

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения
Кафедра metallurgии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

_____ Н. В. Белоусова
«_____» 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Поиск технических решений по снижению потерь в анодном устройстве при
электролитическом производстве алюминия

22.04.02 Металлургия
22.04.02.02 Металлургия цветных металлов
(корпоративная программа СФУ - РУСАЛ)

Научный руководитель _____

канд. техн. наук, доцент
А.И. Безруких

Экономическая часть _____

канд. экон. наук, доцент
Т.В. Твердохлебова

Выпускник _____

М.В. Клепцов

Рецензент _____

начальник участка управления
технологией в корпусах
электролиза АО «РУСАЛ-
Саяногорск»
С.Г. Никульшин

Красноярск 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа по теме «Поиск технических решений по снижению потерь в анодном устройстве при электролитическом производстве алюминия» содержит 53 страниц текстового документа, 1 приложение, 50 использованных источников.

Целью данной работы является поиск технических решений для снижения энергопотребления в процессе получения алюминия-сырца, а также анализ влияния геометрии анодных блоков и их физико-химического состава на технологический процесс.

Объектом изучения был выбран анодный блок, выполненный по чертежу отличающемуся от типовых, применяемых на территории промплощадки АО «РУСАЛ-Саяногорск». Испытания новых анодных блоков проводились на всех типах установленных электролизёров, а для получения достоверного результата эксперимента были назначены электролизёры-свидетели аналогичного типа.

В результате проведенных работ был получен положительный результат по энергоэффективности, количеству образующейся угольной пены и расходу анодов. Этот факт безусловно окажет положительное влияние на процесс по обслуживанию электролизеров персоналом и позволит вести процесс электролиза с более высокими технико-экономическими показателями.

**АЛЮМИНИЕВОЕ ПРОИЗВОДСТВО, АНОДНЫЙ БЛОК,
ЭЛЕКТРОЛИЗЕР, ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ, ПЕНА, РАСХОД АНОДОВ.**

1. Оглавление

1. Оглавление.....	3
2. Введение	4
3. Электролиз криолитоглиноземных расплавов.....	10
4. Окисление углерода воздухом.....	18
5. Реакция с диоксидом углерода	21
6. Пенообразование	23
7. Термический удар при установке анода	30
8. Конструкции анодного устройства электролизёра с обожжёнными анодами	33
9. Способы снижения тепловых и энергетических потерь в анодном устройстве.....	43
10. Подготовка и испытание анодных блоков ..	Error! Bookmark not defined.
11. Технико-экономическая оценка от внедрения	Error! Bookmark not defined.
12. Заключение	Error! Bookmark not defined.
13. Список использованных источников	Error! Bookmark not defined.
14. Приложение А	51

2. Введение

Алюминий стоит на первом месте в ряду цветных металлов, как по объему производства, так и по потреблению. Он используется практически повсеместно. Важнейшие его потребители: авиационная, ракетостроение, автомобильная, электротехническая и другие отрасли машиностроения, а также строительство, электроэнергетика, ж/д транспорт, связь, пищевая и химическая промышленности.

Основной производитель алюминия в России компания РУСАЛ, которая на сегодняшний день является одним из крупнейших производителей первичного алюминия в мире. В тоже время следует отметить, что значительной конкуренцией РУСАЛу в последние годы стали китайские компании.

В Китае, производство алюминия и его потребление перерабатывающими заводами значительно возросло. Предложение на рынке алюминия в стране полностью покрывает спрос, активно растет экспорт алюминиевых полуфабрикатов, развивается конкуренция на мировом рынке с западными компаниями.

Второе и третье места по потреблению алюминия разделили европейские и американские рынки. В США потребление алюминия продолжает демонстрировать один из самых высоких ежегодных темпов роста из-за высоких темпов развития машиностроения и увеличения доли его использования в строительстве и электротехнике. Япония является основным рынком импорта первичного металла, а также алюминиевого лома и вторичного алюминия. Кроме того, в развивающихся странах Юго-Восточной Азии наблюдается ускоренный рост потребления алюминия.

В настоящее время наибольший объем потребления алюминия — это машиностроение — более 26% всего мирового использования этого металла. Например, в Южной Корее на транспорт приходится более 33% потребления

алюминия, в странах Западной Европы – более 38%, в США – более 40%, в Японии – более 45%.

Россия - крупный производитель алюминия, и на нее приходится значимый объем мирового экспорта этого металла. Страна потребляет значительные объемы как первичного металла, так и готовой продукции из него.

Производство алюминия с применением технологии обожженных анодов имеет ряд преимуществ по сравнению с электролизерами Содерберга [1]:

- более высокая номинальная мощность электролизеров и возможность повышения тока на 5-10% от проектной;
- лучше значения по достигнутым технико-экономическим показателям;
- отсутствие процесса спекания анодной массы на электролизёре приводит к практически полному отсутствию выбросов смолистых веществ, в том числе бензапирена [2-4];
- более рациональная технологическая цепочка делает производство малоотходным;
- простота эксплуатации и обслуживания за счёт более высокой степени механизации и автоматизации технологического оборудования [5];
- применение современных систем АСУТП позволяет снизить вероятность ошибок при управлении процессом, повысить безопасность производства.

Основные техническо-экономические показатели электролизеров представлены в таблице 1.1.

Производители алюминия, такие как Alcoa (США), Hydro Aluminium (Норвегия), Rio Tinto Alcan (Канада-Франция-Австралия), значительно продвинулись в области новых технологий производства. Все новые производственные объекты и модернизация существующих проектируются с использованием прокаленных анодов мощностью 300-400 кА.

Среди преимуществ российской алюминиевой промышленности можно отметить следующие:

- относительно низкие цены на электроэнергию;
- близость электролизных производств к гидроэлектростанциям;
- квалификация персонала.

Таблица 1.1 - Основные техническо-экономические показатели электролизеров крупнейших алюминиевых производителей [6-9]

Показатели	Ед. изм.	Фирмы производители, марка электролизера				
		Hydro Aluminium HAL-250	Alcoa A-817	Rio Tinto Alcan AP-35	Китай Chalco Q-350	РУСАЛ РА-300
Сила тока	кА	275	320	350	350	320
Суточная производительность	кг	2104	2448	2664	2664	2408
Плотность тока	А/см ²	0,82	0,8	0,83	0,84	0,86
Выход по току	%	95	95	94,5	94,5	93,5
Напряжение	В	4,25	4,38	4,30	4,24	4,36
Уд.расход энергии	кВт·ч/т	13333	13725	13561	13372	13903
Уд. расход анодов	кг/т	520	530	450	415	533
Кол-во анодов	шт	30	40	40	48	36
Боковые стояки	шт	4	5	5	6	5
Точечные питатели	шт	5	5	4	6	5

Недостатками российской алюминиевой промышленности являются:

- недостаточность собственного качественного сырья;
- недостаточное производство алюминиевых сплавов и переработанных продуктов;
- недостаточно развитый внутренний рынок;
- уровень экологической безопасности производства, не обеспечивающий глобальных потребностей по снижению уровня экологической нагрузки на окружающую среду.

Кроме того, еще одной проблемой производства алюминия во всем мире является его энергоемкость. Стоимость электроэнергии при производстве алюминия из различных источников достигает от 35 до 40%. Поэтому разработка новых технологий производства алюминия необходима не только для повышения экологической безопасности, но и для повышения

энергоэффективности, что приведет к снижению себестоимости алюминия, производимого в России.

Алюминиевая промышленность производит более 57 млн. тонн металла в год, потребляя при этом около 8% всей вырабатываемой электроэнергии.

В России затраты электроэнергии для производства одной тонны металла в электролизерах с ОА составляют от 13000 до 14500 кВт·ч.

Процесс производства алюминия не очень энергоэффективен. Существуют три основные причины этого:

1. Сопротивление электролизёра создает энергию процесса, а также приводит к теплопотерям. Сопротивление высокое из-за омического сопротивления электролита и газовых пузырей, плюс сопротивлений в анодах и катоде.

2. Межполюсное расстояние (МПР) должно быть всегда выше определенного минимума во избежание снижения выхода по току из-за повышенной обратной реакции алюминия с CO₂.

3. Теплопотери необходимы для поддержания гарнисажа в замерзшем состоянии, чтобы он защищал боковые стенки.

Расход энергии от постоянного тока (кВт·ч /кг Al) = 2.98 · Напряжение (V) / выход по току.

Следовательно, необходимо уменьшать напряжение на электролизёре и увеличивать выход по току. Рабочее напряжение зависит от потерь на всем пути тока: катод, электролит, аноды, ошиновка [10]. Самый простой способ – это сократить межполюсное расстояние. Однако в современных больших электролизёрах с обожженными анодами нельзя сильно сократить это расстояние. Существует два основных ограничения:

1. Необходимость сохранения физического расстояния достаточным для того, чтобы избежать обратной реакции между алюминием и диоксидом углерода (стабильность алюминиевого слоя).

2. Необходимость сохранения соответствующего объёма тепловыделения для того, чтобы электролит оставался жидким, а глинозем растворялся достаточно быстро.

Также, существуют решения, направленные на снижение напряжения на электролизёре путем изменения конструкции электролизёра:

1. Аноды больших размеров и других конструкций анодных ниппелей и кронштейнов (для снижения анодной плотности тока, чтобы обеспечить больший ток и меньшее напряжение на электролизёре).

2. Аноды с пазами для улучшения дренажа газовых пузырей.

3. Совершенствование процедуры монтажа анодов (для минимизации перепадов внешнего напряжения).

4. Новые материалы для катодов (графитовые катодные блоки) и/или более длинные катодные блоки.

5. Изменение конструкции блюмсов и увеличение их размера (также применение меди в конструкции блюмсов).

6. Литье катодных ошиновок вместо их набивки для получения более низкого контактного сопротивления.

7. Более эффективные электрические соединения с более низкими перепадами напряжения.

Можно также уменьшить напряжение на электролизёре путем внесения изменений в режимы работы:

1. Изменение состава электролита, например, путем добавления карбоната лития и/или оксида магния. Добавление фторида лития и/или фторида магния в электролит. Также возможно добавить фторид калия.

2. Более глубокое погружение анода в электролит для получения большей площади взаимодействия анода и электролита.

3. Большой объем электролита (увеличение высоты электролита).

4. Улучшение производственной практики для того, чтобы замена анода проводилась более тщательно и не требовала той же степени очистки гнезда.

5. Проверить катодное распределение тока и перепады напряжения от токоприемных блюмсов к катодным спускам [11].

Добиться снижения энергоемкости также можно снижая потери напряжения в элементах анодной конструкции. Обычно эти потери составляют 300–450 мВ, что примерно равно 7–9% от общих потерь ячейки.

Основным направлением развития алюминиевого производства является модернизация производства и внедрение наиболее эффективных технологий производства, дающих возможность получать продукцию, отвечающую требованиям рынка и возможности его расширения [12, 13].

Все алюминиевые компании мира стремятся к эксплуатации электролизеров, работающих на высокой силе тока, так как применение высокоамперных электролизеров позволяет повысить экономическую эффективность заводов за счет снижения капитальных и операционных затрат. Начиная с 20 века, сила тока промышленных электролизеров увеличилась от 20–40 до 400–500 кА. В настоящее время существуют материалы и технологии для создания ещё более мощных электролизёров. Например, моделирование МГД, термоэлектрических и механических параметров показывает, что электролизёры ОА могут работать при силе тока 740 кА и выше.

Целью данной работы является поиск технических решений для снижения перепадов напряжения в конструктивных узлах анодного устройства электролизёров ОА. Обзор достижений российских и мировых специалистов в вопросе повышения энергоэффективности данной конструкции, а также проведение их анализа, выявление достоинств и недостатков. Оценить возможность их реализации и применения на базе используемого оборудования АО «РУСАЛ-Саяногорск».

3. Электролиз криолитоглиноземных расплавов

Основной промышленный способ получения алюминия — это электролиз криолитоглинозёмных расплавов.

Электролит содержит в своей основе криолит (Na_3AlF_6), который хорошо растворяет глинозём (Al_2O_3). А добавками к электролиту, такими как фтористый алюминий AlF_3 (2-14% масс) и фтористый кальций CaF_2 (до 8% масс) меняют его физико-химические свойства и влияют на технологические параметры работы электролизёра. Данные компоненты снижают точку плавления электролита [14].

Процесс электролиза протекает при достаточно больших температурах. В нормальном технологическом режиме она составляет от 950°C до 965°C .

Электролизер состоит из двух основных узлов анода и катода (рисунок 2.1). Конструкция катода представляет собой металлическую ванну, которая изнутри облицована футеровкой, поскольку электролит химически агрессивен. Ток проходит через катод и с помощью стальных блюмсов, установленных в подовых блоках, соединяется с ошиновкой. Алюминий при температуре процесса электролиза тяжелее электролита поэтому располагается на дне, а электролит сверху. На балку-коллектор с анодной ошиновкой с помощью замков закрепляются угольные аноды.

Существует два основных типа анодов в зависимости от конструкции электролизёра: самообжигающиеся и предварительно обожженные. В первом случае используется тепло от расплава электролита для обжига анодной массы, состоящей из смеси кокса-наполнителя и связующего - пека. Обожженные аноды представляют собой предварительно прокаленную смесь кокса и пека сформированные в спрессованный блок.

Электролит - расплав криолита ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) с небольшим избытком фторида алюминия (AlF_3), в котором растворен глинозем (Al_2O_3). Процесс ведут при переменных концентрациях глинозема приблизительно от 1 до 8% масс. Криолит - комплексная соль, он составляет 80-90% всей массы

электролита [15], поэтому необходимо тщательно следить за составом электролита. Грамотно подобранный состав и его своевременная корректировка позволит в значительной степени изменять ход физико-химических процессов, протекающих в процессе электролиза, и соответственно влиять на технико-экономические показатели процесса.

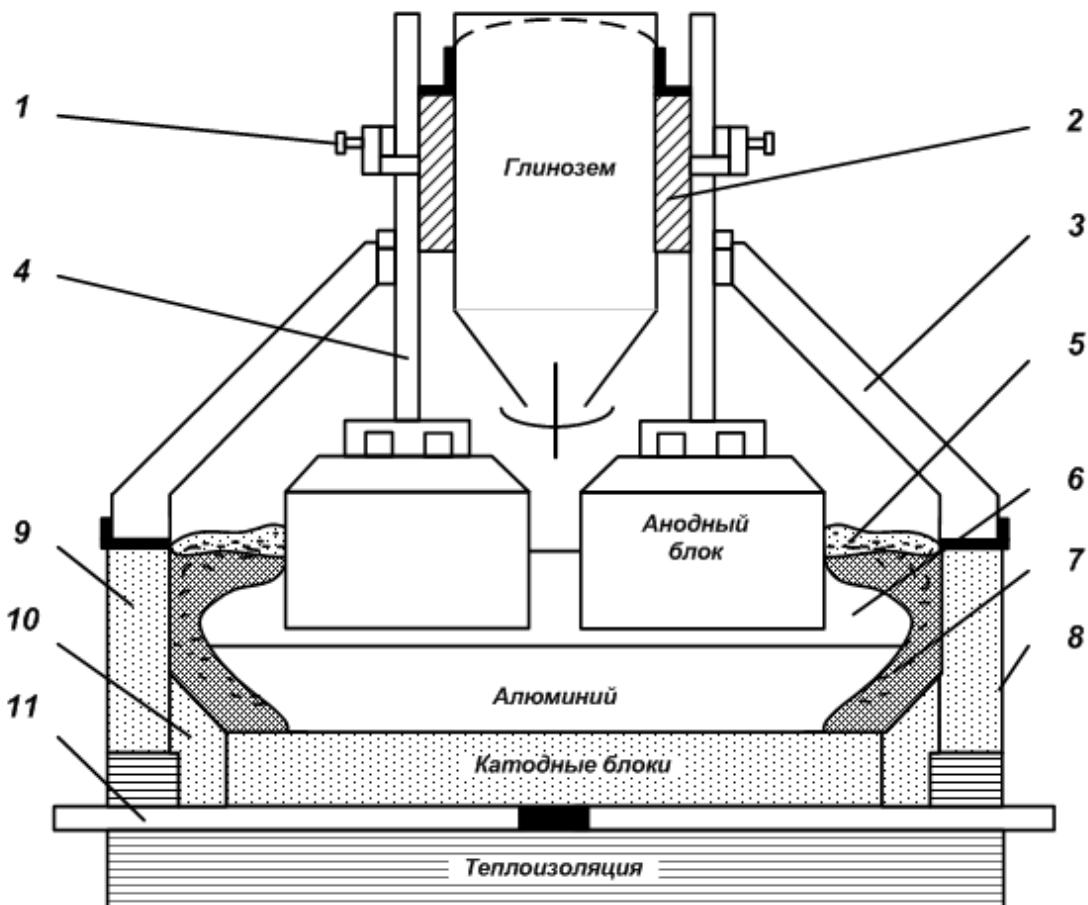


Рисунок 2.1 - Схема электролизера с предварительно обожженными анодами
 1 – контактный зажим; 2 – анодная шина; 3 – укрытие; 4 – токоподводящая штанга;
 5 –глинозем; 6 – электролит; 7 – гарнисаж; 8 – катодный кожух;
 9 – бортовая футеровка; 10 – подовая масса; 11 – катодный блюмс

Электролиз расплавленных солей может проводиться только с использованием постоянного тока, поэтому предварительно необходимо преобразовать поступающий переменный ток в постоянный. Для этого на кремниевой преобразовательной подстанции (КПП) применяют полупроводниковые выпрямители, объединённые в блоки. Один такой блок

расчитан на ток до 63 кА. Количество блоков подбирается в зависимости от требуемого тока серии.

При прохождении тока через расплав, растворенный в нем глинозём, разлагается. На катод осаждается жидкий алюминий, который необходимо периодически сливать с помощью вакуум-ковша. Анодный процесс представляет собой окисление выделяющимся кислородом углерода анодного блока. Отходящий анодный газ представляет собой смесь диоксида CO_2 и оксида углерода CO [16].

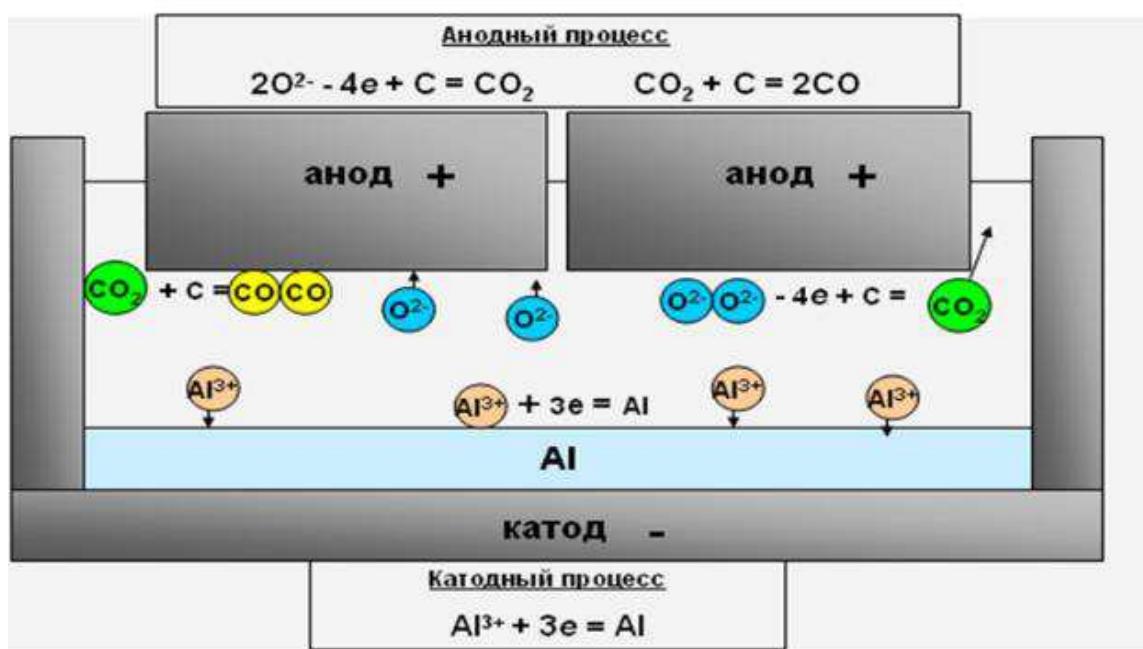


Схема процесса электролиза представлена на рисунке 2.2.

Рисунок 2.2 - Схема процесса электролиза в электролизере с обожженными анодами.

В целом, суммарная реакция, протекающая в электролизере, может быть представлена уравнением (2.1):



Таким образом, в теории, на процесс электролиза расходуется только глинозем, углерод анода, и электроэнергия, необходимая не только для осуществления электролитического процесса - разложения глинозема, но и для поддержания необходимой температуры электролита. Применяемые в

производстве фториды в процессе работы электролизера постепенно испаряются и впитываются в футеровку, поэтому необходимо постоянно контролировать химический состав электролита.

Аноды расходуются по разным механизмам, которые включают неселективный электрохимический расход, окисление горячих поверхностей газообразными кислородом и оксидом углерода и физические потери частей углерода с поверхностей анода [17].

Для снижения расхода углерода в процессе электрохимического окисления и выгорания боковых граней анода, смоченных электролитом, в расплав вводят добавки хлоридов (NaCl , MgCl_2 и др.) [18-21]. Предполагается, что ионы Cl^- являясь поверхностно активными, адсорбируются на активных местах поверхности анода, что затрудняет разряд ионов кислорода на них. В результате разряд переносится на менее активные зерна кокса-наполнителя, электрохимическое окисление происходит более равномерно, и расход углерода уменьшается. Процесс окисления боковых граней анода, смоченных электролитом, тормозится за счет уменьшения осыпания анода.

В таблице 2.1 представлены данные по влиянию различных примесей на реакции горения углерода. [22]

Наличие в коксе ванадия, натрия, никеля, серы повышает чувствительность анода к окислению на воздухе и в токе углекислого газа.

Влияние добавления Na_2CO_3 , ZnS и Al_2O_3 на реакционную способность и снижение расхода углерода и образования пены в условиях содержания в коксах серы и металлических примесей рассмотрено в работе [23]. Na_2CO_3 вводили в образец путем его погружения в содовые растворы различных концентраций на определенное время.

Дополнительный расход углерода зависит в первую очередь от степени протекания обратных реакций:



Эти реакции не приводят к производству металла, а наоборот растворяют уже наработанный алюминий. А значит приводят к дополнительному удельному расходу углерода и снижают выход по току.

Таблица 2.1 - Влияние примесей на реакции горения углерода

Примесь	Влияние на окисление на воздухе	Влияние на окисление в CO ₂
Si	K, у	П-И, в
Fe	K, у-в	K, с
V	K, с	K, у-в
Ni	K, у-в	K, у
Na, щелочные соли	K, с	K, с
S	K-П, в	И-П, в
Ca	K, в	K, у-с
Pb	K, с	K, в
Cu	K, с	K-П, в
Zn	K, в	П
Cr	K, у-в	П
Ti	K, в	П
AlF ₃	И	И
Al	K, у-в	K, в
B	И	И
P	И	И

К – катализатор, И – ингибитор, П – пассивен, с – сильный, у – умеренный, в-вязкий

В таблице 2.2 представлена зависимость выхода по току на дополнительный расход углерода за счёт обратных реакций [24].

Таблица 2.2 - Влияние выхода по току на дополнительный расход углерода.

Выход по току, %	100	98	96	94	92	90	88	86
Расход углерода, кг/т Al	334	340	347	353	360	367	373	380

Из приведенных данных видно, что уменьшение выхода по току за счет обратной реакции на 2% приводит к увеличению расхода углерода примерно на 7 кг.

Все материалы, поступающие на электролиз, должны содержать минимальное количество электроположительных примесей, чем алюминий

(железо, кремний, медь и др.), поскольку эти примеси практически полностью переходят в алюминий при электролизе.

Для исключения снижения количества глинозёма в расплаве при прохождении через него тока его периодически вводят в расплав. Наиболее эффективно электролиз идет при концентрации глинозема 2,5-3,5% [25]. При снижении содержания глинозема в электролите до критического значения (1-2%) резко снижается смачиваемость подошвы анода электролитом, в результате чего увеличивается переходное сопротивление на границе анод-электролит и напряжение на ванне скачком возрастает до 40-60В - так называемый анодный эффект.

Теоретическую массу произведенного алюминия можно рассчитать по первому закону Фарадея:

$$m = q \cdot I \cdot t, \quad (2.5)$$

где q – 0,336 - электрохимический эквивалент, г/А·ч;

I – сила тока, А;

t – время электролиза, ч.

Например, при силе тока 205 кА за 24 часа, теоретически мы имеем:

$$m_t = 0,336 \cdot 205 \cdot 24 = 1650 \text{ кг/сутки} \quad (2.6)$$

На практике масса металла (m_{π}), определённая взвешиванием, всегда меньше теоретической, из-за неизбежных потерь на обратные реакции.

Отношение $\eta_t = m_{\pi} / m_t$ называют выходом по току. Это отношение, на практике, всегда меньше 100%. Найти массу металла с учётом выхода по току можно по формуле 2.7:

$$M_{\pi} = \eta_t \cdot q \cdot I \cdot t. \quad (2.7)$$

Значение выхода по току зависит от многих технологических параметров и может составлять от 85 % до 97 %.

Выход по энергии η_e – это количество грамм алюминия, наработанное в электролизере за 1 кВт·ч электроэнергии. Определить данный параметр можно применив формулу 2.8:

$$\eta_e = 3,354 \cdot \eta_t / U_{cp} \quad 2.8)$$

Для разных конструкций электролизёров, значение выхода по энергии может составлять от 60 до 75 г / кВт·ч.

Отношение затраченной энергии на количество произведённого металла называется удельным расходом электроэнергии W (кВт·ч / кг),

$$W = U / \kappa \cdot \eta_t = U / 0,3354 \cdot \eta_t \quad 2.9)$$

Удельный расход электроэнергии также зависит от типа электролизёра и составляет от 13 до 16 кВт·ч / кг.

О качестве анодов судят по таким параметрам как прочность на сжатие и изгиб, объёмная плотность, плотность в ксиоле. А такие параметры как удельное значение электрического сопротивления, воздушная проницаемость, реакционная способность в токе углекислого газа и воздуха, а также содержание примесей должны быть максимально низкими.

Ограничения по содержанию натрия вызваны тем, что данный элемент является сильнейшим катализатором окисления в токе CO_2 . Так как при производстве обожженных анодов используется от 16 до 20 % возвратов огарков, которые содержат остатки электролита, то эти ограничения являются

очень важными. Наличие ванадия негативно сказывается на скорости окисления анода в токе воздуха.

Для определения воздушной проницаемости измеряют время фильтрации определенного количества воздуха через цилиндрический образец анода. Эта характеристика показывает наличие пор, через которые проходит фильтрация анодных газов и воздуха, что приводит к окислению анода. Значения воздушной проницаемости, находящиеся в пределах 0,5 м²/Па, считаются лучшими.

Таблица 2.3 - Основные показатели качества анода и их типичные значения

Показатель качества	Единицы измерения	Типичное значение
Объёмная плотность	кг/дм ³	1,530-1,580
Удельное электрическое сопротивление	мкОм·м	52-60
Прочность на изгиб	МПа	8,0-12,0
Удельное сопротивление сжатию	МПа	32,0-48,0
Теплопроводность	Вт/(м·К)	3,0-4,5
Плотность в ксиоле (Di)	Кг/дм ³	2,050-2,080
Воздушная проницаемость	нПм	0,5-1,5
Реакционная способность в токе СО ₂ :	%	
-углеродный остаток		80,0-90,0
-осыпание		3,0-8,0
-окисление		6,0-14,0
Реакционная способность в токе воздуха:	%	
-углеродный остаток		75,0-85,0
-осыпание		4,0-8,0
-окисление		10-20
Содержание примесей:		
-серы	%	1,2-2,4
-кремний	ppm	100-300
-железо	ppm	100-500
-ванадий	ppm	80-260
-натрий	ppm	200-600

Способность к реагированию в токе СО₂ и воздуха характеризует способность анода противостоять химическому воздействию окислителя, окислению поверхности анода и отделению угольных частиц. Отношение

массы осажденного углерода к окисленному в процентах называется коэффициентом селективности окисления. Этот коэффициент отражает способность анода равномерно окисляться и предотвращать образование углеродной пены: чем она ниже, тем ниже селективность.

4. Окисление углерода воздухом

Степень окисления будет зависеть от структуры реагирующего углерода и доступности воздуха в зону реакции. Можно выделить три основные группы факторов, контролирующих скорость окисления углерода на воздухе:

1. Химическая реакционная способность кокса. Большую роль играют примеси, которые катализируют и ингибируют реакцию горения.
2. Массоперенос кислорода в поры углерода. Большую роль играют наличие и характер пор в коксе.
3. Массоперенос кислорода и продуктов реакции через пограничный газовый слой, окружающий частицы кокса. При высоких температурах концентрация кислорода на поверхности кокса стремится к нулю, так как кислород реагирует сразу же, как достигает поверхности углерода. Скорость реакции в таких условиях зависит от того, как быстро кислород и продукты реакции диффундируют через пограничный слой. На этот фактор нельзя повлиять, изменения физические и химические свойства кокса.

Реакция углерода с кислородом внешней среды происходит на верхних и боковых сторонах анода, несмотря на их защиту слоем укрывного материала. Наиболее интенсивно эта реакция протекает на боковых сторонах, так как здесь最难组织 плотный толстый слой криолит-глиноземной засыпки, и здесь температура анода более высокая. Она может достигать значений от 200 до 700°C, причем эта температура зависит от места расположения анода в электролизёре, текущего цикла работы и текущих параметров ванны [26].

В зависимости от температуры анода и доступа воздуха могут иметь место две реакции между углеродом и кислородом воздуха. Это реакция образования CO_2 (3.1-3.2):



Реакция образования CO_2 энергетически более предпочтительна при температурах ниже 730 °C, в то время как CO становится более вероятным продуктом при более высоких температурах. На степень окисления кислородом воздуха влияют следующие факторы:

- реакционная способность углерода;
- температура верха анода;
- скорость переноса воздуха к поверхности анода и внутрь него [26].

Реакционная способность анода контролируется многими факторами, такими как температура обжига, структура, содержание катализирующих и ингибирующих горение углерода примесей, площадь активной поверхности и пористость.

Большое влияние на скорость горения оказывает структура углерода. Сравнение окисления углеродом воздуха при одинаковых условиях для различных материалов, начиная от крупнокристаллического графита, других графитовых структур до типичного обожженного анода и образцов анода Содерберга позволяют сделать следующие важные выводы:

- Крупнокристаллический графит имеет самую низкую скорость окисления. Этого следует ожидать, поскольку реакции протекают в основном по краю углеродных атомов кристаллов.
- Образцы анодов реагируют более быстро – практически на порядок величины. Образцы анодов Содерберга наиболее реакционны. Последнее является следствием прокалки при более низкой температуре (950 °C) и высокого содержания в образце пека.

- При высоких температурах происходит изменение механизма реакции, обычно она контролируется массопереносом.

Прокалка образцов анодов при повышенных температурах привела к значительному снижению скоростей реакций с воздухом. Эти изменения связаны с ростом кристаллов и уменьшением удельной поверхности BET [27].

Другие исследования также показали значение структуры углерода и удельной поверхности. Например, стеклообразный углерод, который имеет экстремально низкую концентрацию активных зон, но неупорядоченную структуру, при таких температурах значительно менее активен, чем графиты. Температура верха анода зависит также от многих факторов:

- Теплопроводность анода. «Переобожженные» аноды, например, могут иметь теплопроводность более 5 Вт/(м.К), что увеличивает температуру верха анода и скорость горения;
- Теплоизолирующий эффект глиноземной засыпки верха анода. С увеличением толщины засыпки повышается температура анода, что может значительно увеличить скорость его горения, если в засыпке много микрощелей и трещин, обеспечивающих доступ воздуха к поверхности анода;
- Температура электролита и перегрев;
- Технологические операции изменяют состояние электролизёра. Это может выражаться, например, в том, что тонкая криолитоглиноземная корка не защитит углерод анода от теплового излучения из ванны, что вызовет горение вертикальных сторон анода;
- Конструкция электролизёра;
- Генерация тепла внутри анода вследствие омического сопротивления.

Оно минимально в хорошо обожженных анодах без макротрещин.

На производстве горение анода предотвращается ограничением доступа воздуха к углероду. Алюминиевые кожухи и засыпка верха анода глиноземом и измельченным электролитом используются как барьеры для проникновения кислорода. Основным требованием для снижения горения углерода является

использование хорошо обожженных анодов с высокой степенью структурной упорядоченности и низким содержанием натрия.

Негативное воздействие горения в потоке воздуха приводит к дополнительному расходу обожженных анодов на 8-15% и 4-5% на электролизерах Содерберга [28].

5. Реакция с диоксидом углерода

В электролизёре на килограмм алюминия образуется около $2,5\text{m}^3$ диоксида углерода.

Электрохимически образующийся диоксид углерода может взаимодействовать с углеродом анода с образованием моно-оксида по реакции Будуара (4.1):



Реакция Будуара возможна при температуре выше 700°C и протекает на гранях анода, находящихся в электролите, а также в порах анода и на частицах углерода в расплаве. При температуре выше 800°C скорость реакции удваивается на каждые 40°C .

Из-за пористости анодных блоков и давления электролита углекислый газ способен проникать в тело анода и взаимодействовать с коксом из связующего и более пористым коксом в случае недопрокалки анода. Согласно анализам проб огарков установлено, что реакция углерода с углекислым газом протекает на глубине 5-10 см.

Скорость этой реакции намного меньше скорости горения на воздухе. Замедленность реакции может быть объяснена сложностью разрушения углеродных связей и присущей CO_2 стабильностью.

При сравнении скорости реакции с двуокисью углерода для идентичного гранулометрического состава нефтяного кокса с определенной величиной скорости реакции для того же образца при реакции с воздухом, то можно сделать следующие выводы:

- При постоянной температуре разные коксы имеют ярко выраженные различные реакционные способности с разницей на порядок величины;
- Скорость реакции с двуокисью углерода на величину одного-двух порядков меньше сопоставимых скоростей для окисления углерода воздухом;
- Скорость реакции с двуокисью углерода при 950°C соответствует скорости реакции окисления углерода воздухом примерно при температуре 550°C.

Разница скоростей реакции с двуокисью углерода для разных коксов при одинаковой температуре может являться следствием способа их производства и, следовательно, их микроструктуры, пористости и температуры термообработки [24].

Термообработка коксов увеличивает размер кристаллитов и уменьшает площадь поверхности. Это сказывается на уменьшении пористости. Следовательно, предварительная термообработка кокса может привести к снижению реакционной способности. Оптимальная температура термообработки должна быть около 1250°C.

Большое влияние на скорость протекания реакции взаимодействия углерода анода с CO₂ оказывает пористость анода. Реакция протекает в несколько стадий:

- образование CO₂ на рабочей поверхности анода;
- проникновение или диффузия CO₂ в структуру анода;
- газификация анодного углерода диоксидом с образованием монооксида по реакции Будуара;
- транспорт CO из анода.

Таким образом, ограничивающим процессом может быть массоперенос, химическая реакция или обе стадии «смешанный контроль». Глубина

проникновения CO_2 внутрь анода может составлять до 100 мм от рабочей поверхности.

Количественная оценка роли окисления анода воздухом и CO_2 может быть сделана посредством извлечения анодов разных возрастов из электролизёров и определением изменений их веса и размеров. Подобные данные могут быть получены взвешиванием и измерением всех анодов с отработавших срок ванн [29].

6. Пенообразование

Процесс пенообразования представляет собой механическое отделение частиц углерода от поверхности анода. Из-за разницы в способности реагировать с анодными газами у коксового связующего и коксового наполнителя окисление происходит селективно. Разрушенная, в результате окисления, структура анода становится не способна удерживать частицы углерода, и они выпадают. Высокая подвижность анодных газов также способствует ускорению отделения частиц углерода. Данный углерод попадает в электролит и не участвует в процессе электролиза. Помимо потерь углерода анода, наличие пены в электролите увеличивает его электросопротивление, увеличивает интенсивность обратных реакций и приводит к снижению выхода по току.

Потери углерода с пеной можно значительно уменьшить, если анод обожигать при температуре 1150-1200 $^{\circ}\text{C}$, так как при этом реакционная способность двух видов кокса становится примерно одинаковой.

На рисунке 5.1 схематически представлен механизм селективного горения [30].

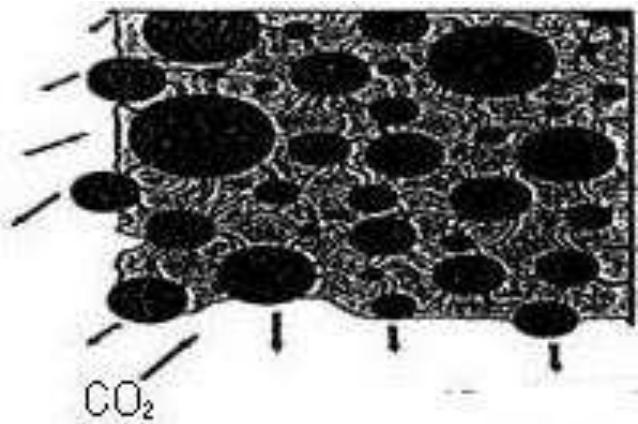


Рисунок 5.1 – Механизм селективного горения анода

Более низкая температура прокалки связующего кокса обуславливает повышенное влияние на процесс образования пены, обычно она 960-1000°C. А коксовый наполнитель обжигается при температуре около 1250°C. Снизить пенообразование до 4 раз можно увеличив температуру прокалки кокса связующего до 925-1250°C.

Значение пористости анода, а также конфигурация пор, их расположение и габариты определяет объем газа, который может проникать вглубь анодного блока.

Бор и фосфор в составе замедляют процесс выщелачивания кокса из связующего, а наличие железа, ванадия, натрия, кальция наоборот способствует увеличению скорости протекания процесса. Скорость процесса пенообразования будет различной в зависимости от наличия и объема примесей в обоих коксах.

Плохая смачиваемость анодного блока электролитом приводит к увеличению доступной площади анода для проникновения диоксида углерода внутрь. Это напрямую влияет на скорость выщелачивания и соответственно на расход анодов. Более того, наблюдается увеличение скорости при высоком содержании фторидов алюминия, лития, кальция и магния, а также при уменьшении концентрации глинозема.

Анодная плотность тока и температуры расплава и анодов также влияет на скорость окисления. С увеличением плотности анод расходуется более равномерно, что положительно сказывается на выходе угольной пены. Однако

следует учитывать тот факт, что величина плотности тока в анодах должна быть обоснована, в противном случае в аноде возникают температурные напряжения и анод подвергается растрескиванию. Повышение температур увеличивает скорость окислительных реакций.

Пористость скоксированной части в значительной степени влияет на значение пористости анода, а соответственно и на способность его к окислению.

Интенсивное движение электролита и металла в электролизёре активно способствует отделению частиц углерода от подошвы анода. Чем сильнее турбулентность, тем выше скорость перехода частиц в электролит.

Мелкодисперсный углерод образуется в основном по обратной реакции (2.2), который также способствует образованию пены.

Процесс отделения частиц углерода происходит выше уровня электролита реакцией кислорода на поверхность анода, а в электролите действие происходит под влиянием, растворенными в расплаве кислородом воздуха и углекислым газом.

Высокое содержание серы в коксе приводит к повышенной окисляемости и осыпаемости анодов. Каждый процент увеличит расход анода на 1,2%, а увеличение зольности анодной массы на 0,1% на 2,5-3%.

Расход углерода для ванн Содерберга меньше на 30% если в качестве наполнителя применяется «зеленый» кокс. В этом случае отмечается самый низкий уровень образования пены с одновременным увеличением усадки и трещинообразования.

Особенностью высокоамперных электролизеров с обожженными анодами является неравномерность расходования анодов и динамики движения расплава, а, следовательно, и распределения угольной пены в объеме электролита [5, 31].

Растворимость углерода в электролите около 1% масс, поэтому основная ее часть всплывает на поверхность [32], из-за чего происходит образование корки с включениями угольной пены и шлака. В последующем вновь

установленный анод начинает работать только после того, как шлак и угольная пена вместе с газами CO_2 и CO выйдут из-под подошвы анода. При этом существует прямая зависимость начала времени нормальной работы анода от степени зашлакованности поверхности [33].

Некоторое количество пены сгорает при контакте с воздухом [34], а часть осаждается в электролите в виде агломератов в смеси с электролитом. В связи с чем возникает необходимость периодически осуществлять механическое удаление пены для обеспечения чистоты поверхности расплава под анодом [35].

Пена, содержащаяся в электролите, приводит к нарушению технологии за счет:

- Повышенного расхода угольных блоков, который может достигать до 10% от общего расхода;
- Создает изолирующий слой, вызывая повышение температуры электролита, что приводит к снижению производственных показателей;
- Снижает способность глинозёма растворяться в электролите, вызывая анодные эффекты;
- Повышаются дополнительные трудозатраты на съём угольной пены;
- Приводит к потере электролита при снятии пены.

В таблице 5.1 представлены сравнительные показатели механизмов расхода ОА и анода при производстве по технологии Содерберга [27].

Оценить расход обожженных анодов при электролизе криолит-глиноземных расплавов в зависимости от характеристик сырья и технологических параметров процесса можно с помощью формула (5.2) фирмы R&D Carbon.

Таблица 5.1 - Статьи расхода углерода

Механизм расхода	Расход анода, % масс.	
	Обожженные аноды	Верхний токоподвод
Основная реакция	66 - 76	58 - 66

Механизм расхода	Расход анода, % масс.	
	Обожженные аноды	Верхний токоподвод
Избыточный расход при окислении кислородом воздуха	8 - 15	4 - 5
Реакция Будуара	5 - 6	7 - 8
Не прореагировавшая пена	0,3	3 - 4
Окисление металла	7 - 8	8 - 10
Пиролиз и испарение	0,2	10 - 12
Реакция анода с примесями (сера и металлы), потери с огарками	3,5 - 4,5	2 - 3
Расход анода (нетто): кг С/ кг Al	0,40 - 0,45	0,50 - 0,55

Формула основана на многолетних исследованиях, взаимосвязи различных свойств анодов между собой, а также сборе статистической информации при электролизе на различных алюминиевых заводах мира [36]:

$$NC = C + 334/CE + 1,2(BT - 960) - 1,7CRR + 9,3AP + 8TC - 1,5ARR, \quad (5.2)$$

где NC – удельный расход углерода «нетто» для ОА, кг/т Al (400-500);

C – фактор конструкции электролизера (270-310);

334 – теоретический расход углерода, кг/тAl;

CE – выход по току, (0,75-0,95);

BT – температура электролита, °C (945-980);

CRR – остаток от горения в CO₂, % (75-90);

AP – газопроницаемость, нПм (0,5-6,0);

TC – теплопроводность, Вт/(м·К) (3,0-6,0);

ARR – реакционная способность на воздухе, % (60-90).

Произведя расчёты, можно оценить экономическую эффективность или избыточность использования анодов того или иного качества.

Образование угольной пены в электролизерах относится к физическим потерям частиц углерода с любой поверхности анода. Обычно это связывают с предпочтительным окислением матрицы связующего в аноде, которое состоит из мелких частиц и карбонизированного пека. Пена, образовавшаяся в

электролизере, плавает поверх элекролита. Существует множество причин, которые провоцируют образование пены в электролизерах, зачастую они выступают совместно:

- Плохое качество сырья (кокс, пек, огарки);
- Производственные проблемы в цехе анодной массы и на обжиговых печах (кажущаяся плотность, газопроницаемость, реакционная способность в токе CO₂ и на воздухе);

Горение анода на воздухе из-за:

- Реакционной способности анода на воздухе;
- Температура верха анода;
- Доступ воздуха к поверхности анода и внутрь структуры за счет уменьшения толщины укрывного слоя анода, некорректного состава укрывного материала и плохих процедур нанесения укрытия;
- Неблагоприятное состояние электролизера;
- Карбоксильная атака (горение в токе CO₂) на подошву анода и боковые поверхности;
- Аноды с пазами, в основном для формованных пазов;
- Повторное укрытие анода с 2-5 % анодной угольной пены;
- Вторичный глинозем из системы газоочистки электролизера, до 0,5 % тонкой угольной пены.

Наряду с ростом избыточного расхода углерода влияние угольной пены может быть отрицательным, поскольку на электролизерах возникают производственные проблемы:

- Уменьшенное межполюсное расстояние с возросшим сопротивлением из-за угольной пены в электролите;
- Потери выхода по току из-за роста температуры и обхода тока в результате коротких замыканий между анодом и слоем металла;
- Рост температуры электролита, электролизер с пеной может стать очень горячим из-за сложного управления температурой;

- Проблемы с подачей и растворением глинозема за счет проблем из-за плавающих крупных частиц углерода, препятствующих свободному диспергированию и перемешиванию глинозема;
- Увеличение числа шипов на анодах;
- Ухудшение свойств новых анодов, изготовленных из мягких огарков из-за образования пены.

Существует несколько способов устранения образования пены в электролизерах:

- Регулярное снятие угольной пены; поскольку это трудоемкая операция, отнимающая много времени, ее обычно осуществляют в одном месте, например, у выпускного отверстия металла;
- Очистка поверхности электролита в процессе замены анода;
- Самоочистка с помощью газовой горелки; эффективность обеспечивается при открытых отверстиях пробоя корки для свободного допуска воздуха;
- Если горение не происходит, его можно провести на газоперерабатывающем комплексе, а затем осуществить переработку с вторичным глиноземом;
- Вместе с коркой на замененных анодах эта пена вновь поступает в электролизер.

Все упомянутые меры устраниют только симптомы. Поэтому следует предпринять дополнительные действия по устранению основных причин:

Мероприятия в корпусах электролизного производства:

- Сокращение цикла установки анодов;
- Снижение температуры электролита путем пробивания корки сбоку;
- Снижение силы тока, если выход по току серьезно пострадал.

Мероприятия при производстве анодов:

- Уменьшение в составе числа перерабатываемых огарков;
- Если проблема связана с сырьевым материалом анода - замена сырья или разбавление; улучшить очистку огарков;

- Если проблема связана с анодной массой: оптимизация сухого измельченного материала (включая поступление мелочи) и параметров приготовления анодной массы; возможно за счет адаптации объемов производства массы;
- Если проблема связана с обжиговой печью: оптимизация графика обжига, возможна адаптация времени цикла горения для сведения к минимуму отклонений температуры.

Меры могут быть радикальными, после осуществления этих мер обычно требуется от трех до четырех замен анодов для решения проблемы пенообразования.

Эффективной мерой устранения угольной пены является изготовление анодов с минимальной склонностью к образованию пены. Для этого следует оптимизировать свойства анодов, относящиеся к горению. Следует систематически применять уравнение в составе процедуры регулярного контроля качества. В работах Fischer'a выбран подход статистической регрессии для взаимосвязи расхода углерода с ранее упомянутыми параметрами. Результатом будет уравнение линейной регрессии для определения и прогноза фактического чистого расхода углерода на конкретном заводе. За счет оптимизации свойств анодов, относящихся к чистому расходу, можно добиться снижения склонности анода к пенообразованию.

7. Термический удар при установке анода

При установке в электролизер обожженный анод подвергается сильному тепловому воздействию, из-за того, что разница температур между ним и расплавленным электролитом составляет порядка 940°C. Для снижения последствий термического удара тело анода прогревают в течение нескольких минут над расплавом электролита. В первые минуты после установки анода в электролизёр на его гранях и подошве формируется электролитная корка, которая немного снижает термоудар. Образовавшаяся корочка электролита

удерживается более длительное время на подошве, чем на боковой поверхности анода.

Из-за такого действия температуры возможно образование трёх видов трещин, представленных на рисунке 6.1.

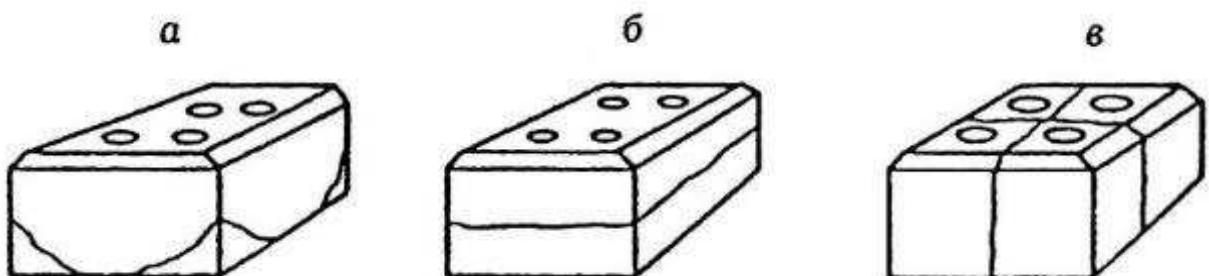


Рисунок 6.1 - Схема типичной конфигурации трещин, образующихся в результате термических напряжений в аноде: а - угловые трещины; б - горизонтальные трещины; в - вертикальные трещины

В случае растрескивания анода куски могут попасть в электролит и нарушить технологический режим электролиза, при этом происходит увеличение расхода анода и существенно увеличиваются трудозатраты по обслуживанию электролизёра. Геометрические размеры ОА тоже влияют на термическую напряженность, она возрастает по мере увеличения горизонтальной площади сечения. Аноды меньших размеров быстрее прогреваются и менее чувствительны к воздействию термического удара [37].

Структурные и теплофизические свойства самих анодов также являются факторами, влияющими на образование трещин в анодах. В анодных блоках довольно часто присутствуют дефекты структуры (трещины, пустоты), образованные ещё на стадии прессования «зеленых» блоков или при несоблюдении параметров обжига. Наиболее опасно распространение и расширение уже имеющихся в структуре волосяных, средних и больших разрывов, которые могут развиваться в трещины. Блок должен обладать высокой теплопроводностью, что будет способствовать ускоренному его прогреву и снижению термических напряжений.

Критической длиной трещины с точки зрения дальнейшего развития считается трещина размером 50 мм. Такие трещины представляют прямую опасность растрескивания анода при его погружении в расплав.

Аноды установленные в торцевых областях ванны имеют меньшее количество нарушений по трещинам. Такие аноды работают в более благоприятных температурных условиях и подверженность их термоудару значительно ниже.

Горизонтальные трещины на аноде, считаются наиболее опасными, из-за того, что, они могут приводить к обрыву части анода по высоте. Их развитие происходит из-за превышения предельных напряжений, которые действуют в вертикальном направлении.

Многочисленные исследования доказывают, что после установки анода, в течении первого часа, направление разрывающих усилий не бывает вертикальным. Значит, анод, не имеющий горизонтальных расслоений в своей структуре, не дает горизонтальных трещин при воздействии термического удара.

Постепенно достигается равномерная температура по всему телу анодного блока, происходит снижение напряжений. Образуется защитная корка из электролита на стенках анода. Это является важным технологическим фактором, который в свою очередь позволяет снизить теплопередачу от электролита и уменьшить температурный перепад в аноде. Исходя из этого, очень важным является поддержание таких условий работы электролизёра, обеспечивающих стабильность возникновения корки.

Предварительный нагрев анода перед погружением его в расплав – ещё один способ смягчения термического удара. Но данный способ практически не применим на предприятиях, ввиду повышенных трудозатрат и увеличения загрузки на операционные краны. Эффективным методом является уменьшение глубины погружения анода в электролит. Следовательно, необходимо поддержание относительно низких уровней электролита.

Анодные блоки, произведенные на современных предприятиях, обычно, хорошо переносят термоудар и не склонны к образованию трещин. Однако старение технологического оборудования, несоблюдение технологии производства ОА, периодическое использование некондиционного электродного сырья, а также отклонения от стандартных режимов электролиза могут привести к разрушению анода, вызванному «термошоком» [37].

8. Конструкции анодного устройства электролизёра с обожжёнными анодами

Анодный узел является структурно наиболее сложным элементом ячейки (рис. 2.1), работающим в условиях высоких тепловых и электрических нагрузок. Анод состоит из алюминиевой штанги, биметаллической прокладки, стального кронштейна с ниппелями, чугунной заливки и анодного блока, как показано на рисунке 7.1.

Металлический кронштейн с различным количеством ниппелей (токоподводы, погруженные в блок углеродного анода и соединенные с ним чугунной заливкой), предназначен для подвода тока к угольному анодному блоку, работающему в зоне непосредственного протекания процесса электролиза. Ток к аноду подводится через алюминиевую штангу, соединенную со стальным пауком биметаллической прокладкой.

Анододержатели выполняют две функции: подводят ток к угольным анодам и несут весовые и температурные нагрузки. В процессе цикла эксплуатации анодов происходит постепенное уменьшение их веса (потеря в весе составляет около 2,5% от начального веса ежедневно) и при этом увеличивается температура самой траверсы. Использование стали в качестве конструкционного материала определяется прежде всего необходимостью сохранения свойств конструкции при эксплуатационных температурах. С целью исключения излишнего падения напряжения в токоведущей штанге ее выполняют из алюминия, а не из стали. Кроме того, алюминиевые штанги

контактируют с алюминиевыми анодными шинами, и здесь нежелателен контакт разнородных материалов.

В силу конструкционных ограничений возникает необходимость соединения двух разнородных материалов - алюминия и стали (алюминиевой штанги и стальной траверсы). При этом требуется обеспечить очень надежные механические и электрические контакты.

Первоначально в конструкциях анододержателей использовалось механическое соединение стальных траверс с анодными штангами с помощью болтов или клиньев. Впоследствии стала применяться сварка трением. С начала 90-х годов прошлого века предпочтение стали отдавать соединениям с помощью сталеалюминиевых биметаллических пластин. Для изготовления биметаллических пластин в настоящее время преимущественно используется технология сварки взрывом [38].

Геометрические размеры и форма анодных блоков проектируется исходя из конструкций электролизеров, их габаритных размеров и применяемых материалов футеровки. Это вызвано необходимостью добиться хороших эксплуатационных характеристик электролизёра при оптимальных затратах на обслуживание. Чтобы добиться максимальной производительности и наиболее эффективного использования площади электролизера аноды изготавливают прямоугольной формы с фасками вдоль вертикальных сторон. Данная конструкция позволяет добиться максимальной площади массива, а значит, и силы тока, уменьшению массы огарка и общего расхода анодов.

Для присоединения анодного блока с кронштейном, в верхней грани блока формируют ниппельные гнезда. Для избегания возникновения областей напряжений и концентрации трещин при заполнении ниппеля чугуном, гнезда выполняются в цилиндрической форме.

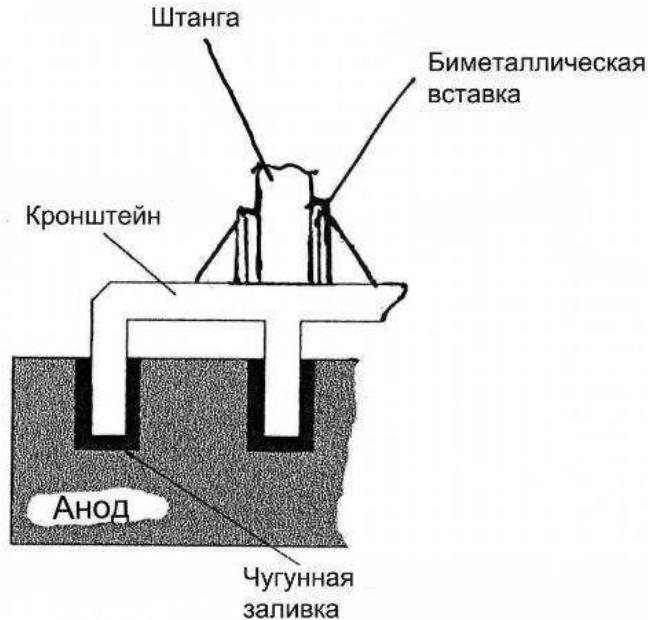


Рисунок 7.1 - Конструкция предварительно обожженного анода.

Количество гнезд, их размеры и количество должно быть равномерно распределено по току с минимальным падением напряжения в анодном узле.

Электрические характеристики анодного узла, включая кронштейн, чугунную заливку и угольный анод, выражают через перепад напряжения в каждом из этих участков:

Измеряемый участок	dU , мВ
Контакт шина-штанга	10
Штанга	40
Штанга-кронштейн	25
Кронштейн и ниппели	20
Ниппель-анод	90
В теле анода	130
ВСЕГО	315

Эти показатели являются лучшими мировыми достижениями в области конструкции кронштейнов и качества анодов.

Сила тока на аноде с момента его установки до окончания цикла довольно значительно. Также достаточно сильно зависит скорость принятия анодом базового значения тока от различных параметров работы электролизёра.

При низком МПР аноды уже через 5-6 часов выходят на номинальный ток. Аноды, установленные при нормальном значении межполюсного расстояния, достигают номинальной нагрузки не менее чем через 1 сутки. Но из-за того, что их суммарное сопротивление меньше, чем у анодов, отработавших 10-15 дней, ток на них в начальный период несколько выше расчётного.

Известно, что даже при нормальном технологическом ходе работы электролизера распределение тока по анодам имеет значительный разброс. Это связано со многими факторами. Наиболее значимый из них - суммарное электросопротивление анодного устройства в сборе, т.е. угольного блока, кронштейна и чугунной заливки.

Наиболее важное значение имеет перепад в контакте ниппель-анод, где потери могут достигать от 80 до 180 мВ. А в течение нескольких первых часов после установки анода на электролизёр этот перепад может достигать до 350 мВ и постепенно снижается до рабочего значения. Это ещё более препятствует выходу анода на номинальный токовый режим. Объяснить это можно наличием воздушного зазора (0,5-0,6 мм) между чугунной заливкой и стенками ниппельного гнезда, который образуется в результате усадки чугуна после заливки. Воздушный зазор зависит от свойств заливочного чугуна и его усадки, состояния кронштейна (искривление, оплавление, качество чистки и др.), качества очистки ниппельных гнёзд от коксовой пересыпки.

Из-за возникающего зазора появляется дополнительное электрическое сопротивление в контакте чугун-анод. По мере нагрева чугунное кольцо заливки и стальной ниппель расширяются и зазор уменьшается, так как КТР металла в 2,5 раза больше, чем у анода. При температуре 300-350°C воздушный зазор исчезает.

На практике сталкиваются с другим эффектом усадки. Заливочный чугун в зависимости от состава имеет кристаллизационную усадку 1-7%. Если усадка применяемого чугуна достаточно велика, то при остывании заливки зазор чугун-анод значительно возрастает, что приводит к растрескиванию

чугунного кольца, т.к. диаметр ниппеля остаётся практически постоянным. В чугуне образуются радиальные трещины и происходит сдвиг кольца по поверхности ниппеля и по контакту с анодом. Возникает дополнительное контактное сопротивление.

Уменьшить сопротивление контакта можно увеличив диаметр ниппелей. К данному решению пришли многие зарубежные и отечественные предприятия и успешно используют его. Ниппели большего диаметра менее подвержены деформации, оплавлению и коррозии. Они эффективнее отводят тепло от контактного узла, что снижает окисление углерода в контакте анод-чугун.

Производственная практика показывает, что суммарный перепад напряжения в анодном узле может находиться в пределах ± 75 мВ. Это приводит к неравномерности токовой нагрузки по анодам. Например, характерный результат замеров токовой нагрузки на электролизере РА-300 составляет $7 \pm 1,5$ кА.

Обследование огарков на АО «РУСАЛ Саяногорск» показало, что огарки имеют вертикальные трещины. Вероятнее всего это происходит из-за неравномерного распределения тока в аноде при увеличении контактного сопротивления анод-ниппель. Известно, что это происходит в зависимости от состава чугунной заливки. При сгорании анода в процессе электролиза происходит увеличение температуры стального ниппеля и чугунного кольца. Если расширение от температуры достаточно сильное, это приводит к разрыву анодного блока. Чтобы предотвратить это необходимо использовать чугун с приемлемым КТР, особенно следует избегать использования чугуна с уровнем серы более 0,1%. Это наиболее значимый фактор, влияющий на КТР чугуна. [39].

По данным статьи [40] в которой приводятся результаты анализа состава и структуры заливочного чугуна различных плавок на удельное электросопротивление авторами сделаны следующие выводы:

1. Алюминий повышает ρ , укрупняет графит, несколько увеличивает количество феррита;

2. Введение БКЛ (бескремнистого сфероидизирующего модификатора) приводит к образованию вермикулярного графита, увеличению количества феррита и обеспечивает снижение ρ ;

3. Легирование медью повышает ρ , причем тем сильнее, чем ниже содержание алюминия;

4. Получение шаровидного графита обеспечивает наиболее значительное снижение ρ , но магниевые лигатуры не могут обеспечить необходимую «живучесть» в производственных условиях, а введение БКЛ позволяет получить преимущественно вермикулярную, а не шаровидную форму графита;

5. Повышение содержания кремния и марганца значительно повышает ρ .

Предварительно разработанный состав заливочного чугуна и технология его получения позволили более чем в 2 раза снизить удельное электросопротивление заливочного чугуна по сравнению с применяемым на АО «РУСАЛ-Саяногорск» и уменьшить опасность растрескивания чугунного кольца в системе «ниппель-заливочный чугун-анод».

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что только подбор оптимального состава заливочного чугуна может значительно оказать влияние на снижение удельного электросопротивления в контакте «ниппель-чугун-анод», а также положительно повлиять на физическое состояние отработанного огарка анода – снизить его растрескивание и разрушение.

Специалистами Всероссийского института алюминиевой, магниевой и электродной промышленности [41] и ряда зарубежных компаний, активно занимающимися исследованиями углерода, прежде всего анодов, анодной массы и материала для катодов, опубликован ряд работ, в которых основное место уделяется исследованиям качества анодов и его компонентов, технологии изготовления и обжига анодных блоков.

Совершенствование конструкции и технологии изготовления анодных блоков и элементов анододержателя является не менее важной.

Повсеместно применяемая конструкция узла анодного блока с кронштейном, соединенным с алюминиевой штангой с помощью биметаллической пластины, имеет ряд конструктивных и технологических недостатков (рис. 7.1).

Для решения проблем, связанных со сложностью и стоимостью изготовления, была разработана, изготовлена и частично испытана новая конструкция анодного токоподвода на Таджикском алюминиевом заводе, которая схематически показано на рисунке 7.2.

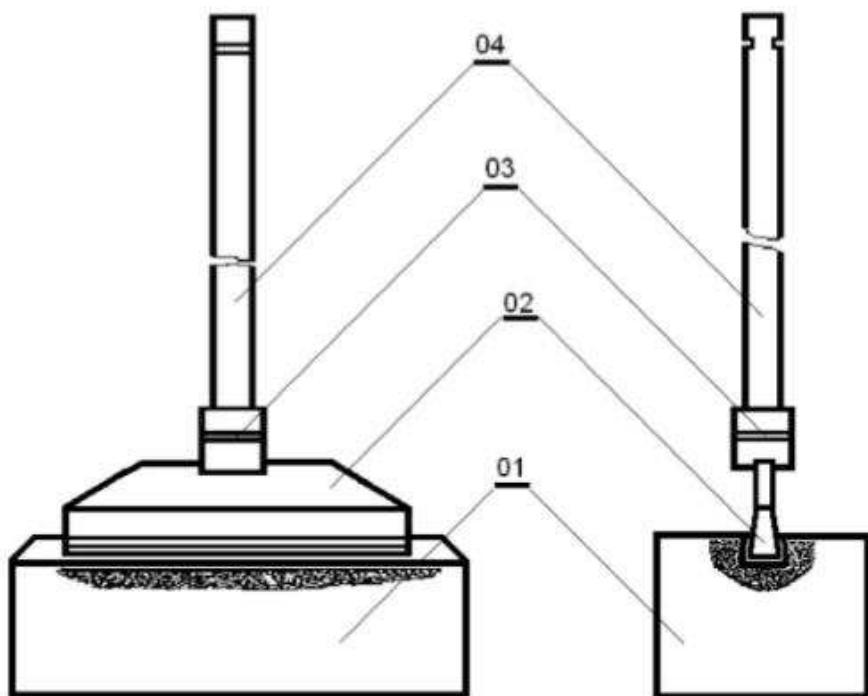


Рисунок 7.2 - Конструкция безниппельного анодного устройства

01 – анодный блок; 02 – кронштейн стальной, литой; 03 – вставка биметаллическая из алюминия и стали; 04 – штанга анододержателя из алюминия.

Предлагаемая авторами конструкция обожженного анода отличается от общепринятой тем, что:

- 1) Стальной кронштейн предлагаемого анододержателя в ниппельной части имеет трапециевидную форму – усеченного обратного клина;
- 2) Ниппели как отдельные элементы типового кронштейна анододержателя отсутствуют;

3) В анодном блоке сформирован сплошной, на всю длину обожженного анода трапециевидный паз под предлагаемый кронштейн;

4) Соединение анодного блока с кронштейном анододержателем производится без чугунной заливки в ниппельные гнёзда обожженного анода.

Площадь контакта применяемого в мировой практике ниппельного кронштейна анододержателя с типовым анодным блоком составляет:

$$S_c = \pi \cdot D \cdot h \cdot n = 3.14 \cdot 180 \cdot 100 \cdot 3 = 169.6 \text{ мм}^2,$$

где n – число ниппелей кронштейна;

h – высота заливки ниппелей.

Площадь контакта предлагаемого нового клинового кронштейна анододержателя с новым анодным блоком с клиновым пазом составляет:

$$S_h = B \cdot h \cdot n = 1190 \cdot 100 \cdot 2 = 238.0 \text{ мм}^2,$$

где n – число контактных поверхностей нового кронштейна;

B – ширина кронштейна.

Как видно из вышеприведённых расчетов, площадь контакта предлагаемого клинового кронштейна анододержателя с анодным блоком (S_h) значительно превышает площадь контакта ниппельного кронштейна анододержателя с типовым анодным блоком (S_c). Это увеличение площади контакта положительно сказывается на перепаде напряжения в контакте анод-кронштейн. А также это позволяет добиться более равномерного распределения тока по поверхности анодного блока и подине электролизёра, что также положительно отразится на работе электролизёра в целом [42].

По мнению авторов статьи применение данной конструкции контактного узла анодного блока с кронштейном анододержателя позволит:

- 1) значительно увеличить поверхность контакта «ниппель - анод», тем самым уменьшить падение напряжения в этом узле и обеспечить более равномерное распределение тока в объеме анодного блока;
- 2) повысить качество и прочность контактного узла за счет саморегулирования зазора в контакте стального кронштейна и анодного блока;
- 3) избежать возможных механических повреждений всех контактных узлов анодного токоподвода при транспортировке, так как в технологической схеме исключается перевозка анодного токоподвода в смонтированном. Перевозка анодного блока и анододержателя производится отдельно;

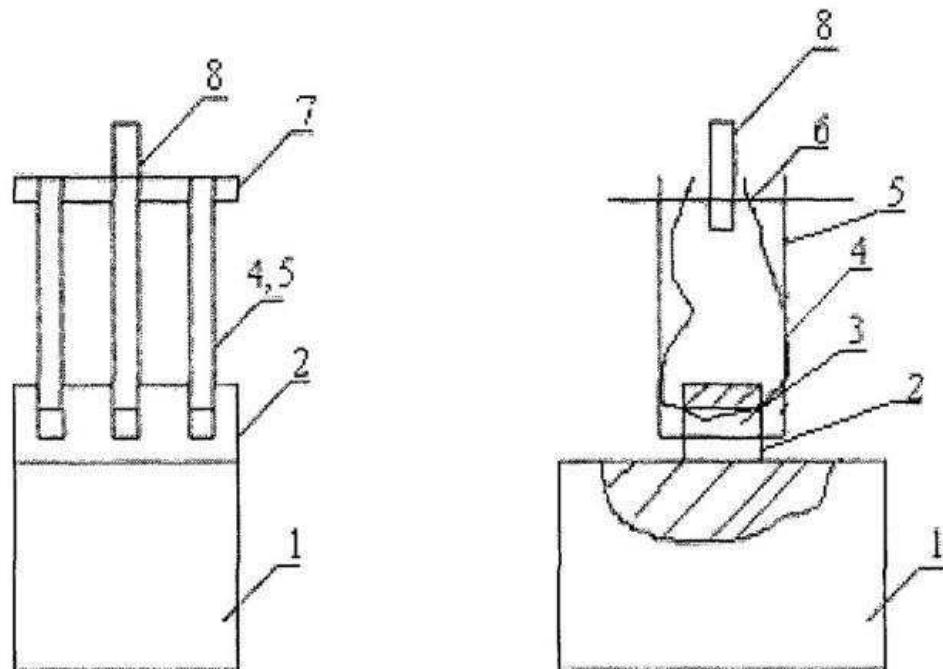


Рисунок 7.3 - Конструкция анодного устройства с гибкими токоподводами

- 4) увеличить цикл работы анодного блока на 2 суток, что связано с увеличением рабочей высоты анодного блока на 100 мм.

Также существуют и другие варианты исполнения анодных устройств без применения чугунной заливки с гибким подвесом тела анода. Так, например в статье [43] описана следующая конструкция.

Анодное устройство алюминиевого электролизера с обожженными анодами, содержащее угольный блок, токоподводящую штангу и подвеску, выполненную в виде закрепленной на токоподводящей штанге перекладины и металлических лент, которые верхними концами попарно закреплены с двух

сторон от штанги на перекладине. Ленты выполнены в виде пакета из алюминиевой фольги со жгутами из стеклоткани, а перекладина и штанга выполнена из алюминия.

Анодный блок сверху имеет выступ, в котором выполнены прямоугольные отверстия, через которые продеты пакет из алюминиевой фольги и жгуты из стеклоткани. В качестве стеклоткани могут быть волокна SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ и др.

При такой конструкции анодного устройства установка и демонтаж занимает всего минуту, исключая использование: стальных стержней, стальных ниппелей, чугунного литья или забивания электропроводящей массой, сбивания чугуна и анодного огарка. Кроме того, улучшен электрический контакт, уменьшено падение напряжения.

Также недостатком используемых в настоящее время типов кронштейнов является его форма поперечного сечения.

Во время эксплуатации аноды укрываются сырьем до 80-200 мм для защиты от окисления. При этом элементы кронштейна анододержателя покрываются слоем сырья местами до 50 мм. Кроме того, накопление пылевидной фракции сырья на элементах кронштейна происходит во время работы систем АПГ. Глинозем хороший теплоизолятор, даже небольшое его количество на кронштейне ведет к увеличению его температуры. По мере расхода анода из-за приближения к электролиту, температура кронштейна также увеличивается. При этом дополнительное утепление сырьем способствует разогреву площадки для крепления биметаллического переходника, при которых происходит снижение на 50-70% несущей способности. Аноды современных электролизеров имеют массу до 3 тонн, поэтому столь значительная потеря механической прочности может привести к разрушению биметаллического переходника и падению анода на подину электролизера и, как следствие, к нарушению технологии [44].

9. Способы снижения тепловых и энергетических потерь в анодном устройстве

Электролизёры с применением предварительно обожжённых анодов имеют преимущество из-за более низких потерь напряжения (350-400 мВ) по сравнению с электролизерами Содерберга. От анодов, кронштейнов и анодного укрытия теряется половина всего тепла электролизёра. Часть этого тепла используется для нагрева материала анодного массива и глинозема на корке электролита. Это зона наибольших возможностей для экономии энергии, особенно благодаря регулированию толщины и свойств укрывного материала.

Снизить электрические потери также можно путём увеличения качества чугунной заливки, применении ниппелей большего диаметра и т.д. Значительное количество тепла теряется вместе с отходящими газами, поэтому регулирование потока газоочистки также может быть весьма эффективным. Однако снижение потока ограничено из-за опасности выбросов фтора в атмосферу электролизного цеха.

Важной проблемой процесса получения алюминия с использованием обожжённых анодов является образование изолирующего криолит-глиноземного слоя на поверхности анода, значительно снижающего электропроводность между расплавом электролита и анодом. Причиной образования данного слоя является разница температур устанавливаемого анода и расплавленного электролита.

Весьма перспективным методом повышения энергоэффективности и улучшения технологических параметров электролизёра является направление, изучающее способы предварительного нагрева анодного блока и утилизацию отходящего тепла электролизёра.

Новые аноды устанавливаются в электролизер холодными, и поэтому не могут взять на себя необходимую нагрузку в полной мере, анодная плотность тока электролизера увеличивается, что требует компенсации в виде добавки напряжения на электролизер.

Так как номинальную токовую нагрузку новый анод достигнет через 16-24 часа после замены, то за счет перераспределения тока по другим анодам возникают горизонтальные поперечные и продольные токи в катодном металле, вызывающие перекосы зеркала металла по площади подины электролизера. Это снижает МГД устойчивость электролизера и препятствует снижению напряжения для уменьшения расхода электроэнергии.

В литературных источниках встречаются довольно разнообразные способы предварительного нагрева анодных блоков, как с помощью тепла отходящих газов, тепла извлекаемого горячего огарка или сырья, комбинированные способы, так и принципиально отличающиеся методы.

Известны различные способы предварительного подогрева новых угольных блоков, с использованием тепла отходящих газов, тепла от извлекаемых огарков анодов, с применением нагрева от внешних источников тепла.

Так, например для регенерации тепла и теплообмена может быть использован теплообменник, состоящий из многокамерной системы. Способ заключается в перемещении при помощи транспортного контейнера и подогреве новых угольных анодов в подогревающих камерах с использованием остаточного тепла извлеченных из ванны расплава анодных остатков или извлеченного из ванны расплава горячего материала ванны, а затем подают в подогретом виде к ванне расплава [45].

Недостатком данного способа является высокие потери тепла, низкая эффективность в связи с тем, что при перемещении от нагревательной камеры до места установки в электролизере, угольный анод достаточно сильно охлаждается. Использование в качестве топлива огарков обожженных анодов увеличивает время замены анодов, а также не может обеспечить разогрев нового анода до требуемой температуры (близкой к температуре электролита 950°C). А также что при его использовании требуется дополнительный контейнер для размещения огарков и новых подогревающихся анодов. В процессе остывания огарков происходит интенсивное выделение парниковых

газов, поэтому данный контейнер требует собственную систему газоудаления, что является очень трудозатратным.

Объем газов, находящихся под анодами, составляет от 20 до 30% объема междуполюсного расстояния (МПР) между анодом и катодом [28], что приводит к падению напряжения на газосодержащем слое и увеличению удельного расхода электроэнергии. На электролизерах с обожженными анодами толщина газового слоя составляет 5,3-12,5мм [46], а падение напряжения от 150 до 350мВ [47].

На электролизерах с обожженными анодами проблема снижения газосодержания электролита решается путем размещения продольных или поперечных пропилов с или без наклона на рабочей поверхности анода, погруженного в расплав (рис. 8.1). Устройство продольных пазов обеспечивает более короткий путь прохождения пузырьков газа к краю подошвы анода, а также увеличивает скорость циркуляции электролита в центральной секции ячейки и улучшает растворимость глинозема. Когда в аноде предусмотрены продольные наклонные пропилы для протекания газа в центральную часть ячейки, тепловая нагрузка на борт уменьшается, а условия для формирования защитных настылей и гарнитажей улучшаются. Кроме того, удаление газов в центральную часть электролизера способствует их более эффективному улавливанию системой газоэкстракции и, таким образом, улучшению экологических показателей производства электролиза.

Также устройство пропилов необходимо для уменьшения скорости циркуляции электролита и его турбулентности в граничной зоне металл-электролит. Это уменьшает вторичное окисление металла, растворенного в электролите.

Поперечные пазы шириной 15-18 мм и глубиной $\frac{1}{2}$ от высоты анода применяются таким образом, что они разделяют анод на три равные части. Глубина канавок устанавливается с учетом максимального уровня электролита минус МПР или может немного превышать этот уровень. Увеличенная глубина канавки может привести к появлению дополнительной поверхности, склонной

к окислению CO_2 и O_2 , что увеличивает расход анодов. Продольные канавки одинакового размера наносятся вдоль анода и также делят анод на равные участки.



Рисунок 8.1 - Анодный блок с продольными пазами

Выбор направления пропилов зависит от того, какие задачи необходимо решить. Поперечные канавки используются для предотвращения термического напряжения и образования стружки. Более того, каждый из трех участков анода ведет себя как отдельный анод. Точно так же продольные канавки разрезают анод на узкие полосы, обычно на три, каждая из которых работает как длинный узкий анод.

Продольные пазы используются как способ увеличить скорость удаления пузырьков первичного газа с поверхности анода. Таким образом газовый слой и омическое сопротивление в междуполюсном зазоре должны быть снижены.

Недостатком данной конструкции анода алюминиевого электролизера является то, что при использовании анодного блока с одним или несколькими вертикальными каналами на его нижней рабочей поверхности, выполненного с постепенным наклоном от одного конца к другому, эффект ускоренного удаления газа от нижней рабочей поверхности блока это ограниченное время, определяемое скоростью сгорания анодного блока до тех пор, пока пропилы не исчезнут. Это время составляет около 40% срока службы анода. Увеличение глубины канала приводит к снижению механической прочности блока, а также к уменьшению эффекта направленного удаления газа на глубинах канала, превышающих уровень электролита.

Кроме этого, жестко фиксированный наклон каналов определяет только одностороннее направление отвода газов из-под анодного блока и вызванную этим соответствующую циркуляцию электролита.

Другой целью как поперечных, так и продольных канавок является снижение средней скорости циркуляции электролита и его турбулентности в пограничной зоне металл-электролит. Это помогает уменьшить вторичное окисление металла, растворенного в электролите. Скорость циркуляции и турбулизация электролита снижаются в большей степени при использовании продольных пропилов. Электролизер с продольными пропилами работает заметно спокойнее, с меньшей циркуляцией электролита и уровнем шума. Это может объяснить, почему продольные пропилы наиболее эффективны для повышения выхода по току.

При срабатывании анода высота канавки уменьшается, а ширина увеличивается. К тому времени, когда канавки полностью исчезают, эффект уменьшения шума и колебаний тока на анодах исчезает.

Недостатки, связанные с высотой и формой пропилов отмечены в статье [48] и предложено следующее решение. В аноде с одним или несколькими вертикальными каналами на нижней рабочей поверхности последние должны быть выполнены с дифференцированным углублением по длине в форме секции с фиксированным однородным углублением, равным 0,25-0,30 высоты

блока, или с фиксированной глубиной, равной 0,25 -0,30 высоты блока и выполненной с уклоном, и сопряженной частью с постепенным углублением до 0,75 высоты блока, причем место сопряжения этих участков находится в пределах 0,45-0,75 длины блока, когда каналы расположены вдоль его продольной оси, или ширины блока, когда каналы расположены вдоль его продольной оси (рисунок 8.2).

В случае использования нескольких вертикальных каналов они могут быть расположены с шагом 0,35–0,5 ширины блока, когда они расположены вдоль его продольной оси, или с шагом 0,25–0,33 длины блока, когда они расположены поперек блока.

Использование прокаленных анодов с наклонной нижней поверхностью (рис. 8.3) в соответствии с [49] снижает удельное энергопотребление алюминия с 13000 до 11000-12000 кВт·ч/т алюминия. Такие показатели обеспечиваются за счет уменьшения тепловыделения в электролите и плотности тока за счет увеличения активных поверхностей анода и катода и придания им оптимальной формы.

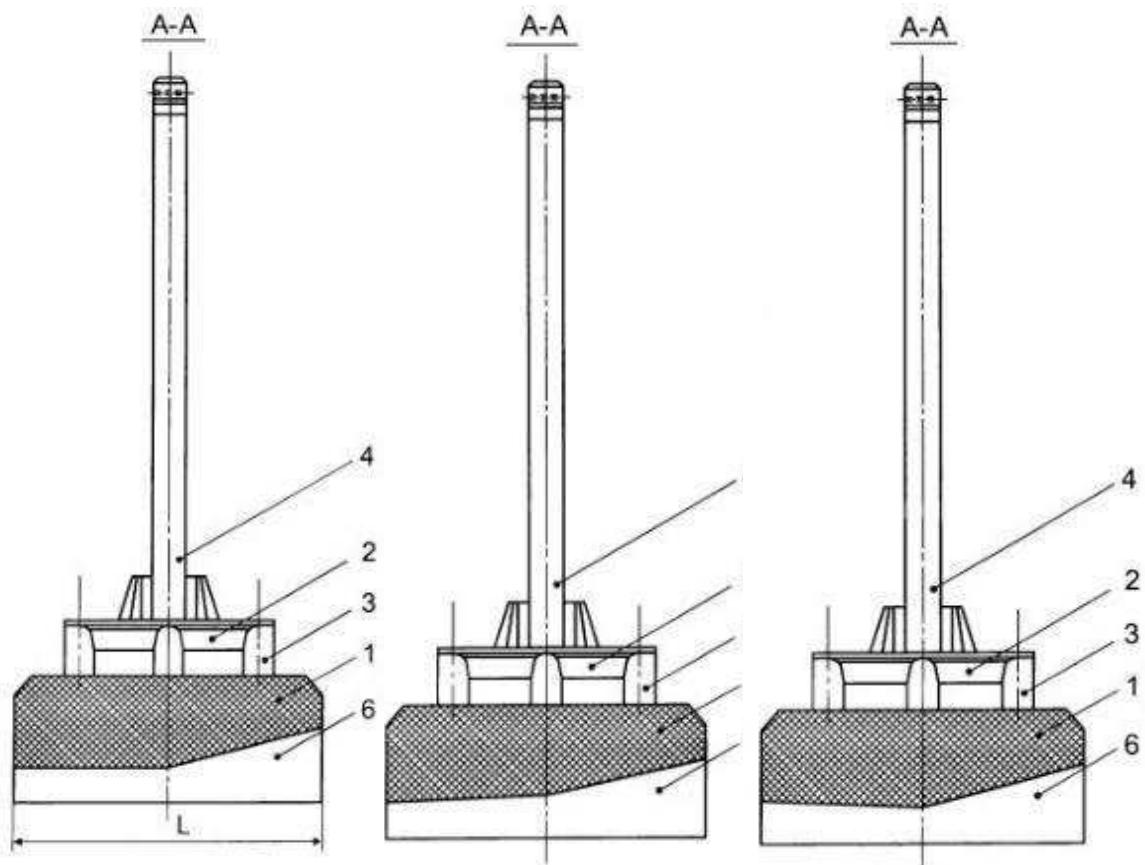


Рисунок 8.2 - Варианты исполнения анодных блоков с дифференцированным углублением

Наклонные поверхности могут снизить плотность тока с 0,65-0,85 до 0,6 А/см² и ниже, а также снизить потери тепла с отходящими газами примерно на 40% (от 2500 до 1500 кВт·ч / т алюминия). Для этого в электролизере раз в день сбрасывают давление, чтобы высвободить металл, что уменьшает вдвое количество удаляемого газа без риска увеличения выбросов.

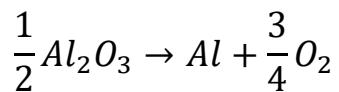
Снижение объема отработавших газов на 50% позволяет снизить стоимость трубопроводов и газоперерабатывающих заводов. Благодаря наклонной поверхности анода сопротивление пузырькового слоя уменьшается, что снижает удельное энергопотребление алюминия примерно на 300 кВт·ч / т. Расход анода за счет снижения окисления снижается до 400 кг / т алюминия.

Во всём мире учёные и производители алюминия большие надежды возлагают на, так называемые, инертные аноды. Использование малорасходуемых анодов в производстве алюминия позволит уменьшить экологический вред алюминиевого производства, а также повысить его

экономическую эффективность т.к. в себестоимости производства алюминия значительную долю представляют расходы на изготовление анодов.

Экологическая вредность производства алюминия, в основном, связана с применением углеродных анодов, так как при их сгорании в ходе электролиза выделяется большое количество углеводородов и фтороуглеродов, а необходимость постоянной замены анодов создает технологические и экономические трудности. Использование инертных анодов позволит решить эти проблемы, так как при их использовании они не сгорают в процессе электролиза и выделяется кислород.

Основная реакция при инертном аноде имеет следующий вид:



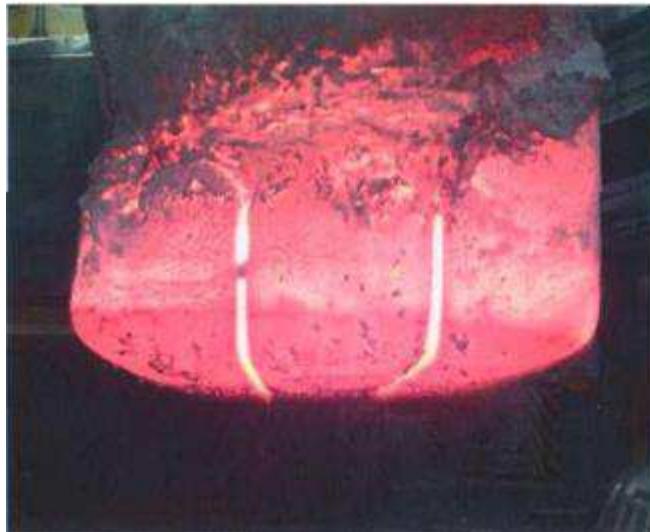
Кислород, выделяющийся на аноде, удаляется в атмосферу или может быть утилизирован.

Процесс получения алюминия с применением инертных анодов не только лишен экологической опасности, но и позволит повысить экономическую эффективность производства.

[Изъято 26 страниц]

Фотографии анодов электролизёра С-175

6 суток

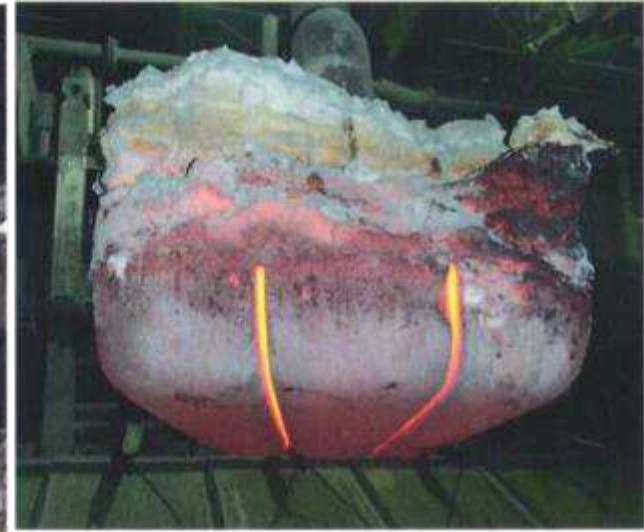


15 суток



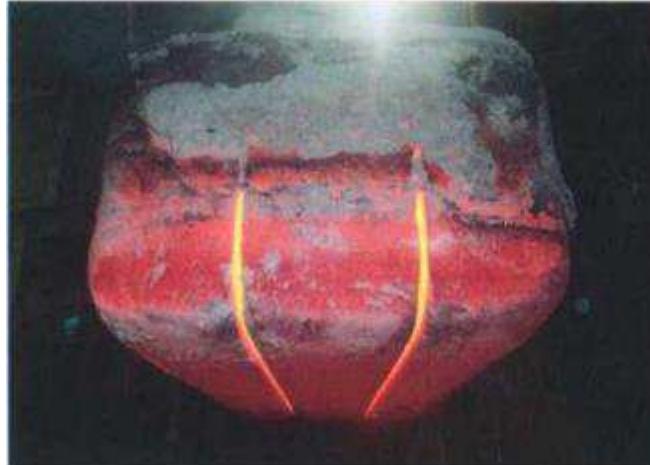
10.Приложение А

22 суток



Фотографии анодов электролизёра С-190

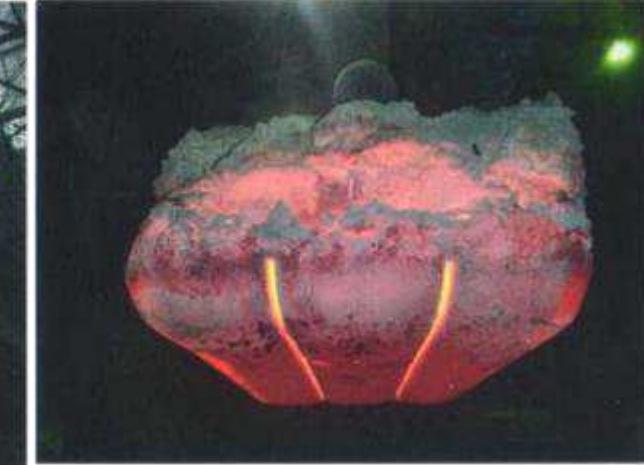
6 суток



15 суток



22 суток



Фотографии анодов электролизёра С-255 (3)

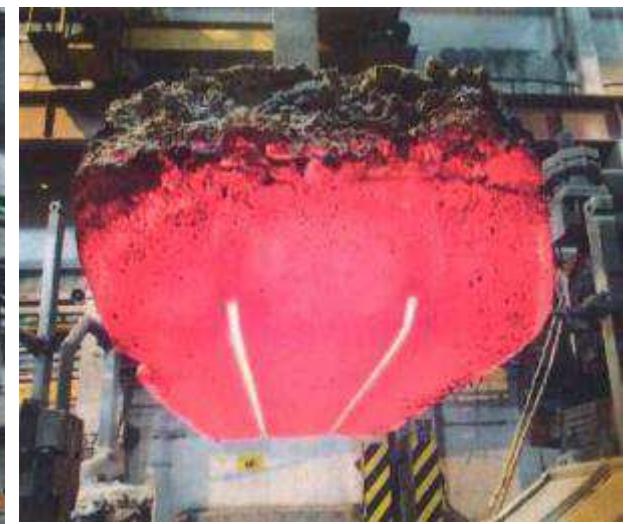
6 суток



15 суток

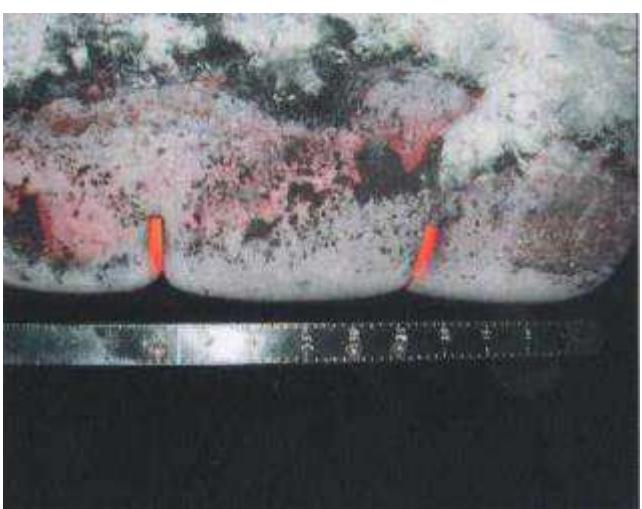
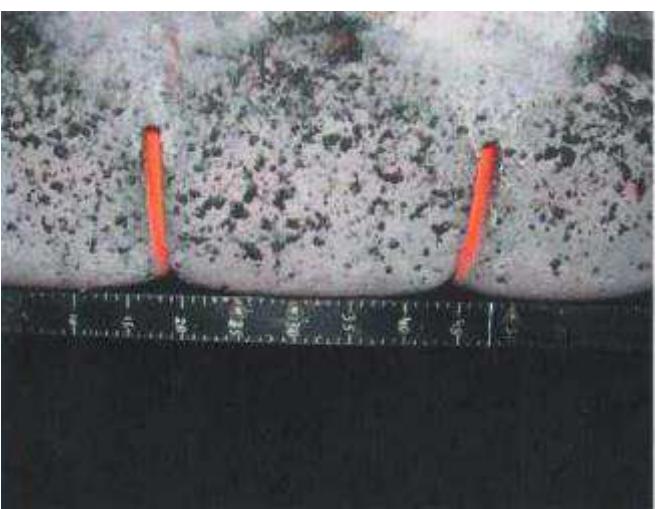
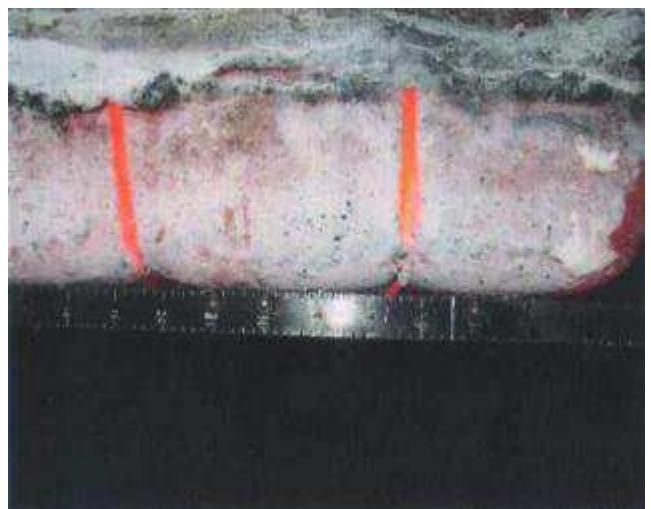


22 суток



Приложение А

Фотографии анодов электролизёра С-255 (4)



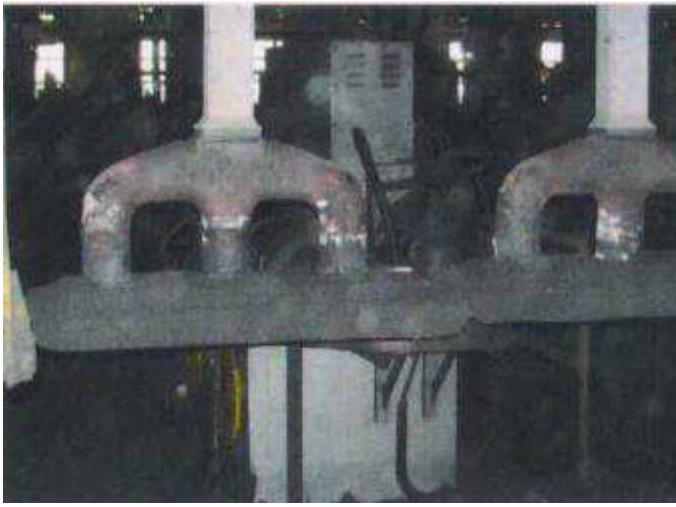
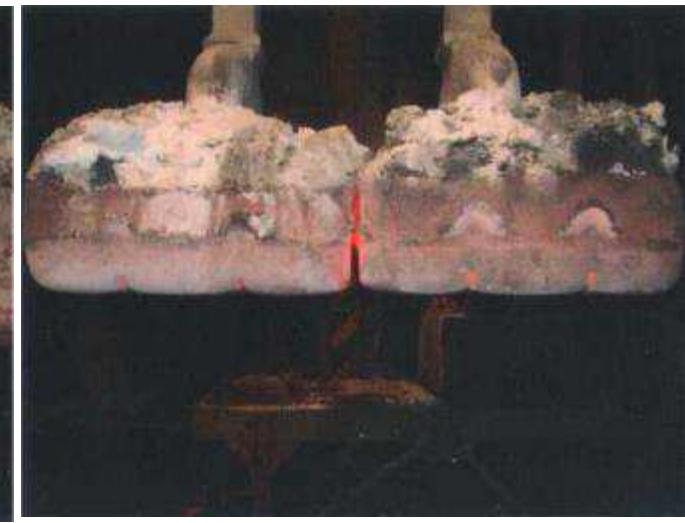
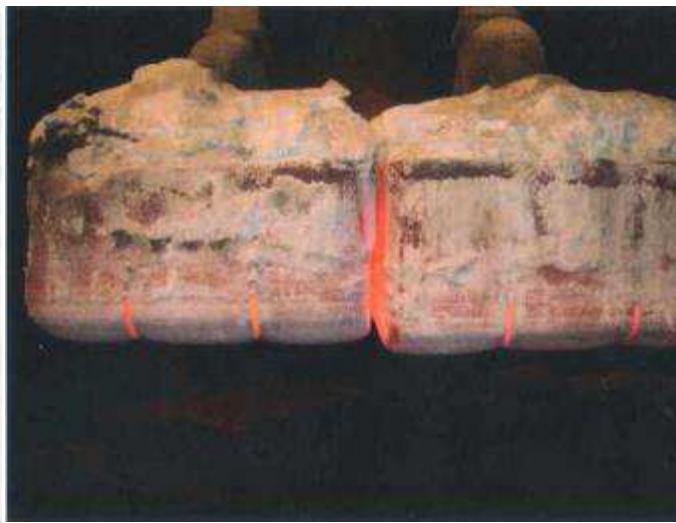
Фотографии анодов электролизёра РА-300

6 суток

15 суток

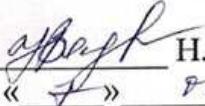
22 суток

Приложение А



Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт цветных металлов и материаловедения
Кафедра металлургии цветных металлов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

 Н. В. Белоусова
«1» 07 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Поиск технических решений по снижению потерь в анодном устройстве при
электролитическом производстве алюминия

22.04.02 Металлургия
22.04.02.02 Металлургия цветных металлов
(корпоративная программа СФУ - РУСАЛ)

Научный руководитель 10.06.20 канд. техн. наук, доцент
А.И. Безруких

Экономическая часть 02.02.20 канд. экон. наук, доцент
Т.В. Твердохлебова

Выпускник 21.06.20 М.В. Клепцов

Рецензент 00.07.20 начальник участка управления
технологией в корпусах
электролиза АО «РУСАЛ-
Саяногорск»
С.Г. Никульшин

Красноярск 2020