

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

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель магистерской
программы д-р хим. наук,
профессор
_____ Н.В. Белоусова

« _____ » _____ 2020 г.

Магистерская диссертация

22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»
Снижение газопроницаемости анодных блоков за счет изменения состава
пылевой фракции

Научный руководитель _____ к.т.н., доцент С.А. Храменко
подпись, дата должность, ученая степень

Выпускник _____ Л.В. Колентионок
подпись, дата

Рецензент _____ начальник ДТиТРАП ИТЦ в г. Саяногорске
А.В. Сивков
подпись, дата

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

Красноярск 2020

АННОТАЦИЯ

Тема магистерской диссертации – «Снижение газопроницаемости анодных блоков за счет изменения состава пылевой фракции». Диссертация представлена в объеме 72 страниц, включает в себя 8 таблиц, 19 иллюстрации, 10 формул, а также список использованной литературы, состоящий из 53 источников.

Ключевые слова: АНОД, ОБОЖЖЕННЫЙ АНОД, АНОДНАЯ МАССА, ЧИСЛО БЛЕЙНА УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ПЫЛИ, АСПИРАЦИОННАЯ ПЫЛЬ, ЭЛЕКТРОЛИЗ.

Цель исследования – снижение расхода обожженных анодов при производстве алюминия на электролизерах большой мощности. Проведение экспериментальных работ по разработке технологических приемов снижения газопроницаемости обожженных анодов в производстве электродов АО «РУСАЛ Саяногорск». К таким приемам следует отнести: увеличение индекса Блейна пылевой фракции; оптимизация гранулометрического состава шихты с учетом изменения индекса Блейна, подбор оптимального содержания пека, температурные режимы смешения, режимы прессования

Основные выводы и результаты исследования:

1. Без дополнительных затрат на производство, подобран режим работы шаровых мельниц при котором индекс Блейна сортовой пыли на фракции - 0,2мм повысили от исходной 2802 до 3400.
2. Во время эксперимента была выпущена опытная партия анодов.
3. Контрольный отбор сортовой пыли показал снижение индекса до 2800 и содержание фракции +0,2мм стало 12%.
4. Среднее значение газопроницаемости анодных блоков снижено с 3,26 нРм до 1,12 нРм;
5. Среднее значение удельного расхода анода при электролизе алюминия составило 416,4кг/тн·Al, что ниже планового расхода на 0,42 кг/тн·Al;

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Аноды для производства алюминия	4
Оборудование, применяемое в технологическом процессе производства «зеленых» анодов на АО «РУСАЛ Саяногорск»..	Error! Bookmark not defined.
1.1 Разгрузка и приёмка кокса	Error! Bookmark not defined.
1.2 Слив, подготовка и подача пека в производство	Error! Bookmark not defined.
1.3 Сушка и рассев кокса	Error! Bookmark not defined.
1.4 Рассев кокса и возвратов производства	Error! Bookmark not defined.
1.5 Шаровой помол	Error! Bookmark not defined.
1.6 Приготовление анодной массы.....	Error! Bookmark not defined.
1.7 Прессование анодов	Error! Bookmark not defined.
Оборудование, применяемое в технологическом процессе производства обожженных анодов на АО «РУСАЛ Саяногорск»	Error! Bookmark not defined.
1.1 Загрузка «зеленых» анодов в камеры печей обжига	Error! Bookmark not defined.
1.2 Перемещение топливосжигающего оборудования	Error! Bookmark not defined.
1.3 Перенос отсасывающей трубы	Error! Bookmark not defined.
1.4 Ведение температурного режима обжига “зеленых” анодов	Error! Bookmark not defined.
1.5 Нагрев и регулирование температурного режима обжига анодов	Error! Bookmark not defined.
1.8 Охлаждение анодов, регулирование охлаждения анодов.	Error! Bookmark not defined.
1.9 Выгрузка анодных блоков из камер	Error! Bookmark not defined.
1.10 Доочистка и сортировка обожженных анодов	Error! Bookmark not defined.
Оборудование, применяемое в технологическом процессе монтажа анодов на АО «РУСАЛ Саяногорск»	Error! Bookmark not defined.
1.1 Приготовление заливочного чугуна	Error! Bookmark not defined.
1.2 Процесс монтажа анодов	Error! Bookmark not defined.
Технологический процесс электролиза на АО «РУСАЛ Саяногорск»	Error! Bookmark not defined.
1.1 Характеристика анодного устройства	Error! Bookmark not defined.
Экспериментальная часть	Error! Bookmark not defined.
1. Проведение испытаний	Error! Bookmark not defined.
2. Оборудование для определения удельной поверхности пыли	Error! Bookmark not defined.
3. Отбор проб обожженных анодов.....	Error! Bookmark not defined.
Экономическая часть	Error! Bookmark not defined.
Выводы	Error! Bookmark not defined.
Список литературы	Error! Bookmark not defined.

[Изъято 2 страницы]

Аноды для производства алюминия

Производство алюминия осуществляется в электролизерах. Глинозем растворяется в расплавленном криолите приблизительно при 960°C [1]. Большой ток при малом напряжении постоянного тока проходит через аноды, которые погружены в электролит, затем – через слой расплавленного алюминия, далее – через катод.

В настоящее время используется два вида анодов – обожженные аноды и аноды Содерберга [2]. Обожженные аноды производятся из смеси 50-65% нефтяного кокса, 14-17% каменноугольного пека (в качестве связующего) и 15-30% рециркулируемых анодных огарков. Из данной смеси формируются блоки, которые затем обжигаются в специализированных печах обжига анодов при температуре около 1100°C [3]. Так как углерод, из которого состоит анод, является одним из компонентов вступающим в реакции в процессе электролитического разложения глинозема и получения алюминия и расходуется с течением времени. В связи с этим обожженные аноды приходится регулярно заменять, как правило, через 22-26 дней, когда они становятся в три-четыре раза меньше по размеру, чем были изначально. Остающиеся анодные огарки очищаются, разрушаются и используются в качестве сырья для производства новых анодов [4]. Электролизер с обожженными анодами в разрезе представлен на рисунке 1.

Аноды Содерберга – самообжигающиеся аноды непрерывного действия, что, в принципе, является преимуществом. Брикетты из анодной массы, состоящие из нефтяного кокса и каменноугольного пека (около 25 %), подаются с верхней части анода. По мере того, как анод расходуется у рабочей поверхности, анодная масса продвигается вниз по стальному кожуху и спекается при прохождении горячей части анода. Максимальная температура самообжига - от 950 до 980 °C [5]. Электролизер с самообжигающимся анодом в разрезе представлен на рисунке 2.

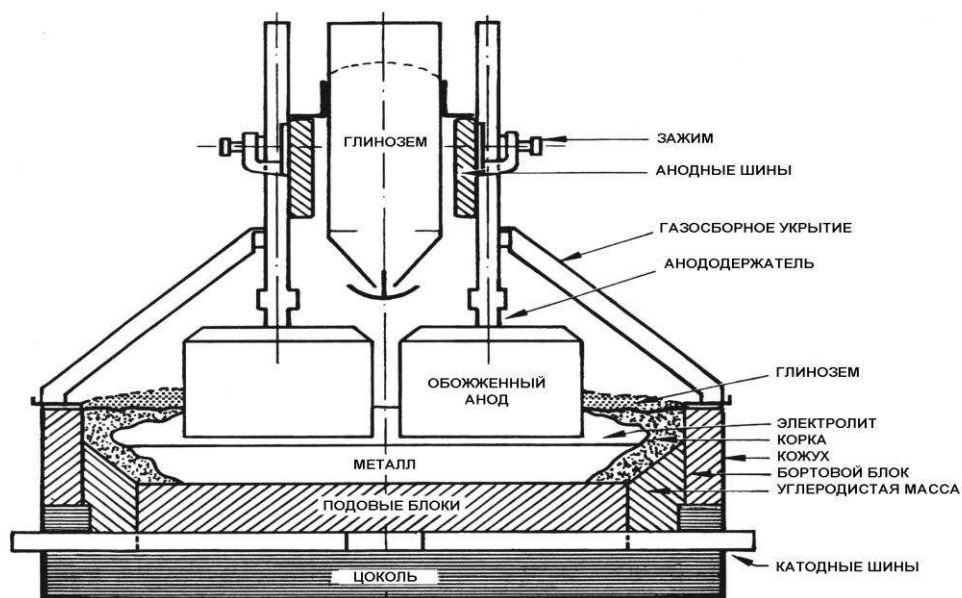


Рисунок 1 - Электролизер с обожженными анодами в разрезе

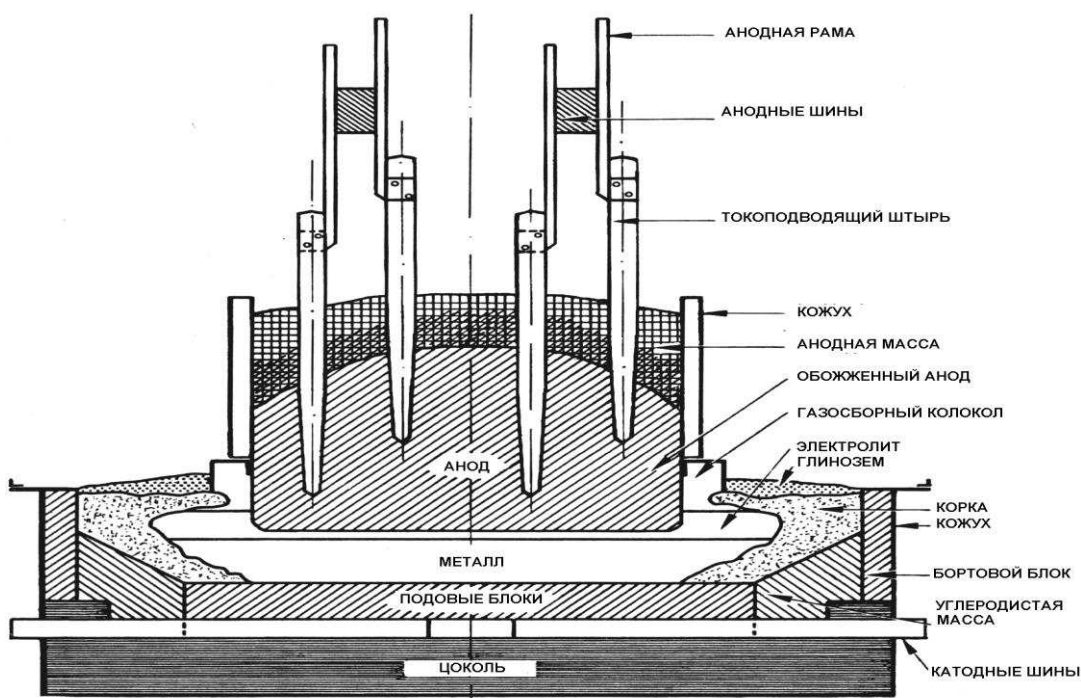
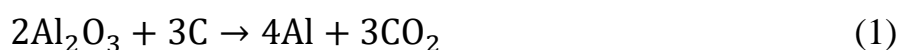


Рисунок 2 - Электролизер с самообжигающимся анодом в разрезе

Процесс электролиза происходит в слое расплавленного электролита между анодом и расплавленным металлом. Основными компонентами электролита являются криолит (Na_3AlF_6), фторид алюминия (AlF_3). В действительности, состав электролита более сложен. В нем всегда присутствует 2–3% фторида кальция, поступающего в электролизер как

примесь в исходных материалах (в глиноземе, криолите, фториде алюминия, анодах и др.). Кроме того, CaF_2 иногда специально вводят в ванну для понижения температуры плавления электролита и уменьшения потерь алюминия. Для этих же целей, наряду с фторидом кальция, применяются добавки фторида магния. Ионы алюминия восстанавливаются до металла, накапливающегося на подине, а ионы кислорода взаимодействуют с анодом, приводя к образованию углекислого газа [6]. Данный процесс выражается реакцией:



Углеродные аноды предназначены для выполнения двух задач: обеспечение переноса электрического тока к электролизеру и для выполнения функций восстановителя при электрохимическом процессе, т.е. преобразовании глинозема в алюминий. Аноды представляют собой смесь твердого углеродистого материала (кокса) и связующего (пека) [7]. К анодам предъявляются следующие требования:

- 1) высокая стойкость к окислению, позволяющая минимизировать избыточный расход анода;
- 2) высокая плотность и, как следствие, малое пенообразование;
- 3) высокая механическая прочность, обеспечивающая структурную целостность;
- 4) высокая чистота, исключая загрязнение алюминия и уменьшающая расход анода;
- 5) высокое сопротивление термоудару.

Реакции, протекающие в электролизере, вносят вклад в расход анода. Реакции, которые не связаны с восстановлением алюминия, определяют избыточный расход анода, который не выгоден экономически и наносит вред окружающей среде [8]. Схема распределения температуры и факторов, влияющих на расход анода в электролизере, представлена на рисунке 3. Выделяют 3 главных фактора избыточного расхода анода:

- 1) окисление углерода анода воздухом;

- 2) взаимодействие с CO_2 ;
- 3) селективное окисление (пенообразование, осыпание).

Исходя из основной электрохимической реакции электролизной ванны (уравнение 1), минимальный теоретический расход углерода составляет 0,334 кг/кгAl [9]. Однако, так как КПД тока ванны всегда меньше 100%, практический расход при электролизе выше - как правило, от 0,35 до 0,41 кг/кгAl.

Кислород, выделяемый как промежуточный продукт при распаде оксида алюминия (Al_2O_3), притягивается к аноду. Однако он немедленно вступает в реакцию с угольными анодами и образует газообразный диоксид углерода (CO_2):

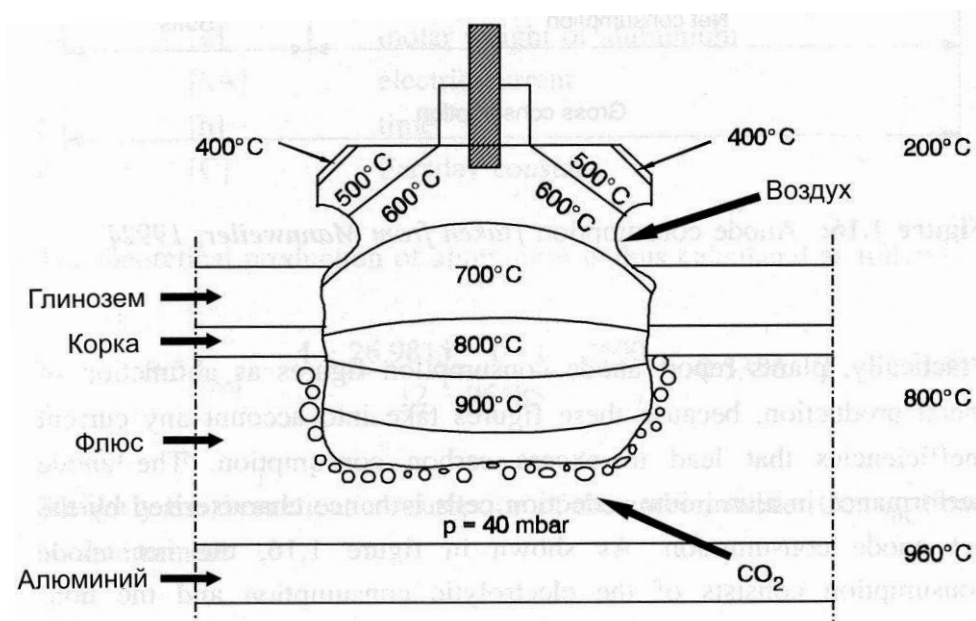


Рисунок 3 - Схема распределения температуры и факторов, влияющих на расход анода в электролизере

Реакция кислородной газификации значительно проявляется при температуре 300-400°C, но при 400°C ее скорость остается умеренной. При температурах 430-530°C обычные анодные коксы воспламеняются, и скорость газификации зависит от количества доступного кислорода [10]. Из-за ограниченного доступа воздуха, реакция происходит только на оголенных

частях обожженных анодов (сверху и выше корки) и под газосборным колоколом анода Содерберга. Температура верхней части обожженных анодов, как правило, находится в диапазоне, в котором процесс контролируется химическими реакциями. Под газосборным колоколом анода Содерберга температура настолько высока, что происходит перенос масс, т.е. скорость реакции определяется скоростью подачи воздуха.

Углерод вступает в реакцию с CO_2 и образует оксид углерода (реакция Белла-Будуара):



В электролизных ваннах газификация CO_2 начинает играть роль при температуре, приближенной к рабочей температуре ванны. Однако в процессе электролиза реакция анода блокирует рабочую поверхность, что не позволяет осуществиться реакции Будуара. По достижении определенной плотности тока, поверхность занята комплексами С-О, формируемыми при выделении атомов кислорода (анодная реакция). Свободное пространство, необходимое для осуществления реакции Будуара, отсутствует [11]. Однако, CO_2 , образующийся на поверхности анода, проникает через поры и газифицирует доступный углерод внутри анода. Реакция газификации может также проходить на вертикальных стенках анода, над уровнем электролита. Однако скорость реакции достаточно сильно зависит от температуры, а значит, реакция быстрее всего протекает около электролита, где температура выше всего.

Различная реакционная способность связующего пека и частиц кокса приводит к селективной газификации связующей фазы, ослабляя структурные связи, в результате чего частицы наполнителя либо отделяются, либо выталкиваются под воздействием механических, тепловых или магнитных сил. Более высокая реакционная способность связующей фазы объясняется менее упорядоченной структурой, поскольку температура обжига анода несколько ниже, чем температура при обжиге наполнителя. В результате образуется большая удельная площадь поверхности пека, что

предположительно и оказывает существенное влияние. Существует предположение о том, что концентрация примесей на границе раздела связующее/наполнитель может способствовать селективному горению [12].

Такой механизм потерь углерода известен под названием «пенообразование» или «отслаивание углерода» и характеризуется наличием свободных частиц, которые не участвовали в электролизе и всплыли на поверхность электролита. Такое пенообразование приводит к ухудшению показателей работы завода за счет:

- повышения эксплуатационных затрат из-за повышенного расхода углерода;
- снижения выхода по току из-за повышения температуры электролизера;
- повышения частоты анодных эффектов за счет снижения скорости подачи глинозема;
- повышения расходов на переработку угольной пены;
- повышение эксплуатационных затрат в результате потерь электролита при удалении пены.

В производстве обожженных анодов для алюминиевых электролизеров важную роль играет увеличение плотности анода с заполнением пустот и пробелов между более крупными взвешенными частицами. На эту фракцию приходится более 90% общей агрегатной поверхности, и она в значительной мере определяет необходимое оптимальное количество пека. Такие пылепечковые композиции заполняют пустоту между более крупными частицами и являются связующим материалом между этими частицами. Следовательно, правильно подобранный гранулометрический состав коксовой шихты и процент связующего пека, важен для производства качественных анодов.

В работе швейцарских исследователей было изучено влияние свойств пылевой фракции при производстве анодов на качество выпускаемой продукции [20]. В рамках исследования был проведен эксперимент по выпуску «зеленых» анодов с более тонкой фракции пыли (числом Блейна

≈2700). Для начала исследователями был проведен анализ пылевых компонентов. Ситовой анализ пыли разбивает ее на следующие фракции: +0,2мм; -0,2мм+0,063мм и -0,063мм. Недостатком данного анализа является тот факт, что он не оценивает распределение по фракциям меньше 0,063мм, которые могут оказывать существенное влияние на характеристики анода. Поэтому основным показателем, определяющим тонину помола пыли, было выбрано число Блейна, которое отражает удельную площадь поверхности мелких частиц. В ходе анализа было выявлено, что чем больше значение числа Блейна тем меньше размер частиц пыли и, следовательно, более высокая площадь поверхности. График зависимости размера частиц пыли от значения числа Блейна представлен на рисунке 4а.

Также увеличение числа Блейна способствует увеличению истинной плотности анода. Это связано с тем, что более мелкие частицы будут лучше заполнять пустоты в теле анода, тем самым снижая реактивную способность анода в воздухе и его потребление в процессе электролиза алюминия. График зависимости истинной плотности анода от значения числа Блейна представлен на рисунке 4б. Стоит отметить, что увеличение числа Блейна свыше 5000 не дает существенных преимуществ.

Испытания показали, что при увеличении тонкости пыли снижается производительность шаровых мельниц вследствие меньших масс более мелких частиц пыли.

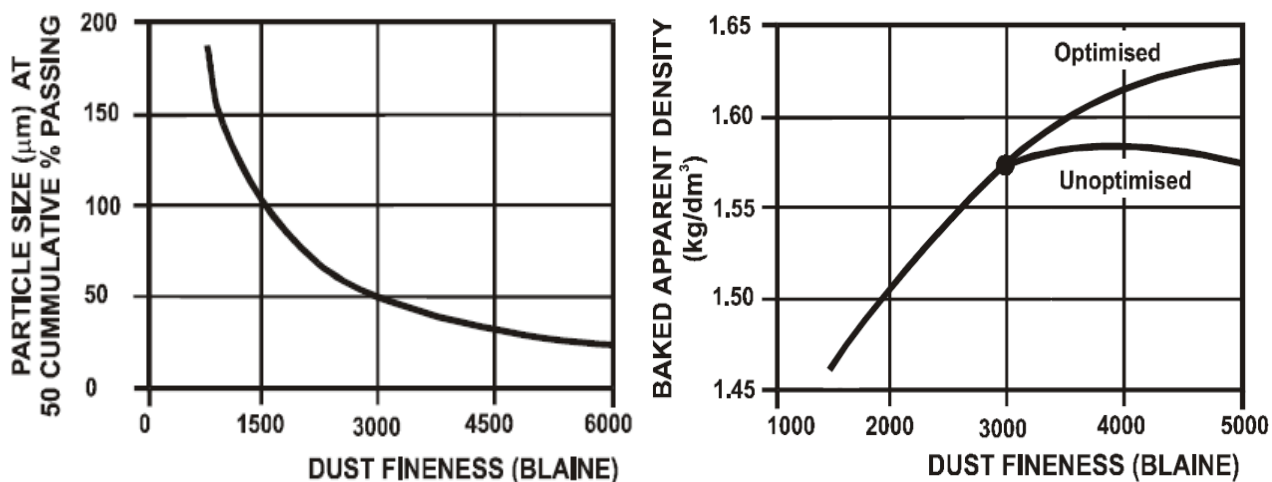


Рисунок 4 – Влияние числа Блейна

а - на размер частиц пыли; б - на истинную плотность анода

В работе бразильских исследователей, основным показателем, определяющим тонину помола пыли, также было выбрано число Блейна. В данной работе команда исследователей изучала изменение свойств анода при изменении числа Блейна для пылевой фракции с 4000 до 4400. Для этого были изменены технологические параметры для шаровой мельницы и воздушного классификатора [21]. Шаровая мельница была модифицирована так, чтобы выдерживать увеличение объёма шаров за счёт подвода большего количества электроэнергии. Работа использовавшегося воздушного классификатора была изменена таким образом, чтобы избежать механических изменений конструкции. В результате эксперимента, данной группе исследователей, равно как и предыдущей, удалось установить рост истинной плотности при повышении числа Блейна. Так значение истинной плотности анодной массы при одинаковом содержании пека увеличилось на 0,9% по сравнению с исходным составом пылевой фракции. Зависимость истинной плотности анодной массы от значения числа Блейна и процентного содержания пека представлена на рисунке 5. Вдобавок к вышесказанному они установили, что при повышении тонкости пыли на каждые 1000 Блейн следует повышать процентное содержание пека на 1% при смешивании анодной массы. Это обуславливается тем, что при повышении числа Блейна возрастает удельная

поверхность пыли, которая должна быть покрыта пеком для стабильной работы анода в процессе электролиза алюминия.

В целях повышения анодной плотности тока необходимо улучшать характеристики анода, такие как: снижение удельного электросопротивления, снижение воздухопроницаемости, повышение стойкости к окислению, термостойкости [22]. Для достижения данных показателей необходимо контролировать и своевременно реагировать на изменение параметров в процессе изготовления анода. Один из параметров, существенно влияющих на свойства анода - размер пылевой фракции, которую также характеризуют числом Блейна. График изменения числа Блейна пылевой фракции в представлен на рисунке 6.

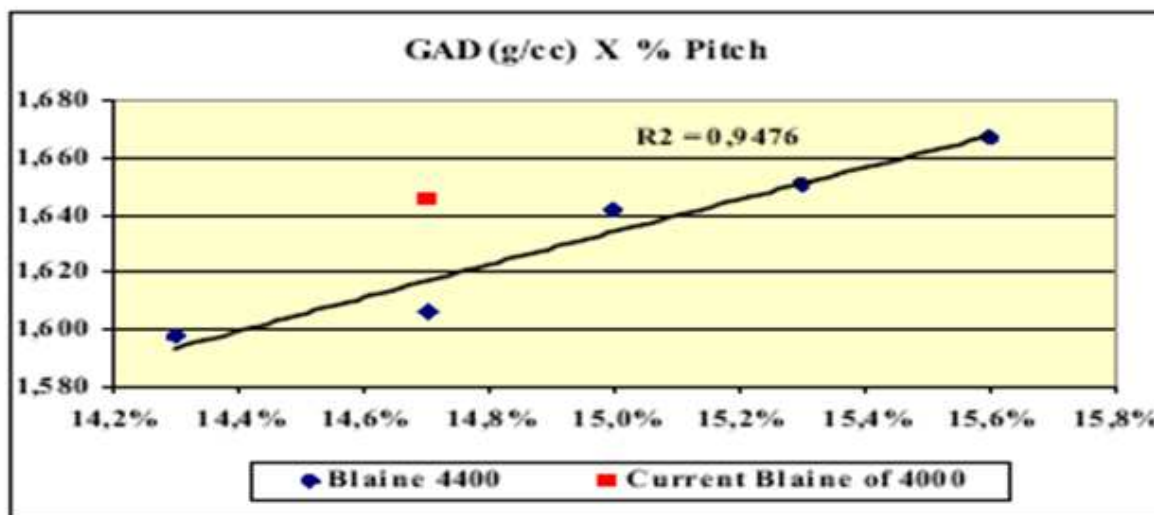


Рисунок 5 - Зависимость истинной плотности анодной массы от значения числа Блейна и процентного содержания пека

Был произведен статистический анализ данных числа Блейна пылевой фракции в менее стабильный период (с 18/8/2012 до 10/2/2012) и более стабильный период (15/11/2012 до 31/12/2012). В результате анализа приводится гистограмма распределения значений числа Блейна пылевой фракции в исследуемые периоды, которая представлена на рисунке 7.

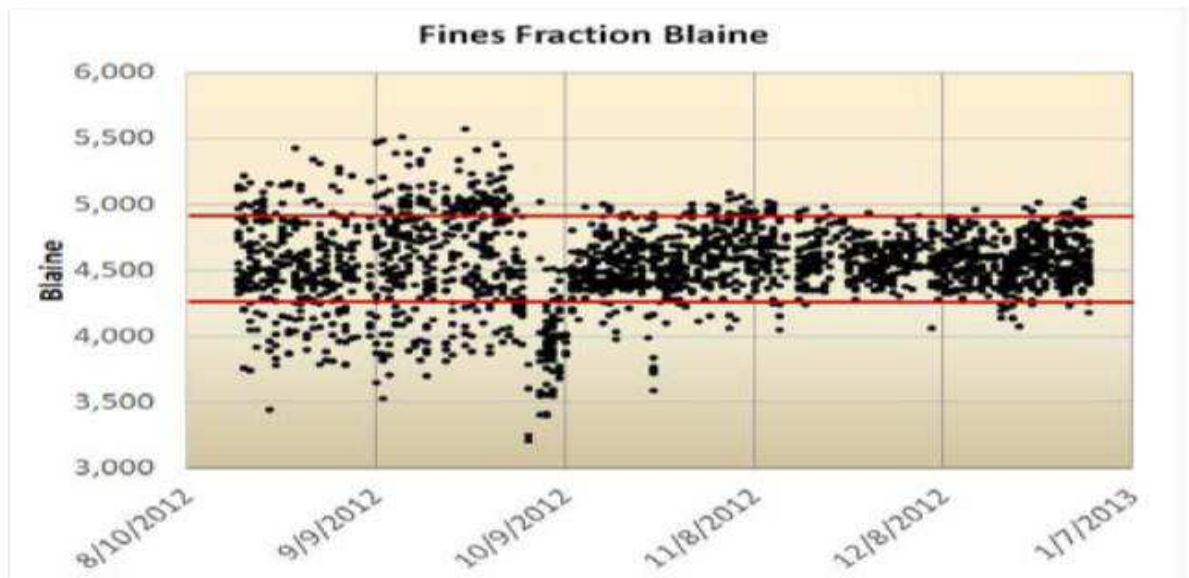


Рисунок 6 - График изменения числа Блейна пылевой фракции в исследуемом периоде

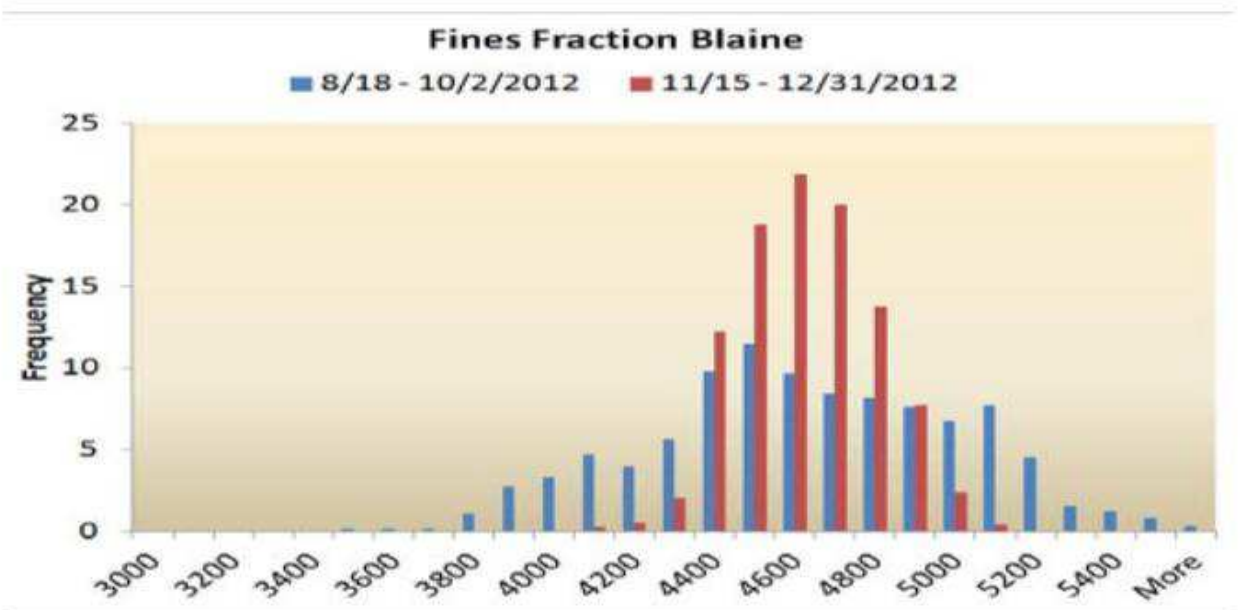


Рисунок 7 – Гистограмма распределения значений числа Блейна пылевой фракции в исследуемые периоды

Стандартное отклонение значений было уменьшено с 1700 в менее стабильный период до 700 в более стабильный период. В связи с этим, наблюдается снижение стандартного отклонения значений воздухопроницаемости анодов в более стабильном периоде. Гистограмма

распределения значений воздухопроницаемости в исследуемые периоды представлена на рисунке 8.

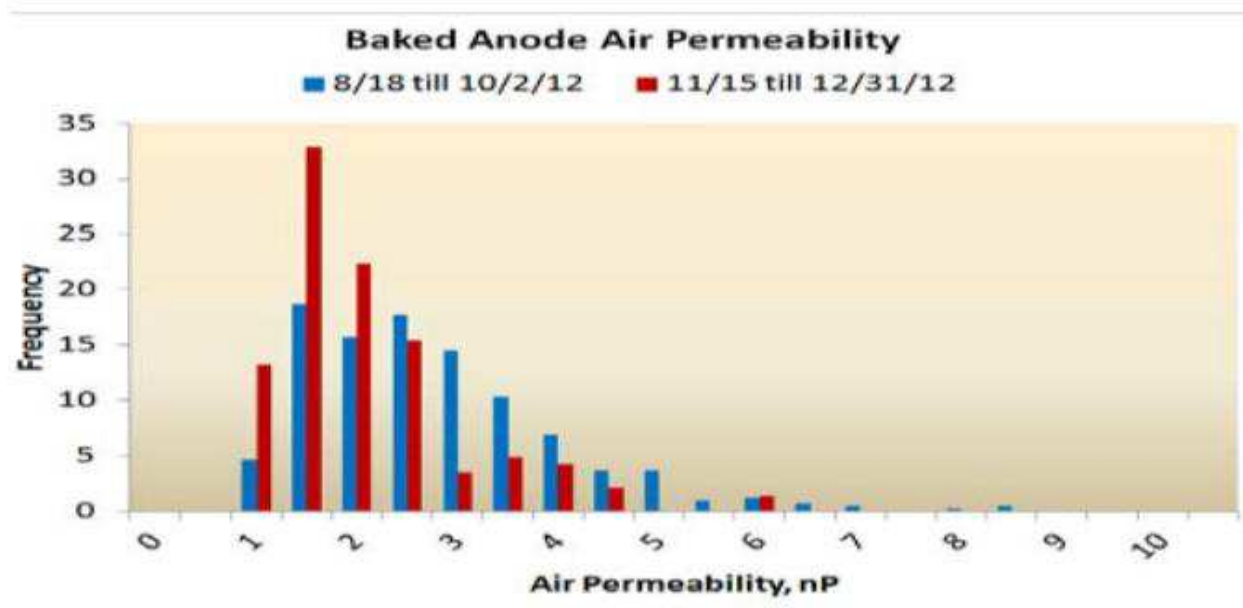


Рисунок 8 – Гистограмма распределения значений воздухопроницаемости в исследуемые периоды

Основным показателем пылевой фракции, характеризующее размер частиц пыли и ее удельную поверхность, является число Блейна. Изменение значения числа Блейна пылевой фракции оказывает влияние на свойства производимого анода. Так повышение удельной поверхности пыли ведет к росту истинной плотности анода, увеличению стойкости к окислению, снижению текучести, снижению удельного электросопротивления.

Пыль, подаваемая в сортовые бункера, состоит из мельничной и фильтровой пыли. Мельничная пыль является продуктом измельчения материала крупки и отсева в шаровых мельницах. Фильтровая пыль состоит из смеси пыли от аспирационных установок. Фильтровая пыль собирается в бункере фильтровой пыли, откуда возвращается шнековым конвейером в процесс приготовления шихты путем смешивания с мельничной пылью в циклоне перед загрузкой в сортовой бункер [23].


Свойства мельничной и фильтровой пыли существенно различаются (по гранулометрическому составу, удельной поверхности, смачиваемости). Удельная поверхность фильтровой пыли в несколько раз выше, чем у

мельничной (удельная поверхность мельничной пыли 3000 см²/г, фильтровой - 8000 см²/г), поэтому изменение их соотношения приводит к нестабильности пластических свойств выпускаемых анодов и снижению качества формирования анодов (повышение выхода угольной пены, сколообразование, снижение уровня коксопексовой композиции и т.д.) и соответственно технико-экономические показатели работы электролизеров.

Было замечено, что стабилизация значений числа Блейна приводит к улучшению свойств анода в процессе электролиза алюминия. Наиболее лучшие свойства анода наблюдались при значениях числа Блейна в пределах 4000-5000. Поэтому стабилизации значений удельной поверхности пыли в пределах 4400±400 см²/г при производстве анодов массы является актуальной в рамках данного исследования.

[Изъято 55 страниц]


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


УТВЕРЖДАЮ
Руководитель магистерской
программы д-р хим. наук,
профессор
 Н.В. Белоусова
« 07 » 07 2020 г.

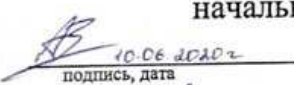
Магистерская диссертация

22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»

Снижение газопроницаемости анодных блоков за счет изменения состава
пылевой фракции

Научный руководитель  10.06.2020г к.т.н., доцент С.А. Храменко
подпись, дата должность, ученая степень

Выпускник  10.06.2020г Л.В. Колентионок
подпись, дата

Рецензент  10.06.2020г начальник ДТиТРАП ИТЦ в г.Саяногорске
подпись, дата А.В. Сивков

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

Красноярск 2020