

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

институт

кафедра металлургии цветных металлов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель магистерской
программы

_____ Н.В. Белоусова

подпись инициалы, фамилия

« ____ » _____ 2020 г.

Магистерская диссертация

Повышение энергоэффективности электролизера за счет снижения напряжения

тема

22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель: _____ д.х.н., профессор Н.В.Белоусова
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник _____ Д.Г. Карнатов
подпись, дата инициалы, фамилия

Рецензент _____ Руководитель филиала
_____ ООО «ИСО» в
_____ г.Братске Д.И. Мараканов
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Консультант
экономического раздела _____ к.э.н., доцент Т.В. Твердохлебова
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Красноярск-2020 г.

Содержание

Введение.....	4
1. Основы технологии производство алюминия.....	7
1.1 Эволюция электролизеров с анодом Содерберга.....	7
1.2 Электролизёры ШПВВ и ШПВВЭ.....	8
1.3 Теоретические основы электрохимического получения алюминия.....	10
1.3.1 Основные реакции.....	10
1.3.2 Термодинамика электрохимических процессов.....	11
1.3.3 Свойства электролитов.....	13
1.3.4 Кинетика электродных процессов.....	16
2. Электролизёр как диссипативная система.....	19
2.1 Подсистемы электролизёра.....	19
2.1.1 Анод.....	22
2.1.1.1 Анодная масса.....	25
2.1.1.2 Токоподводящие штыри.....	26
2.1.2 Электролит.....	28
2.1.2.1 Укрытие.....	28
2.1.2.2 Расплав.....	37
2.1.2.3 Гарнисаж.....	41
2.1.2.4 Настыль.....	43
2.1.2.5 Электролит под металлом.....	46
2.1.2.6 Электролит между настылью и металлом.....	47
2.1.2.7 Пузыри.....	48
2.1.2.8 Пена.....	51
2.1.3 Катодное устройство.....	52
2.1.4 Катодный алюминий.....	56

2.1.5 Газоотводное оборудование.....	59
2.1.6 Ошиновка.....	61
3. Техничко-экономические показатели электролизного производства	64
3.1 Выход по току.....	64
3.2 Удельный расход электроэнергии.....	71
3.3 Расход анодной массы.....	72
4. Электрический баланс.....	73
4.1 Напряжение на электролизёре.....	73
4.2 Падение напряжения в аноде	76
4.3 Падение напряжения в электролите.....	77
4.4 Падение напряжения в катоде.....	78
4.5 Падение напряжения в ошиновке	78
4.6 Уравнение электрического баланса.....	80
5 . Расчёт параметров, влияющих на технико-экономические показатели	81
5.1 Статистический анализ ТЭП электролизёров за последние 10 лет.....	81
5.2 Определение зависимости ТЭП от технологических параметров.....	85
5.3 Предлагаемые технические решения.....	87
5.4 Экономический анализ.....	93
6 . Заключение.....	95
6.1 Вывод	95
6.2 Планы по дальнейшему внедрению.....	96
6.3 Экономический эффект.....	96
Список использованных источников.....	97

[изъято 6 страниц]

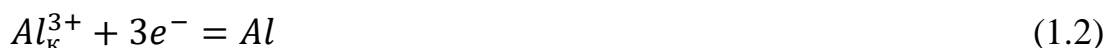
1.1 Теоретические основы электрохимического получения алюминия

1.1.1 Основные реакции

Промышленное получение алюминия создано на основе электролитического разложения глинозема (Al_2O_3) растворяемого в расплавленном криолите (Na_3AlF_6), в котором при растворении образуются ионы $AlOF_6^{2-}$ и $Al_2O_2F_4^{2-}$. Электрический ток проходит через электролит, в котором содержится растворенный глинозем и вызывает на границах раздела катода и анода электрохимические процессы – электролиз. В результате, на катоде восстанавливается алюминий в жидком виде. Реакция разложения описывается выражением (1.1).



В соответствии с величинами потенциалов разряда на электродах будут разряжаться ионы Al^{3+} и O^{2-} . При этом на катоде протекает реакция:



В реакции (1.2) индекс «к» указывает, что ион входит в состав комплекса.

На аноде происходит освобождение электронов от отрицательно заряженных анионов. Углерод окисляется кислородом с выделением углекислого газа. Суммарная анодная реакция имеет вид:



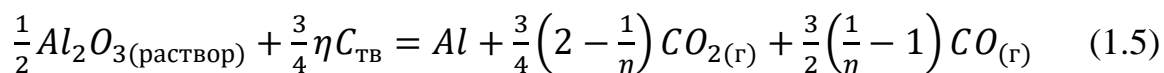
В соответствии с реакцией (1.1), при электролизе расходуется глинозем, углерод и электрическая работа, необходимая для разложения глинозема. В производственной практике, также используются фторидные соли для поддержания состава и требуемых физико-химических свойств электролита[8].

1.1.2 Термодинамика электрохимических процессов

Для электролизера взаимодействие с окружающей средой заключается в совершении работы A над катодом. При этом часть ее (около 40%) идет на повышение энтальпии, равной разнице энтальпий входящих и выходящих масс. Другая часть энергии (60%) рассеивается посредством передачи тепла [9].

$$A = Q + \Delta H \quad (1.4)$$

Под превращением энтальпии понимается суммарное изменение энтальпии системы при протекании реакции:



Теория электролиза основывается на представлениях о структуре расплава и сведениях о величине напряжения разложения компонентов электролита [9]. В общем виде реакция разложения соединения на элементы (1.1).

Напряжение разложения равно стандартной ЭДС гальванической цепи, которое может быть рассчитано по изменению энергии Гиббса, реакции:

$$E^0 = - \frac{-\Delta G^0}{nF} \quad (1.6)$$

где $-\Delta G^0$ – изменение реакции энергии Гиббса; n – валентность (изменение); F – число Фарадея; E^0 – стандартная ЭДС гальванической цепи.

Данное изменение энергии Гиббса можно определить из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.8)$$

ΔH^0 – изменение энтальпии реакции, Дж;

ΔS^0 – суммарное изменение энтропии реакции, Дж/(моль·К);

Для расчета термодинамических величин основных реакций, протекающих в электролизере, используют справочные термодинамические данные компонентов расплава, приводимые в литературе.

Энтальпия и ее изменения являются функциями состояния, поэтому при любом пути перехода системы из первого состояния во второе разность энтальпий будет одной и той же [3].

Применяя справочные значения изменения энтальпий для компонентов реакции и с учетом уравнения получаем:

$$\Delta H_{\text{общ}}^0 = \left(\frac{1,43}{\eta} + 4,91 \right), \frac{\text{кВт}\cdot\text{ч}}{\text{кг Al}} \quad (1.9)$$

$$\text{При } \eta = 1, \Delta H_{\text{общ}}^0 = 6,34 \frac{\text{кВт}\cdot\text{ч}}{\text{кг Al}}$$

Полезной работой является только та часть, которая идет на повышение энтальпии, эта часть составляет около 45% от всей затраченной работы.

1.1.3 Свойства электролитов

Основу промышленного электролита (около 80%) составляет криолит – Na_3AlF_6 , при этом электролит содержит: AlF_3 – 6-13%, CaF_2 – 4-8%, Al_2O_3 – 2-4%, а также может содержать LiF , MgF_2 , KF , NaCl . Кроме основных компонентов электролит содержит примеси: оксиды железа, кремния, меди, фосфора, серы и других элементов, попадающие в АЭ от анода, катода или с сырьем – всего до 24 компонентов [5].

Функции электролита, как диссипативной системы:

- растворение глинозема и образование ионов, пригодных для электролитического разложения;

- прохождение электрического тока от анода к катоду;
- произведенное разделение на катоде алюминия, а также выделяющегося на аноде CO_2 .
- обеспечение протекания электродных реакций;
- эвакуация продуктов анодных реакций.

Электролит является хорошим растворителем глинозема, обладает хорошей электропроводностью и имеет более высокое напряжение разложения, чем Al_2O_3 , что очень важно для технологии алюминиевого производства [6]. Одним из главных характеристик электролита является криолитовое отношение (КО) – молярное отношение NaF к AlF_3 , современное промышленное значение КО = 2,1-2,3 [8].

Физико-химические свойства электролита определяются свойствами его компонентов и продуктов их взаимодействия. К основным физико-химическим свойствам относятся: температура ликвидуса, растворимость глинозема, электропроводность, плотность, вязкость, поверхностное натяжение и давление насыщенных паров.

Растворимость глинозема в электролите имеет большое практическое значение. Многочисленные исследования установили, что растворимость Al_2O_3 в криолите при уменьшении КО понижается. Для расплава с избытком AlF_3 , соответствующим КО 2,2—2,4, растворимость глинозема снижается до 8—10 %. Также известно, что КО определяет и растворимость восстановленного алюминия. При уменьшении КО с 2,5 до 2,1 растворимость алюминия уменьшается от 0,044 до 0,023 % масс, что означает возможное существенное увеличение выхода по току, до 3% [7].

Для технологического процесса существенное значение имеет удельная электропроводность электролита. От величины падения напряжения в электролите зависит расход электроэнергии ванны, поэтому данная тема

исследовалась многократно. Основные факторы, влияющие на проводимость электролита: состав и температура. Зависимость электропроводности от содержания добавок различается [8].

При увеличении концентрации Al_2O_3 и AlF_3 проводимость падает [10]. С повышением температуры электропроводимость. В расчетах обычно используется обратная величина – удельное электросопротивление.

Важное технологическое свойство электролита – вязкость. От нее зависят скорости переноса электролита и растворенного металла, движение пузырей на подошве анода, скорость переноса растворенного глинозема [8]. Для снижения вязкости используется AlF_3 , увеличение температуры также снижает вязкость, но это отрицательно сказывается на технико-экономических показателях работы электролизера.

Давление и состав насыщенного пара над электролитом влияют на потерю фторида во время испарения. Важным показателем пара над расплавом находится $NaAlF_4$ с $KO = 1$. Поэтому в результате испарения электролит не только меняет состав, но и становится более щелочным.

При увеличении содержания глинозема в электролите давление насыщенных паров всех компонентов системы понижается [11]. Высокое давление насыщенных паров фторидов натрия и алюминия приводит к потере этих компонентов в процессе электролиза вследствие испарения.

1.1.4 Кинетика электродных процессов

В технологии электролиза основополагающую роль играют процессы переноса заряда, вещества и тепла. Эти процессы описываются величинами соответствующих потоков. Поток электрических зарядов j_e описывается законом Ома по выражению (2.1):

$$j_e = -\varkappa \nabla \varphi \quad \left(\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right) \quad (2.1)$$

где \varkappa – удельная электропроводность; $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$

$\nabla \varphi$ – градиент потенциала, В/м

Если считать поток одномерным и его градиент заменить конечным приращением, то выражение (2.1) можно преобразовать:

$$\nabla \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \approx \frac{U}{l} \quad (2.2)$$

$$I = j_e \cdot S = \frac{U}{R} = \frac{U}{\rho \frac{l}{S}} \quad (2.3)$$

Отсюда следует:

$$U = j_e \cdot \rho \cdot l \quad (2.4)$$

где U – разность потенциалов (напряжение), В;

R – сопротивление, Ом; ρ – удельное сопротивление, Ом·см; l – длина проводника, м; S – площадь проводника, м²;

Таким образом, для снижения расхода электроэнергии и повышения энергоэффективности важно иметь электролиты с высокой электропроводностью, так как это позволяет увеличивать силу (плотность) тока без нарушения энергетического баланса электролизера. Электропроводность электролита снижается при увеличении концентрации Al_2O_3 и повышении содержания AlF_3 . Проводимость алюминия зависит от наличия примесей, особенно сильно снижают электропроводность марганец, титан, хром, ванадий [7]. Крайне отрицательно на электропроводность влияет наличие в электролите частиц углерода (пены).

Удельные электропроводности материалов, используемых в процессе производства алюминия, сильно отличаются и изменяются в зависимости от

температуры. У электролита и углерода с ростом температуры проводимость растёт, у металлов снижается.

Аналогично согласно закону Фика описывается поток вещества:

$$j_m = -D \nabla C \quad \left(\frac{\text{Моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right) \quad (2.5)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

∇C – градиент концентраций, $\frac{\text{Моль}}{\text{м}^4}$

Для одномерного потока выражение имеет вид:

$$j_m = D \frac{\Delta C}{\delta} \quad (2.6)$$

где ΔC – разность концентраций вещества, $\text{моль}/\text{м}^3$;

δ – толщина слоя, в котором имеет место разность концентраций.

При анодном и при катодном слое электролита δ сильно различаются и зависят от перемешивания. Величина D непосредственно связана со структурой расплавленной соли (составом электролита) и температурой: чем ниже температура и более крупные частицы в расплаве, тем менее они подвижны, тем меньше коэффициент диффузии.

При электролизе вещество переносится не только диффузией, но и конвекцией, в этом случае поток определяется концентрацией C и скоростью V , тогда выражение (2.6) принимает вид:

$$j_m = D \frac{\Delta C}{\delta} + CV \quad (2.7)$$

Где δ – толщина диффузионного слоя Нернста

C – концентрация вещества в объёме

ΔC – разность концентрации в объёме и у поверхности

При большом значении δ первое слагаемое стремится к нулю, поэтому перенос осуществляется главным образом за счет конвективной диффузии. Это

дает основание считать, что в основном объеме электролита концентрации всех его компонентов примерно одинаковы. На границах раздела напротив, процесс протекает за счет первого слагаемого.

Перенос тепла в электролизере описывается величиной теплового потока j_q в соответствии с законом Фурье:

$$j_q = -\lambda \nabla T = -\lambda \frac{\Delta T}{\delta} \quad (2.8)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·К;

∇T – градиент температуры; ΔT – разница температур, °С; δ – толщина слоя.

Коэффициент теплопроводности λ зависит от температуры и рода вещества, в котором наблюдается перепад температуры ΔT . Теплопроводность расплава уменьшается с повышением содержания AlF_3 и увеличением концентрации глинозема.

У материалов, применяемых в конструкции электролизера, коэффициенты λ сильно отличаются, из чего следует, что тепловые потоки внутри. Известно, что наименьшей величиной λ обладает воздух, поэтому воздушные промежутки даже малой величины, допущенные во время монтажа катодного устройства, могут очень сильно влиять на перераспределение тепловых потоков.

Количество тепла, передаваемое от твердого тела внутрь жидкости, определяется законом Ньютона:

$$q = \alpha (T_n - T_{cp}) \quad (2.9)$$

где α – коэффициент теплообмена, Вт/м²·К;

Коэффициент теплообмена, как правило, в различных точках поверхности различается и зависит от природы вещества, скорости обтекания, ориентации отдающей и принимающей тепло поверхностей.

2. Электролизёр как диссипативная система

2.1 Подсистемы электролизёра

Главной функцией электролизера является преобразование сырья и затрачиваемой электрической энергии в готовый продукт – алюминий. При этом большая часть электрической энергии не идет на повышение энтальпии, а переносится в виде тепла в окружающую среду. Переход части энергии упорядоченных процессов (в данном случае части электрической работы) в энергию неупорядоченных процессов, в конечном счёте - в теплоту, называется диссипацией. Системы, образующиеся в неравновесной области вследствие притока отрицательной энтропии и характеризующиеся кооперативным поведением подсистем, называются диссипативными (от французского *dissipation* - рассеяние, растрата).

Впервые термин «диссипативная система» был введен Ильей Пригожиным. По теории Пригожина, диссипативная система – это открытая система, оперирующая вдали от термодинамического равновесия. В каждой системе могут быть выделены подсистемы, которые могут рассматриваться как псевдо-самостоятельные системы [10]. Диссипативная структура не только сохраняется в далеком от равновесия состоянии, но может и подвергнуться развитию. Каждая диссипативная система имеет определенные управляющие параметры. Электролизер, состояние и характеристики которого определяются притоком электрической энергии и способностью рассеивать эту энергию в окружающую среду необходимо рассматривать как сложную диссипативную систему, состоящую из множества подсистем. Признаки, описывающие ванну как диссипативную систему:

- питание высокоорганизованным продуктом, который поддерживает жизнедеятельность системы. Этим продуктом являются электроны, при большем потенциале, чем покидающие ванну.
- кооперативное поведение подсистем – все подсистемы электролизера активно взаимодействуют друг с другом. Результатом этого взаимодействия является конечное состояние ванны.
- множественность стационарных состояний системы, так как каждая подсистема имеет нелинейное поведение.
- чувствительность к граничным условиям.
- наличие точек бифуркации – когда при определенном воздействии система может изменять установившийся режим работы.
- минимальная диссипация – рассеяние энергии.

Выделяют следующие подсистемы: анод, электролит, катод, катодный алюминий, ошиновка, система газоочистки, система питания (АПП), система управления (АСУ ТП) (рисунок 2). Каждая система (подсистема) характеризуется определенными свойствами:

- массой;
- формой;
- составом;
- физическими и химическими свойствами;
- полями (температур, концентраций, электрических потенциалов, магнитных полей, скоростей, механических напряжений);
- потоками, входящими и выходящими из системы;
- положением по отношению к другим подсистемам.

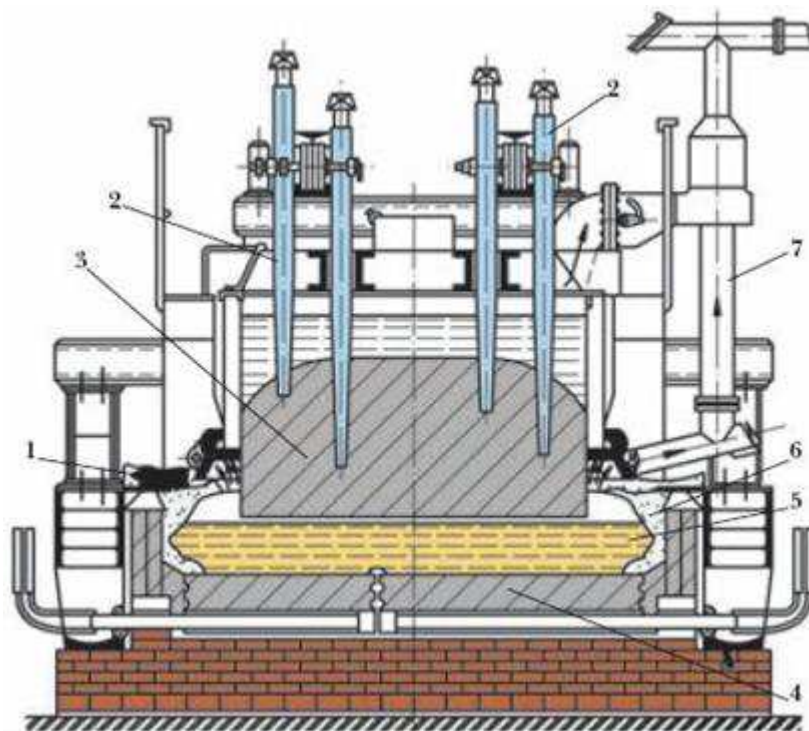


Рисунок 2 - Подсистемы АЭ, ВТ (поперечный разрез): 1 - кожух; 2 - анододержатель; 3 - анод; 4 - катод (угольная футеровка); 5 - расплавленный алюминий; 6 - глинозем; 7 – газоходы

В процессе взаимодействия, подсистемы вызывают взаимное изменение свойств. Взаимодействия подсистем зависит от величин потоков энергии, тепла и вещества. Результат взаимодействия проявляется во множественности стационарных состояний системы.

2.1.1 Анод

Аноды СА АЭ предназначены:

- 1) Подвода тока;
- 2) Подвод вещества;
- 3) Реализация реакции на подошве анода;
- 4) Отвод тепла через тело анода и стальные штыри.

Анодное устройство СА состоит из угольного тела анода с установленными в него анодными штырями, анодной рамы, анодного кожуха и механизма перемещения анода (рисунок 2). Угольное тело является композитным материалом, формирующимся из смеси «нефтяного кокса» и «жидкого каменноугольного пека» [12].

Сама «подсистема анод» со всеми своими свойствами оказывает влияние на следующие технико-экономические показатели:

- расход углерода;
- расход электроэнергии;
- выход по току;
- качество производимого металла;
- экологические показатели;
- трудозатраты.

На исследуемых АЭ, как на большинстве заводов РУСАЛа используются аноды СА с применением так называемой технологии «сухого анода, которая является более экологичной и безопасной, чем технология «жирного анода». Экономическая выгода состоит в низком расходе углерода и падении напряжения в аноде. Однако для достижения требуемых качеств анода необходимо поддерживать требуемые параметры здоровья (Таблица 2) и уделять внимание изучению физико-химических свойств анодов и процессов, протекающих в них, в первую очередь жидкой фазы анода – коксо-пековой

композиции (КПК), свойства которой напрямую влияют на качество и свойства формируемого анода.

Таблица 2 - Параметры здоровья анода СА [13]

№	Параметр	Здоровый анод	Больной анод
1) Форма			
1	Столб анода, м	1,65-1,69	<1,60 или >1,70
2	Уровень Коксопековой композиции, см	32-38	<32
3	Высота конуса спекания по периферии анода, м	$\geq 0,60$	<0,60
4	Наличие трещин на подошве анода, м (рисунок 4)	<0,10	>0,10
5	Наличие «шеек» и отсутствующих углов по периферии анода.	0	1 и более
2) Массой			
6	Пустота от поверхности анода до верхнего края кожуха, м	0,05-0,13	>0,13
7	Величина нижней части анода «ножка», м	<0,18	>0,18
3) Составом			
8	Температура Коксо-пековой композиции, °С	130-150	>150
9	Процентное содержание пека в анодной массе, %	27,5-30,5	>30,5 или <27,5
10	Оценка Коксо-пековой композиции (согласно ТРП, определяется визуально)	3,55-3,60	<3,55 или >3,6
4) Физическими свойствами			
11	Количество штырей с нарушением минимального расстояния от подошвы анода, шт.	< 3	>3
12	Перепад напряжения в аноде, мВ	<500	>550*
13	Расстояние от нижней части штыря до подошвы анода, см	22,5-23,5	<22

*Значения от 500 мВ до 550мВ- являются пограничными.



Рисунок 3 - Подошва анода (без отклонений от технологических параметров)



Рисунок 4 - Подошва анода (с отклонениями от технологических параметров)

2.1.1.1 Анодная масса

Конечные свойства и состав анода определяет загружаемая анодная масса (АМ). При формировании анода важное значение имеют параметры АМ, наследуемые от применяемого сырья: пористость, содержание связующего, влаги, золы и примесей, коэффициент текучести, УЭС, прочность на сжатие. Крайне нежелательными примесями, влияющими на характеристики получаемого анода являются натрий (Na) и сера (S). Натрий повышает реакционную способность анода, что приводит к повышению расхода АМ. Сера в определенной степени снижает реакционную способность, но образуя

сернистый ангидрид, способствует коррозии поверхности штыря. Образующаяся сульфидная пленка, увеличивает перепад напряжения на границе «стальной штырь-анод» и приводит к разогреву анода в токопроводящей зоне. В результате снижается срок службы штырей, увеличивается расход электроэнергии, в целом снижается производительность электролизера.

При работе СА по технологии сухого анода важно, чтобы брикеты анодной массы не плавилась на поверхности[11]. Это достигается содержанием пека в анодной массе (таблицы 2,3) Скорость сгорания анода в среднем по АЭ составляет:0,016-0,017 м/сутки. При этом регулировка положения анода относительно зеркала металла (МПП) регулируется основными домкратами в количестве 4 шт. Для передвижения кожуха анода относительно анодной рамы так же используют вспомогательные домкраты. При достижении массой зоны коксования, количество пека должно быть достаточным для заполнения пустот между частицами кокса. Получение такого баланса является ключевым для правильной работы сухого анода.

Таблица 3 - Сравнительные характеристики АМ

	удельное электросопротивление, мкОм×м	механическая прочность, МПа	разрушаемость в токе CO ₂ , мг/(см ² ×ч).
"Жирная" АМ	75-80	25-30	50-60
"Сухая" АМ	65-70	35-40	25-30

Основными требованиями, предъявляемые к поверхности СА, состояние которой должна обеспечивать анодная масса:

-формирование в зоне коксопекковой композиции (КПК) однородного слоя пластичной массы, обеспечивающего герметизацию и достаточное гидростатическое давление для формирования анода.

-обеспечения слоя смазки из связующего между стенкой анодного и анодом.

- «сухая» анодная масса должна обеспечивать открытое состояние лунки после извлечения штыря при перестановки до 5-7 минут.

Свойства анодной массы характеризуется свойствами кокса-наполнителя и условиями его прокалки, свойствами связующего пека и условиями пекоподготовки, процессом смешивания.

2.1.1.2 Токоподводящие штыри

Токоподводящие штыри являются элементами конструкции анода СА. Штыри служат для подвода тока, отвода тепла от анода, подвески и перемещения анода. Тепловые потери через штыри зависят от формулы (2.8). Параметры здоровья штыря, влияющие на свойства анодах (таблица 2):

- размер и форма – изменяются в процессе эксплуатации (изменение веса от 216 до 208 кг;

- наличие контакта между штырем и телом анода – зависит текучести массы, параметров анода и чистоты штыря;

- наличие контакта между штырем и ошиновкой – зависит от чистоты ошиновки и штанги штыря (перепад между контактами ошиновки и штангой=6 мВ, токовая нагрузка на 1 штырь не более 3 кА);

- расстояние от подошвы анода до конца штыря – влияет на значение сопротивления в аноде, температурный режим анода (не менее 22 см и не более 23 см);

- чистота штыря (отсутствие окалины) – влияет на качество контакта между штырем и анодом, присутствие окалины отрицательно сказывается на качестве металла;

- качество вторичного анода (подштыревая пробка) – должна быть прочной и обеспечивать надежный контакт штырь-анод.

От состояния штырей во многом зависят параметры работы АЭ: расход электроэнергии, сортность, расход анодной массы, выход угольной пены,

состояние боковой поверхности анода, температурный режим и наличие трещин в нижней зоне анода. Точность и правильность установки штыря и подштыревая масса (загружается при перестановке штырей -2 пакета по 10 кг) с низким удельным электрическим сопротивлением, позволяют добиться низкого падения напряжения в аноде (>500 мВ) [11].

Средний срок службы штырей на ПАО «РУСАЛ-Братск» -18 месяцев.

Параметры здоровья штырей:

- Очищенный от окалины.
- Длина штыря не менее 199 см.
- Вес штыря не менее 208 кг.

2.1.2 Электролит

2.1.2.1 Укрытие

Для электролизеров с анодом Содерберга в качестве укрытия используется глинозем. Он также выполняет и другие функции: он также выполняет функции сохранения тепла в ванной, фильтрование от выброса в атмосферу пыли и фторированного водорода, формирует защитное покрытие анода от воздействия рабочей среды.

На данные процессы влияет множество характеристик исходного сырья, а также конструкция ванны. Не растворившаяся при загрузке часть глинозема образует осадки и коржи, приводящие к появлению горизонтальных токов в металле и снижению выхода по току, а также повышению падения напряжения в подине, уменьшению срока службы электролизера, дополнительным трудозатратам и ухудшению экологической ситуации.

Различия в свойствах глинозема могут быть весьма существенными и зависят от некоторых свойств бокситов и нефелинов, так же благодаря технологиям получения.

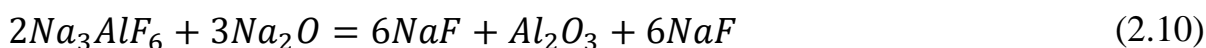
К важным характеристикам сырья, которые воздействуют на основные критерии процесса относятся: угол откоса, химические и гранулометрические фазовые составы, площадь соприкосновения, время истекания и теплопроводность.

Важными аспектами технологиями процесса являются химические составы газов, отходящих от субстанций изменение времени растворения глинозема, уменьшение выхода по силе тока. Основные примеси которые содержатся в промышленном глиноземе: Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, SiO₂, V₂O₅, CaO, ZnO, P₂O₃, сульфаты, влага и другие (таблица 4) [14].

Таблица 4 - Условия влияющие на глинозем по ГОСТ 6912.1-93

Марка	Содержание примесей, %мас.					ППП,%
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂ +V ₂ O ₅ + Cr ₂ O ₃ +MnO	ZnO	Na ₂ O+K ₂ O	
ГОО	0,02	0,03	0,01	0,01	0,04	0,6
ГО	0,03	0,05	0,02	0,02	0,05	0,7
Г1	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04	0,7

В большинстве глиноземов содержание Na₂O, K₂O, как правило, согласно ГОСТ 6912.1-93 (таблица 4). Эти примеси меняют весь химический состав электролита, при взаимодействии с криолитом и фтористым алюминием по реакциям (2.10), (2.11).



Оксиды Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂, V₂O₅, P₂O₅ являются более электроположительными, чем алюминий, поэтому разлагаются электролитически. Выделяясь на катоде, эти примеси загрязняют алюминий снижая технико-экономические параметры производства. Примеси фосфора в алюминии влияют на температурную хрупкость сплава, а также сопротивление

материала воздействию окружающей среды. Наличие в электролите P_2O_5 влияет на содержание влаги в частицах угольных и способствует образованию «пены» и низкому эффекту отслоения от рабочей субстанции. Так же из-за присутствия данного состава увеличивается электросопротивление и перегрев электролизера. Зависимость температуры электролита от содержания примеси P_2O_5 показана в таблице 5, находящаяся в глиноземе согласно данным, в обзоре Сираева Н.С. [15].

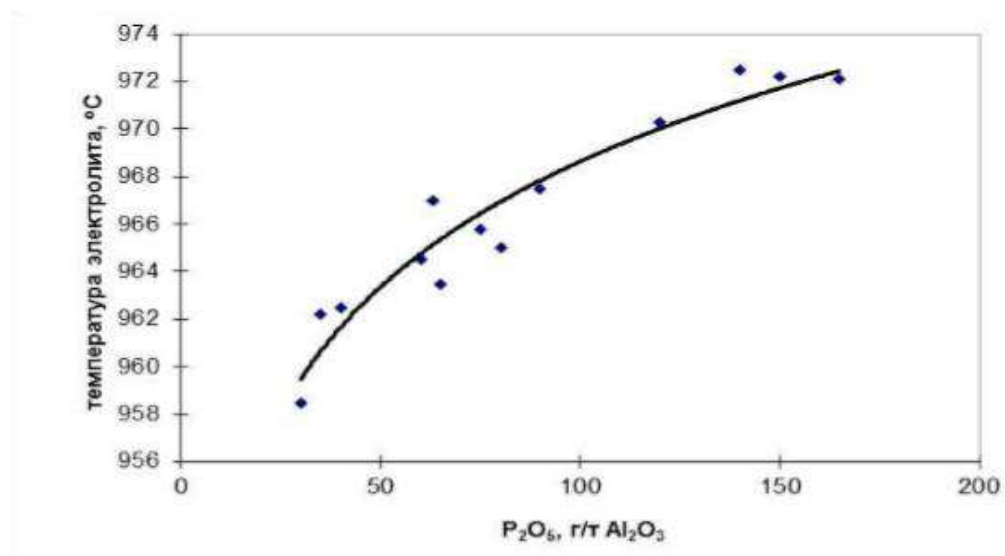


Рисунок 5 - Зависимость температуры при содержании примеси P_2O_5 в глиноземе

В данном исследовании [15] рассмотрено то, что использование глинозёма, содержащего примесь P_2O_5 0,008-0,014% мас. приводит к росту температуры с 962 до 972°C, повышенному расходу фтористых солей на 22%, снижению выхода по току более чем на 2%, электроэнергии на 520 кВт·ч/т Al. В работе сделан анализ литературы, посвященной влиянию примесей на ВТ, и приведены данные собственных лабораторных измерений и моделирования. Снижение выхода по току циклическими окислительно-восстановительными реакциями, включающими повторное окисление восстановленного металла кислородом воздуха. Фролова Э.Б. [16] предположила, что значительная часть снижения выхода по току из-за примеси фосфора, происходит благодаря

повышению температуры электролита по причинам, описанным выше. Герлах Дж. [17] и Денингер Л. [17] предположили, что происходят циклические окислительно-восстановительные реакции между P^{5+} и P^{3+} при низких концентрациях и между P^{5+}/P^{3+} и P при высоких концентрациях. Частицы, которые имеют одно валентное состояние, восстанавливаются на катоде, а так же в электролите. Но влияние такого механизма на выход по току невелико, так как концентрация примесей мала. Примеси, присутствующие в электролите в более чем одном окисленном состоянии, должны принимать участие в циклических окислительно-восстановительных реакциях.

Не накапливаются в электролите более электроположительные примеси металлов. Некоторая основа катионов примесей Ti, Cu, Ni, Mn, V самовосстанавливаются на катоде [18, 19]. Такие примеси как Si (70-93%), Fe (60-75%), Ti (0,33-0,45%), V (0,15-0,3%), P (50%) уничтожаются в виде летучих соединений (SiF_4) с исходящими газами [20-22], частично присоединяясь к твёрдым угольным частицам и к глинозёмной пыли [21]. Около 50% примеси фосфора удаляется с угольной пеной [12].

Гранулометрический состав определяется размером и распределением частиц глинозема по размеру. Гранулометрический состав определяют по ситовому методу. Ситовый анализ с сухим рассевом позволяет получить значение самой мелкой фракции, до 45 мкм. Более мелкие фракции ситовым методом можно выделить с помощью мокрого отсева достаточно длительного и трудоёмкого [13]. Поэтому на многих заводах используется лазерный гранулометр, который позволяет очень быстро определить гранулометрический состав, охватывающий диапазон от 1 до 200 мкм. На рисунке 6 представлены примеры кривых распределения частиц глинозема по крупности.

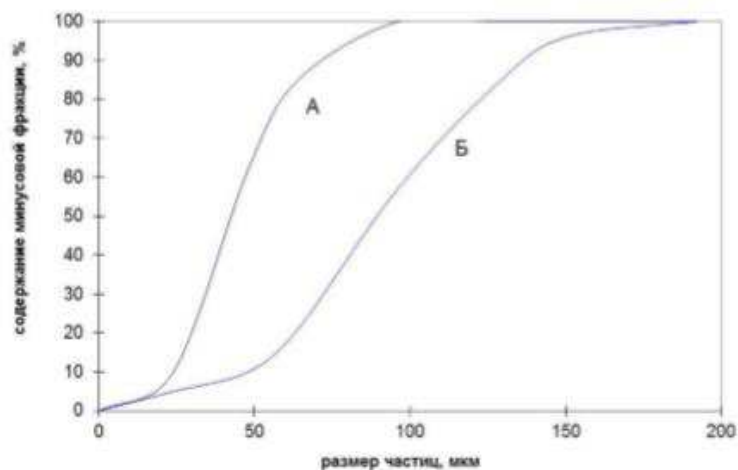


Рисунок 6 - Распределение по крупности частиц глинозема различных заводов: А-отечественный, Б-импортный.

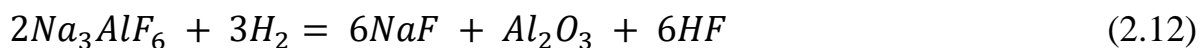
Некоторые частицы, которые крупнее 150 мкм пропадают в электролите довольно долго, и именно из-за этого их минимальное содержание не должно быть выше 20 [13]. Присутствие мелких частиц оказывает воздействие в первую очередь на опыление при перемещении глинозема и загрузки в ванну. Возможно наблюдение эффекта пылевого «гейзера», данный эффект негативно сказывается на количестве вовлекаемого сырья и на экологической ситуации. Процесс происходит из-за фракции сверх малого размером в 45 мкм. Повышается количество фракции –45 мкм, увеличивается время растворения глинозема в электролите, так же ухудшается его адсорбционная способность при нахождении на корке и в сухой газоочистке, увеличивается время образования корки, ее теплопроводность и уменьшается прочность.

Из вышеперечисленного возможно сделать вывод о том, что оптимальным размером частиц является – 70 мкм. А содержание его фракции –45 мкм не более 38% [23].

Нахождение влаги в глиноземе выявляется, технологией его производства и гигроскопичностью готового продукта, зависящая от его фазового состава, крупности кристаллов, наличия в нем щелочи и других факторов. В практике электролиза обычно пользуются показателем «Потери при прокаливании»

(ППП), которые определяются при нагревании в диапазоне температур 300-1100°C. Величина ППП показывает наличие влаги, которая входит в состав химического соединения, а также адсорбированные газы.

Вода, попадающая вместе с глиноземом в АЭ, взаимодействует с криолитом или фторидом алюминия по реакциям (2.12), (2.13) в результате чего происходит потеря AlF_3 , повышается КО.



Учитывая положительное и отрицательное влияние воды на технологию электролиза, разные авторы полагают что ее суммарное значение не должно превышать 2,5 - 3% [20].

Фазовый состав глинозема влияет на кинетику его растворения в электролите. Обычно глинозем содержит 2-35% α - Al_2O_3 , оставшаяся часть это γ - Al_2O_3 .

Модификация данного α - Al_2O_3 , стабильная, растворяется дольше, чем γ - Al_2O_3 . Благодаря этому глинозем с огромным содержанием α - Al_2O_3 получается образованием осадка на поддоне электролизера. При высоком содержании α - Al_2O_3 образование корки протекает значительно медленнее, а при α - $Al_2O_3 > 50\%$ она не образуется, это приводит к увеличению потерь фторидов, тепла, ухудшению экологии. С ростом содержания α - Al_2O_3 плотность корки увеличивается, что также увеличивает потери тепла.

Плотность глинозема определяет соотношение его массы и объема. Она зависит от гранулометрического состава. Большое количество тонких фракций Al_2O_3 приводит к увеличению плотности, что в свою очередь поднимает теплопроводность глинозема.

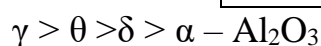
В продуктах кальцинации гидроксидов алюминия, помимо α -модификации Al_2O_3 были идентифицированы следующие промежуточные фазы:

$\chi, \gamma, \eta, \delta, \kappa, \beta, \theta, \rho, \xi$ - Al_2O_3 . При температурах выше 400-500 °С устойчивой фазой является корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Несмотря на одинаковый химический состав, переходные формы Al_2O_3 значительно различаются по своей кристаллической структуре и физико-химическим свойствам, которые зависят от свойств исходного гидроксида алюминия. Количественные соотношения содержания различных фаз определяются условиями получения глинозема.

Фазовый состав влияет на кинетику растворения глинозема в электролите. Скорость растворения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является наиболее медленной по сравнению со скоростями растворения других модификаций глинозема. Скорость растворения уменьшается в следующем ряду

Таблица 5 – Энтальпия растворения $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ в криолите при 1290 К

% мас. Al_2O_3	$\Delta H_{p, \text{кДж/моль}}$	
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
0	257	219
1	209	171
2	180	142
3	163	127
4	155	125
5	146	108
6	146	108
7	146	108
8	146	108



Модификация $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, как более стабильная, растворяется медленнее, чем менее устойчивая $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ и переходные формы $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$ и др. Энтальпия эндотермического процесса растворения ($\Delta H_{p,}$) $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ выше, чем $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. В таблице 5 представлены данные [21] энтальпии растворения $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ при различной концентрации Al_2O_3 в криолите.

Глинозем с большим содержанием $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ является источником образования осадков на подине АЭ.

Процесс образования корки протекает медленнее при больших содержаниях $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, а в некоторых случаях она вообще не образуется (при $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 > 50\%$) [24]. В результате увеличивается время «открытого» электролизера, что приводит к увеличению потерь фторидов, объема газа, поступающего в атмосферу корпуса, потерь тепла. Плотность корок увеличивается с ростом содержания $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, что в свою очередь увеличивает теплопроводность и потери тепла через корку. Содержание $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ неодинаково в различных размерных фракциях глинозема. Необходимо отметить, что более мелкие фракции обладают менее развитой поверхностью и содержат больше $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Различают истинную плотность глинозема ($\rho_{\text{и}}$), насыпную ($\rho_{\text{н}}$) и плотность при уплотнении ($\rho_{\text{у}}$). Величины $\rho_{\text{и}}$, $\rho_{\text{н}}$ и $\rho_{\text{у}}$ имеют значения 3,5-3,8; 0,8-1,0; 0,9-1,3 г/см³ соответственно. В практике электролиза наибольший интерес представляют величины $\rho_{\text{н}}$ и $\rho_{\text{у}}$, поскольку они определяют соотношение массы к объему глинозема. Величины $\rho_{\text{н}}$ и $\rho_{\text{у}}$ зависят от гранулометрического состава глинозема. Увеличение количества тонких фракций глинозема приводят к увеличению, как $\rho_{\text{н}}$, так и $\rho_{\text{у}}$. Увеличение $\rho_{\text{н}}$ и $\rho_{\text{у}}$ при увеличении содержания тонких фракций объясняется более эффективным заполнением промежутков между крупными частицами. В свою очередь увеличение $\rho_{\text{н}}$ и $\rho_{\text{у}}$ приводит к повышению теплопроводности.

Способность глиноземного сырья проводить тепло, влияет на температурный баланс электролизера и температуру электролита, а также на уровень электролита и на другие характеристики. Согласно данным [25] зависимость коэффициента теплопроводности глинозема (λ) от содержания $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ и температуры описывается эмпирическим уравнением:

$$\lambda = 0,122 + 0,11 \times \alpha + 0,0103 * 10^{-2} \times T, \frac{\text{Дж}}{\text{м}\cdot\text{К}} \quad (2.14)$$

где α – содержание $\alpha - Al_2O_3$ в долях единиц,

T – температура в °C.

Таблица 6 – Влияние характеристик глинозема на ТЭП

Показатель	$\alpha - Al_2O_3$, %	H_2O , %	ППП, %	«-45 мкм», %	Na_2O , %	CaO , %
ВПТ, %	-0,05	н/д	н/д	-0,04	н/д	н/д
Расход Al_2O_3 , кг/тн	н/д	18,9	17,2	0,63	8,5	7,4
Расход AlF_3 , кг/тн	н/д	н/д	10,3	н/д	34	18,9
Срок службы катода, мес	-0,6	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д

Теплопроводность увеличивается с увеличением плотности при уплотнении и температуры. Таким образом, наиболее низкой теплопроводностью обладают глиноземы с низким содержанием $\alpha - Al_2O_3$, фракции « - 45 мкм» и меньшей плотностью при уплотнении. В работе [23] (таблица 6) приведены данные о зависимости изменения ТЭП при изменении характеристик глинозема на 1%.

Таким образом, основными параметрами здоровья для глинозема, влияющими на выход по току, являются содержание $\alpha - Al_2O_3$ и фракции «-45 мкм».

2.1.2.2 Расплав

Электролит – это подсистема электролизера, основной функцией которой является растворение глинозема. Важным свойством электролита является то, что он является хорошим проводником и не разлагается при электролизе [24].

Электролит включает в себя две части, непосредственно жидкий электролит и твердую часть: электролитную корку, гарниссаж, настыль, электролит внутри угольных блоков.

Все эти части электролита имеют различный состав, который включает в себя множество компонентов и параметров, влияющих на свойства электролита.

Назначение электролита:

- Растворять глинозем;
- Пропускать постоянный ток от анода к катоду;
- Выделять на границах раздела алюминий и углекислый газ за счет разряда ионов;
- Разделять прикатодное и прианодное пространства с продуктами электролиза;
- Действовать как генератор тепла.

Состав электролита определяет его термодинамические и кинетические свойства. Примерный состав современных электролитов: Na_3AlF_6 – 80%, Al_2O_3 – 4-7%, AlF_3 – 9-12%, CaF_2 – 4-7%.

Основным компонентом промышленного электролита является криолит – Na_3AlF_6 , благодаря своей способности растворять глинозем. Состояние электролита в различных температурных фазах можно рассмотреть на диаграмме состояния системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 7).

Линия ликвидуса А-В-С отделяет область, в которой глинозем полностью растворен. Линиями А-А1-В и С-В-С1 определены области, в которых существуют смеси твердых и жидких фаз, указанные на (рисунке 7). При данном составе разница температур между Т и ТЛ называется перегревом. Из чего следует, что при увеличении концентрации глинозема в электролите, температура начала кристаллизации снижается, а перегрев (при постоянной температуре электролита) увеличивается. Ниже линии А1-В- расплав полностью затвердевает [26].

Физико-химические свойства электролита определяются свойствами его компонентов и продуктов их взаимодействия.

К основным физико-химическим свойствам относятся: температура ликвидуса, растворимость глинозема, плотность, электропроводность, вязкость, поверхностное натяжение и давление насыщенных паров [27].

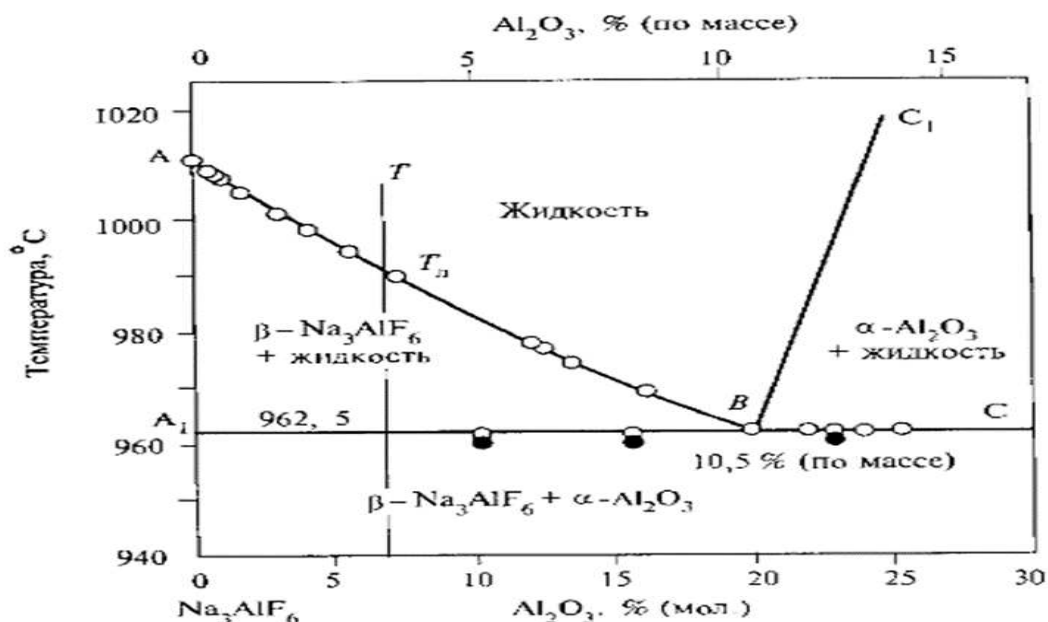


Рисунок 7 - Диаграмма состояния системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$

Для технологического процесса существенное значение имеет электропроводность электролита. От величины падения напряжения в электролите зависит расход электроэнергии. Удельная электропроводность электролита зависит от температуры и состава электролита. Наиболее точным, для определения удельной электропроводности, считается уравнение [13].

$$\ln \chi = 2,0156 - \frac{2068,4}{t + 273} + 0,4349(BR) - 0,0207(\text{Al}_2\text{O}_3) - 0,0050(\text{CaF}_2) - 0,00166(\text{MgF}_2) + 0,0178(\text{LiF}) + 0,077(\text{LiF}_3\text{AlF}_6) \quad (2.15)$$

Данное уравнение обладает достаточной точностью для промышленного применения. Так при изменении содержания глинозема в расплаве от 2 до 15% его удельная электропроводность уменьшается от 2,6 до 1,9 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. В расчетах обычно используются величина обратная – удельное электросопротивление.

Большое влияние на процесс электролиза оказывает вязкость электролита, от нее зависят скорость диффузии компонентов электролита, движение металла и капелек алюминия в электролите, удаление анодных газов и другие процессы. Высокая вязкость благоприятна для уменьшения переноса растворенного металла к аноду. Увеличение температуры снижает вязкость, но это отрицательно сказывается на ТЭП. Увеличению вязкости электролита способствует добавка Al_2O_3 , это объясняется повышением в расплаве концентрации громоздких комплексных ионов типа AlO^{2-} и AlO^+ , которые увеличивают внутреннее трение, а, следовательно, и вязкость расплава.

Коэффициентом вязкости (η) называется коэффициент пропорциональности в уравнении Ньютона для силы трения между двумя слоями жидкости, движущимися параллельно и ламинарно:

$$f = \eta \cdot S \cdot \frac{dV}{dx}, \quad (2.16)$$

где f – сила трения;

S – площадь соприкосновения слоев жидкости;

$\frac{dV}{dx}$ – градиент скорости между слоями по нормали к направлению потока; η

– коэффициент вязкости, измеряемый в мПа·с.

Для улучшения некоторых свойств, в состав электролита вводят различные добавки (в основном фториды), для снижения температуры плавления и улучшения других его физико-химических свойств электролита. При этом отрицательным свойством всех добавок является отрицательное влияние на растворимость глинозема. Примеси, привносимые в электролит с сырьем, такие как оксиды различных химических элементов, частицы углерода, изменяют свойства электролита, как правило, в сторону ухудшения. Параметры здоровья электролита: масса, форма, состав, поля (концентраций, температур, потенциала, скоростей) и граничные условия (ток, температура) КО в молярных единицах, содержание добавок в процентах, а также его уровень в электролизере, выраженный в сантиметрах. Параметры здоровья электролита зависят от типа

электролизера, стратегической политики компании, текущей экономической ситуации и грамотности инженерных кадров [19].

Актуальные параметры здоровья должны обеспечивать высокую производительность, низкий расход электроэнергии, стабильную работу ванны, низкую себестоимость и выполнение экологических требований.

Таблица 7 – Отклонения от параметров здоровья электролита

отклонения	Причины	Последствия
Высокая температура	<ul style="list-style-type: none"> - анодные проблемы - высокое напряжение - высокое либо низкое МПР - высокое КО - низкий уровень металла - запененность электролита 	<ul style="list-style-type: none"> - снижение выхода по току - увеличение расхода энергии - увеличение трудозатрат
Низкая температура	<ul style="list-style-type: none"> - низкое КО - пониженное напряжение - снижение силы тока - изменения в энергетическом балансе - недостаточное укрытие электролизера 	<ul style="list-style-type: none"> - увеличение настыли - снижение объема электролита, - образование осадков - снижение выхода по току
Высокий уровень электролита	<ul style="list-style-type: none"> - высокое КО - высокое напряжение - низкий уровень металла - увеличение частоты АЭ 	<ul style="list-style-type: none"> - потеря производительности - увеличение расхода энергии - уменьшение настыли
Низкий уровень электролита	<ul style="list-style-type: none"> - низкое КО - низкое напряжение - высокий уровень металла 	<ul style="list-style-type: none"> - большие колебания КО - увеличение частоты АЭ - образование осадков, коржей - нестабильная работа ванны
Большие колебания КО	<ul style="list-style-type: none"> - изменение объема электролита - изменение теплового баланса - изменение хим. состава сырья 	<ul style="list-style-type: none"> - снижение выхода по току - нестабильная работа ванны

Критерии, по которым можно идентифицировать болезни электролита: масса, форма (ФРП), состав, поля. Изменение любого из них ведет к изменению состояния электролита и всей диссипативной системы – электролизера. Как и вся система, подсистема электролита чувствительна к граничным условиям.

Изменение этих условий ведет к изменению свойств и технико-экономических показателей системы. Изменения могут происходить как в самом электролите,

так и вызываться другими подсистемами. Возможные отклонения представлены в таблице 7.

Электролит включает в себя несколько частей, которые будут рассмотрены далее.

2.1.2.3 Гарнисаж

Гарнисаж – это электролит, кристаллизующийся у борта АЭ. Его можно рассматривать как подвижную границу с постоянной температурой, равной температуре ликвидуса электролита. Гарнисаж играет решающую роль в обеспечении теплового баланса ванны. В стационарном или близком к нему состоянии, передаваемое на гарнисаж тепло, равно теплу, передаваемому от гарнисажа в окружающую среду, и изменение толщины гарнисажа очень невелико. В таком случае температуру поверхности гарнисажа и температуру стенки катода можно считать почти постоянными, и скорость теплопередачи qS обратно пропорциональна толщине гарнисажа dS :

$$j_q = -\lambda \nabla T = -\lambda \Delta T / \delta \quad (2.17)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м•К;

∇T – градиент температуры; ΔT – разница температур, °С;

δ – толщина слоя.

При наличии растворения и кристаллизации процесс не является стационарным и включает в себя взаимодействие с движущейся жидкостью. Процесс непрерывного плавления и замерзания можно описать выражением (2.18):

$$\delta q = q - q_s \quad (2.18)$$

где q – суммарный теплоперенос.

Если $\delta q > 0$, то происходит плавление гарниссажа, если $\delta q < 0$, идет замерзание.

Образующаяся твердая фаза является конструктивным элементом футеровки, снижает температуру борта и тепловые потери t и носит следующие условные названия: гарниссаж – на боковых стенках в зоне электролита, настыль – на боковых стенках в зоне алюминия и подовая настыль - на подине в зоне металла, корка – между бортами ванны и кожухом анода. Сверху на корку засыпают слой глинозема. Гарниссаж и корка содержат в основном составляющие электролита, настыль может содержать также алюминий. Толщина указанных выше защитных образований должна поддерживаться в пределах 15 см. Настыль и гарниссаж формируют форму рабочего пространства (ФРП) электролизера. ФРП зависит от гидродинамики расплавов, тепловых полей, состава электролита и т.д. Наряду с защитными функциями гарниссаж и настыль работают как температурный буфер. Теплоперенос на границе электролит-гарниссаж описывается уравнением:

$$Q = \alpha \cdot \Delta T \quad (2.19)$$

где:

Q – тепловой поток, Вт/м²

α - коэффициент теплопередачи, Вт/м²·°С;

ΔT – перегрев, °С.

При кристаллизации электролита (формирование гарниссажа или корок вокруг вновь установленного анода) состав застывшего слоя отличается от состава объема расплава, из которого слой образован. По данным Солхейма и Стоена гарниссаж содержат меньше AlF_3 и Al_2O_3 , чем объем расплава. Поэтому электролитная корка, образовавшаяся в пространстве борт-анод, при

обрушении дает осадки, обогащенные по $\text{Na}_3 \text{AlF}_6$. С другой стороны, подобная сегрегация приводит к тому, что при медленном охлаждении и кристаллизации корок и гарнисажа в местах слабой циркуляции электролита, остаточная жидкая фаза в этой области обогащается по Al_2O_3 и AlF_3 . Это приводит к тому, что ликвидус остаточной жидкой фазы падает, и дальнейшая кристаллизация замедляется. Обратной стороной медали является процесс расплавления этих твердых образований. Вследствие постоянного повышения температуры ликвидус расплавление (и растворение глинозема) достаточно медленны.

2.1.2.4. Настыль

Важное свойство электролизера, как диссипативной системы – способность к саморегуляции. В нормальном технологическом режиме хорошо утепленная подина исключает появление «коржей» и «осадков», которые становятся причиной многих технологических осложнений: увеличения падения напряжения, неравномерности токораспределения, наличия горизонтальных токов в металле, вызывающих его интенсивную циркуляцию. В то же время, малая теплоизоляция бортов приводит к появлению настылей, состоящих в основном из твердого криолита и образующихся как в зоне электролита.

Настыль защищает от разрушения угольную футеровку, служит естественным регулятором теплоотдачи ванны. При увеличении температуры настыль растворяется, что приводит к увеличению тепловых потерь и падению температуры.

Важнейшими параметрами здоровья настыли являются: размеры (толщина, длина, высота, объем) и состав. Толщина бортовой настыли в электролите зависит от перегрева электролита. Объем настыли в металле определяется температурой электролита. Плавление и кристаллизация настыли – одна из главных причин изменения состава электролита.

Рисунок 9 иллюстрирует распределение токовой нагрузки в электролизере с различной ФРП. Как при отсутствии достаточной настыли, так и при мощных подовых настылях, увеличиваются горизонтальные составляющие тока, что приводит к «холостым» пробегам электронов и соответственно снижению выхода по току.

Конфигурация настыли переменна и поэтому величина горизонтальных токов не постоянна. Особенно это сказывается на ваннах с большой частотой АЭ и питанием глиноземом при помощи поточных обработок. При форме настыли I рисунка 9, металл оттесняется от бортовой стенки и образует достаточно большой уровень даже при сравнительно небольшом объёме. Высокий уровень алюминия и короткая подовая настыль способствует интенсивной циркуляции металла, под действием сил Лоренца, в периферийных зонах электролизера. Благодаря этому и большому междуполусному расстоянию, достигаются высокие ТЭП.

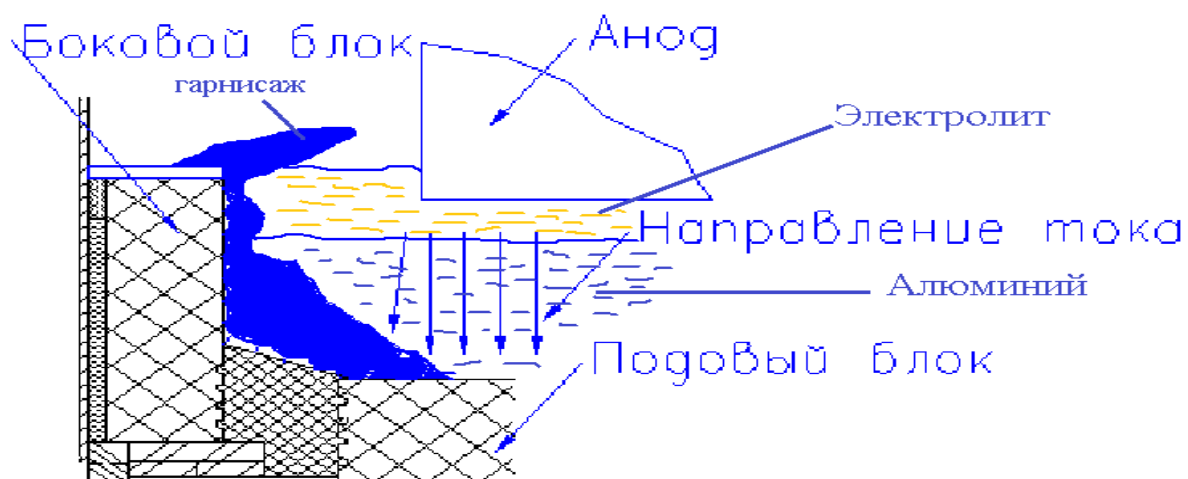


Рисунок 8 - Настыль

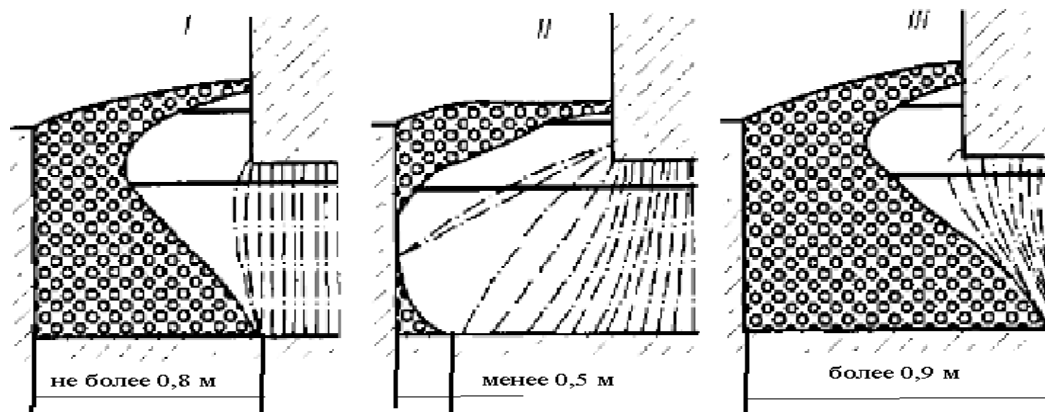


Рисунок 9 - Распределение токовой нагрузки в электролизере.

I – оптимальная ФРП, II – слабая настыль, III – мощная настыль.

2.1.2.5. Электролит под металлом

Между алюминием и подиной АЭа существует слой электролита. Поскольку расплав хорошо смачивает подовые блоки, имеющие пористость около 20%, то получается, что металл снизу находится в электролитном "мешке". Толщина этого мешка около 1 мм [28] и падение напряжения в этом слое составляет около 50 мВ.

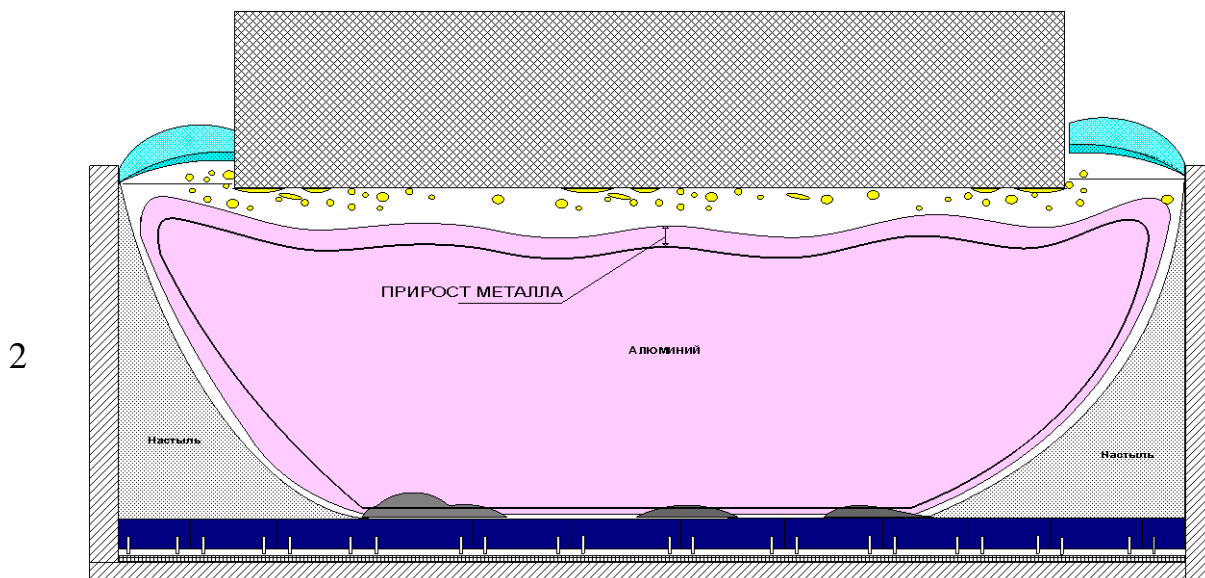


Рисунок 10 - Катодный металл.

Наличие электролита между алюминием и угольной футеровкой объясняет источник появления натрия либо по реакции (2.20), либо прямым катодным восстановлением.



Соответственно, наблюдается диффузия натрия в угольные блоки и катодный металл. Содержание Na в Al-80 ppm.

2.1.2.6. Электролит между настелью и металлом

Между настелью и металлом, существует слой жидкого электролита (Рисунок 4). Этот слой поддерживает связь между основным объемом электролита и электролитом, находящимся под металлом. По второму закону термодинамики электролит проникает между металлом и настелью за счет межфазного натяжения. Для границы алюминий- настель межфазное натяжение $\sigma_{\text{м-н}}$ намного больше, чем сумма двух коэффициентов межфазных натяжений: на границе алюминий-электролит $\sigma_{\text{м-э}}$ и настель-электролит $\sigma_{\text{н-э}}$, т.е. выполняется соотношение:

$$\sigma_{\text{м-н}} > \sigma_{\text{м-э}} + \sigma_{\text{н-э}} \quad (2.21)$$

Согласно II закону термодинамики, электролит проникает между металлом и твердой солью. Этот слой играет большую роль в теплоизоляции настели, выносе растворенного глинозема и массообмене между электролитом под металлом и над металлом. Так как межфазное натяжение в зоне 1 на межфазной границе, $\sigma_{\text{м-э}1} > \sigma_{\text{м-э}2}$, движение межфазной границы стремится “уничтожить” участок с высоким натяжением 1, т. е. Граница движется из области 2 в область 1, увлекая за счет сил трения прилегающие слои жидкости (рисунок 11). Максимальная скорость движения около 10 см/с.

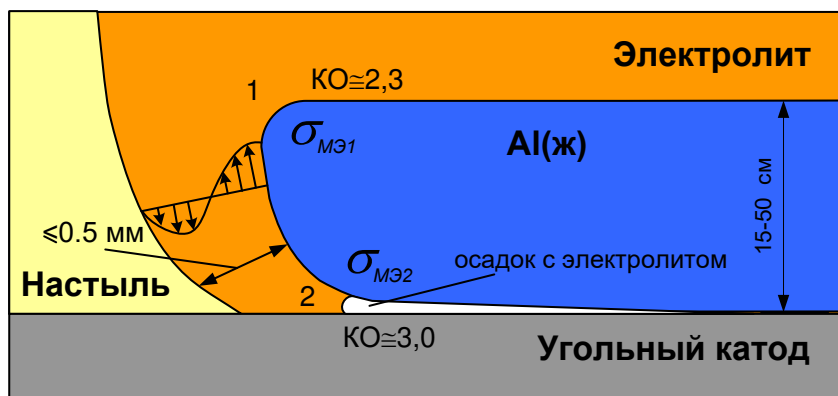


Рисунок 11 - Конвекция в слое настыль-металл

Осадок, находящийся в слое жидкого электролита, содержит около 40 % глинозёма, причём жидкая часть в осадке, имеет более высокое криолитовое отношение, насыщена глиноземом и находится в заэвтектической области системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 12). В том случае, когда жидкость начинает кристаллизоваться, выделяя глинозем, ее температура становится меньше температуры эвтектики. Тогда говорят об образовании «коржей». Температура в слое должна быть выше температуры эвтектики (около $953\text{ }^\circ\text{C}$). При температуре $< 953\text{ }^\circ\text{C}$ при кристаллизации глинозема наступают благоприятные условия для появления «коржей».

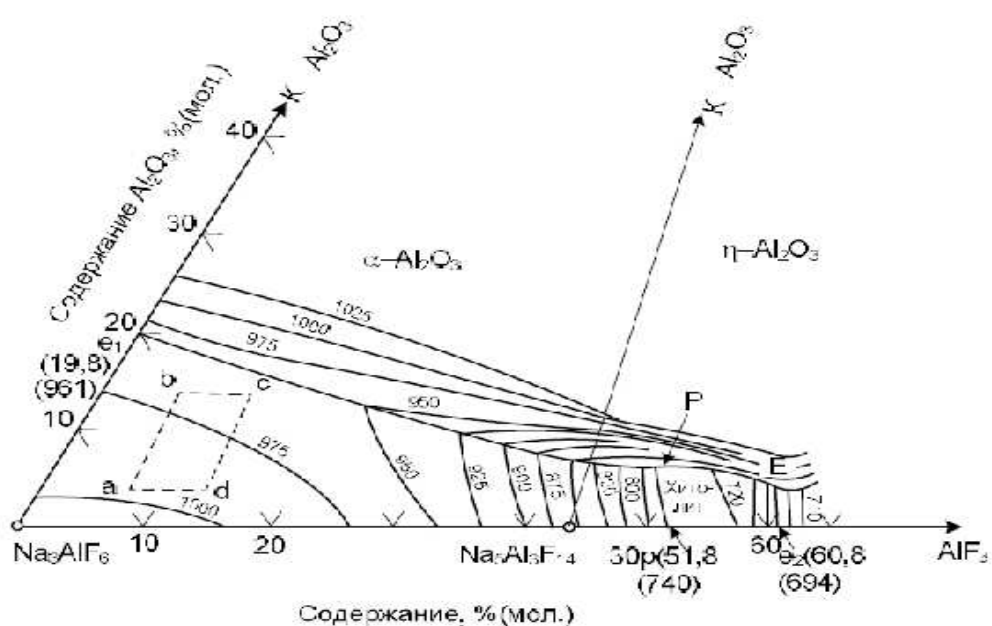


Рисунок 12 - Диаграмма плавкости системы $(\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3)$ [22]

2.1.2.7. Пузыри

Электролит не смачивает анод, так как поверхность анода пронизана пузырьками газа. В результате разряда на аноде кислородсодержащих оксифторидных комплексных анионов на подошве анода образуется газ CO_2 . Пузыри газа имеют первоначальный диаметр 0,4 и 0,7 мм[29] и первоначально лишь частично смачивают поверхность углерода. Увеличение количества пузырей и движение по подошве анода приводит к их слиянию в пузыри ощутимых размеров. Крупные пузыри, выходящие из-под анода, имеют определенные геометрию, объем, скорость и характер движения, которые зависят от ряда факторов, таких как анодная плотность тока, размеры анода и угла наклона.

Пузыри покрывают $\approx 60\%$ поверхности анода и вызывают так называемое пузырьковое перенапряжение – дополнительное падение напряжения в электролите, составляющее 0,15 - 0,35В. Пузыри движутся по кратчайшим траекториям со скоростями около 10см/с и интенсивно перемешивают прианодный слой электролита.

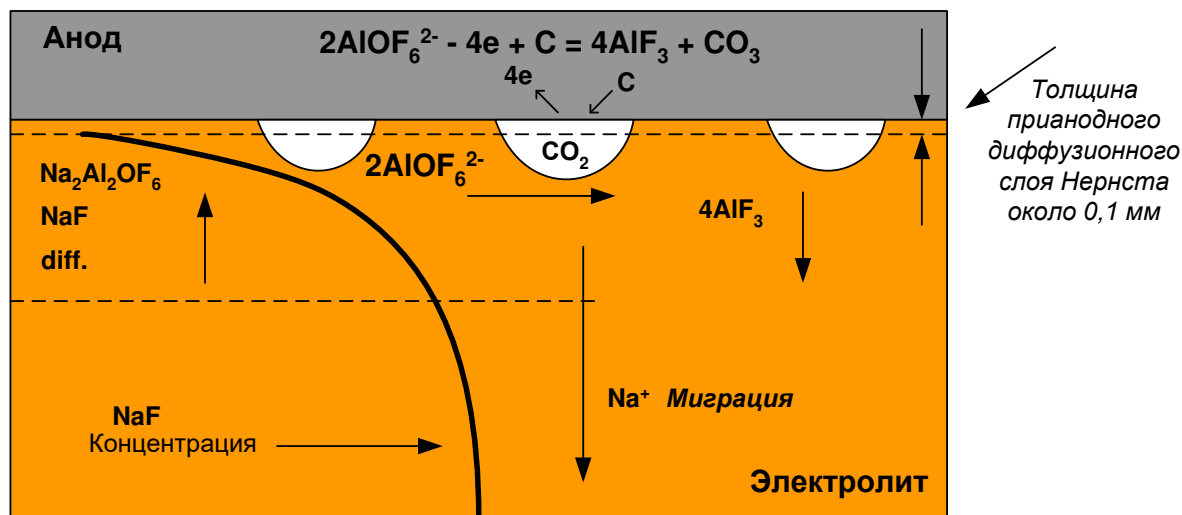


Рисунок 13 - Граница углерод-электролит

Центрами образования газовых пузырьков являются неровности и трещины на подошве анода. Газовая фаза под анодом находится в виде пузырьков или протяженных пленочных структур, также возможна комбинация

этих структур. Пленки образуются на горизонтальных участках подошвы анода, а наличие уклона приводит к образованию пузырьковых структур. Повышение анодной плотности тока, увеличение глубины погружения анода, ухудшение смачивания его подошвы электролитом способствует образованию пленок. Скорости перемещения по подошве анода пузырьков и пленок зависят от их размеров – чем они крупнее, тем выше их скорость, которая составляет от 6-8 см/с для маленьких пузырьков, и до 20-25 см/с для больших пузырей [29]. Пузыри движутся по кратчайшим траекториям, трещинам, впадинам и т.д., со скоростями около 10 см/с. Они интенсивно перемешивают прианодный слой, и из-за чего толщина так называемого диффузионного слоя Нернста в прианодном слое приблизительно в 10 раз меньше, чем в прикатодном, составляя 10^{-2} см. Если бы не было такого перемешивания, то был бы невозможен электролиз, так как прианодный слой быстро обеднялся бы по ионам кислорода, вызывая анодный эффект. Экранирование поверхности пузырями увеличивает омическое падение напряжения в МПЗ приблизительно на 150 мВ.

Термодинамически на аноде должен выделяться СО (98 %), однако практически единственным продуктом является СО₂. Основная причина этого – кинетические трудности. Влияние двухфазного потока газ - электролит сказывается как на волнениях металла и по периметру анода, так и на характере теплообмена на границе газ - электролит. Прианодный слой обогащён AlF₃ (по сравнению с остальным объёмом электролита). В слое, примыкающем к аноду, диспергированы частицы пены (размером несколько мкм). Существует предположение, что частицы пены, смоченные газом, увеличивают поток СО₂ в расплав и снижают тем самым выход по току [28].

Основные сведения о структуре двухфазного течения и ее особенностях в зависимости от различных технологических и конструктивных факторов получены при весьма непростых исследованиях на высокотемпературных электрохимических моделях, моделях с водными растворами и пр. Полученные

при этом результаты преимущественно отражают роль газовых потоков, они преимущественно отражают качественную сторону процессов, количественно роль газовых потоков представлена не в полной мере.

Количество газа, находящегося в расплаве (газонаполнение), зависит от многих причин и оценивается следующими параметрами:

- удельное газонаполнение – отношение объема газа, находящегося в данный момент в электролите к площади подошвы анода;

- газонаполнение прианодного слоя – отношение объема газа, находящегося в данный момент в электролите к объему прианодного газоэлектролитного слоя, который равен сумме объемов электролита в МПР, и в слое электролита в пространстве "бортовой блок-анод". Зависимость газонаполнения прианодного слоя f (%) для электролизеров с верхним токоподводом с на 150-160 кА, достаточно точно выражается уравнением:

$$f = 16,5 + 42,8 \cdot i_a \quad (2.22)$$

где i_a – анодная плотность тока, А/см².

Таким образом, газонаполнение для электролизеров Содерберга на 150-160 кА составляет около 45%. С увеличением глубины погружения анода газонаполнение заметно возрастает, а с повышением температуры, наоборот, газонаполнение уменьшается [29].

2.1.2.8. Пена

Пена – это образующиеся и накапливающиеся в электролите продукты анода (не сгоревший кокс). Главной причиной образования угольной пены в АЭ является низкая температура спекания, при которой структура пекового кокса недостаточно развита. Количество образующейся угольной пены зависит от конструкции ванны, температуры электролита, наличия трещин и пористости анода, анодного сырья [12].

Избыток угольной пены в электролите приводит к возникновению различных технологических нарушений и проблем:

- снижение МПР, связанное с неконтролируемым увеличением сопротивления электролита;
- уменьшение скорости растворения глинозема;
- повышение температуры электролита;
- увеличение расхода углерода и фтористых солей;
- снижение выхода по току;
- возможное появление неровностей на подошве анода.

Известно, что скорость реакции между CO_2 и углеродом возрастает при повышении температуры. Поэтому колебания температуры электролита оказывают серьезное влияние на количество выделяемой угольной пены.

Важным аспектом образования пены является технология производства АМ. Причинами повышенного образования пены могут явиться как низкое качество сырья, так и технологические нарушения при производстве АМ.

Накопление угольной пены в электролите может представлять значительные риски для технологии:

- уменьшение МПР с повышением сопротивления электролита при наличии в нем частиц пены;
- повышение температуры электролита;
- значительное падение выхода по току;
- питание глиноземом, вследствие затруднений при его растворении;
- увеличение потребления электроэнергии, связанное со всеми вышеперечисленными причинами.

Выход угольной пены на АЭ, для работы с выходом по току $> 88,5\%$ составит ≤ 28 кг/т.

2.1.3. Катодное устройство

Катод электролизера представляет собой металлический кожух, футерованный угольными блоками. Между кожухом и угольной футеровкой размещают теплоизоляционные материалы (шамотный кирпич или засыпка). Угольная футеровка монтируется на цоколе из теплоизоляционных материалов. Схема катодного устройства приведена на рисунке 14. На отечественных заводах, работающих по технологии Содерберга, до последнего времени монтаж катодного устройства производился с чередованием катодных блоков по длине (в шахматном порядке), такая схема имеет определенные недостатки влияющие на срок службы электролизера и ухудшающие показатели [30]:

- большое количество межблочных швов;
- сложность выполнения монтажа;
- неустойчивый тепловой баланс;
- неравномерное распределение тока по подине.

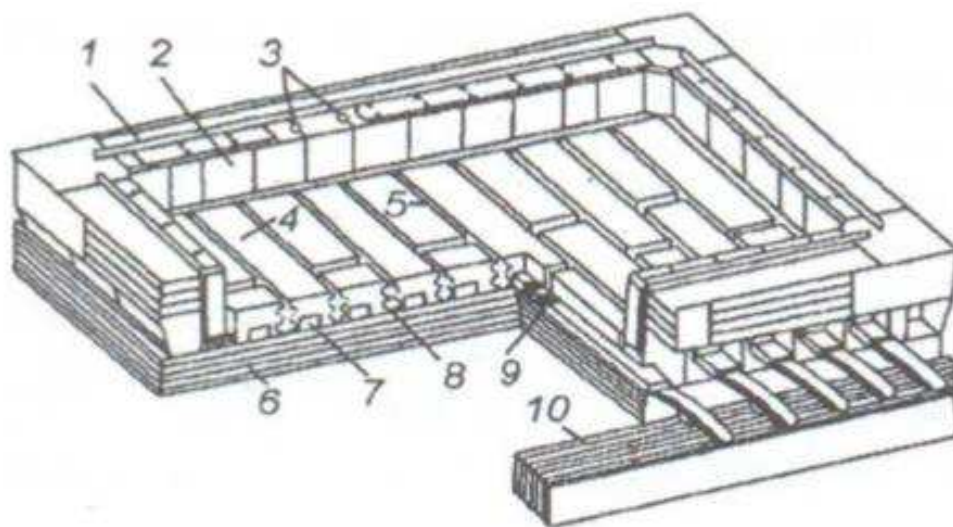


Рисунок 14 - Схема катодного устройства

1- катодный кожух; 2 - бортовая футеровка; 3 - межблочный шов; 4 -подовый блок; 5 - межблочный шов; 6 - угольная футеровка; 7 - катодный стержень (блумс); 9- подовая масса, шамотный кирпич; 10– ошиновка.

В существующих устройствах и конструкциях катодных устройств количество межблочных швов минимизировано за счет внедрения катодных блоков во всю ширину катода [30] (Таблицы 8, 9) .

В процессе работы ванны футеровка пропитывается компонентами расплава, возникают термические, физико-химические превращения, значительные механические усилия и воздействия на конструкцию катодного устройства. Для обеспечения длительной работы электролизера конструкция кожуха должна обладать жесткостью, способной противостоять возникающим усилиям [30].

Срок службы конкретного типа электролизеров зависит от конкретных условий эксплуатации, конструкции катодного кожуха и футеровки, качества футеровочных материалов.

В современных условиях, при стандартизации всех процессов, главной причиной выхода из строя катода является разрушение футеровки подины или бортовой. Для продления срока службы катода важно поддержание заданных режимов эксплуатации ванны (предложенные решения в разделе 6.2)

Таблица 8 - Критерии выбора материалов подины электролизера

Критерии	Свойства материалов (тенденции выбора)
Физические свойства	Электропроводность (высокая) Расширяемость (низкая) Прочность на растяжение (высокое) Сопротивление истиранию (высокое) Теплопроводность (высокая)
Коррозионное сопротивление	Инертность к криолиту Инертность к Al и Na Нерастворимость в криолите и Al
Непроницаемость/ низкая пористость	Не смачиваемый электролитом или смачиваемый металлом
Экономические аспекты	Стоимость Легкость изготовления

	Быстрый монтаж конструкций
--	----------------------------

Таблица 9 - Свойства аморфных и современных катодных блоков

Свойства	Единицы	Типы блока			
		аморфный (устаревший тип)	полугра- фитовый	полугра- фитизиро- ванный	графити- зирова- нный
Реальная плотность	г·см ³	1,85-1,95	2,05-2,15	2,05-2,18	2,2
Кажущаяся плотность	г·см ³	1,50-1,55	1,60-1,70	1,55-1,65	1,6-1,8
Общая пористость	%	18-25	20-25	15-30	25
Открытая пористость	%	15-18	15-20	-	-
Электросопротивление	мкОм·м	30-50	15-30	12-18	8-14
Теплопроводность	Вт/К·м	8-15	30-45	32	80-120
Прочность на сжатие	МПа	25-30	25-30	-	15
Прочность на изгиб	МПа	6-10	10-15	6-10	10-15
Тест Рапопорта по Na	%	0,6-1,5	0,3-0,5	0,3-0,5	0,05-0,15
Содержание золы мас.	%	3-10	0,5-1,0	1,5	0,5

Очевидно, что разрушение катодного устройства происходит вследствие пропитки футеровки электролитом. В течение всего времени работы АЭ происходит проникновение криолитоглиноземного расплава и алюминия в пористую структуру углеграфитовых секций, в межблочные швы, пустоты и полости катодной футеровки. Это подтверждено многими исследованиями[30]. Концентрация CaF₂ с течением времени увеличивается по всей шахте катода, что явно указывает на пропитку электролитом.

Пропитывание расплавом углеродистого катода, сопровождается расширением катодных блоков и образованием трещин, нарушающих целостность блоков, этот же фактор является и одной из причин, вызывающих пластические деформации стального кожуха АЭ[31]. Очевидно, что для увеличения срока службы катодного устройства необходимо иметь кожух жесткой конструкции, способной выдержать воздействующие усилия. В АЭ применяются, в основном, кожухи двух типов: контрфорсные и шпангоутные. В данном случае исследуемый тип электролизера оборудован кожухом шпангоутного типа, который является прочным, и ремонтпригодным.

В настоящее время во всем мире ведутся научные изыскания по улучшению свойств катодных устройств, при этом основное внимание уделяется двум направлениям: увеличению срока службы и снижению перепада напряжения в катоде. Наиболее перспективным материалом для создания подовых блоков, смачиваемых алюминием и обеспечивающих низкое падение напряжения является диборид титана. Однако, несмотря на достижение определенных успехов в этом направлении, промышленного применения эта технология пока не нашла по причине высокой стоимости этого материала (около 3500 руб/кг), что делает его применение экономически не целесообразным[32].

2.1.4. Катодный алюминий

Катодный металл является одной из главных подсистем ванны. Алюминий, содержащийся в АЭ, по сути является катодом и принимает непосредственное участие в технологическом процессе. Как и все подсистемы, он имеет ряд свойств, которые оказывают влияние на поведение всей системы. Масса металла влияет на энергетический баланс, магнитогидродинамическую (МГД) устойчивость ванны, скорость движения металла, форму рабочего пространства

(ФРП), скорость движения слоя электролита. Масса и уровень металла оказывает также влияние на ТЭП электролизера: производительность, расход электроэнергии, расход углерода, срок службы электролизера, качество получаемого алюминия. Содержание примесей в катодном алюминии является индикатором общего здоровья электролизера. Как отмечалось ранее, примеси более электроположительных элементов, попадающих в электролит, восстанавливаются и загрязняют алюминий. Поэтому важно, чтобы уровень примесей в сырье был низким. Основной примесью является железо. Содержание других примесей, как правило, гораздо меньше.

Основным параметром, определяющим влияние жидкого катодного алюминия на работу электролизера, является его масса и уровень в шахте катода. Масса металла оказывает влияние на следующие параметры работы электролизера:

- энергетический баланс (при повышении на 1 кА, повышать $h_{\text{ме}}$ на 1 см.);
- МГД устойчивость расплава (2.23);
- скорость движения металла (2.24);
- ФРП (форму рабочего пространства $\leq 0,8\text{м}$);
- скорость движения электролита над металлом.

По данным [33] через границу металла с настелью и катодными блоками отводится порядка 8% тепла, поступающего в электролизер. Металл хоть и является хорошим проводником тепла, но находится в катоде с теплоизолированными стенками и имеет при нормальной температуре электролита практически одинаковую температуру, как в центре, так и по периферии электролизера.

С ростом силы тока в промышленных АЭ роль металла увеличивается. Для электролизеров большой мощности характерна большая плотность горизонтальных токов в металле, которые приводят к усилению циркуляции металла. Это влечет за собой волнение металла и ведет к коротким замыканиям электродов, что значительно влияет на выход по току. Возникает вопрос, при

какой силе тока МГД эффекты негативно скажутся на работе ванны, что перекроет позитивный эффект увеличенного объема выработки сплава. [33]. Скорости циркуляции электролита и металла определяют выход по току, изменение ФРП, изменение формы МПЗ за счет волны металла, изменение теплового баланса. Катодный металл, подвергаясь воздействию сторонних сил, входящих в уравнение Навье-Стокса, является инструментом влияния на диффузионный слой электролита на поверхности металла. Движение диффузионного слоя повторяет движение верхней границы металла. Характер этого движения определяет величину конвективного потока j растворенного алюминия от верхней границы диффузионного слоя внутрь МПЗ, где металл окисляется CO_2 . Поток j является функцией множества физических переменных и времени. Диффузионный слой является таким образом «сердцем электролизера», работа которого в существенной степени зависит от скоростного поля катодного металла. Скорость движения металла описывается уравнением Навье–Стокса.

$$\rho \frac{dv}{dt} = F_l + F_p + F_\delta + F_T + F_g \quad (2.23)$$

F_l – сила Лоренца;

F_p – сила, обусловленная градиентом давления;

F_δ – сила обусловленная градиентом поверхностного натяжения;

F_T – сила вязкого трения;

F_g – сила тяжести.

Из сил, входящих в уравнение Навье – Стокса, наибольшее влияние на расплавленный алюминий оказывает сила Лоренца:

$$F = \vec{i} \cdot B \quad (2.24)$$

\vec{i} - плотность тока;

B - индукция магнитного поля.

Взаимодействие вертикальной составляющей магнитного поля B_z с горизонтальными токами I_x , I_y и создаёт силы Лоренца, существенно влияющие на скорость циркуляции расплавленного металла. На и мощных электролизерах

это влияние становится определяющим для достижения хороших ТЭП. Количественной характеристикой данной подсистемы является уровень алюминия в шахте катода, для АЭ ШПВВ=51см для силы тока 172,5 кА.

2.1.5 Газоотводящее оборудование

Анодные газы, образующиеся при электролизе, содержат вредные для здоровья компоненты: фтористый водород, пары солей фтора (NaAlF_4), угарный газ и смолистые вещества. В процессе электролиза количество образующихся газов достигает 280 тыс. м³/т алюминия. Весомая доля этих частей негативно влияет на окружающую среду и здоровье человека. В связи с этим приоритетной задачей является очистка выделяющаяся в процессе электролиза токсичных газов. На данный момент технология не позволяет не выбрасывать в атмосферу все образующиеся в процессе газы, и некоторая их часть попадает в зону деятельности обслуживающего персонала и как следствие в атмосферу. Поэтому все производственные помещения снабжены вентиляционными системами для удаления вредных примесей из рабочей зоны.

Важнейшей подсистемой АЭ является его укрытие. Система сбора газа, от АЭ в корпусе собирает газы и эвакуирует их в систему газоочистки. Количество загрязненных газов, из которых только часть попадает в систему газоочистки, зависит от конструкции укрытия и используемых систем газоочистки, но, в первую очередь, от типа АЭ.

На электролизерах с ВТ для газов применяют газосборный колокол, состоящий из отдельных чугунных секций, который навешивается по нижней кромке анодного кожуха. В торцах электролизера на газосборнике смонтированы горелки (рисунок 15), в которых идет процесс горения оксида углерода и смолистых соединений. На электролизерах с ВТ для газов применяют газосборный колокол, состоящий из отдельных чугунных секций, который навешивается по нижней кромке анодного кожуха. В торцах АЭ на газосборнике смонтированы горелки (рисунок 15), в которых идет процесс горения оксида

углерода и смолистых соединений (температура внутри горелки-1100°C). Далее газ по газоходным трактам подается на газоочистки. Сечение этих газоходов переменное и зависит от объема газа, проходящего в данном месте газохода. При герметичности колокола и правильном обслуживании ванн эффективность работы газосборного колокола достаточно высока. При выполнении норм разгерметизации КПД газосборника достигает 98%.

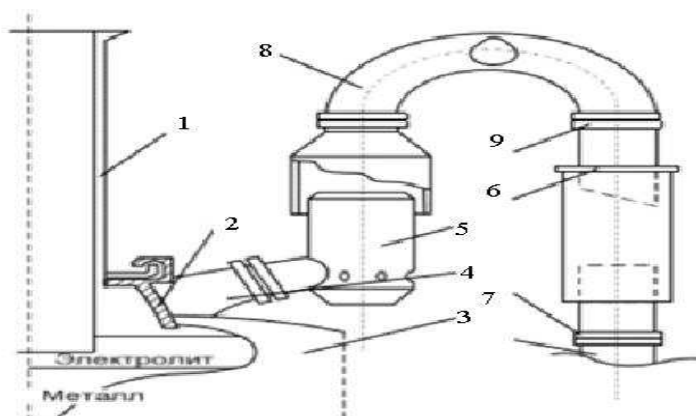


Рисунок 15 - Газоотводящее оборудование:

1-анодный кожух, 2-секция газосборного колокола, 3-криолитоглинозёмная корка, патрубок, 4 патрубок, 5-горелка, 6-уплотняющее кольцо, 7-отводящий газоход, 8-колено, 9-электроизоляционный разрыв.

Достоинством этой системы сбора газов является высокая концентрация вредных соединений в отходящих газах, в связи с чем объем газов, а, следовательно, и затраты на его очистку, сравнительно невелики.

Таблица 10 - Состав газовой смеси, образующейся на электролизере силой тока 170 – 180 кА при использовании «сухой» анодной массы

Наименование	Ед. изм.	Среднее значение	Предел колебаний	
			минимальный	максимальный
Объем газа	н·м ³ /ч	47,0	45,0	49,9
Разряжение в	кгс/см ²	80,0	60,0	100,0

газоходах				
Химический состав:				
СО	%	28,0	24,0	33,0
СО ₂	%	39,0	57,0	77,6
Смола	г/ч	400,0	50,0	600,0

2.1.6 Ошиновка

Ошиновка предназначена для питания системы электрическим током, а именно для подвода (анодная) и отвода (катодная) тока.

Выполняется ошиновка из алюминиевых шин и листов, соединяемых сваркой (рисунок 16). Для электролизеров ВТ подвод тока к аноду осуществляется через анодную ошиновку 3, соединенную с анодными стояками 4, представляющими собой шину с приваренной гибкой частью. Их конфигурация и количество зависит от расчетной плотности тока и конструкции электролизера [14].

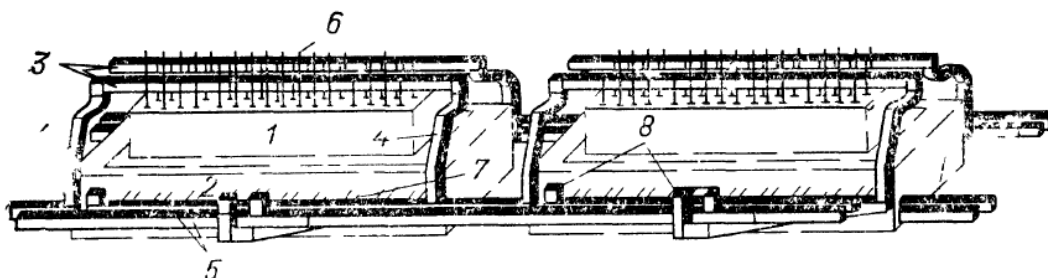


Рисунок 16 - Конструкция ошиновки

Катодная ошиновка разделена на две части (рисунок 16), состоящие из шин 5 прокладываемых вдоль катодного кожуха. Посредством гибких частей (спусков) 7, приваренных к шине, ошиновка соединяется с токопроводящими блоками, количество которых зависит от мощности электролизера.

На АЭ с ВТ для анодной ошиновки изначально применяли шины сечением 310×35 мм, затем и 430×50 мм. Для катодной ошиновки практически на всех

вновь вводимых корпусах катодная ошиновка изготавливалась из шин сечением 430×60 мм. В связи с увеличением силы тока, широкое применение находят шины значительно большего сечения, вплоть до 800×150 мм. Очевидно, что применение шин большого сечения экономически выгоднее, как с точки зрения их изготовления, так и их монтажа. При выборе ошиновки электролизеров следует иметь в виду следующее:

- в настоящее время материалом для шин служит алюминий, температурный коэффициент электрического сопротивления которого равен 0,004 Ом·°С. Это означает, что при изменении температуры шин на 10 °С, его сопротивление изменяется на 4%;

- при конструировании катодной ошиновки желательно подключать равное количество блумсов с обеих сторон ванны. Это позволит улучшить распределение тока по шинам и снизить потери энергии в них;

- гибкую часть ошиновки следует располагать так, чтобы она была доступна для обзора. На АЭ установленных в ПАО «РУСАЛ-Братск» гибкая часть ошиновки расположена между электролизерами и ниже уровня днища катодного кожуха. Ее недостаточная гибкость в сочетании с увеличенным подъемом анодной рамы приводит к тому, что ошиновка имеет возможность касаться катодного кожуха, шунтируя часть тока;

- ошиновка должна быть надежно изолирована от "земли" с целью уменьшения величины утечек тока [34].

Очень важным параметром для проектирования является экономически выгодная плотность тока. Плотность тока в шинах имеет большое экономическое значение, так как увеличение сечения ошиновки приводит к повышению ее веса и стоимости, но обеспечивает снижение потерь электроэнергии в ней. На АЭ ШПВВ проектная плотность тока в ошиновке составляла около 0,43 А/мм², но в настоящее время сила тока, по сравнению с проектной, выросла на 10 – 13%. Следовательно, плотность тока в шинах

достигла 0,47 – 0,49 А/мм², что почти на 20% превышает плотность тока, принятую в зарубежной практике и на такую же величину увеличиваются потери в ошиновке.

Площадь поперечного сечения шин имеет большое значение при проектировании, изготовлении и монтаже токоподвода. До настоящего времени наиболее распространенные шины с размерами 430х60 мм имели сечение 25800 мм². Токоподвод такими шинами к электролизеру на 300 кА должен был состоять из 30 шин. Поэтому с увеличением силы тока серий увеличивается и сечение шин.

3. Техничко-экономические показатели (ТЭП) электролизного производства

3.1 Выход по току

Выход по току – один из основных показателей эффективности работы АЭ[34]. Это отношение между фактически полученным алюминием и теоретически возможным получением алюминия, рассчитанным по закону Фарадея. В общем случае для расчета выхода по току η используется в формуле:

$$\eta = \frac{m}{k \cdot I \cdot t} \quad (3.1)$$

где: m -масса алюминия; t -время; I -сила тока; k – электрохимический эквивалент алюминия.

В современных условиях измерение и учет силы тока и времени не вызывает затруднений, однако существуют сложности с точным учетом полученного алюминия, находящегося в электролизере. Для этой цели на отечественных заводах используется металло-индикаторный метод. В металле АЭ растворяется навеска меди, количество жидкого алюминия определяется по изменению концентрации меди, по закону сохранения массы.

$$M_{Al} = M_{Cu} / C_{Cu} \quad (3.2)$$

где: M_{Al} -масса алюминия в электролизёре, M_{Cu} -масса медной навески, C_{Cu} -концентрация меди в алюминиевом расплаве.

Погрешность этой методики составляет 5 %. В зарубежной практике в качестве металла-индикатора также используется эвтектический сплав на основе серебра. Измерения с применением такого сплава имеют погрешность до 1% и являются более точными. С помощью этой методики накоплено большое количество информации, содержащей статистически значимые данные зависимости η от различных параметров[36].

Расчет ВПТ в общем случае сводится к определению силы тока, протекающей через АЭ, и массе наработанного за временной промежуток алюминия. Системы по учету силы тока серии, 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 годы результаты ВПТ 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 шахте АЭ отечественные исследователи традиционно используют металлоиндикаторный метод: в расплав вводится навеска меди, по изменение концентрации, которой в алюминии-сырце определяется количество жидкого алюминия в начале и по окончании эксперимента. Методика позволяет говорить о погрешности оценки изменения массы жидкого алюминия в шахте АЭ на уровне до 5 %.

В западной практике в качестве металла – индикатора используется эвтектический сплав, содержащий 70 % серебра и 30 % алюминия. Ввиду того, что температура ликвидуса данного сплава (596 °С) сопоставима с температурой жидкого алюминия в АЭ, достигается эффект более эффективного растворения

металла – индикатора в расплаве. Использование этого сплава позволяет снизить погрешность измерения жидкого алюминия в электролизере до 1,4 %.

Институтом неорганической химии Норвежского института Технологии был разработан радиоизотопный метод оценки массы 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 алюминия в электролизере радиоизотопным методом составляет 0,06 – 0,13 % [36].

Существуют эмпирические зависимости ВПТ от технологических параметров работы электролизеров. Влияние состава электролита и содержащихся в нем примесей, МГД – явления, газодинамика электролизеров изучались многими исследователями, и в результате исследований были разработаны и опубликованы множество моделей [36,37].

Модели [38,39] по своей сути являются гипотетическими: в их основе лежат факторы, считающиеся важными с теоретической точки зрения, например вязкость и плотность электролита, растворимость восстановленного металла в электролите, междуполусное расстояние, площадь контакта металла с электролитом, отношение площади металла к общей площади пузырьков на подошве анода. Для учета «необъяснимых» явлений в модели [36] используется постоянный поправочный коэффициент, а в модели [40] – коэффициент короткого замыкания. Потому использование этих моделей непосредственно в производственной среде ограничено.

С точки зрения производства интересна модель [36-39], которая выведена эмпирически методом регрессионного анализа. В ней достаточно корректно оценено влияние AlF_3 и LiF .

При разработке модели была выполнена 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 выше, чем влияние других многовалентных примесей). Еще одним важным фактором является прямое включение катодного перенапряжения в уравнение расчета выхода по току.

Представленные авторами трудов [41] модели содержат важные с точки зрения теории факторы: вязкость и плотность электролита, растворимость восстановленного металла в электролите, междуполусное расстояние, площадь контакта металла с электролитом, отношение площади металла к общей площади пузырьков на подошве анода. В тоже время часть полученных моделей являются гипотетическими – не имеющими прямых доказательств.

Автором [41] приводятся основные критические факторы, влияющие на выход по току. Согласно рисунка 18 самым значимым из них является растворимость алюминия в электролите, однако в технологической практике данный параметр сложно оперативно идентифицировать и управлять им.

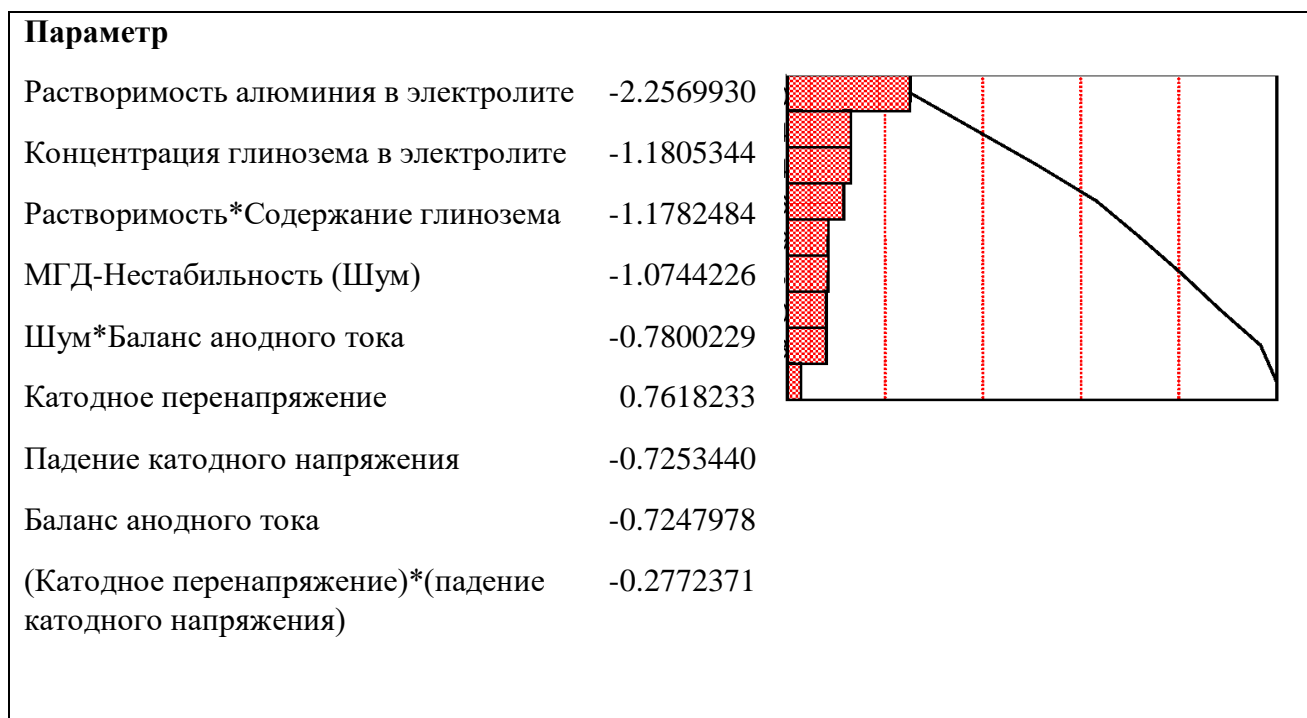


Рисунок 18 - Оценка влияния факторов на выход по току и их совокупность

В работе [42] впервые приведены эмпирические формулы, описывающие зависимость выхода по току от технологических факторов:

$$\eta = 235,1 - 0,147 \times T_{эл} + 1,522 \times (\%AL_2O_3 - 2,533) \times (\%AlF_3 - 12,478 + 0,254 \times ((\%AL_2O_3 - 2,533) \times (T_{эл} - 957,046)) \quad (3.3)$$

где $T_{эл}$ – температура электролита, °С.

Из (3.1) следует, что параметрами, определяющими выход по току являются температура электролита и концентрация глинозема в электролите.

$$\eta = 289,2 - 1,39 \times \%AL_2O_3 - 0,732 \times H_{ме} - 0,19 \times T_{эл} \quad (3.4)$$

где $H_{ме}$ – уровень металла в шахте катода, см.

В (4.2) также указывается влияние уровня металла. Согласно данной модели увеличение уровня металла в шахте на 1 см приведет к снижению ВПТ на 0,73%.

$$\eta = 102,3 - 424 \cdot \text{растворимость металла} \quad (3.5)$$

$$\eta = 76,2 + 0,919 \cdot \%AlF_3 - 0,017 \cdot (H_{расп} - 46,418) \cdot (U_{шум} - 89,407) + 1,39 \cdot Ц_{пит} \quad (3.6)$$

где $H_{расп}$ – уровень расплава в шахте катода, см;

$U_{шум}$ – пузырьковые шумы, В;

$Ц_{пит}$ – количество циклов питания, шт.

И если влияния таких добавок, как AlF_3 и LiF на ВПТ у разных исследователей одинаковы, то влияние концентрации глинозема расценивается неоднозначно: существуют мнения, что увеличение концентрации глинозема в электролите увеличивает выход по току, есть абсолютно противоположные мнения. Приведенные выше уравнения (3.3 – 3.5) выведены эмпирически для электролизеров с ОА, уравнение (3.6) – для электролизеров с СА. В отличие от уравнений (3.3– 3.5) в уравнении (3.6) нет привязки в концентрации глинозема в электролите. Чему по тексту работы [34] дается следующее пояснение: нечувствительность АЭ с СА к концентрации глинозема в электролите

обусловлено геометрией электролизера. Модели растворения глинозема предсказывают, что ВПТ 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 ОА 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. Так же в работе [34] описан принцип разработки эмпирической зависимости выхода по току группы электролизеров с СА и с ВТ от технологических параметров. Итоговый ВПТ оценивался как разность технологического и операционного выходов по току:

$$\eta = \eta_{\text{тех}} - \eta_{\text{опер}} \quad (3.7)$$

где $\eta_{\text{тех}}$ –технологический ВПТ, %;

$\eta_{\text{опер}}$ –операционный ВПТ, %.

Здесь технологический ВПТ был определен эмпирически на основе работы промышленных электролизеров. В рамках проводимых исследований были получены интересные результаты: не было выявлено ВПТ многовалентной примеси ванадия, 92 % попадающего в электролизер ванадия аккумулируется в алюминии – сырце, ванадий практически отсутствует в электролите. Это противоречит результатам ранних работ, однако объясняется тем, что 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 о

$$+(7,6 - \%CaF_2) \cdot 9 - (S_{\text{ам}} - 1,47) \cdot 6,21) \quad (3.8)$$

где КО – криолитовое отношение, мол·ед;

CaF₂-содержание фторида кальция в электролите, %

$S_{ам}$ – содержание влияния серы: она оценивалась по содержанию в анодной массе с временной задержкой выхода на подошву анода. Этот подход технологически более прост, нежели прямая оценка содержания серы в электролите, но при этом статистически обоснован высокой корреляцией. Также в проведенном исследовании не было выявлено влияние концентрации глинозема и его свойств, что подтверждает приведенные в работе [23] 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:

$$\eta_{техн} = 92,5 - ((T_{эл} - 961) \times 0,26 + (KO - 2.31) \times 35,6 +$$

содержание серы в анодной массе, %.

Расчет ВПТ в общем случае сводится к определению силы тока, протекающей через АЭ, и массе наработанного за временной промежуток алюминия. Системы по учету силы тока серии, 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.

3.2 Удельный расход электроэнергии

В производственной практике расходуемую энергию принято оценивать величиной удельного расхода электроэнергии ($W_э$) – отношение затраченной энергии к производительности электролизера. Описывается этот показатель формулой (12):

$$W_э = \frac{U_{ср}}{0,336 \cdot \eta} \quad (3.9)$$

где $U_{ср}$ – среднее напряжение электролизера, В;

η – выход по току.

Таким образом, основными путями снижения расхода электроэнергии являются: увеличение выхода по току и снижение среднего напряжения. Оба пути имеют существенные ограничения. Различные типы электролизеров существенно отличаются по расходу электроэнергии [43]. Наименьшим обладают электролизеры типа ОА, наибольшим – электролизеры ВТ. Составляющими среднего напряжения являются рабочее напряжение - $U_{\text{раб}}$, падение напряжения при анодных эффектах - $U_{\text{АЭ}}$, падение напряжения в ошиновке - $U_{\text{ош}}$.

$$U_{\text{ср}} = U_{\text{раб}} + U_{\text{АЭ}} + \Delta U_{\text{ош}} \quad (3.10)$$

На практике слагаемые $U_{\text{АЭ}}$ и $\Delta U_{\text{ош}}$ как правило легко вычислить, и они известны. $U_{\text{раб}}$ напротив является результирующей нескольких переменных.

$$U_{\text{раб}} = E + \Delta U_{\text{эл}} + U_{\text{ан}} + \Delta U_{\text{кат}} \quad (3.11)$$

где E – напряжение поляризации, В;

$\Delta U_{\text{эл}}$ – падение напряжения в электролите, В;

$\Delta U_{\text{ан}}$ – падение напряжения в аноде, В;

$\Delta U_{\text{кат}}$ – падение напряжения в катоде, В.

$$E = E_p + \sum \eta_k + \sum \eta_a$$

где: E_p -энергия разложения; η_k -катодное перенапряжение; η_a -анодное перенапряжение.

3.3 Расход анодной массы

Теоретически, расход углерода при производстве одной тонны алюминия должен составлять 334 кг [3], однако практический расход, для электролизеров ВТ почти всегда выше 500кг:

$$C = 334 / \eta + \Delta C_{\text{CO}_2} + C_{\text{пена}} + C_{\text{пиролиз}} \quad (3.12)$$

Учитывая стоимость 1тн. (16734 рублей) анодного сырья и ее прямое влияние на себестоимость конечной продукции, расход АМ весьма важен. Величина расхода АМ зависит от состояния и качества анода, а также от параметров анодного и катодного процесса [11].

Потери углерода связаны с осыпанием негоревших частиц в электролит и окислением боковой поверхности анода, реакцией Будуара ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$), пиролизом.

Качество сформированного анода напрямую влияет на его расход. Неоднородность структуры анода и различие в активностях кокса-наполнителя и связующего приводит к образованию пор в аноде и является главной причиной повышенного расхода АМ [11]. Общей характеристикой качества анода является его реакционная способность, которая напрямую связана с расходом углерода и ЭДС поляризации (Рисунок 19).

Для снижения реакционной способности необходимо следующее:

- снижать температуру прокалки;
- использовать связующее с повышенной температурой размягчения;
- минимизировать мелкую фракцию сухой шихты;

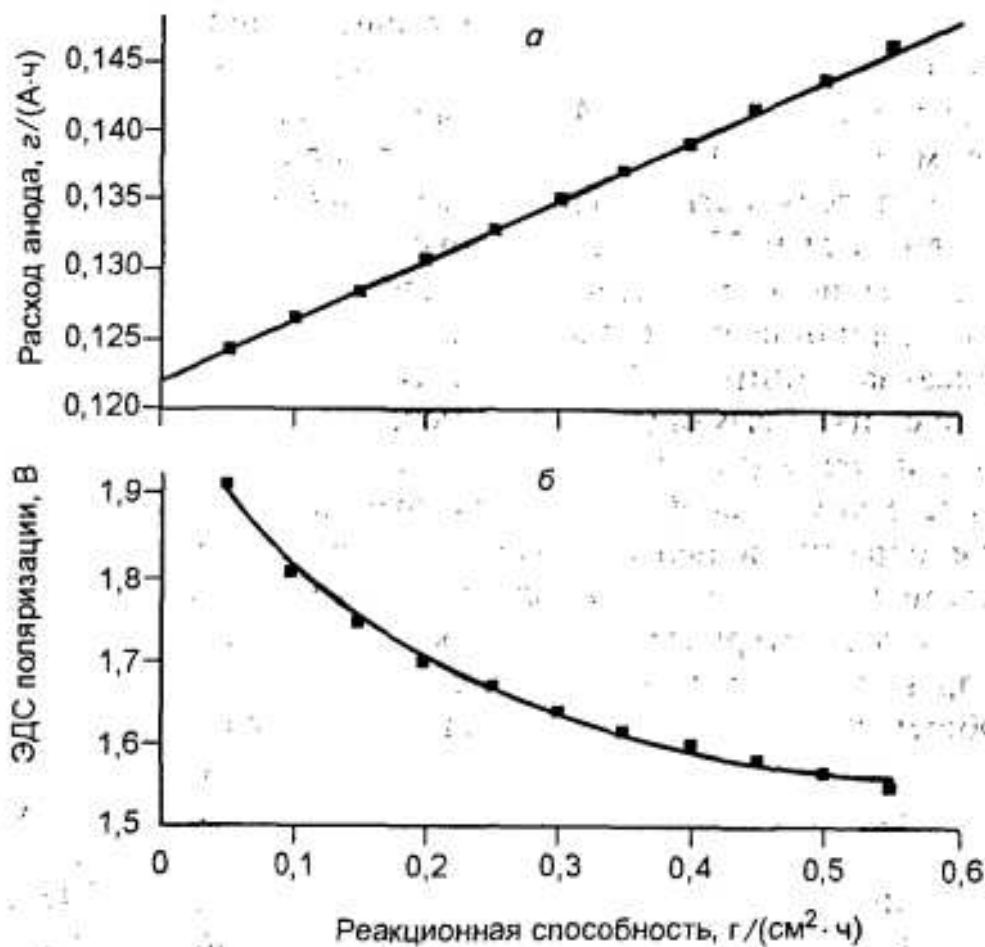


Рисунок 19 - Зависимость расхода углерода и ЭДС поляризации от реакционной анода

4. Электрический баланс

4.1 Напряжение на электролизере

Для получения алюминия из глинозема, над системой "алюминиевый электролизер", надо совершить электрическую работу, в результате которой происходит изменение энтальпии и передача тепла во внешнюю среду [33].

Электрическая работа W – это работа по перемещению заряда q в электрическом поле с напряжением U :

$$W = q \cdot U = I \cdot t \cdot U \tag{4.1}$$

Уравнение энергетического баланса электролизера можно записать:

$$W = I \cdot t \cdot U = \Sigma n + \Delta H_i + Q \quad (4.2)$$

где:

W – электрическая работа, совершаемая над электролизером;

τ – время;

I – сила тока;

n – число реагирующих молей веществ;

Q – тепло, передаваемое в окружающую среду;

P – давление;

V – объем.

Приложенная электрическая работа, и как следствие, напряжение U на ванне, определяются конструкцией электролизера. Таким образом все действия, направленные на снижение напряжения, должны сопровождаться изменением конструкции (улучшение теплоизоляции). Для разных типов электролизеров и способов обслуживания напряжение U изменяется от 3,7 до 4,8 В [35]. На рисунке 20, приведена структура составляющих напряжения по [35].

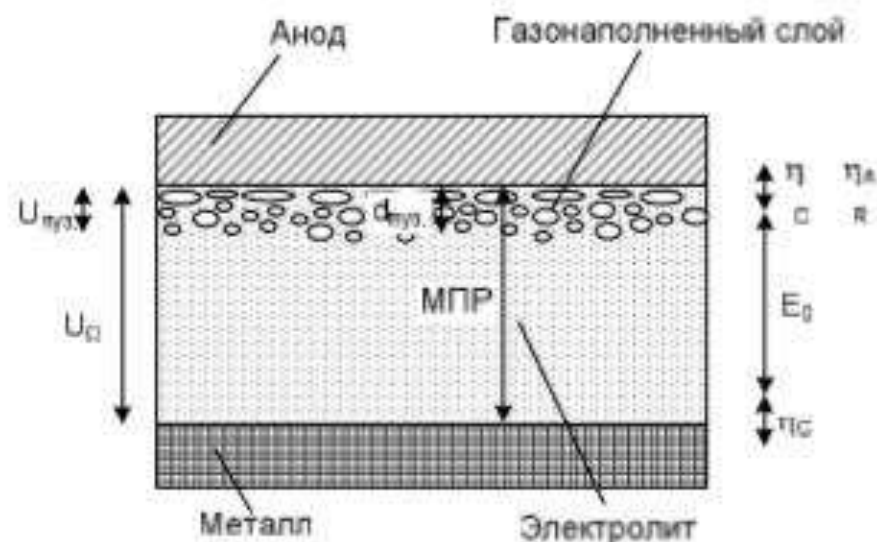


Рисунок 20 - Составляющие напряжения в электролите

Среднее напряжение включает следующие составляющие:

- 1) напряжение разложения $E_7 \sim 1,2$ В;
- 2) поверхностное анодное перенапряжение $\eta_{ан} \sim 0,4 - 0,6$ В;

- 3) анодное концентрационное перенапряжение $\eta_{ак} \sim 0,004 - 0,006$ В;
- 4) катодное концентрационное перенапряжение $\eta_{с} \sim 0,07 - 0,1$ В;
- 5) падение напряжение на сопротивлении электролита $R_{эл.} (I \cdot R_{эл.}) \sim 1,3 - 2,0$ В;
- 6) "пузырьковое перенапряжение", связанное с сопротивлением слоя пузырей под анодом, $(I \cdot R_{пуз}) \sim 0,15 - 0,2$ В;
- 7) падение напряжение в анодном узле $(I \cdot R_a) \sim 0,2 - 0,3$ В для ОА и $\sim 0,4 - 0,6$ В для анодов Содерберга;
- 8) падение напряжение в катоде $(I \cdot R_k) \sim 0,25 - 0,6$ В;
- 9) потери напряжение в ошиновке $(I \cdot R_{ош})$ до $\sim 0,3$ В;
- 10) дополнительное напряжение, связанное с АЭ, $\Delta U_{АЭ}$ до $\sim 0,1$ В.

Сумму первых четырех составляющих называют обратной ЭДС – $E_{эдс}$.

Более подробное обозначение составляющих напряжения на электролизере приведено в таблице 11.

Таблица 11 - Распределение напряжения и потребление энергии в электролизере

Параметры	Значения,В
E_1 - разложение Al_2O_3	2,21
E_2 - деполяризация С	1,03
E_3 - разложение Al_2O_3 с С	1,18
перенапряжение, в т.ч.	0,5
E_4 - анодная реакция	0,02
E_5 - анодная концентрация	0,08
E_6 - катодная концентрация	1,7
E_7 - обратная ЭДС	1,65
E_8 - ΔU в электролите	0,2
E_9 - ΔU пузырьковое	0,25
E_{10} - ΔU в аноде	0,5
E_{11} - ΔU в катоде	0,25
E_{12} - внешнее ΔU	

Таким образом, суммарное уравнение, описывающее баланс напряжений на ванне, может быть записано в следующем виде:

$$U = E_{\text{эдс}} + I * (R_a + R_{\text{эл}} + R_{\text{пуз}} + R_k + R_{\text{ош}}) + \Delta U_{\text{аэ}} \quad (4.3)$$

где:

I – ток серии;

R_a – полное сопротивление анода;

$R_{\text{эл}}$ – сопротивление электролита;

$R_{\text{пуз}}$ – сопротивление пузырькового слоя;

R_k – сопротивление катода;

$R_{\text{ош}}$ – сопротивление ошиновки;

$\Delta U_{\text{аэ}}$ – прирост напряжения от анодных эффектов.

4.2 Падение напряжение в аноде.

В результате изучения на электролитической модели [44], авторами т получено эмпирическое уравнение для расчета падения напряжения в аноде ΔU_a (В) для электролизеров с верхним подводом тока:

$$\Delta U_a = \left(2600 - \left(16000 - 10,9 \cdot \frac{S_a}{k} - 805 \cdot l_{\text{ср}} - \frac{l_{\text{ср}} \cdot S_a}{6,85 \cdot k} \right) \cdot j_a \right) \cdot \rho \quad (4.4)$$

где:

S_a – площадь анода, см²;

k – число токоведущих штырей, шт.;

$l_{\text{ср}}$ – среднее расстояние от всех токоведущих штырей до подошвы анода, см;

j_a – анодная плотность тока, А/см²;

ρ – удельное электросопротивление анода в интервале 750 – 950° С, Ом·см.

Среднее расстояние $l_{\text{ср}}$ может быть вычислено из выражения:

$$l_{\text{ср}} = l_{\text{min}} + \frac{(n_{\Gamma} - 1) \cdot \Delta l}{2} \quad (4.5)$$

где:

l_{min} – минимальное расстояние от конца штыря до подошвы анода (22 – 26 см);

n_{Γ} – число горизонтов (для электролизеров ПАО «РУСАЛ Братск» $n = 4$);

Δl – шаг между горизонтами (для 4-х горизонтной схемы 9-11 см).

Однако стоит отметить, что в данном уравнении не учтено токораспределения по аноду, и не учтен период работы анода (до или после перестановки штырей). Поэтому для расчета падения напряжения в аноде лучше использовать фактические данные, измеренные на аналогичных анодах, так как результаты, полученные по (4.5), занижены. Формула (4.5) не учитывает минимальное расстояние от ток подводных штырей до подошвы анода, которое влияет на ΔU_a

4.3 Падение напряжение в электролите

Падение напряжения в электролите $\Delta U_{эл}$ (В) рассчитывают по уравнению:

$$\Delta U_{эл} = \frac{I \cdot \rho_э \cdot l}{S_a + 2 \cdot (A_a + B_a) \cdot (2.5 + l)} \quad (4.6)$$

где:

$\rho_э$ – удельное электросопротивление электролита, Ом·см;

l – междуполюсное расстояние, см;

S_a – площадь сечения анода (анодного массива), см²;

$2 \cdot (A_a + B_a)$ – периметр анода (анодного массива), см.

4.4 Падение напряжения в катоде

Для практических расчетов падения напряжения в катоде ряд авторов рекомендует пользоваться уравнением, полученным при обработке результатов моделирования:

$$\Delta U_k = \left(L_{пр} \cdot \rho_\sigma \cdot 10^3 + \left(3,83 \cdot 10^{-2} \cdot A^2 + 2,87 \cdot a \cdot a^{\frac{1}{3}} \right) \cdot \frac{B}{S} \right) \cdot j_a \quad (4.7)$$

где:

$L_{пр} = 2,5 + 0,92H - 1,1h + 132 / b$ – приведенная длина пути тока по блоку, см;

ρ_σ – удельное электросопротивление блока, Ом·см;

A – половина ширины шахты ванны, см;

B – ширина блока с учетом шва, см;

S – площадь сечения катодного стержня с учетом чугуновой заливки, см²;

a – ширина настыли, см.

Следует отметить, что фактические потери напряжения в подине намного больше значений, рассчитанных по формуле (4.7). Это, вероятно, является одной из основных причин невязки электрических балансов, приводимых при расчетах.

4.5 Перепад напряжения в ошиновке

Падение напряжения в ошиновке $\Delta U_{\text{ош}}$ в ошиновке рассчитывают по отдельным ее элементам и прибавляют падение напряжения в контактах. На тех элементах ошиновки, в которых сила тока не изменяется по длине, падение напряжения может быть рассчитано по закону Ома:

$$\Delta U = \rho \cdot l \cdot j_{\text{ош}} = \frac{\rho \cdot I \cdot l}{S} \quad (4.8)$$

где:

l – длина участка шинпровода, см;

ρ – удельное электросопротивление шины, Ом·см;

$j_{\text{ош}}$ – плотность тока в ошиновке, А/см².

При расчетах, необходимо также учитывать изменение $\rho_{\text{ш}}$ с температурой.

Для ошиновки, где сила тока изменяется по длине, падение напряжения рассчитать по формуле:

$$\Delta U_{\text{ош.экв}} = \frac{\sum W_j}{I} = \frac{\sum i_j^2 \cdot r_j}{I} \quad (4.9)$$

где:

i_j – сила тока на данном участке ошиновки, А.

Для пакета постоянного сечения при с большим числе отводов и подводов тока при условии, что они равномерно распределены по длине пакета и ток в них одинаков, приблизительно принять:

$$\Delta U_{\text{ош.экв}} = \frac{R \cdot I}{3} \quad (4.10)$$

где:

R – сопротивление пакета шин, Ом.

Для уменьшающегося с пакета шин при тех же условиях:

$$\Delta U_{\text{ош.экв}} = \frac{I \cdot \rho \cdot L}{2 \cdot S_{\text{max}}}$$

В контактах принимаются следующие значения падения напряжения:
блужающий ток - 0,006 В;

- катодный спуск - катодная шина 0,005 В;
- катодная шина - анодный стояк 0,003 В;
- анодный стояк - гибкий пакет 0,002 В;
- гибкий пакет - анодная шина 0,003 В;
- анодная шина - анодный штырь 0,002 В.

[изъято 23 страницы]

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

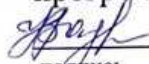
институт

кафедра металлургии цветных металлов

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель магистерской
программы

 Н.В. Белоусова
подпись инициалы, фамилия
« 07 » 07 2020 г.


Магистерская диссертация

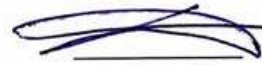
Повышение энергоэффективности электролизера за счет снижения напряжения


тема


22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»

код и наименование магистерской программы

Научный руководитель:  07.07.2020 д.т.н., профессор Н.В.Белоусова
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Выпускник  10.06.2020 Д.Г. Карнатов
подпись, дата инициалы, фамилия

Рецензент  10.06.2020 Руководитель филиала Д.И. Мараканов
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия
ООО «ИСО» в Братске

Консультант  07.07.2020 экономического раздела к.э.н., доцент Т.В. Твердохлебова
подпись, дата должность, ученая степень инициалы, фамилия

Красноярск-2020 г.