

Шахрай С.Г.<sup>1</sup>, Шарыпов Н.А.<sup>1</sup>, Поляков П.В.<sup>1</sup>, Кондратьев В.В.<sup>2</sup>, Карлина А.И.<sup>2</sup>

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

Растворенный в электролите  $\text{CO}_2$ , движущийся к поверхности электролита, вступает в реакцию как с углеродом по реакции (3), так и с растворенными алюминием и натрием. В случае протекания быстрой химической реакции скорость растворения газа определяется стадией его отвода от поверхности всплывающего пузырька. Этот случай рассмотрен В.Г. Левичем для одиночного пузырька, взвешенного в турбулентном потоке жидкости, и им же предложено уравнение для диффузионного потока [1]:

$$j = D^{0,5} \left( \frac{\rho_{\text{ж}}}{\rho_{\text{г}}} \right)^{0,5} \cdot \frac{U^{0,75} a^2 c_0}{L^{0,25} \nu^{0,25}} \quad (5)$$

где:  $D$  - коэффициент диффузии вещества в жидкости;  $U$  - средняя скорость течения жидкости;  $a$  - первоначальный радиус пузырька;  $c_0$  - концентрация насыщения;  $L$  - характерный размер пузырька;  $\nu$  - коэффициент кинематической вязкости

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

$$V_{\text{вч}} = \frac{qd^2}{18} \cdot \frac{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{ч}}}{\mu} \quad (6)$$

где:  $\mu$  - динамическая вязкость электролита, равная  $3 \text{ мПа} \cdot \text{с}$

Скорость всплывания пузырьков  $V_{\text{вп}}$  (см/с) зависит от их радиуса  $r$  и определяется тремя уравнениями [2]:

$$V_{\text{вп}} = \frac{1}{9} \cdot \frac{\rho_{\text{ж}} q r^2}{\mu} \quad (r < 0,8 \text{ мм}) \quad (7)$$

$$V_{\text{вп}} = 1,35 \left( \frac{\sigma}{\rho_{\text{ж}} q} \right)^{0,5} \quad (0,8 < r < 2,5) \quad (8)$$

$$V_{\text{вп}} = 1,18 \left( \frac{\sigma q}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{0,5} \quad (r > 2,5 \text{ мм}) \quad (9)$$

Скорость всплывания пузырьков, в зависимости от их размера, составляет  $20 - 40 \text{ см/с}$ , что на порядок выше скорости всплывания частичек углерода. Примерно с этой же скоростью будут всплывать и частички углерода, прилипшие к пузырьку. Т.к. основное количество пены находится на поверхности электролита, то с учетом низких скоростей всплывания частичек диаметром  $\leq 100 \text{ мкм}$  можно заключить, что они поднимаются за счет флотации. Всплывшая пена, температура которой около  $950^\circ\text{C}$ , реагирует с кислородом воздуха. При этом горение углерода на воздухе лимитируется массопереносом [3] и скорость горения углерода составляет  $\sim 1 \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$ . На скорость доставки кислорода к частичкам углерода влияют целостность криолито-глиноземной корки, смачивание пены электролитом и скорость газоотсоса.

Анодные газы сильно разбавляются воздухом (до  $1 - 3\% \text{ об. CO}_2$ ), однако криолитоглиноземная корка препятствует проникновению воздуха в пространство борт-анод. Это приводит к уменьшению выгорания пены и анода. Даже при наличии трещин и

отверстий в корке (напр., под питателями), поступление воздуха под корку затруднено из-за разности давлений. Давление под коркой примерно на 100 Па выше, чем под укрывными щитами электролизера.

В случае доставки воздуха под корку, влияние на доступ кислорода к углероду оказывает смачивание пены электролитом. В зависимости от угла смачивания возможны три варианта поведения частички углерода на поверхности электролита (рис. 1) [4]:

а) угол смачивания  $\theta$  меньше, б) равен и в) больше  $90^\circ$ .

Известно, что вблизи вертикальных поверхностей анода, погруженных в расплав и под коркой  $\theta = 100-110^\circ$ , поэтому пена плохо смачивается электролитом и часть ее поверхности доступна для газа (рис. 3в). Следует отметить, что в случаях а) и б) возможно также образование тонкой пленки электролита на поверхности частичек углерода [5].

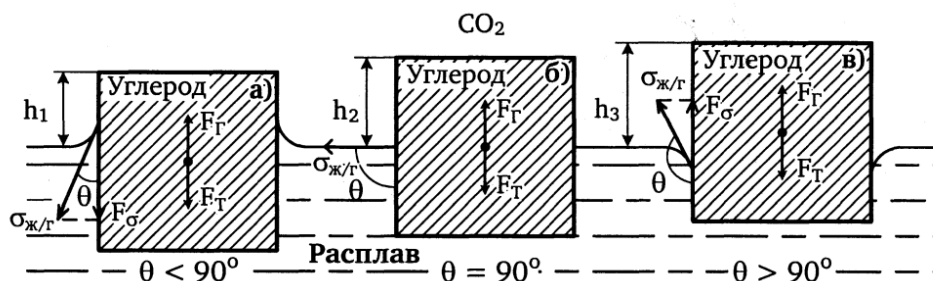


Рис. 1. Силы, действующие на частичку на поверхности расплава

Угольная пена скапливается под точками питания ванны глиноземом, и может оказывать неблагоприятное воздействие на растворимость глинозема, поскольку, вместо диспергирования глинозема, в расплаве образуются его комки, сложно проникающие в расплав. Плохая растворимость глинозема является причиной образования на подине осадков, возникновения анодных эффектов и повышения температуры электролита. Концентрация глинозема в ванне играет решающее значение. Местное истощение концентрации может привести к локальному анодному эффекту.

Ситуация увеличения сопротивления электролита из-за накапливающейся пены, эквивалентна пузырьковому сопротивлению в ванне, которое пропорционально объему газосодержащего слоя электролита. Увеличение сопротивления ванны происходит пропорционально объемной доле углерода в расплаве. При содержании в электролите пены в количестве 5 % масс., для компенсации ее сопротивления необходимо уменьшение МПР на 2 мм. Путем опытных измерений установлено, что при сильно запененном электролите ванны работают с МПР, уменьшенным на 4 - 6 мм. Многие АСУТП в этом случае снижают напряжение на ванне, что сопровождается дальнейшим снижением МПР. Снижение МПР влияет на стабильность и производительность ванны, что увеличивает образование пены, образуя замкнутый круг, показанный на рис. 2 [6].



Рис. 2. Замкнутый круг, создаваемый угольной пеной

Во время замены анода пена всплывает на поверхность расплава. Из-за интенсивного излучения теплоты черным телом, частицы электролита в **лузе** кристаллизуются, а установка холодного анода завершает их замораживание. При этом толщина слоя застывшего электролита, налипшего на подошву анода, достигает 2 – 3 см. Это вызывает эффект уменьшения МПР и снижения скорости плавления налипшего слоя, вследствие следующих причин:

- потребности более высокой температуры для расплавления электролита, содержащего угольные частицы;
- уменьшения площади контакта анода с электролитом;
- низкого перегрева электролита под анодом, сдерживающий плавление налипшего слоя.

Таким образом, существует высокий риск дальнейшего налипания угольных частиц и электролита и образования на аноде конуса (рис. 3), вызывающего короткое замыкание с катодным алюминием. При этом через конус протекает более 60 % тока всего анода, а потери выхода по току могут достигать 3 %, в зависимости от числа анодов и длительности короткого замыкания. Например, для электролизеров, оснащенных 20 анодами, 10 % из которых подвержены короткому замыканию средней продолжительностью 6 дней, постоянные потери выхода по току составляют 1,5 %.

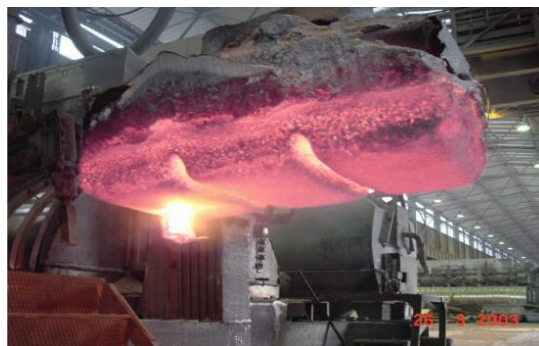


Рис. 3. Конус на подошве анода

При стабильных параметрах электролиза образование пены является следствием низкого качества анода. В сочетании с технологическими нарушениями, высокий уровень пены может привести к кризису, снижающему производственные показатели в течение длительного периода.

### **Влияние добавок на реакционную способность анода**

Влияние добавок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на реакционную способность и расход анода в условиях увеличения содержания в коксах серы и металлических примесей рассмотрено в работе [7].

Изучение реакционной способности анодов с добавками  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве самостоятельного источника серы или в комбинации с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  осуществлялось следующим образом. Анодные углеродные материалы, использованные в данном исследовании, были получены выбуриванием кернов из полномасштабных обожженных анодов, или от мелкосерийных лабораторных блоков, уплотненных вибрацией и обожженных при  $1265^\circ\text{C}$ . Образцы, выбуренные из промышленных анодов, использовались для изучения влияния добавок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{ZnS}$ , в то время как образцы из лабораторных блоков использовались для изучения влияния добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  вводили в образец путем его погружения в содовые растворы различных концентраций на определенное время. После замачивания образцы высушивали при  $150^\circ\text{C}$  в течение 15 часов, охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Этого периода сушки было достаточно, чтобы избавиться от всей воды. Содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в образце определяли по увеличению его веса.

Вследствие того, что  $\text{ZnS}$  не растворим в воде, его добавка в образец методом пропитки невозможна. Поэтому для испытаний были подготовлены образцы анодов с добавкой заданных количеств мелкоизмельченных  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{ZnS}$ .

Реакционная способность углеродных материалов определялась обычным способом, описанным в работах [8; 9; 10]. Образцы подвергались воздействию

непрерывного потока СО или воздуха в течение 2 – 4 часов при постоянной температуре. Образцы диаметром 20 мм и высотой 40 мм подвешивали в печь, оборудованную электронными весами, что позволило вести непрерывную запись веса образца. Исследование реакционной способности образца в СО<sub>2</sub> проводили при температуре 948 ± 3<sup>0</sup>С, в воздухе – при 530 ± 2<sup>0</sup>С.

Расход анодного материала с добавкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследовался в лабораторной электролитической ячейке, оборудованной системой сбора анодного газа (СО + СО<sub>2</sub>). Аноды диаметром 42 мм в течение 3 часов подвергались электролизу при постоянном токе 13 А и температуре 980 ± 2<sup>0</sup>С в криолите, содержащем 7 % масс. AlF<sub>3</sub> и 5 % масс. СаF<sub>2</sub>, который насыщали глиноземом и использовали в качестве электролита. Экспериментальные условия были строго одинаковы для всех опытов.

Эффект от добавки Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на окисление образцов анода на воздухе и в СО<sub>2</sub> показан на рис. 4.

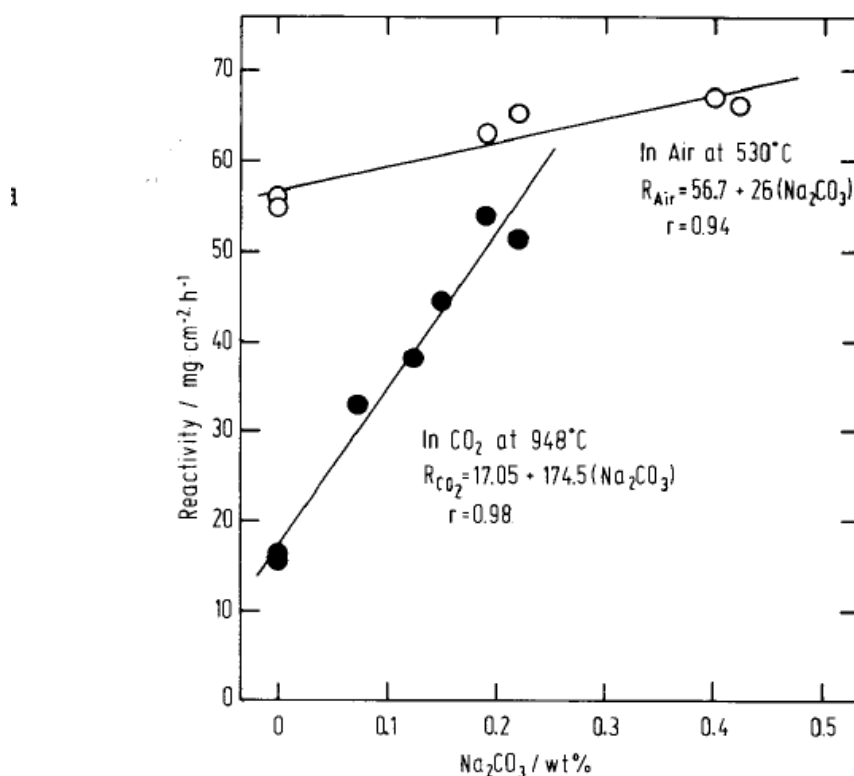


Рис. 4. Влияние Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на реакционную способность анода в воздухе и СО<sub>2</sub>

Из графика видно, что Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> катализирует обе реакции. В то время, как влияние добавки на окисление на воздухе мало, в среде СО<sub>2</sub> каталитический эффект почти в 7 раз сильнее.

На рис. 5 данные реактивности выражены как функция от общей концентрации натрия, путем его добавки с вводимым Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. На этом рисунке представлены данные, полученные в работе [12], где образцы анода изготавливали из сырья с различным содержанием натрия. Данные, полученные в обоих случаях, показывают чрезвычайно высокую чувствительность анода к окислению в СО<sub>2</sub> в присутствии натрия, независимо от содержания других металлических примесей. Полагают, что большое различие каталитического эффекта Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на реакционную способность анода в СО<sub>2</sub> и на воздухе обусловлено различным поведением карбоната натрия при этих температурах в течение обеих реакций. В работах [11; 12] такое поведение Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> объясняется его термической диссоциацией.

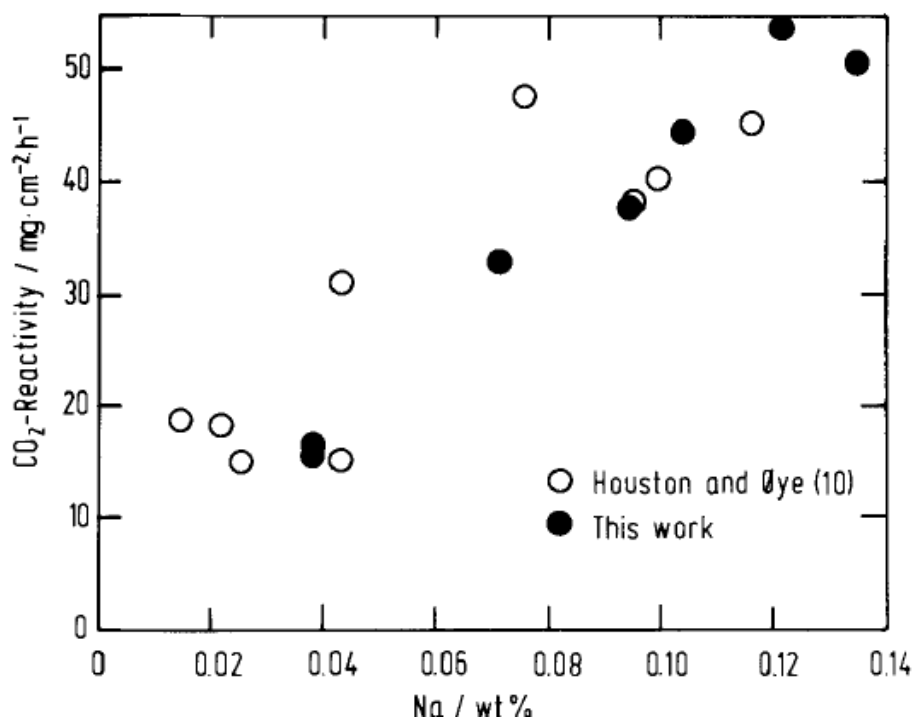
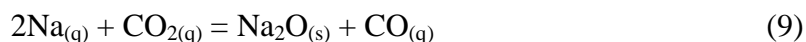


Рис. 5. Реакционная способность анода в токе с CO<sub>2</sub> как функция содержания натрия

В связи с высокой температурой представляется возможным протекание следующей реакции:

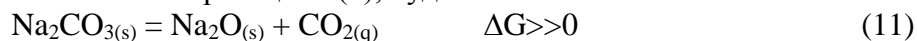


Константа равновесия для указанной реакции при 927°C составляет  $\sim 4 \cdot 10^{-7}$ , что может *вызвать* значительное повышение давления пара Na, при уменьшении давления CO. Выделение пара натрия в ходе каталитического окисления графита в CO<sub>2</sub> при 1000°C действительно отмечено в работе [16]. Так как пары натрия обладают высокой реакционной способностью, их образование может привести к протеканию следующих реакций:

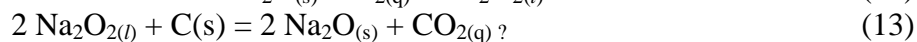
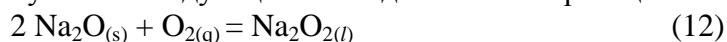


Причем при рассматриваемой температуре обе реакции термодинамически возможны.

В случае реакции окисления анода на воздухе, из-за снижения температуры < 600°C, давление пара натрия, в соответствии с реакцией (1) будет незначительно, так как константа равновесия реакции (1) будет  $\approx 4 \cdot 10^{-24}$  при 527°C, и при этой температуре диссоциация Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в соответствии с реакцией (4), будет очень слабой:



Тем не менее, по данным [16], усиливается диссоциация карбоната натрия в присутствии углерода и кислорода в результате следующих последовательных реакций:



которыми можно объяснить слабый каталитический эффект.

Эффект добавки ZnS с использованием и без использования Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> показан на рис. 6.

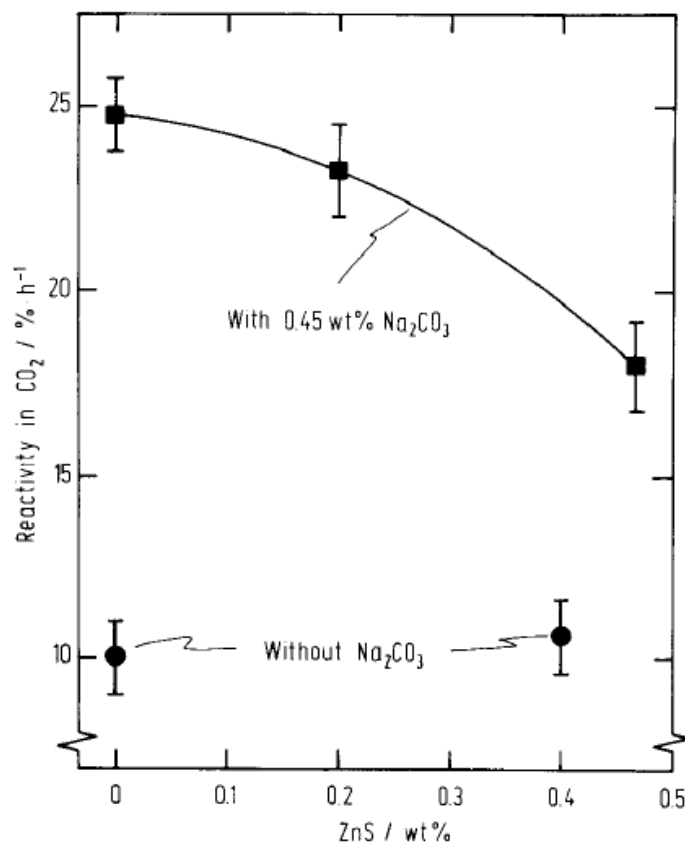
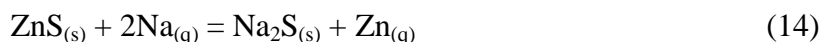


Рис. 6. Влияние ZnS на реакционную способность анода в токе CO<sub>2</sub> при отсутствии Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и добавке 0,45% масс. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

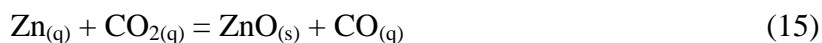
Из рисунка 6 видно, что добавка только ZnS до 0,40 % масс. не вызывает значительных изменений реактивности в токе CO<sub>2</sub>, а потери реактивности углерода составляют 10 – 11 %, что можно отнести к погрешности эксперимента. Добавка 0,45 % масс. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, как и следовало ожидать, увеличивает потери реактивности до 25 %, при отсутствии ZnS.

Интересной особенностью эксперимента являлся тот факт, что количество Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в образцах поддерживалось на постоянном уровне, 0,45 % масс., в то время как содержание добавки ZnS увеличивали от 0 до 0,47 % масс., что дало снижение реакционной способности анода в CO<sub>2</sub> с 25 до 18 %. Другими словами, каталитическое действие Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> уменьшается с ростом соотношения S/Na в образце. Причиной такого поведения является, вероятно, наличие дополнительного химического равновесия, которое может быть выражено следующим образом:



Как было указано ранее, давление пара натрия, снова образуется, по реакции (8) из-за диссоциации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Тем не менее, на второй стадии каталитического цикла реакция (9) конкурирует с реакцией (14). С термодинамической точки зрения величина энергии Гиббса реакции (7)  $\Delta G = -136,8$  кДж, а реакции (1)  $\Delta G = -67,8$  кДж при 927<sup>0</sup>С. Поэтому разумно предположить, что по крайней мере часть паров натрия преобразуется в Na<sub>2</sub>S, и таким образом уменьшается количество свободного натрия для каталитического цикла.

Пары цинка, образующиеся в результате реакции (7), как правило окисляется до ZnO:



Как указано выше, ZnO не активен по отношению к окислению анода в CO<sub>2</sub>, и Na<sub>2</sub>S является весьма устойчивым соединением, вряд ли активным как катализатор

реакционной способности. Таким образом реакция (14), как полагают, является препятствием для наблюдаемого каталитического эффекта, создаваемого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

В свете вышеизложенного можно использовать подобное взаимодействие натрия и серы в составах промышленных анодов. Нефтяной кокс с высоким содержанием серы, возможно, оказывает положительное влияние на снижение реакционной способности анода в токе  $\text{CO}_2$  путем подавления каталитической способности натрия. Это может стать причиной разногласий с ранее опубликованными данными по влиянию серы на окисляемость анода в  $\text{CO}_2$ .

Влияние добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на физические свойства анода показано в табл. 1.

Таблица 1. Влияние добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на физические свойства анода

$\text{Al}_2\text{O}_3$ content (wt%)	Apparent Density ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Cumulative Pore Volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Total Poro- sity (%)	Electrical Resis- tivity ( $\mu\Omega\text{m}$ )	Thermal Conduc- tivity ( $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
0	1.53	0.156	23.6	$62.2 \pm 1.4$	$3.99 \pm 0.03$
1	1.50	-	-	$66.4 \pm 1.1$	-
2	1.52	0.157	23.9	-	$3.94 \pm 0.04$
3	1.51	-	-	$60.3 \pm 2.0$	-
5	1.55	0.153	23.7	$65.8 \pm 0.6$	$3.80 \pm 0.04$

Кажущаяся плотность и пористость анодов при добавлении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остаются неизменными, равно как и распределение пор по размерам, что проиллюстрировано на рис. 7 для «чистых» образцов анода и образцов с добавкой 5 % масс.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

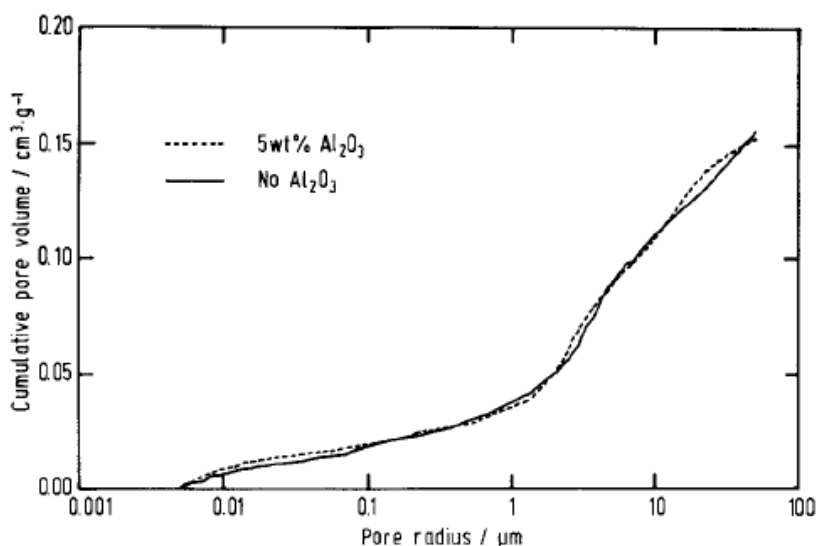


Рис. 7. Типичные спектры пор образцов анода без добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и с добавкой 5% масс.  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Корреляция между удельным электросопротивлением анода и содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не наблюдается, а теплопроводность уменьшается практически пропорционально увеличению добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Реактивность образцов анода с добавкой 5 % масс.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показана на рис. 8.

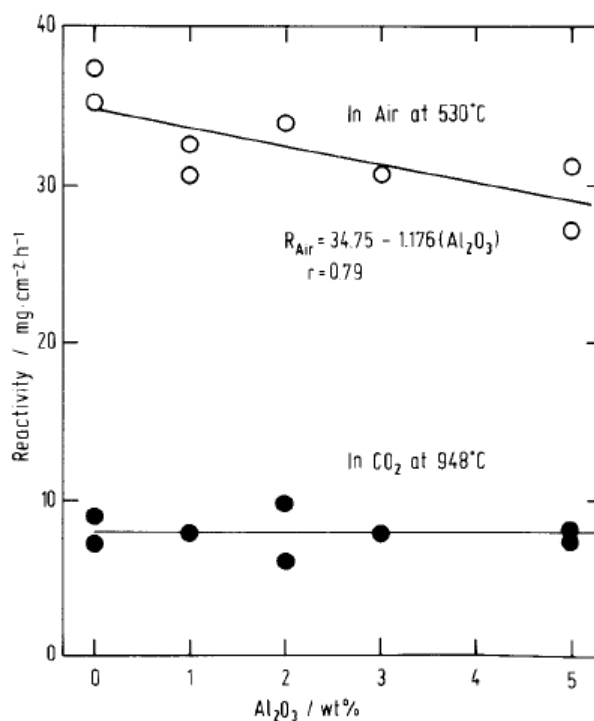


Рис. 8. Влияние  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на реакционную способность анода в воздухе и  $\text{CO}_2$

В то время как реакционная способность на воздухе линейно снижается с ростом содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , реакционная способность в токе  $\text{CO}_2$  остается на одном уровне, при любом содержании оксида алюминия. Это различное поведение образцов анода на воздухе и в  $\text{CO}_2$ , как полагают, заключается в разнице температур, при которых были изучены эти реакции.

С технологической точки зрения, снижение окисляемости на воздухе весьма полезно, поскольку снижается расход анода. Другой полезный аспект – снижение теплопроводности при добавке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что снизит температуру анода в промышленном электролизере. По данным [13], снижение теплопроводности на  $0,1 \text{ Вт}^{-1}\text{К}^{-1}$  уменьшает температуру поверхности анода на  $2,75 \text{ }^\circ\text{C}$ . Даже такое небольшое снижение температуры в верхней части анода приведет к значительной экономии углеродного материала, поскольку его реактивность на воздухе сильно зависит от температуры. Этот комбинированный эффект делает добавку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в промышленные аноды привлекательной.

Влияние добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в на расход анода в лабораторной ячейке показано на рис. 9.



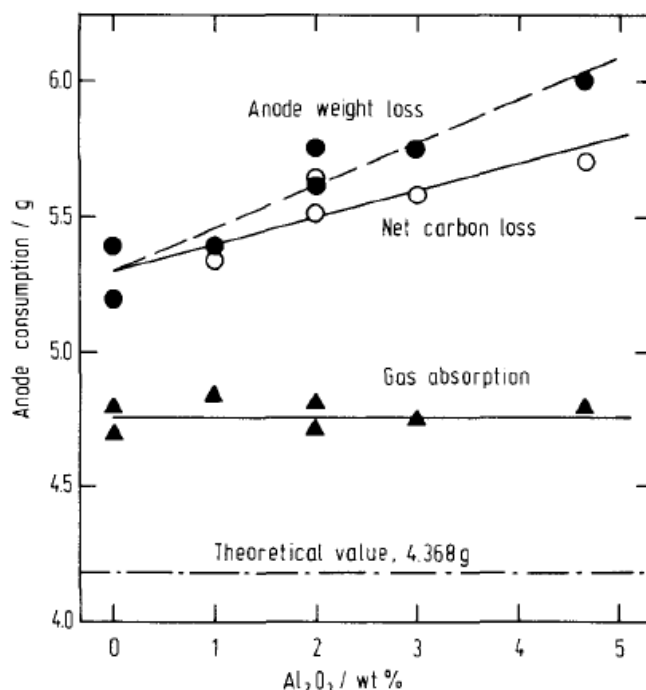


Рис. 9. Влияние Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на расход анода после электролиза при 980 С и 13А, в течение 3 часов. Расход анода определен по потере его веса за вычетом растворенного в расплаве Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Теоретический расход анода соответствует его 100 % окислению в СО<sub>2</sub>. Видно, что с увеличением содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> анод расходуется более быстрыми темпами. Тем не менее, часть этих потерь вызвана растворением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в электролите.

Коррекция потери веса анода для соответствующего содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дает чистый расход углерода, который также возрастает с увеличением добавки оксида алюминия. Эти данные представлены на рис. 10. Окисляемость анода не вызывает увеличения расхода анода и это согласуется с результатами тестов определения реакционной способности в токе СО<sub>2</sub>.

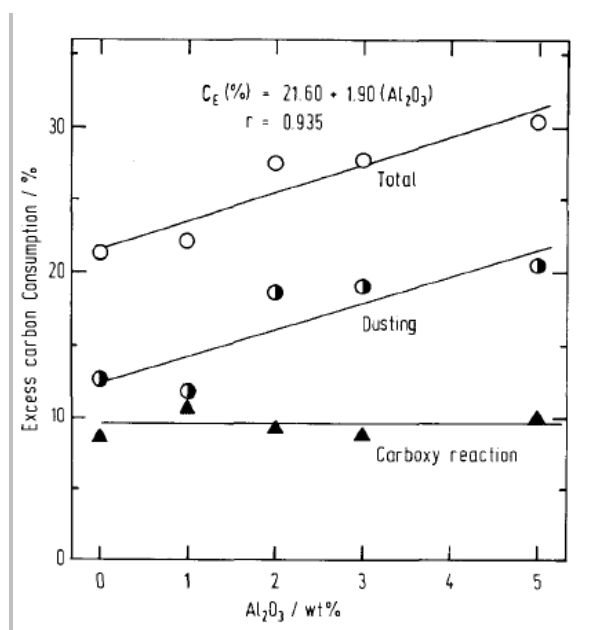


Рис. 10. Зависимость избыточного потребления углерода от содержания в аноде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

К более высокому расходу углеродного материала приводит образование и удаление угольной пены. В соответствии с рис. 10, наиболее оптимальной является добавка  $Al_2O_3$  в количестве 1,9 % масс.

Обобщая полученные результаты, авторы [14] делают следующие выводы:

-  $Na_2CO_3$  действует как сильный катализатор реакционной способности, в то время как его воздействие на скорость окисления углерода на воздухе весьма умеренно;

-  $ZnS$  не активен для реакционной способности, тем не менее он обладает способностью значительно снижать каталитическую способность натрия особенно в присутствии  $Na_2CO_3$ ;

-  $Al_2O_3$  не влияет на реакционную способность в  $CO_2$ , но снижает реакционную способность на воздухе.

В работе [15] установлено, что  $V$  и  $Ni$  являются катализаторами окисления анода на воздухе. То же самое верно для  $Na$  и  $Fe$  если рассматривать реакционную способность анода в  $CO_2$ . Тем не менее, часто бывает трудно отделить влияние различных элементов из-за совместного присутствия других примесей. Примером этого является наличие серы, о которой в работе сообщались противоречивые результаты.

В качестве ингибиторов окисления анода испытаны добавки  $AlF_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  и фосфорсодержащие соединения [8]. Однако, о влиянии  $Al_2O_3$  на реакционную способность и расход анодного углерода есть лишь немногие опубликованные данные. В работе [16] сообщено, что  $Al_2O_3$  катализирует окисление графита на воздухе. В работе [17] сообщалось о значительном увеличении расхода тестовых анодов Содерберга, содержащих в качестве добавки  $Al_2O_3$ . В работах [18; 19] в качестве альтернативы традиционным были предложены композитные аноды, содержащие от 20 до 85 % масс.  $Al_2O_3$ , при этом в работе [12] отмечается минимальное окисление такого анода воздухом, видимо вследствие уменьшения в нем доли углерода.

### **Предлагаемые меры по сокращению расхода чистого углерода и выхода угольной пены**

Согласно [20], площадь поверхности, доступная для реакции (7), зависит от свойств пека и глубины его проникновения в поры кокса – наполнителя. При пропитке кокса пеком предельная высота капиллярного подъема  $h_{пр}$  определяется поверхностным натяжением ( $\sigma$ ) жидкой фазы, краевым углом смачивания ( $\cos \theta$ ) и плотностью  $\rho_{ж}$  и может быть определена из выражения:

$$h_{cp} = \frac{2\sigma_{жс} \cos\theta}{r\rho_{ж}g} \quad (16)$$

Согласно [21], предельная высота подъема пека по капиллярам зависит от его температуры размягчения и достигает 7 мм. Наиболее резко высота подъема пека в капиллярах меняется в диапазоне температур 150 – 175°C. Дальнейшее повышение температуры до 200°C не приводит к заметному изменению высоты подъема пеков в капиллярах.

Повысить высоту подъема пека в капиллярах кокса, и тем самым сократить расход связующего предлагается за счет использования звукокапиллярного эффекта, когда под действием ультразвука происходит аномально глубокое проникновение жидкости в капилляры и узкие щели. При этом высота подъема и глубина проникновения значительно превышают соответствующие величины, обусловленные только силами поверхностного натяжения жидкого пека [22]. Использование звукокапиллярного эффекта обеспечит повышение качества анодной массы при меньшем расходе пека, что благоприятно отразится на экологических показателях как анодного производства, так и алюминиевого производства в целом.

Другой способ повышения степени пропитки пеком заключается в придании разнополярных электрических зарядов коксовой пыли и пеку с помощью высоковольтной

зарядной установки постоянного тока, обеспечивающей напряжение на электродах от 24 до 50 тыс. вольт. При этом пеку придают отрицательный заряд, коксовой пыли – положительный [23].

Лабораторные исследования показали, что зарядение компонентов анодной массы увеличивает скорость смачивания и пропитки пыли пеком в 2-3 раза, о чём свидетельствует более короткий промежуток времени, в течение которого смоченный кокс погружался в пековый расплав (рис. 11–16) [24].



Рис. 11. Без придания заряда компонентам АМ  
исходное состояние



Рис. 12. С заряженными компонентами АМ  
исходное состояние



Рис. 13. Без придания заряда компонентам АМ через  
50 секунд

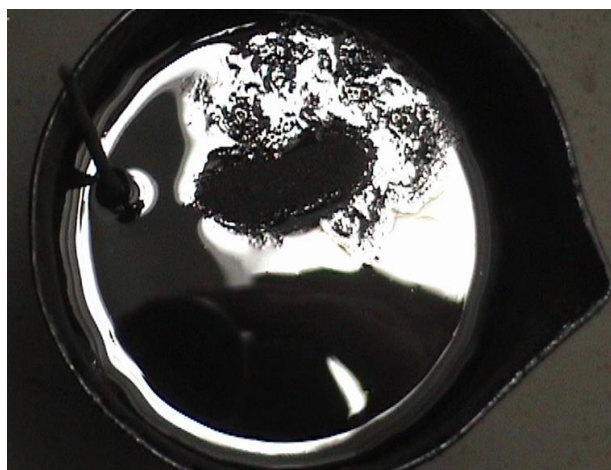


Рис. 14. С заряженными компонентами АМ через 50  
секунд



Рис. 15. Без придания заряда компонентам АМ через 5 минут

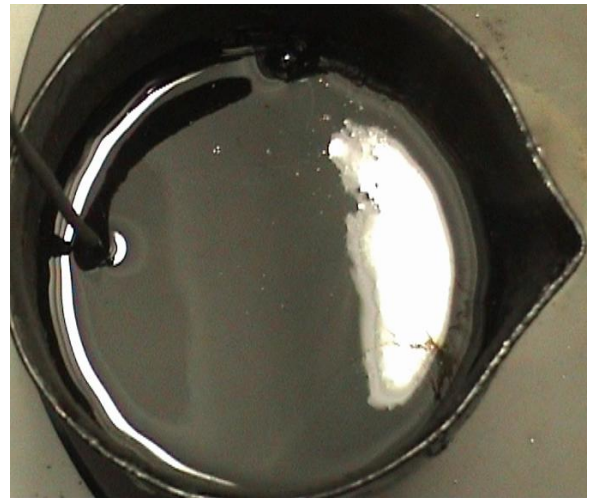


Рис. 16. С заряженными компонентами АМ через 3 минуты

Технология заряжания компонентов пека и кокса разнополярными зарядами может быть легко адаптирована в существующий технологический процесс получения анодной массы. При этом высоковольтная зарядная установка заряжения пыли располагается между подогревателем коксовой пыли и смесителем, пека – между дозатором пека и смесителем (рис. 17).

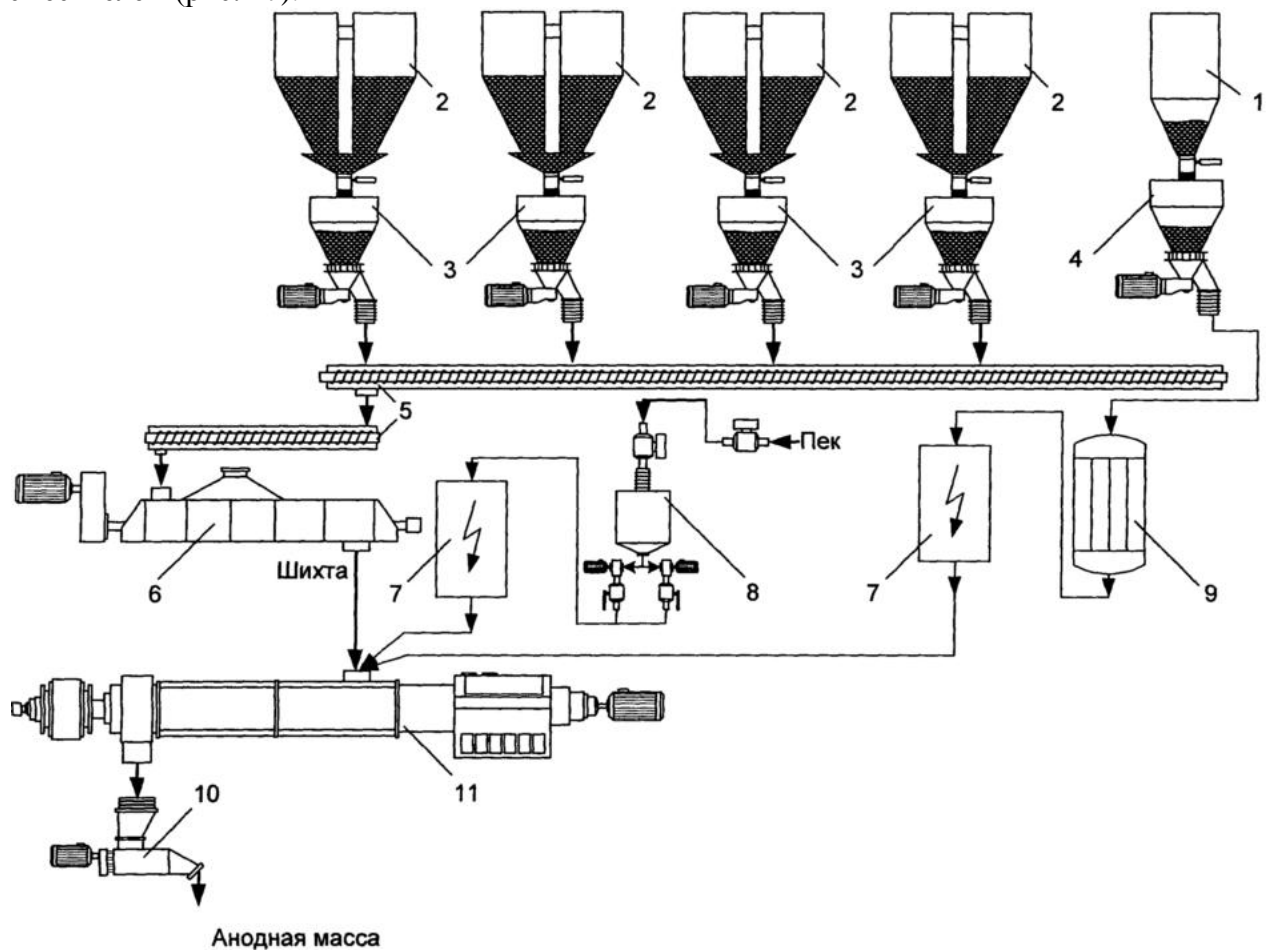


Рис. 17. Технологическая схема получения анодной массы с высоковольтной зарядной установкой: 1,2 – бункера пыли и коксовой крупки; 3,4 – дозаторы крупки и коксовой пыли; 5 – шнековый конвейер; 6 – подогреватель шихты; 7 – высоковольтные зарядные установки коксовой пыли и пека; 8 – дозатор пека; 9 – подогреватель пыли; 10 – экструдер; 11 – смеситель

Алгоритм получения анодной массы по предлагаемой технологической схеме следующий. Компоненты коксовой шихты – крупки различного фракционного состава из бункеров 2 дозаторами 3 и транспортными шнеками 5 подают в подогреватель 6, где их нагревают до температуры 200–220<sup>0</sup>С. Далее нагретые компоненты коксовой шихты подаются в смеситель 11. Коксовая пыль перед поступлением в смеситель 11 дозатором 4 из бункера 1 подаётся в подогреватель пыли 9, где она также нагревается до температуры 200-220<sup>0</sup>С. Пек, предварительно нагретый до температуры 200-240<sup>0</sup>С, подаётся в дозатор 8. Далее подогретые коксовая пыль и пек поступают в высоковольтные зарядные установки 7, где они в течение 1-3 с приобретают электрические заряды, пек – отрицательный, коксовая пыль – положительный. При этом напряжение на электродах высоковольтных зарядных установок находится в пределах 24000-50000 В постоянного тока. Заряженные таким образом пек и коксовая пыль также поступают в смеситель 11, где в течение 3-4 минут происходит их смешивание между собой и с коксовой шихтой. Из смесителя 11 готовая анодная масса подаётся в экструдер 10 на формовку брикетов. В целом процесс приготовления анодной массы занимает 4-5 минут, что в 2 раза ниже чем при «традиционной» технологии.

Представленная технология позволяет существенно повысить производительность оборудования производства анодной массы за счёт сокращения времени смешивания более чем в 2 раза. Сокращение времени смешивания компонентов сокращает удельные расходы электроэнергии на производство анодной массы на 20-25 кВт/т, с учетом энергопотребления высоковольтной зарядной установкой. Увеличение степени пропитки коксовой пыли пекком снижает осыпаемость анода в условиях действующего электролизера и уменьшает выход угольной пены на 5-7 кг/т Al. Уменьшение выхода угольной пены снижает время нахождения электролизера в разгерметизированном состоянии в среднем на 0,2-0,25 часа в течение суток, что обеспечивает сокращение удельных выбросов фторидов на 0,1-0,2 кг/т Al.

Согласно [25], окисление анода происходит по всем его поверхностям, как это показано на рис. 18.

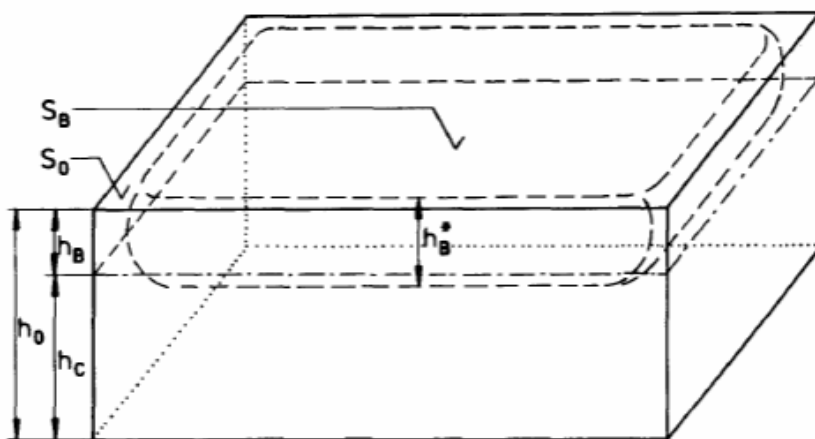


Рис. 18. Размеры и контур анода и анодного огарка

Снизить окисление боковой поверхности анода предлагается с помощью устройства на его стороне, обращенной к фланцевому листу катодного устройства электролизера полки-выемки, как это показано на рис. 19 [26].

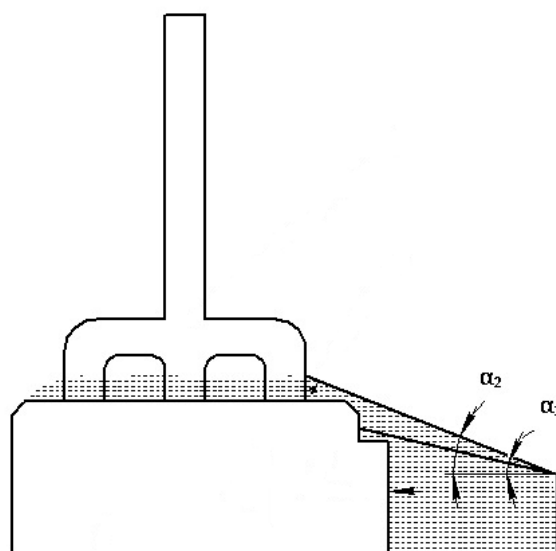


Рис. 19. Обожженный анод с выемкой на боковой поверхности

При такой конфигурации анода загрузку укрывного материала осуществляют в два этапа. Первый слой укрывного материала загружают на полку-выемку, с образованием угла  $\alpha_1$  между верхней границей укрывного материала и горизонтальной плоскостью в пределах  $37 - 42^\circ$ , что соответствует его углу естественного откоса. Далее, после спекания укрывного материала и образования на его поверхности прочной корки, на нее загружают второй слой укрывного материала, с образованием угла  $\alpha_2$  между верхней границей укрывного материала и горизонтальной плоскостью в пределах  $55 - 60^\circ$ . Таким образом повышается эффективность защиты торцевой стороны обожженного анода от окисления воздухом, снижается его масса, а также анодного огарка, вовлекаемого в рециклинг анодов.

Повысить устойчивость верхней поверхности анода к окислению воздухом предлагается за счет изменения алгоритма загрузки на нее укрывного материала. Вначале на поверхность анода загружают слой криолит-глиноземной шихты толщиной 5-10 см. Затем через 1-1,5 часа на корку спеченной криолит-глиноземной шихты загружают слой глинозема толщиной 3-5 см [27]. При загрузке криолит-глиноземной шихты на поверхность анодного массива входящий в ее состав глинозем пропитывается парами электролита, а фтористые соли при нагреве до  $700^\circ\text{C}$  начинают плавиться, образуя, таким образом, прочную корку с низкой газопроницаемостью, от 0,02 до 0,04 нПм. Однако теплопроводность корки может достигать 1,5-1,6 Вт/м·К, что сопровождается высокими потерями электролизером тепла. Снижение этих потерь обеспечивает слой глинозема, теплопроводность которого составляет  $\sim 0,14$  Вт/м·К.

#### Список использованных источников

1. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз, 1959. – 700с.
2. Бурнакин В.В. Гидро- газодинамика и массообмен в электрометаллургии алюминия и магния: дисс....докт. техн. наук: 05.16.03 / Бурнакин Виталий Викторович. – Красноярск, 1990. – 330 с.
3. Grjotheim, K. Aluminium Smelter Technology / K. Grjotheim, B.J. Welch. – Düsseldorf: Aluminium – Verlag, 1988. – 327 p.
4. Виноградов А.М., Поляков П.В., Михалев Ю.Г. и [др.]. Поведение углерода и карбида алюминия в электролитах промышленных ванн / Сб. докл. II Межд. конгр. Цветные металлы – 2010, с. 515-522.

- 
5. Чизмаджев, Ю.А., Маркин, В.С., Тарасевич, М.Р. и [др.]. Макрокинетика процессов в пористых средах (топливные элементы) .- М.: Наука, 1971. – 364 с.
  - 6 Tarcy G. P., Tørklep K., Current efficiency in prebake and Søderberg cells, *Light Metals* 2005, pp 319-324.
  - 7 Halldor Gudmundsson. Anode dusting from a potroom perspective at Nordural and correlation with anode properties / *Light Metals*, 2011, 657 -662.
  - 8 P.J. Rhedey. "Carbon Reactivity and Aluminium Reduction Cell Anodes", *Light Metals* 1982 (Warrendale, PA: TMS-AIME) 713-725.
  - 9 S.R. Brandtzaeg, "Structural Changes During Calcination of Coke and Anthracite", (Dr.ing. thesis, Norwegian Inst. of Technology 1985).
  - 10 G.J. Houston and H.A. Oye, "Reactivity Testing of Anode Carbon Materials", *Light Metals* 1986 (Warrendale, PA: TMS-AIME) 885-899.
  - 11 R.T. Tonti, "Improving Anode Performance", *Light Metal Age*, Dec. 1989, 12-16.
  - 12 D.W. McKee, "The Catalyzed Gasification Reactions of Carbon", *Chem. and Phys. of Carbon*, 16 (1981) 1-118.
  - 13 W.F. Fischer and R. Perruchoud, "Factors Influencing the Carboxy- and Air-Reactivity Behaviour of Prebaked Anodes in Hall-Heroult Cells", *Light Metals* 1986, (Warrendale, PA: TMS-AIME) p. 575-580.
  14. T. Müftüoğlu and H.A. Oye. Reactivity and electrolytic consumption of anode carbon with various additives / *Light Metals* 1987, p. 667 -672.
  - 15 G.J. Houston and H.A. Oye, "Consumption of Anode Carbon During Aluminium Electrolysis: I-II", *Aluminium*, 61 (1985) 251-254, 346-349.
  - 16 J.F. Rakszawski and W.E. Parker, "The Effect of Group IIIA-VIA Elements and Their Oxides on Graphite Oxidation", *Carbon*, 2 (1964) 53-63.
  - 17 P.J. Rhedey, "A Review of Factors Affecting Carbon Anode Consumption in the Electrolytic Production of Aluminium", *Light Metals* 1971, (Warrendale, PA: TMS-AIME) 385-408.
  - 18 A.P. Ratvik et al., "Studies of Composite Anodes for the Production of Aluminium and Magnesium", *Ext. Abstr. Electrochem. Soc. Fall Meeting*, (1985) 736-737.
  - 19 T.R. Beck, J.C. Withers and R.O. Loufty, "Composite - Anode Aluminium Reduction Cell", *Light Metals* 1986, (Warrendale, PA: TMS-AIME) 261-266.
  20. J.F. Rey Boero, *Light Metals* 1981, *Proceedings of Sessions*, 110th AIME Annual Meeting, Chicago, Illinois, 1981, p.44.
  21. Таянчин А.С., Кравцова Е.Д. Прогнозирование глубины заполнения пеком открытых пор кокса при получении анодной массы / Сб. докл. III межд. конг. Цветные металлы, Красноярск, 2011. – с. 244 – 277.
  - 22 Шахрай С. Г., Коростовенко В. В., Баранов А.Н. Ультразвук. Возможности и перспективы применения в алюминиевой промышленности. - Цветные металлы. – №8. – 2010. с. 43 – 47.
  - 23 Лапаев И.И., Шахрай С.Г., Шарыпов Н.А. Способ производства анодной массы. Патент РФ №2464360, Опубл. 20.10.2012., бюл. №29.
  - 24 Шахрай С.Г., Шарыпов Н.А., Белянин А.В. Повышение эффективности пропитки кокса пеком при производстве анодной массы для алюминиевых электролизеров / *Металлург* - №11. - 2014 г. – с. 115-117.
  - 25 S. Wilkening. Reflections on the Carbon consumption of prebaked anodes. *Light Metals*, 1995, P. 623–632.
  - 26 Шахрай С.Г., Поляков П.В., Михалев Ю.Г. и [др.]. Способ защиты обожженного анода алюминиевого электролизера. Заявка на изобретение №2015148448 от 10.11.2015, решение о выдаче патента от 20.01.2017.
  - 27 Шахрай С.Г., Поляков П.В., Скуратов А. П. Способ укрытия анодного массива. Патент РФ №2586184, опубл. 10.06.2016, бюл. №16.