95 - 1,0$, для анодов Содерберга $C = 0,7 - 0,9$. За 100 принята концентрация CO₂ в первичном анодном газе.

Электрохимический расход анода зависит от соотношения CO₂/CO во вторичном анодном газе, как показано на диаграмме рис. 5.

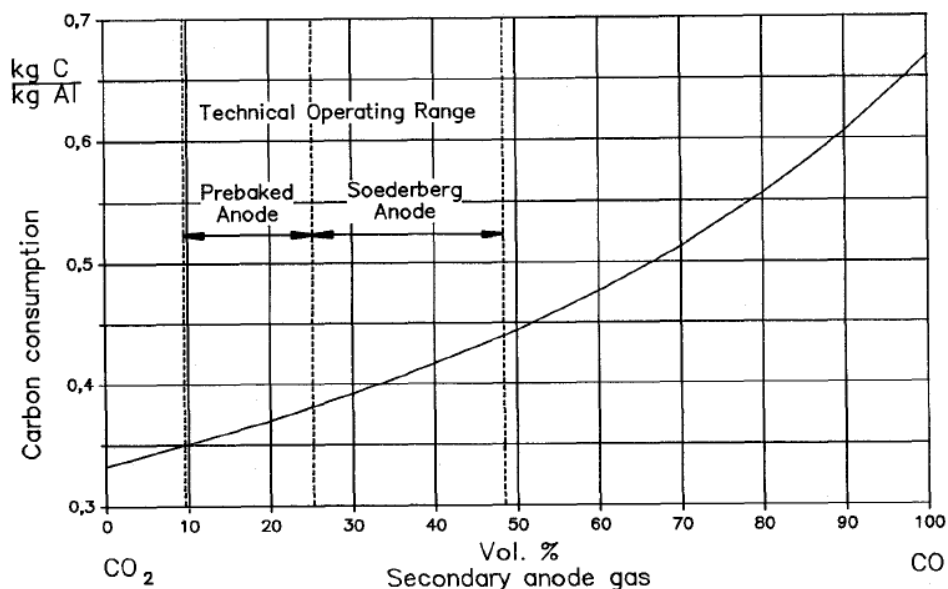


Рис. 5. Зависимость удельного расхода анода от соотношения CO_2/CO во вторичном анодном газе

Доминирующая часть электролиза происходит на подошве анода [8]. Вклад боковых поверхностей анода тоже существенен. Плотность тока на них в среднем оценивается как $1/3$ от плотности тока на подошве анода. Хотя в этой зоне меньшая плотность тока, она подвергается интенсивному воздействию пузырьков анодного газа, поднимающихся вблизи вертикальных поверхностей анода. Большая часть осыпания происходит на этих гранях, вследствие реакции (3) взаимодействия анодных газов с углеродом. Лабораторные исследования скорости расхода анодов различного качества показывают [9] , что низкая плотность тока способствует развитию шероховатости поверхности анода за счет отшелушивания, увеличивая его расход.

Относительно образования пены по бокам анода до сих пор нет окончательной ясности, образуется она в зоне контакта с электролитом или в верхней горячей зоне, контактирующей с воздухом.

Окисление поверхности анода CO_2 или воздухом значительно катализируется различными металлами (например, V, Na, Ca), в то время как влияние этих катализаторов на подошве анода пренебрежимо мало.

Влияние натрия на расход анод

Хорошо известно, что огарки длительно эксплуатировавшихся анодов сильно загрязнены натрием, и по этой причине их нецелесообразно вовлекать в переработку, поскольку один такой огарок может загрязнить до 30 новых анодов на стадии их производства.

Одним из источников загрязнения анодов натрием являются вовлекаемые в производство углеродных материалов анодные огарки, в которые натрий попадает из расплава. Результаты исследования скорости проникновения натрия из расплава алюминиевого электролизера в извлекаемый огарок, представленные в работе [9] показывают, что использование пористых огарков (из-за недостаточного окисления анода) и плохо очищенных от угольной пены ухудшает качество производимых анодов и, таким образом, создает порочный круг, показанный на рис. 6, который приводит к экстремальному накоплению пены в ванне и нарушению процесса электролиза.



Рис. 6. Замкнутый круг, создаваемый угольной пеной

В исследовании [10] рассмотрены два сценария проникновения:

- замыкание обесточенного анода с катодным алюминием;
- прерывание тока в электролизере.

Исследования проводились на 24 электролизерах силой тока 80 кА, каждый из которых оборудован 24 анодами размером 1100x520x520 мм. Замыкание анода с катодом во время планового удаления огарка осуществляли опуская его после отключения от токоподводящей шины на 8 см вниз до контакта с металлом (рис. 7). При этом верх огарка контактировал с электролитом.

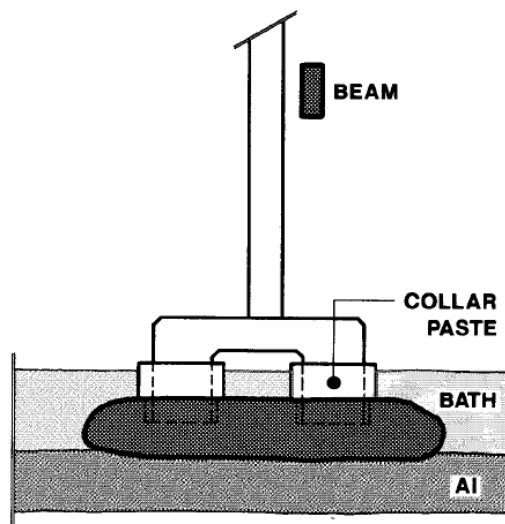


Рис. 7. Анодный огарок после 30 дней эксплуатации анода и погружения в жидкий алюминий на 2 см

В различных испытаниях время контакта анода с металлом и электролитом составляло: 0, 1, 2, 4, 8 и 16 минут, по истечении которого огарок извлекался из ванны и пробы от его торцов отбирались для дальнейших анализов.

Прерывание подачи тока осуществляли следующим образом. В течение последней недели испытаний половина электролизеров (12 из 24) выводилась из эксплуатации со скоростью 2 ванны в сутки. Остальные 12 ванн были выведены из эксплуатации в последний день производства. Сразу после отключения тока анодные огарки извлекались из ванны. При этом из второй партии электролизеров были изъяты по 4 огарка, эксплуатировавшихся по 10, 20 и 30 дней. В дальнейшем эти 12 огарков подвергли тестированию. В связи с постоянным изъятием огарков из электролизеров второй партии, со средним интервалом 20 минут, общее время нахождения ванны в обесточенном состоянии составило около 20 минут.

Для тестирования из каждого огарка, в соответствии со схемой, показанной на рис. 8, было выбурено по 10 кернов диаметром 50 мм каждый и длиной, равной высоте огарка.

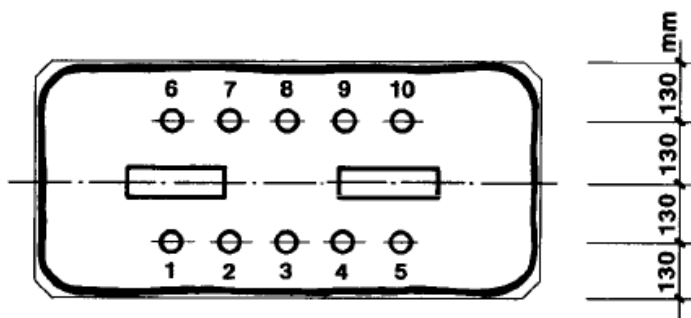


Рис. 8. Точки выбурирования кернов из анодного огарка

Четные керны с обеих сторон обрезали на 20 мм и далее, методом рентгеновской флуоресценции, в них определялось содержание примесей. Нечетные керны использовались для измерения прочности на сжатие, кажущейся плотности, плотности в ксилоле, элементный состав.

Результаты исследования степени проникновения натрия в огарок при его контакте с катодным металлом и электролитом показаны на рис. 9, откуда следует, что всего за 4 минуты контакта средняя концентрация натрия в огарке достигла почти 1 %.

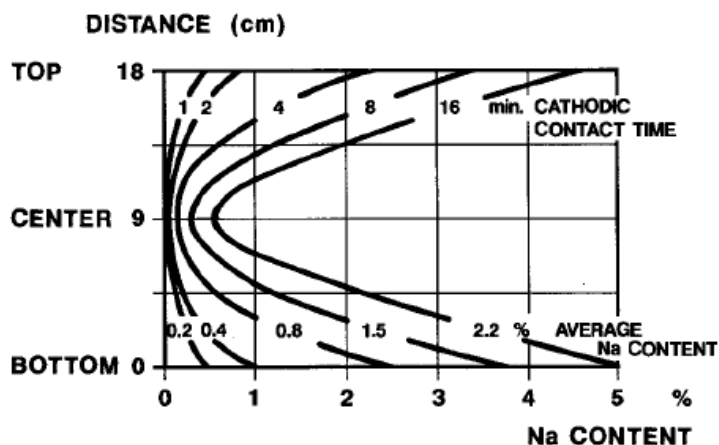


Рис. 9. Профили концентрации натрия в торцах анодного огарка после его контакта с катодным металлом

При этом, в соответствии с рис. 10, содержание натрия в центральной зоне огарка не столь высоко, как на его подошве и в верху. Даже после 16 минут контакта центральная зона не была насыщенной, в то время как концентрация натрия на периферических поверхностях анода существенно превышала 2 %. Также из рис. 10 видно, что концентрация натрия на подошве огарка не на много выше, чем на его поверхности, и это при том, что подошва примерно на 2 см была погружена в металл, в то время как его верхняя часть была полностью окружена электролитом. Средняя скорость проникновения натрия в периферийные поверхности огарка составила 0,2 % в минуту, а максимальная объемная концентрация натрия приблизилась к 5 % об.

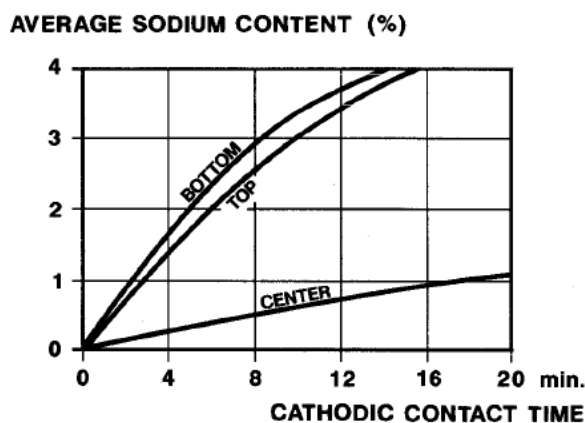


Рис. 10. Содержание натрия в нижней и верхней сторонах, а также в центре анодных огарков после их контакта с катодным металлом

При прерывании тока среднее содержание натрия на поверхностях огарка намного ниже, чем в огарках, которые вступали в контакт с катодным металлом. Огарки анодов, прослуживших 10 дней, вообще не имели следов натрия, и только половина огарков анодов, прослуживших 20 дней, содержали его незначительное количество. При этом во всех огарках анодов, прослуживших 30 дней, обнаружено относительно большое содержание натрия. Как показано на рис. 11, профили содержания натрия в огарке совпадают с профилями, полученными в результате его контакта с анодным металлом.

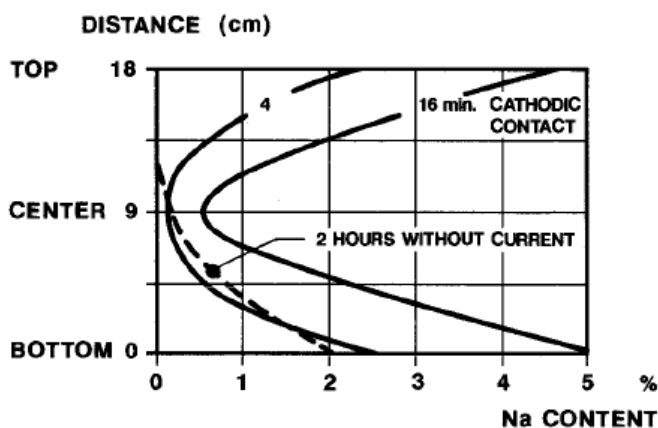


Рис. 11. Профиль концентрации натрия в анодных огарках, изъятых из электролизера через 4 и 16 минут и через 2 часа после отключения электролизера от электропитания

При пропитке огарка компонентами электролита значительно увеличивается кажущаяся плотность и прочность на сжатие, как показано в табл. 1.

Таблица 1. Физические свойства анодного огарка, пропитанного электролитом

PROPERTIES	UNIT	0 min.	16 min.
Apparent Density	kg/dm ³	1.59	1.69
Compressive Strength	MPa	25	38
Na	%	0.02	2.2
Al	%	0.01	1.1
F	%	0.01	3.0

Как показано на рис. 12, воздействие натриевого загрязнения на реакционную способность анодного огарка весьма существенно. При нагреве со скоростью 10⁰С/мин в течение первых 4 минут реакционная способность в СО₂ резко возрастает, затем, по истечении следующих 4 минут снижается, т.к. зола, образующаяся при сжигании углерода, защищает поверхность огарка от дальнейшего окисления.

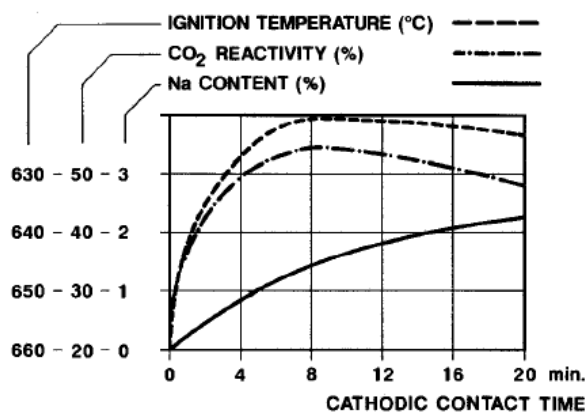


Рис. 12. Реакционная способность анода как функция температуры, содержания CO₂ в анодном газе, натрия в аноде и времени контакта с катодным металлом

Для оценки влияния добавки дробленых огарков на качество выпускаемой углеродной продукции были подготовлены и испытаны аноды четырех различных составов, рецептуры которых приведены в табл. 2.

Таблица 2. Рецептуры испытываемых анодов

RECIPE	Total Butts	8 - 1 mm	1 - 0.5 mm	0.5 - 0.1 mm	Ball mill feed
①	20 %	14.0 %	3.0 %	3.0 %	-
②	20 %	11.2 %	2.4 %	2.4 %	4 %
③	17 %	14.0 %	3.0 %	-	-
④	14 %	14.0 %	-	-	-

Как показано на рис. 13 и 14 огарки с высоким содержанием натрия значительно увеличивают реакционную способность анодов на воздухе и в CO₂ - ухудшение стойкости анода к окислению на воздухе произошло от добавки огарков, которые контактировали с металлом только две минуты. При этом изменение реакционной способности в CO₂, значительно ниже, чем на воздухе (рис. 14).

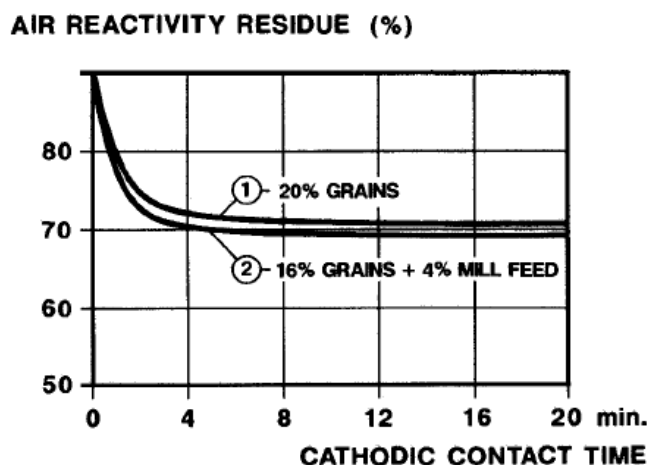


Рис. 13. Зависимость реакционной способности анода на воздухе от времени контакта анодного огарка с катодным металлом

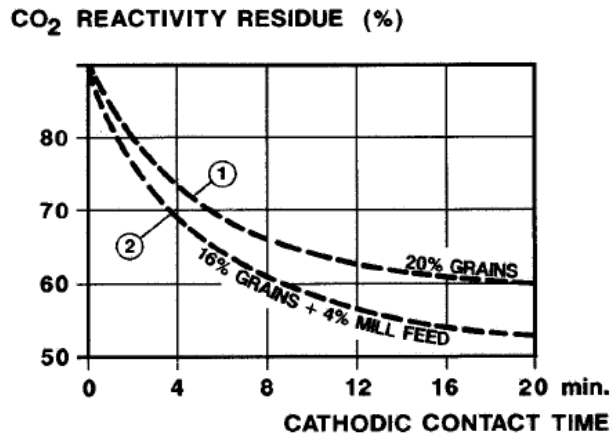


Рис. 14. Зависимость реактивности анода в CO_2 от времени контакта анодного огарка с катодным металлом

Удаление из анода тонких фракций дробленого огарка (рецептуры 3 и 4) повышает реакционную способность анода в CO_2 и на воздухе (рис. 15; 16), что доказывает нецелесообразность вовлечения пропитанных натрием огарков в рециклинг анодов.

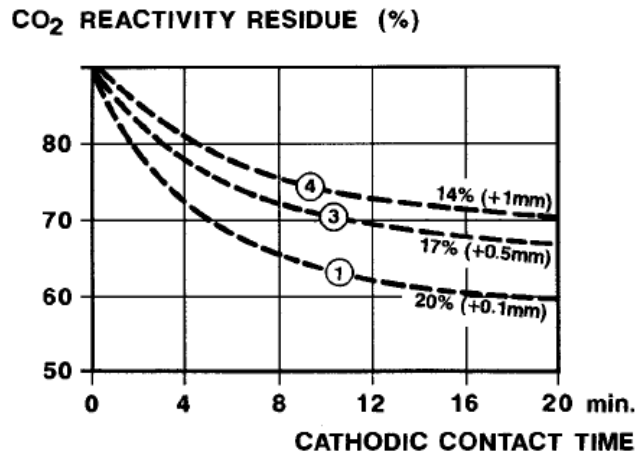


Рис. 15. Зависимость реактивности анодов в CO_2 от гранулометрического состава дробленых огарков, вовлекаемых в рециклинг анодов

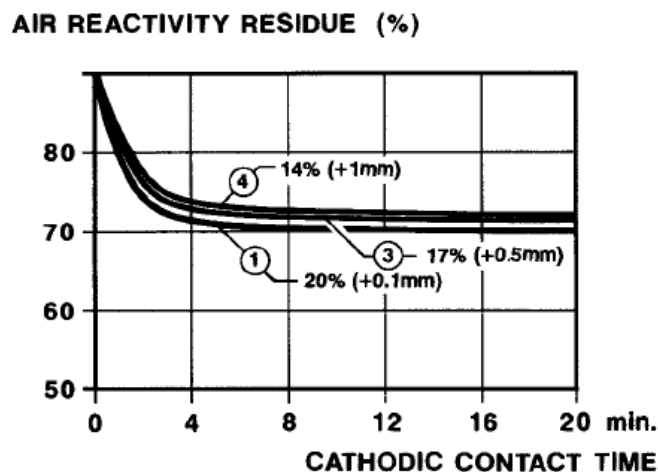


Рис. 16. Зависимость реакционной способности анодов на воздухе от гранулометрического состава дробленых огарков, вовлекаемых в рециклинг анодов

Скорость пропитки пористого тела зависит от краевого угла между твердым телом и жидкостью. Для аморфного углерода, например, анода смоченного электролитом ванны без приложения электрических потенциалов (без электролиза) величина этого угла достаточно мала. Все значения краевых углов при обычных для электролиза температуре и состава электролита приведены в литературе, [9, 10, 11, 12], значительно превышают 90° (180° = нет смачивания и 0° = полное смачивание). Этим объясняется низкая скорость пропитки, наблюдаемая в лабораторных условиях, когда углерод помещался в тигль с расплавом криолита. Как показано на рис. 17 угол смачивания с положительно заряженным углеродом немного ниже, чем в условиях без электролиза.

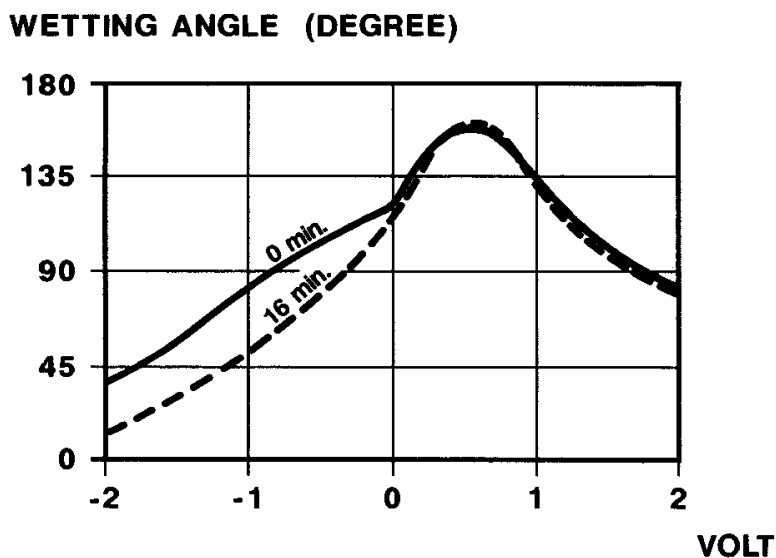


Рис.17 Краевой угол смачивания графита расплавом криолита, в зависимости от потенциала эталонного графитового электрода. Взято из [13, 14]

Тем не менее проникновением электролита в аноды при нормальных условиях электролиза (- 2 вольта), можно пренебречь. Это частично связано со скоростью расхода анода (1 - 2 см/сут) – анод расходуется на ту же величину, что и пропитывается электролитом.

Наоборот, когда электрод заряжен отрицательно, то его смачивание электролитом становится вполне заметным и даже увеличивается со временем электролиза. Это признак, изменения химического состава на границе углерод(анод)-электролит при электролизе.

Считается, что натрий образуется в отрицательно заряженной части анода (в случае контакта с катодным металлом) и быстро диффундирует в углерод в связи с быстрой интеркаляцией Na-C. Из-за интеркаляции, натрий на границе раздела углерод-электролит взаимодействует с криолитом образуя фторид натрия, усиливающий проникновение электролита в углерод анода [15,16].

Именно поэтому, пропитка электролитом происходит быстро, когда угольные аноды контактировали с отрицательно заряженным металлом. Концентрация натрия в верхней части огарков меньше, чем в нижней части, которая находилась в контакте с металлом. Таким образом, основной движущей силой при пропитке является гидростатическое давление электролита.

В случае прерывания тока может пойти процесс обратный электролизу при наличии доступных у анодов ионов кислорода (в этом случае электролизер будет работать как гальванический элемент), но это, очевидно, не тот случай.

Механизм пропитки анодов электролитом недостаточно изучен, не выявлены причины, по которым электролитом пропитались только старые аноды. Данные о содержании натрия говорят о малом влиянии на пропитку капиллярных сил, т.к. уровень пропитки анода электролитом, был не выше уровня погружения анода в электролит. Объяснить этот факт можно тем что капиллярные силы обратно пропорциональны размеру пор, и как видно из рис. 18, т.к. электролит не проникает в микропоры углерода.

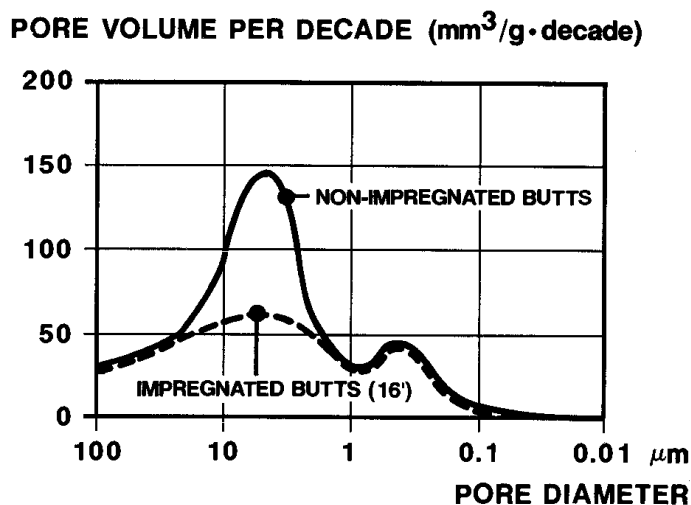


Рис.18. Распределение пор в объеме измельченных материалов огарков (1-1,4 мм) показывающее предел пропитки электролитом (размер пор ~2 нм)

Из-за ограниченного проникновения максимальное содержание электролита в пропитанных огарках около 15 % масс., хотя общая пористость анода – 25 %.

Пропитка углеродных анодов может произойти, при следующих проблемах [17]:

- слишком малое МПР (пинч-эффект);
- куски углерода под анодом;
- отгорание ниппеля;
- наличие конусов или анод установлен так что касается/погружен в металл;
- наличие прерывания тока;

Для исключения пропитки следует соблюдать осторожность при гашении анодных эффектов движением анодного массива (подергиванием [18] или наклоном [19]) особенно когда число анодных эффектов выше, чем обычно. Следует избегать случаев контакта анода с металлом при замене анодов. Аккуратная пробивка корки позволяет избежать этой плохой практики.

Заметное влияние пропитанных огарков на реакционную способность анода усиливается, т.к. фторид натрия, проникает преимущественно в тело анода как это было предложено Grjotheim с соавт. [14] и подтверждается данными таблицы 1. В рассматриваемом случае, при электролизе относительное содержание Na (35%) значительно выше, чем в исходном кислом электролите (BR=1,2), где содержание Na было 25% относ. Зашелачивание электролита с одной стороны, и равномерное распределение измельченных зерен огарков по всему телу анода с другой стороны, объясняет сильную каталитическую активность натрия, которая наблюдалась при использовании пропитанных огарков.

Следует подчеркнуть, что из двух обожженных анодов с тем же средними содержанием натрия и реакционной способностью, намного лучше будет анод, загрязненный измельченным электролитом (с миллиметровым размером включений), полученный из-за плохой чистки огарков, чем анод, произведенный с добавлением пропитанных огарков.

Интересно, что в случае серьезной проблемы пропитки какие-либо улучшения, сделанные на стороне электролиза или мельницы для использования огарков, в первую очередь улучшают реакционную способность анодов в токе CO_2 , а затем реакционную способность анодов на воздухе (рисунок 9). Это хорошо согласуется с наблюдением, сделанным из полноразмерных анодов, полученных с того же сырья, где позитивные тенденции были впервые обнаружены для остатка от исследования реакционной способности в токе CO_2 .

В качестве выводов, отметим, что сильное влияние огарков, пропитанных электролитом не может быть в достаточной степени скомпенсировано изменениями обработки огарков перед их использованием, для производства анодов. Показано, что контакт огарков с жидкий алюминием, быстро приводит к недопустимому загрязнению анода натрием. Прерывание тока на ванне представляет собой потенциальный риск пропитки анода электролитом и для полного количественного оценивания явления пропитки в этих условиях необходимы дополнительные исследования.

Если возможность пропитки является функцией цикла работы анода, как предложено в этом предварительном исследовании, то на неё может повлиять оптимизация цикла работы анода, рассмотренная в [20].

Очевидно, что сортировка пропитанных огарков, также важна, как эффективной чистки огарков. Но основной рекомендацией является предотвращение пропитки огарков электролитом при электролизе.

В то же время, в работах [10; 11] признано, что вовлечение в переработку плотных, хорошо очищенных от угольной пены огарков существенно повышает качество производимых анодов. В настоящее время среднее содержание натрия в анодных огарках находится в пределах от 0,05 до 0,15 % масс. Это обусловлено внедрением передовых технологий очистки огарков, с помощью дробеструйных установок или с помощью воздействия падающих шаров [12]. Таким образом, знание причин проникновения натрия в анодный огарок имеет первостепенное значение, чтобы в дальнейшем избежать проблем при работе электролизера.

В последние годы произошел значительный прогресс в понимании реакций, способствующих общему потреблению анода, и как они соотносятся с рабочими параметрами и конструкциями ванн [13; 14; 15; 16]. При разработке различных моделей количественной оценки реакции окисления стало очевидно, что качество кокса является важнейшим фактором, определяющим расход анода [17]. Количественная оценка образования пены значительно варьируется и, как правило, строится на балансовых данных. С увеличением содержания натрия в анодных блоках, увеличивается их реакционная способность в токе CO_2 и на воздухе, и, как следствие, повышается выход угольной пены.

Поведение угольной пены в электролите алюминиевых электролизеров

Поведение угольных частиц в электролите исследовалось многими авторами. Согласно [18], удельное сопротивление электролита при наличии пены увеличивается, причем чем меньше крупность частиц пены, тем сильнее возрастает сопротивление. Причиной этого является уменьшение живого сечения электролита, поскольку в электрическом поле электролизера угольные частицы выступают как диэлектрики, увеличивающие электросопротивление электролита.

При работе электролизера с пониженным расходом электроэнергии и уменьшенным МПР наблюдается увеличение количества неровностей на подошве анода. Установка новых анодов с увеличенными геометрическими параметрами вызывает значительный энергетический дисбаланс, сопровождаемый затвердеванием электролита на подошве анода и значительными колебаниями его химического состава, причем, при эксплуатации крупногабаритных анодов скорость плавления затвердевшего электролита

снижена и более ярко выражена тенденция к образованию неровностей на подошве. Повышается чувствительность анода к налипанию угольной пены, что дестабилизирует ситуацию. При этом возникает потребность в подъеме напряжения на электролизере перед установкой анода для увеличения перегрева электролита, а затем его снижения [19].

1 B. Rolofs, N. Wai - Poi, "The Effect Of Anode Spike Formation On Operational Performance", Light Metals 2000.

2 B. Sadler, B. Welch, "Reducing Carbon Dust? – Needs And Possible Directions", 9th Australasian Aluminium Smelting Technology Conference and Workshops, Terrigal, Australia, 2007.

3 R. C. Perruchoud et. al., "Dust Generation And Accumulation For Changing Anode Quality And Cell Parameters", Light Metals 1999.

4. Barry Sadler and Barry Welch. Reducing carbon dust? – needs and possible directions / Ninth Australasian aluminium smelting technology conference and workshops, LightMetals, 2007, P. 1–14.

5. S. Wilkening. Reflections on the Carbon consumption of prebaked anodes. Light Metals, 1995, P. 623–632.

6 E Barillion "Paper presented at International Meeting on Anode Problems in Aluminium Electrolysis, Milan, June 7-9, 1971

7. Виноградов А.М., Поляков П.В., Михалев Ю.Г. Поведение углерода и карбида алюминия в электролитах промышленных ванн / Сб. докл. II межд. Конгр. Цветные металлы – 2010, с. 515-522.

8 Sheralyn M. Hume, Mark R. Utley, Barry J. Welch, Raymond C. Perruchoud. The influence of low current densities on anode performance. LightMetals, 1992, P. 643–648.

9. Raymond C. Perruchoud, Markus W. Meier, Werner K. Fischer. Bath impregnation of carbon anodes. LightMetals, 1996, P. 673–679.

10 W. Schmidt-Hatting, A.A. Kooijman, R.C. Perruchoud, "Interdependence of the Quality of Recycled Anode Butts", Ught Metals, 1991, 705 - 715.

11 R.T. Tonti, "Improving Anode Performance", Light Metal Age, Dec. 1989, 12-16.

12 K. Fassbender, S. Kampfrad, "Cleaning of Spent Anodes of the Aluminium Process", Light Metals, 1987, 541 -552.

13. M A Smith, R C Perruchoud, W K Fischer & B J Welch, "An Evaluation of the Effect of Dust Granulometry on the Properties of Electrodes" AIME LIGHT METALS (1991) pp 651-656

14 K Grjotheim & B J Welch, "Aluminium Smelter Technology -A Pure & Applied Approach 2nd Edition" Ch 4 AI Verlag Publ. 1988

15 W K Fischer, & R C Perruchoud, "Influence of Coke Calcining Parameters on Petroleum Coke Properties" AIME LIGHT METALS (1985) PP 827 - 837

16 W K Fischer, F Keller, R C Perruchoud, "Interdependence between Anode Net Consumption, Pot Design & Operations and Anode Properties" AIME LIGHT METALS (1991) pp 681 - 686

17 M A Smith, R C Perruchoud, W K Fischer and B J Welch, The Effect of Pitch Sodium Content Composed to Sodium from Recycle Butts on Reactivity of Anode Binder Matrix.'AIME LIGHT METALS (1991) p. 593 - 596

18. Ветюков, М.М. Поведение угольной «пены» при электролизе криолит-глиноземных расплавов / М.М. Ветюков, Р.Г. Чувиляев // Известия вузов цветная металлургия, №6, 1964, С.74–81.

19. Barry J. Welch. Технические вопросы обеспечения высокой производительности алюминиевых электролизеров / Сб. докл. X Межд. конф. Алюминий Сибири-2004, с. 17 – 25.