

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
подпись инициалы, фамилия
« ____ » _____ 2020 г.

Магистерская диссертация

22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»

код и наименование магистерской программы

Использование альтернативных материалов для устранения анодных
эффектов на электролизерах Содерберга

тема

Научный Руководитель	_____	<u>к.т.н., доцент</u>	<u>А.И.Рюмин</u>
	подпись, дата	должность, уч. степень	инициалы, фамилия
Выпускник	_____		<u>Р.Р. Богданов</u>
	подпись, дата		инициалы, фамилия
Рецензент	_____	<u>директор по экол. ОТ и пром. безоп.</u>	<u>А.А. Гавриленко</u>
	подпись, дата	должность, место работы	инициалы, фамилия
Консультант экономического раздела	_____	<u>к.э.н., доцент</u>	<u>Т.В. Твердохлебова</u>
	подпись, дата	должность, уч. степень	инициалы, фамилия

Красноярск 2020

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение.....	4
1.1 Сырье и материалы, используемые при производстве алюминия.....	5
1.2 Производство первичного алюминия.....	12
1.3 Виды электролизеров и технологий электролиза.....	14
2. Анодный эффект.....	19
3. Гидродинамическая природа анодного эффекта.....	22
4. Проблемы выделения перфторуглеродов при нарушении технологических параметров процесса производства алюминия	27
5. Явление смачивания при электролизе алюминия.....	30
6. Анодный эффект и МГД - нестабильность в алюминиевом электролизере, контроль параметров для их прогноза.....	31
7. Математическая модель процесса анодного эффекта при электролизе алюминия	38
8. Управление анодным эффектом на алюминиевом электролизере с помощью системы АПГ компании Bosch Rexroth.....	42
9. Методы ликвидации и предотвращения анодных эффектов.....	50
9.1 Ликвидации анодного эффекта погружением под анод деревянной рейки.....	50
9.2 Устройство для гашения анодных эффектов.....	51
9.3 Способ гашения анодных эффектов, включающий загрузку глинозема и подачу электролита, обогащенного глиноземом, в межэлектродный зазор.....	52
9.4 Способ гашения анодного эффекта в электролизере для получения алюминия с повышенным содержанием кремния.....	52
9.5 Способ автоматического устранения анодных эффектов.....	53
9.6 Метод продольный перекося нижней границы анода путем подъема одного из торцов.....	53
9.7 Способ предотвращения анодных эффектов при получении алюминия.....	54

9.8 Способ автоматического подавления анодного в алюминиевом электролизере.....	54
10. Влияние анодного эффекта и фторидов на лесные ресурсы.....	55
11. Пути решения проблем, производство изделий из отходов деревообработки.....	57
12. Добавление гексохлорэтана в изделия из отходов деревообработки.....	59
13. Исследование рынка производителей и выбор подходящего оборудования.....	60
13.1 Автоматическая линия SJ-6200 для производства топливных брикетов тип Pini Kaу производительностью 1500 кг/час (6200 т/год).....	61
14. Расчет себестоимости гасильного шеста из отходов деревообработки....	64
15. Расчет затрат на заготовку 1 единицы гасильного шеста из цельной древесины.....	70
16. Экономическая целесообразность использования гасильного шеста из отходов деревообработки.....	72
17. Эксперимент по гашению анодного эффекта деревянной жердью и изделием из отходов деревообработки.....	72
18. Технологическая целесообразность использования гасильного шеста из отходов деревообработки.....	74
19. Неявные доходы, корпоративная социальная ответственность.....	75
20. Вывод.....	78
Список литературы.....	79

1. Введение

Алюминий – химический элемент III группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. По содержанию в земной коре он занимает первое место среди металлов и третье среди других элементов (после кислорода и кремния). Однако этот алюминий не может существовать в свободном состоянии и встречается только в виде различных и очень разнообразных по своему составу соединений. Основная их масса приходится на оксид алюминия (Al_2O_3), в обиходе оно называется глиноземом, или просто глиной. Глина примерно на треть состоит из оксида алюминия и является потенциальным сырьем для его производства. [1]

Алюминий обладает амфотерными свойствами, т. е. реагируя с кислотами, образует соответствующие соли, а при взаимодействии с щелочами — алюминаты. Эта особенность существенно расширяет возможности извлечения алюминия из руд различного состава. Алюминий растворяется в серной и соляной кислотах, а также в щелочах, но концентрированная азотная и органическая кислоты на алюминий не действуют. [2]

Механические свойства алюминия в значительной степени зависят от количества примесей в алюминии, его предварительной механической обработки и температуры. С увеличением содержания примесей прочностные свойства алюминия увеличиваются, а пластичные снижаются, причем эти свойства проявляются даже при изменении чистоты алюминия от 99,5 % до 99,0 %.

Благодаря таким свойствам, как малая плотность, высокая теплопроводность, низкое электрическое сопротивление, высокая пластичность, коррозионная стойкость, алюминий получил широкое распространение в различных отраслях современной техники и играет важнейшую роль среди всех цветных металлов.

Чистый технический алюминий используется в электротехнике в качестве проводникового материала и для производства фольги. Основная

часть алюминия применяется в виде литейных и деформируемых сплавов и сравнительно небольшое количество алюминия — в виде порошков.

К основным областям применения алюминия и его сплавов относятся аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение (корпуса двигателей, кузовные детали и трансмиссия), строительство, высокоскоростной железнодорожный и водный транспорт, электротехника, машины и турбинная техника, упаковка пищевых продуктов и напитков, пиротехника и ракетное топливо, пищевая промышленность.

1.1 Сырье и материалы, используемые при производстве алюминия

Основным сырьем при производстве алюминия являются:

- глинозем (Al_2O_3);
- угольная анодная масса (предварительно обожженные угольные блоки);
- фтористые соли, в том числе криолит искусственный технический («свежий криолит»); фторид алюминия; криолит вторичный (флотационный, получаемый при флотации извлеченной из электролизера угольной пены, и регенерационный, получаемый при химической переработке растворов после их использования для орошения газоочистных аппаратов, либо пыли и шлама газоочистки и других твердых отходов).

Глинозем (Al_2O_3) представляет собой порошкообразный материал белого цвета с крупностью отдельных частиц от 10 до 120 мкм. Фракционный состав глинозема зависит от свойств гидрата, условий его прокаливания и других факторов и на практике колеблется в достаточно широких пределах. Температура плавления Al_2O_3 — 2050 °С. Глинозем образует несколько полиморфных разновидностей фаз, имеющих одинаковый химический состав, но различное строение кристаллической решетки и различные физические свойства. Глинозем, используемый для производства алюминия, имеет следующие модификации: α -фракция (корунд) — наиболее устойчивая форма оксида алюминия, получаемая при прокаливании

гидроксида алюминия при высокой температуре (1050 °С — 1200 °С), обладает высокой твердостью, практически не гигроскопична, имеет малую удельную поверхность; переходные модификации χ , θ , γ , которые образуются при прокаливании гидроксида алюминия при температуре 500 °С — 1000 °С.

В отличие от α - модификации, они имеют развитую удельную поверхность, хорошо поглощают фторид водорода и воду. При дальнейшем их прокаливании при температуре 1050 °С — 1200 °С они переходят в α - модификацию [3].

Насыпная плотность глинозема — 0,9–1,1 г/см³. Угол естественного откоса — $\leq 37,5^\circ$.

Для получения алюминия необходимой чистоты в глиноземе ограничивается содержание примесей оксидов железа и кремния. Жестко лимитируется содержание примесей оксидов титана, хрома и марганца, ванадия, влияющих на электропроводность получаемого металла, пятиоксида фосфора, которая отрицательно влияет на протекание технологического процесса.

Важное значение имеет ограничение содержания щелочных компонентов (едких щелочей, алюминатов и алюмосиликатов щелочных металлов), условно пересчитываемых при характеристике глинозема на содержание Na₂O.

Глинозем, выпускаемый отечественной промышленностью, должен содержать, % : не более 0,02–0,05 Fe₂O₃; 0,02–0,08 SiO₂; 0,01–0,03 Σ TiO₂ + V₂O₅ + Cr₂O₃ + MnO; 0,01–0,03 ZnO; P₂O₅ < 0,002.

Массовая доля щелочных компонентов — не более 0,4 % — 0,5 %, а потери при прокаливании — не выше 0,8 %. При большом содержании мелких фракций (~40 мкм до 60 %) глинозем называют «мучнистым».

Разные марки глинозема, а также его крупность и фазовый состав в определяются используемым сырьем и способом производства.

Глинозем «песчаного» типа характеризуется меньшим содержанием α - фракции (≤ 25 %), более крупным и однородным гранулометрическим

составом. Такой глинозем обладает повышенной скоростью растворения в электролите, меньше пылит и отличается большей сорбционной способностью к фториду водорода. По содержанию вредных примесей он характеризуется столь же жесткими критериями, как и отечественный глинозем.

Отечественные алюминиевые заводы могут использовать в собственном производстве глинозем как «мучнистого», так и «песчаного» типа. Трифторид алюминия технический (AlF_3) представляет собой порошкообразный материал белого, розового или серого цвета крупностью до 150–200 мкм. В ряде случаев содержание фракций ~100 мкм составляет 100 %, иногда весь продукт представлен фракцией ~40 мкм.

При нагревании фторид алюминия возгоняется без плавления. Температура кипения — 1270 °С. Продукт гигроскопичен, при температурах выше 350 °С активно взаимодействует с влагой, образуя фторид водорода. В равновесных условиях, при температурах, близких к температуре процесса электролиза ~960 °С, трифторид алюминия полностью разлагается водой.

Трифторид алюминия технический содержит не менее 88 % AlF_3 (основное вещество). Содержание воды для разных сортов составляет от 1,0 % до 3,5 %. Содержание SO_2 , соответственно, не превышает 0,5 % — 1,0 %.

Трифторид алюминия получают (в большинстве случаев) гидрохимическим способом путем варки гидроксида алюминия в плавиковой кислоте с последующей фильтрацией, сушкой и прокалкой (иногда в две стадии). Такой продукт отличается низкой насыпной массой (0,6–0,8 г/см³), но содержит больше основного вещества (до 95 %).

В зарубежной практике используют трифторид алюминия, получаемый «сухим» способом при взаимодействии в печах кипящего слоя газообразного фторида водорода с активным (γ -фракция) оксидом алюминия при температуре –800 °С. Такой продукт характеризуется большей насыпной массой 1,4–1,6 г/см³, но более низким содержанием основного вещества.

Фторированный глинозем представляет собой отработанный после

«сухой» газоочистки электролизных газов глинозем, возвращаемый в производство в качестве компонента для замены свежего глинозема и снижения потребления фторсолей. Это порошкообразный материал серого цвета, крупность и содержание фракций в нем зависят от исходного свежего глинозема, применяемого для «сухой» ГОУ, которая оказывает незначительное влияние на его состав и свойства.

Отработанный фторированный глинозем, удаляемый из рукавных фильтров установок «сухой» газоочистки, кроме адсорбированного фтористого водорода содержит уловленную из электролизных газов пыль, содержащую твердые фториды, углерод и смолистые вещества (при очистке газов от электролизеров Содерберга).

Для фторированного глинозема характерны небольшие изменения угла естественного откоса, дисперсного состава, величины удельной поверхности и ряда других параметров. Увеличивается содержание примесей (SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , V_2O_5 , CaO , MgO , MnO , Cr_2O_3 , ZnO), однако эти изменения происходят в допустимых пределах, что подтверждается практикой эксплуатации установок сухой очистки газов.

Дисперсный состав фторированного глинозема по сравнению со свежим глиноземом немного изменяется в сторону увеличения мелких фракций за счет смешения глинозема с электролизной пылью, а также измельчения более крупной фракции при транспортировке и обработке в реакторе. Увеличение доли мелких фракций может привести к некоторому увеличению расхода глинозема за счет его пыления. Поэтому для снижения пыления в корпусе электролиза подачу отработанного глинозема в электролизеры целесообразно осуществлять через АПГ. В корпусах электролиза, где АПГ отсутствует, во избежание вторичного пылеуноса, а также вторичного образования HF в результате гидролиза фтористых соединений в случае перегрева фторированного глинозема в нижних слоях глиноземной засыпки на корке электролита рекомендуется засыпаемый на корку фторированный глинозем присыпать свежим глиноземом [4].

В процессе «сухой» газоочистки возможно улавливание глиноземом диоксида серы (SO_2). Для уменьшения степени улавливания SO_2 глиноземом целесообразно применять рециркуляцию глинозема в соответствии с технологическим регламентом на проектирование установки.

При адсорбции фтористого водорода глиноземом в установках «сухой» ГОУ происходит изменение структуры последнего, атомы фтора входят в кристаллическую решетку Al_2O_3 , происходит практически полное замещение атомов кислорода атомами фтора в решетке Al_2O_3 . Таким образом, использование в технологии электролиза фторированного глинозема позволяет существенно сократить расход фторсолей. Экономия свежего фтористого алюминия при использовании фторированного глинозема может составлять от 6 до 11 кг/т Al .

Исследование потерь фтора при термообработке фторированных глиноземов показало, что фторированный глинозем можно возвращать на корку электролита без опасения вторичного загрязнения фтористым водородом воздуха рабочей зоны.

Отработанный фторированный глинозем с «сухих» ГОУ корпусов электролиза Содерберга, загрязненный смолистыми веществами, при загрузке в электролизеры также не оказывает отрицательного влияния на технологию электролиза и атмосферу в корпусе. Смолистые вещества, содержащиеся в отработанном глиноземе, при загрузке его в электролизеры не выделяются в атмосферу, а разрушаются в результате сгорания.

Криолит искусственный технический. В производственной терминологии «свежий криолит» — фторалюминат натрия переменного состава $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Содержит не менее 54 вес. % фтора; модуль n в пределах 1,5–3,0; SO_4 — 0,5 % — 1,0 %; вода — 0,2 % — 0,8 %.

В зависимости от криолитового модуля n состоит:

- при $n \geq 1,7-3,0$ — из смеси криолита ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) и хиолита ($5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$);

- при $n < 1,7$ — из смеси криолита ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$), хиолита ($5\text{NaF}\cdot 3\text{AlF}_3$) и необезвоженного кристаллогидрата трифторида алюминия ($\text{AlF}_3\cdot x\text{HF}\cdot y\text{H}_2\text{O}$).

Криолит ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) представляет собой порошок белого цвета крупностью до 150 мкм. Температура плавления криолита — 1010 °С [5].

С увеличением модуля криолита увеличивается температура его плавления, снижается летучесть и склонность к гидролизу.

Вторичный криолит выпускается алюминиевыми заводами при переработке газообразных и твердых отходов. В зависимости от вида исходного сырья и способа его переработки различают регенерационный и флотационный криолит.

Криолит регенерационный получают из фтористого водорода, содержащегося в анодных газах, либо из твердых отходов (пыль, отработанная футеровка) путем химической обработки. Он представляет собой порошок белого или серого цвета, по химическому составу — криолит с модулем $\sim 2,8$. Основной вредной примесью является сера в виде двойной соли $\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4$ с содержанием SO_4 до 4 %. Содержание фтора — не менее 43 %, влаги — до 1 %. Натрийсодержащие примеси требуют повышенного расхода трифторида алюминия, что сопровождается его гидролизом и загрязнением атмосферы фторидом водорода.

Криолит флотационный получают при флотации угольной пены, извлеченной из электролита действующих электролизеров. Он представляет собой порошок серого цвета. По химическому и фазовому составу не отличается от электролита, однако обогащен углеродом и оксидом алюминия.

Вовлечение в производство продуктов регенерации фторидов позволяет уменьшить потребление свежих солей.

Анодная масса и обожженные аноды. Сырьем для производства анодной массы и обожженных анодов служат электродные каменноугольные пеки и электродные нефтяные или пековые коксы. Выбор этих видов сырья является неслучайным [6].

Во-первых, они обладают низкой зольностью (менее 0,5 %), что особенно важно при электролитическом производстве алюминия. Известно, что вредные металлические примеси (железо, кремний, медь, цинк и другие) полностью переходят в электролитический алюминий, снижая его качество.

Во-вторых, анод, образованный из этих материалов, обладает высокой электропроводностью, без чего невозможен подвод тока к зоне электрохимической реакции.

В-третьих, комбинация твердого кокса и жидкого пека позволяет формировать композиционную структуру, физико-механические свойства которой после спекания существенно превосходят как свойства кокса, так и пека по отдельности.

В-четвертых, эти материалы после термообработки обладают исключительно высокими термостойкими свойствами, достаточными для работы в химически агрессивной среде и при температуре 950 °С — 1000 °С.

Анодная масса используется для технологии производства алюминия на электролизерах с самообжигающимися анодами (электролизеры Содерберга). В этом случае угольный анод формируется непосредственно на электролизере и процесс электролиза сопровождается процессом коксования пекококсовой композиции (анодной массы). В анодный кожух электролизера загружают массу, где она расплавляется и по мере сгорания анода, перемещаясь в более горячие зоны, подвергается коксованию. Полученный спеченный массив и представляет собой анод [7].

Обожженные анодные блоки формируются в специальных цехах и после этого готовыми монтируются на электролизерах, которые работают по технологии производства алюминия с предварительно обожженными анодами.

Пеки различаются по маркам в зависимости от температуры размягчения. С повышением температуры размягчения снижается содержание легких фракций, возрастает выход коксового остатка, в результате чего при коксовании анода уменьшается выделение газообразных

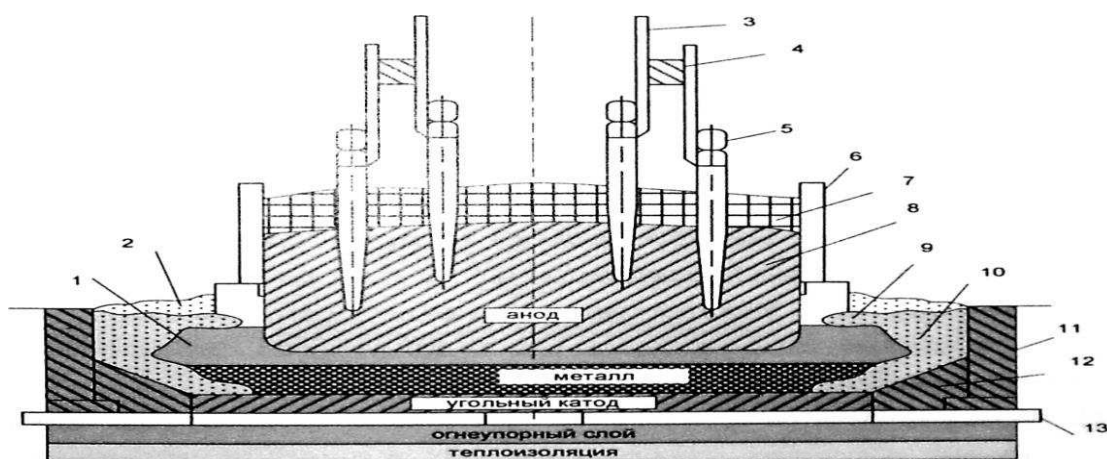
и жидких продуктов, являющихся источниками образования канцерогенов.

В качестве наполнителя в анодной массе используются нефтяные и пековые коксы, причем первые — в преобладающем количестве. Нефтяные коксы лучше взаимодействуют со связующим. К составу и качеству электродных коксов предъявляется ряд требований. Для производства анодов и анодной массы требуется прокалка кокса для удаления влаги и части летучих веществ. Содержание в коксах золы и серы должно быть минимальным, так как химические элементы, из которых состоит зола, при электролизе криолитоглиноземных расплавов переходят в металл и ухудшают его качество. Содержание оксида натрия в коксах не должно превышать 0,01 % — 0,06 %, так как повышенное его содержание вызывает увеличение окисляемости и осыпаемости анодной массы [8].

Одним из ключевых показателей качества кокса могут служить их объемно-структурные характеристики. Они могут выражаться через объемную (кажущуюся) плотность зерен, а также через насыпную плотность прокаленного кокса той или иной фракции. Объемно-структурный анализ позволяет сразу же выделить коксы с плотной структурой, пригодной для анодного производства, и не допустить легкие, пористые коксы с низкими физическими свойствами.

1.2 Производство первичного алюминия

Для производства алюминия использует технологию Содерберга. Основное технологическое оборудование — электролизер. Электролизер представляет собой неглубокую шахту, заполненную электролитом, в которую опущен анод из углеродистого материала (рисунок 1) [9].



1 электролит; 2 глинозем; 3 хвостовик; 4 шина; 5 – штырь; 6 анодной кожух; 7 анодная масса; 8 скоксованная часть; 9 корка; 10 настыль; 11 бортовой блок; 12 подовая масса; 13 блюмс

Рисунок 1- Электролизер с верхним подводом тока

В период эксплуатации электролизера состав электролита периодически корректируют фтористым натрием, содой или фтористым алюминием, которые снижают температуру плавления.

В электролит алюминиевых электролизеров также вводят в качестве добавок фтористый кальций (CaF_2) и фтористый магний (MgF_2), или окись магния (MgO) и техническую поваренную соль (NaCl), и фтористый литий (LiF), улучшающие физико-химические свойства криолита.

Алюминий в электролизах получают в электролизерах (алюминиевых ваннах). Любой электролизер состоит из катодного устройства, анодной системы, катодной и анодной ошиновок и опоры металлоконструкций.

Алюминиевые электролизеры различаются по мощности и по конструкции анодного устройства [10].

Алюминий производится путем электролитического восстановления оксида алюминия (глинозема), растворенного в расплавленном электролите (криолите) при температуре приблизительно $960\text{ }^\circ\text{C}$. В состав электролизера входит углеродный катод, изолированный огнеупорными кирпичами по

внутренней поверхности прямоугольного стального кожуха, и углеродные аноды, прикрепленные к электропроводящей анодной балке и погружаемые в раствор. Электролизеры соединены последовательно и образуют серию электролизеров. Постоянный ток подается с анодов через электролит и слой металла на катод, а затем — по комплекту проводников, известных как «ошиновка», на следующий электролизер.

Жидкий алюминий оседает на катоде электролизера. Расплавленный металл периодически извлекается из электролизеров спецковшами и передается в литейное отделение для получения товарной продукции. В процессе электролиза кислород из глинозема реагирует с углеродным анодом и образует диоксид углерода и монооксид углерода. Таким образом, в ходе этого процесса происходит непрерывный расход углеродных анодов.

1.3 Виды электролизеров и технологий электролиза

Промышленное получение алюминия как в России, так и во всем мире осуществляется в электролизерах, различающихся по конструкции и единичной мощности. В настоящее время применяются следующие технологии электролиза: [11].

- технология производства алюминия на электролизерах с предварительно обожженными анодами (технология электролиза ОА);
- технология производства алюминия на электролизерах с самообжигающимися анодами (или электролизеры Содерберга).

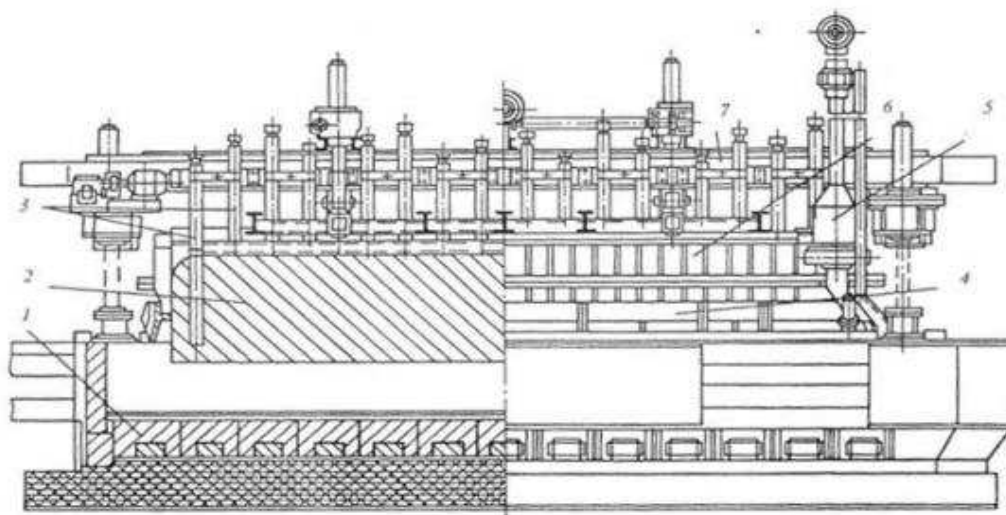
Электролизеры с самообжигающимися анодами различаются также по принципу подвода тока к аноду, с боковым и верхним токоподводом (технологии электролиза БТ и ВТ соответственно).

На электролизерах ВТ токоподводящие штыри устанавливают вертикально на высоту, обеспечивающую их запекание при опускании анодного массива. При достижении нижним концом штыря расстояния от подошвы анода, определяемого безопасным ведением процесса

(минимальное расстояние от штыря до подошвы анода — не менее 20 см), штырь раскручивается и извлекается из тела анода.

Катодное устройство электролизера ВТ состоит из стального кожуха, футерованного внутри угольными подовыми блоками и боковыми плитами, огнеупорными и теплоизоляционными материалами. В нижнюю часть подовых блоков перед их установкой в электролизер заливают чугуном стальные стержни — блюмсы, служащие для отвода тока от подошвы. Швы между подовыми блоками и периферийный шов набивают подовой массой.

Анодное устройство электролизера ВТ состоит из угольного анода, помещенного в стальной кожух, анодной шины и анодных штырей, служащих для подвески анода и подвода тока. В нижней части анодного кожуха по его периметру на специальном поясе подвешен газосборный колокол, собранный из чугунных литых секций. Колокол подвешивается на уголок (пояс) анодного кожуха и служит газосборником, собирающим изпод анода смесь газов. На рисунке 2 представлена конструкция электролизера ВТ.



1 — катодные угольные блоки; 2 — анодный массив; 3 — анодный токоведущий штырь; 4 — колокольный газосборник; 5 — горелочное устройство; 6 — анодный кожух; 7 — анодная шина

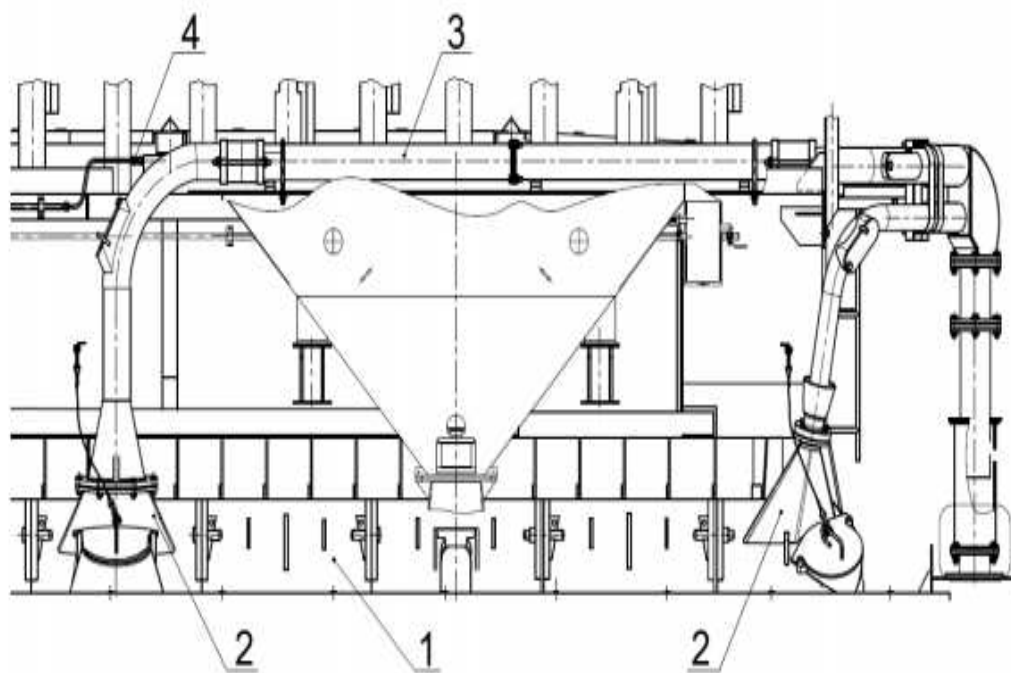
Рисунок 2 — Электролизер ВТ

На электролизерах ВТ анодные газы эвакуируются с помощью системы колокольного газосборника и горелочного устройства. Колокольный газосборник, собранный из чугунных секций, крепится к пояску анодного кожуха и герметизируется в нижней части засыпкой глинозема. Анодные газы собираются под газосборником и под избыточным давлением поступают в горелочные устройства (для дожигания оксида углерода и смолистых веществ). Разработкой новой конструкции электролизеров ВТ является проект «Создание экологически приемлемой и конкурентно способной технологии электролиза с анодом Содерберг» (проект «ЭкоСодерберг»). Проект «ЭкоСодерберг» включил практически весь комплекс работ, связанных с производством алюминия, а именно:

- технологию и оборудование по производству анодной массы;
- технологию изготовления и конструкцию катодного узла;
- технологию анода и электролиза с современной автоматизированной системой управления системой;
- комплекс мероприятий по дожигу и удалению газов от электролизера;
- автоматизированные системы по транспортировке и питанию электролизера сырьем;
- механизмы, устройства и инструменты, исключаяющие или снижающие долю ручного труда в обслуживании электролизера.

К новым техническим и технологическим решениям конструкции электролизера «ЭкоСодерберг» относятся:

- устройство электролизеров С-8БМ(Э) и С-8Б(Э) с новым безгорелочным газосборным колоколом и новой системой газоудаления;
- новый технологический инструмент, средства механизации, новые технологические практики для обслуживания данных электролизеров;
- технология производства и использования анодной массы с низким содержанием связующего. На рисунке 3 представлена система газоудаления электролизера «ЭкоСодерберг».



1 — газосборный колокол электролизера; 2 — сборные купола системы газоудаления; 3 — трубопроводы системы удаления газов; 4 — продувка системы удаления газов

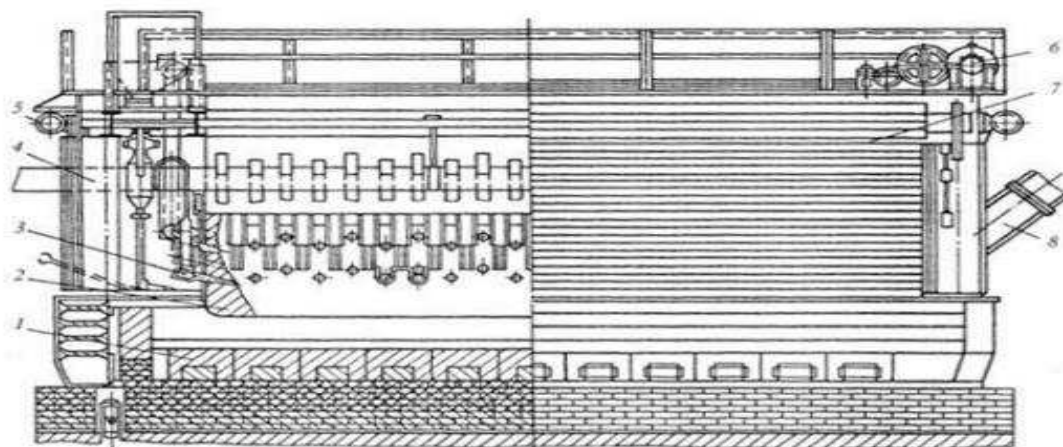
Рисунок 3 — Система газоудаления электролизера «ЭкоСодерберг»

На электролизерах БТ конструкция катодного устройства схожа с конструкцией стандартного (рядового) электролизера ВТ.

Анодное устройство электролизера БТ состоит из стальной анодной рамы, которая с помощью стальных канатов и системы полиспасов подвешивается на металлоконструкции. По мере сгорания анода и его опускания для поддержания установленного межэлектродного расстояния одновременно с ним опускается анодная рама. Токоведущими являются два нижних ряда штырей. Они подключаются к анодной ошиновке с помощью медных или (чаще) алюминиевых спусков. Стальные токоведущие анодные штыри забиваются под определенным углом в боковые поверхности анодного массива в верхних зонах, где еще не прошли процессы спекания анода, и по мере сгорания анода перемещаются вместе с анодом в нижние, более горячие зоны, где спекаются со скоксовавшимся массивом и при достижении определенных температур воспринимают токовую нагрузку.

Когда становится вероятным выход нижнего конца штыря из тела анода и контакт с электролитом, штырь извлекается из тела анода и забивается в верхний горизонт. Электролизеры БТ снабжены укрытием для сбора вредных веществ, выделяющихся при электролизе. Укрытие монтируется на каркасе и имеет сверху газосборный колпак и шторы (навивные, створчатые и др.), закрывающие боковые стороны электролизера.

По-разному осуществляется и эвакуация анодных газов, образующихся в процессе электролиза на электролизерах разных типов. На электролизерах БТ все устройство, ограниченное коркой электролита и боковыми поверхностями анода, перекрыто шторными укрытиями. Анодные газы, содержащие горючий оксид углерода, выделяются через специально устраиваемые отверстия в корке электролита «огоньки». При этом горючие компоненты анодного газа сгорают, а продукты горения удаляются с отсасываемой от электролизера газовой воздушной смесью. На рисунке 4 представлена конструкция электролизера БТ.



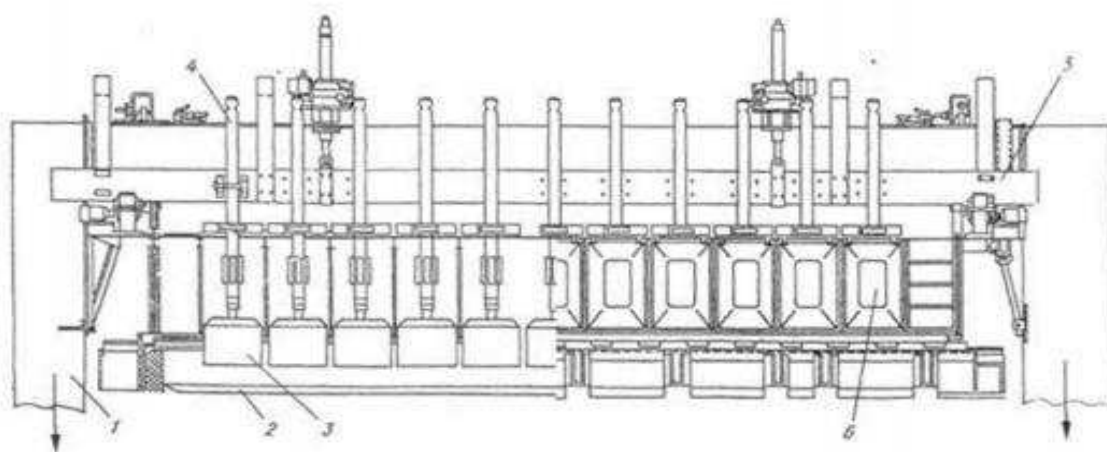
1 — катодные угольные блоки; 2 — анодный массив; 3 — анодный токоведущий штырь; 4 — анодная шина; 5 — механизм подъема штор; 6 — механизм перемещения анода; 7 — шторное укрытие; 8 — патрубок отсоса газов

Рисунок 4 — Электролизер БТ

Электролизеры ОА отличаются от рассмотренных выше электролизеров ВТ и БТ конструкцией анодного устройства. Обычно электролизеры ОА имеют многоблочный анодный массив. Число анодных блоков зависит от их размеров.

Анодами служат формированные и прессованные угольные блоки, обожженные в печах при конечной температуре 1100 °С — 1200 °С. После обжига анодов в них монтируются анододержатели, в комплекте с которыми они поставляются в корпус электролиза. Аноды присоединяются к анодным шинам с помощью анододержателей, алюминиевая штанга которых прижимается специальным зажимом к шине, а стальная (ниппели) закрепляется в ниппельных гнездах блока с помощью чугунной заливки. Для перемещения анодного массива на электролизере имеется подъемный механизм.

Укрытие электролизера ОА предназначено для сбора и удаления образующихся вредных веществ. Газы направляются на улавливание ценных компонентов и регенерацию фторсолей. На рисунке 5 представлена конструкция электролизера ОА.



1 — анодная шина; 2 — катодное устройство; 3 — ОА; 4 — анодные штанги;
5 — анодная рама; 6 — створки укрытия

Рисунок 5 — Электролизер ОА

2. Анодный эффект

В ходе электролиза на аноде периодически возникает явление, называемое анодным эффектом или, по производственной терминологии, «вспышкой» [12]. Анодный эффект проявляется в прекращении нормального процесса электролиза с выделением анодных газов, в резком повышении электрического сопротивления на границе анод-электролит и сопровождается свечением множества электрических разрядов на этой границе. Причина возникновения анодного эффекта плохая смачиваемость анода расплавом. При плохой смачиваемости выделяющиеся на аноде пузырьки газа сливаются в сплошную плёнку, которая оттесняет расплав от поверхности электрода (рисунок 6). Электрохимическая природа анодного эффекта имеет ряд доказательств, но, несмотря на многочисленные исследования, природу анодного эффекта нельзя считать окончательно выясненной [13]. Существуют разные предположения по причине возникновения анодного эффекта, но есть общее согласие по одному из вариантов [14]. Это снижение концентрации глинозема в электролите ниже 1,5% [15]. Не стоит забывать о таком важном факторе, как безопасность. Зачастую на производстве ликвидация АЭ производится вручную, путем загрузки в криолит деревянного шеста длиной не менее 3-х метров, при том, что АЭ сопровождается сильными искрами и образованием дуг, которые не безопасны для оператора. Так же при резком нагреве криолита, происходит усиленное образование летучих ПФУ соединений. Выделение SF_4 происходит в течении всего АЭ, в то же время, выделение C_2F_6 начинается вместе с АЭ и заканчивается через 1-2 мин [16]. Данные соединения пагубно влияют на озоновый слой Земли. Изначально считалось, что наступление анодного эффекта сигнализирует о нормальной работе электролизера, но на данный момент отрицательное влияние перевешивает.

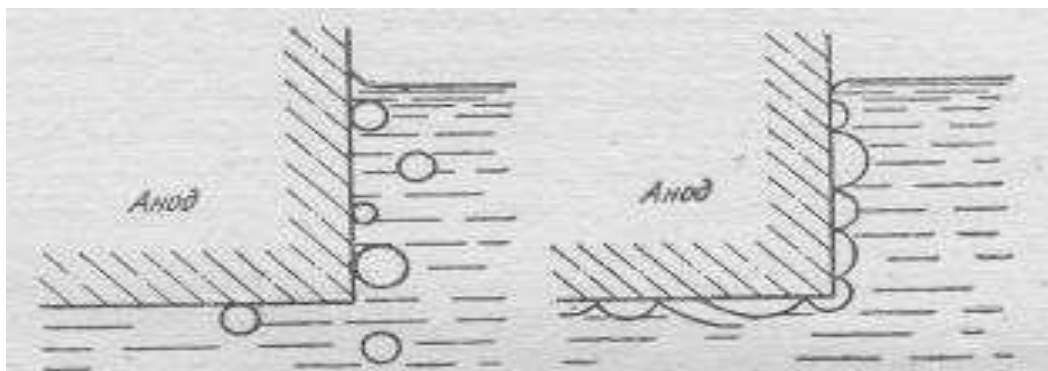


Рисунок 6 Образование газовой плёнки на угольном аноде при анодном эффекте

При минимизации количества вспышек (АЭ) можно снизить расход электрической энергии на 250-300 кВт·ч/т Al [17].

Явление анодного эффекта характеризуется следующими признаками:

- 1) Напряжение на ванне резко возрастает с 4,5- 5,0В до 30-40В, а иногда до 120 В.
- 2) Между катодом и анодом в электролите появляется световая полоса, характеризующаяся жёлтым или фиолетовым цветом и состоящая из мельчайших искр.
- 3) На аноде прекращается образование пузырьков газ.
- 4) Мениск электролита в электролизёре становится из вогнутого выпуклым.
- 5) На границе расплава с анодом возникает тонкая газовая плёнка, и электролит оказывается как бы отеснённым от поверхности анода.

Если ванна работает нормально, анодный эффект характеризуется резким скачком напряжения и возникает через одинаковые промежутки времени, соответствующие загружаемым в ванну порциям глинозема и рабочей силе тока. Если анодный эффект сильно запаздывает или возникает преждевременно и напряжение на ванне во время анодного эффекта поднимается незначительно или пульсирует («мигающая» или «тусклая» вспышка), ванна работает ненормально и нуждается в особо внимательном надзоре и обслуживании.

В случае если ванна показала «тусклую» или мигающую вспышку, необходимо поднять анод до устойчивой «ясной» вспышки и произвести её гашение. Далее технолог обязан выяснить причину неустойчивой вспышки (неровность на аноде или его перекося, запыленность электролита, горячий ход и др.) и принять меры по её устранению [18].

Во время анодного эффекта резко снижается смачивание угля электролитом, что способствует интенсивному отделению угольной пены и очищению электролита. Поэтому, если электролит сильно запылен, то возникновение анодного эффекта следует использовать для снятия «сухой» угольной пены. Можно также согнать пену с углов к центру продольных сторон ванны для лучшего сгорания, а углы и слабо работающие участки анода прочистить скребками. До следующей обработки большая часть этой пены сгорает.

У электролизеров с большими глиноземными осадками и кислыми электролитами могут возникать «негаснущие» вспышки. Как правило, негаснущая вспышка происходит после взмучивания осадков или при неумелом гашении обычной вспышки. Природа таких вспышек иная, чем обычных вспышек: скачок напряжения при негаснущей вспышке обусловлен высоким сопротивлением электролита из-за появления в нем большого количества взвеси глинозёмных осадков. Осадок изолирует часть подошвы анодов и вызывает рост контактного сопротивления анод-электролит. Поэтому обычными методами негаснущую вспышку не погасить и продолжительность её может составлять 30-40 мин и более.

Для ликвидации негаснущей вспышки в ванне переплавляют некоторое количество твердого металла, одновременно поднимая анод и отрывая его подошву от осадка. Если электролит перегрет, его охлаждают обратным электролитом и свежим криолитом. По мере охлаждения ванны частицы глинозема оседают, сопротивление электролита снижается, и напряжение приходит в норму.

При длительной вспышке такой природы возможен сильный перегрев ванны и начало образования карбидов. В аварийном случае для прекращения негаснущей вспышки требуется кратковременное снижение силы тока на серии или полное отключение электролизёра с помощью шунтов.

Если длительная вспышка - результат холодного хода электролизёра, то устранение её возможно путём подъёма анода до устойчивой ясной вспышки, прогрева ванны и утепления её глинозёмом. В данной ситуации важно не допустить взмучивания осадка и появления «негаснущей» вспышки с присущими ей характерными признаками.

3. Гидродинамическая природа анодного эффекта

Впервые явление анодного эффекта наблюдал Бузен в 1854 г., а внешние признаки анодного эффекта, возникающего при электролизе расплавленных солей, были подробно описаны Лоренцем в 1906 г. Однако причины возникновения анодного эффекта до сих пор однозначно не установлены. В литературе имеется несколько точек зрения, которые можно свести к следующим двум гипотезам [19].

По первой гипотезе причиной анодного эффекта является ухудшение смачиваемости анода расплавленным электролитом вследствие уменьшения концентрации поверхностно-активного оксида алюминия. При некотором минимальном содержании оксида алюминия в электролите, когда плотность тока достигает критической величины, поверхностное натяжение на границе «анод - электролит» становится столь большим, что пузырьки анодных газов легко оттесняют расплав от анода, образуя на его нижней поверхности сплошную газовую пленку. Вследствие этого электрическое сопротивление на границе «анод - электролит» резко возрастает, что приводит к увеличению напряжения на ванне с 4,0-4,2 до 40-60 В. и появлению искровых разрядов между подошвой анода и электролитом, т.е. к возникновению анодного эффекта (АЭ). С точки зрения этой гипотезы нельзя объяснить тот факт, что АЭ при электролизе криолитглинозёмного расплава с платиновым анодом не

наблюдается даже при плотности тока более 40 A/cm^2 , хотя краевой угол смачивания достаточно велик (66°). На угольном же аноде в расплаве криолита с 15%-ным содержанием Al_2O_3 анодный эффект возникает при сравнительно невысокой плотности тока $i_a = 11,7-104 \text{ A/m}^2$, а угол смачивания в этом случае 56° . Кроме того, с позиций этой гипотезы трудно объяснить резкий скачкообразный переход от нормального течения процесса электролиза к АЭ [20,21].

По второй гипотезе АЭ в алюминиевом электролизере возникает при уменьшении концентрации кислорода, в электролите в результате перехода от разряда кислородсодержащих ионов к совместному разряду их с ионами фтора.

При выделении на аноде фтора изменяется поверхность угольного анода в результате образования на нем слоя промежуточных соединений, распадающихся с выделением углерода и газообразных перфторуглеродов, что в свою очередь приводит к резкому повышению сопротивления на границе «анод - электролит», т.е. к АЭ. Эта гипотеза основывается на неоспоримом факте разряда ионов фтора с образованием перфторуглеродов, начало выделения которых (до 30 об. % в сумме) совпадает с моментом возникновения АЭ. Но эта гипотеза не объясняет, в чем именно состоит изменение поверхности анода при разряде ионов фтора: образуется ли на нем слой промежуточных соединений, распадающихся с выделением сажистого углерода и газообразных перфторуглеродов, или этот слой является газовым? При этом образование этих соединений так же приводит к изменению смачиваемости поверхности анода электролитом. Между тем на аноде происходит ряд сложных электрохимических процессов, играющих важную роль в возникновении АЭ. Так, во время АЭ происходит изменение состава анодных газов. Если при стационарном технологическом режиме процесса электролиза газ состоит из 25% CO и 75% CO_2 , то во время АЭ состав газа следующий, об. %: CO 50; CO_2 25; CF_4 22,5; C_2F_6 2,5. Именно эти данные подтверждают механизм совместного разряда кислородсодержащих ионов с ионами фтора. Этот переход возникает вследствие поляризации анода, при которой достигается потенциал разряда

фторсодержащих ионов $4F - 4e + C = C F_4$. Известно, что поляризация анода имеет реакционный и диффузионный характер. С ростом плотности тока или с падением концентрации глинозема доля диффузионного перенапряжения возрастает. Поэтому переход от разряда кислородсодержащих ионов к совместному их разряду с фторсодержащими ионами следует объяснить наличием диффузионного перенапряжения. Однако такая электрохимическая трактовка АЭ не объясняет того факта, что возникновение АЭ связано с нарушением смачивания анода электролитом. Можно предполагать, что разряд фторсодержащих ионов происходит так же, как ионов кислорода - через стадию хемосорбции с образованием промежуточных соединений. Распад этих соединений и десорбция $C F_4$ происходят замедленно, что приводит к покрытию поверхности анода этими соединениями. Известно, что при взаимодействии фтора с графитом происходит образование ряда перфторуглеродов, которые характеризуются очень низкой электропроводностью. Возможно, что эти соединения не смачиваются криолитовыми расплавами, и образование их приводит к возникновению АЭ. Однако непосредственного доказательства существования подобного рода соединений на подошве угольного анода во время АЭ до сих пор не имеется [22].

Таким образом, ни первая, ни вторая гипотезы не могут в точности объяснить причину возникновения анодных эффектов.

Увеличение разности потенциалов и, как следствие, интенсификация процесса выделения тепловой энергии при возникновении анодного эффекта приводят к перегреву электролита и нарушению теплового равновесия электролизера (растворение настыли). Анодный эффект вызывает повышение расхода электроэнергии (приблизительно на 1,5%), увеличивается расход фтористых солей в результате увеличения скорости их испарения при перегреве электролита, уменьшается катодный выход по току, усложняется работа тиристорных преобразователей тока (сокращается срок их службы). Поэтому необходимо уменьшение числа анодных эффектов или работать при их отсутствии. Между тем возникновение анодного эффекта связано с обеднением

электролита глиноземом, т.е. увеличение разности потенциалов в начале возникновения анодного эффекта является своеобразным методом контроля работы ванны (нормальной выработки глинозема). Анодный эффект характерен только для угольных анодов. На других материалах его возникновение практически невозможно [23].

Краевые углы смачивания электролитом угольной поверхности уменьшаются по мере роста концентрации глинозема, т. е. смачивание улучшается. Поэтому возникновение анодного эффекта на промышленных ваннах (в гальваностатических условиях) можно представить следующим образом. При больших содержаниях глинозема электролит как бы «отклинивает» пузырек газа, он легко отделяется от поверхности анода, условия для слияния пузырьков отсутствуют. При малых содержаниях глинозема, когда краевой угол становится большим и смачивание электролитом угольной поверхности ухудшается, пузырьки газа распластаются по поверхности анода и долго на ней удерживаются. Дальнейшее понижение концентрации глинозема приводит к массовому слиянию пузырьков и возникновению анодного эффекта

Итак, анодные эффекты оказывают существенное влияние на тепловой режим электролизера и при необходимости могут быть использованы для разогрева расплава. Вместе с тем следует постоянно помнить, что во время анодного эффекта и сразу же после его устранения, резко снижается производительность электролизера (одна из причин снижения выхода по току). Расход электрической энергии в этот период, при неизменной силе тока, возрастает во столько раз, во сколько величина напряжения анодного эффекта выше величины рабочего напряжения на нормально работающем электролизере. Следовательно, производительность электролизера находится в прямой зависимости от продолжительности анодных эффектов. Величина потери производительности электролизера для определенной продолжительности и частоты анодных эффектов, выраженная в процентах, постоянна. Если принять производительность электролизера во время

анодного эффекта равной нулю, то при продолжительности анодного эффекта (n), равной 1 мин, и частоте (m), равной единице в сутки на одном электролизере, величина потери производительности электролизера составляет 0,0694 % [10].

Для определения потери (p, t) алюминия от анодных эффектов в каждом конкретном случае достаточно иметь данные о производительности (p, t) электролизера, продолжительности (мин) и частоте анодных эффектов (количестве в сутки на один электролизер: $p=6,94 \cdot 10^{-4} mn$.

Для определения потерь алюминия, выраженных в процентах, можно использовать зависимость $p=6,94 \cdot 10^{-2} mn$.

При этом необходимо знать, что данная зависимость учитывает только минимальные потери алюминия и только за время протекания анодного эффекта. Однако некоторое время после анодного эффекта электролизер работает с пониженной производительностью. Количественную величину этих потерь учесть невозможно.

Известно, что расход электрической энергии пропорционален частоте (m), продолжительности (n , мин), напряжению (V, B) анодного эффекта и возрастает пропорционально росту мощности электролизеров.

Производя простейшие расчеты, легко убедиться, что при возникновении анодного эффекта только на одном современном электролизере большой мощности (сила тока 150—175 кА) продолжительностью 1,5 мин и напряжением 30 В расход электрической энергии с учетом снижения производительности электролизера составит 120—140 кВт.ч. Этой энергии достаточно, чтобы полностью удовлетворить месячную потребность в ней благоустроенной городской квартиры.

Для определения удельного расхода электрической энергии (W , кВт.ч/т) от анодного эффекта можно пользоваться зависимостью $W = 206,68 mn V : \eta_T$, где η_T — выход по току, %.

Анализ работы отечественных и зарубежных серий электролиза алюминия показывает, что число анодных эффектов в сутки на каждом

электролизере колеблется в значительных пределах от 0,3 до 3, а их продолжительность от 1 до 4 мин. Это указывает на имеющиеся резервы увеличения производительности электролизеров и дальнейшего снижения расхода электрической энергии.

Пользуясь приведенными зависимостями, легко подсчитать, что при частоте вспышек, равной 0,5 в сутки, достаточной для контроля за ходом процесса, и их продолжительности не более 1 мин, что вполне достижимо при современном уровне техники, можно увеличить производительность электролизера как минимум на 0,4 % и добиться снижения удельного расхода электрической энергии при напряжении вспышки в обоих случаях 30 В и в выходе по току 85 % в размере 403 кВт.ч/т.

Для серии производительностью 100 тыс. т алюминия в год минимальный прирост производства алюминия в приведенных выше условиях составит около 400 т, а снижение расхода электрической энергии за этот период 40,3 млн. кВт.ч, что обеспечит потребность в электроэнергии городского района с населением около 25 тыс. жителей в течение года.

4. Проблемы выделения перфторуглеродов при нарушении технологических параметров процесса производства алюминия

Основной стратегией современных алюминиевых предприятий является ведение процесса электролиза без технологических отклонений, которые снижают технико-экономические показатели производства.

Процесс производства алюминия сопровождается выделением вредных газов (CO_2 , ПФУ), термином ПФУ здесь подразумеваются вещества CF_4 и C_2F_6) образуются в реакции углерода анода с расплавом криолита при нарушении технологических параметров процесса, известных как «анодный эффект» [24].

Данные соединения являются парниковыми газами, и в алюминиевой промышленности проводятся активные мероприятия по их сокращению. С 1990 по 2008 г. сокращение выбросов ПФУ достигло 90 %.

Перфторуглероды – результат производства алюминия, растворителей и электроники. Они используются в диэлектриках, носителях тепла, хладагентах, смазочных маслах и даже в качестве искусственной крови. Их можно получить только путём химического синтеза. Как большинство фторсодержащих газов, они опасны для окружающей среды. Их парниковый потенциал оценивают в сотни раз выше, чем у углекислого газа [25].

В процессе электролиза алюминия наиболее значительные выбросы это:

- диоксид углерода (CO_2) в результате реакции углерода углеродных анодов с оксидом алюминия с образованием металлического алюминия;
- перфторуглероды (ПФУ) – выбросы CF_4 и C_2F_6 в результате анодных эффектов. CF_4 и C_2F_6 .

При обычном способе алюминий образуется у катода, а углерод расходуется у анода согласно реакции электролитического восстановления алюминия:



Большая часть диоксида углерода выделяется в результате реакции электролиза углерода анода с глинозёмом (Al_2O_3). Потребление предварительно обожжённых угольных анодов и массы Содерберга является основным источником выбросов диоксида углерода при производстве первичного алюминия.

Реакции, приводящие к выбросам CO_2 , хорошо понятны, и эти выбросы напрямую связаны с объёмами производства алюминия через фундаментальные электрохимические уравнения восстановления алюминия на углеродном аноде и окисления в термических процессах.

ПФУ (CF_4 и C_2F_6) являются мощными парниковыми газами с потенциалами глобального потепления, соответственно, в 6630 и 11100 больше, чем CO_2 . Выбросы ПФУ связаны с анодным эффектом. Хотя хорошо известные высоковольтные анодные эффекты практически не

происходят, нарастает озабоченность, связанная с низковольтными анодными эффектами, вызванная тем, что в то время, когда один анод выделяет ПФУ, на других анодах идет нормальная анодная реакция. По напряжению электролизера это определить не просто, анодный эффект может быть незамеченным в течение длительного времени.

Следует отметить, что выделение C_2F_6 начинается вместе с АЭ и заканчивается через 1–2 мин, в то время как выделение CF_4 происходит постоянно, пока АЭ не будет устранен. Таким образом, уменьшение количества выбросов ПФУ возможно только при уменьшении числа АЭ во время электролиза алюминия.

По данным статьи профессора Н.Vogt [26], зарождение анодного эффекта связано со смачиванием и гидродинамическими факторами, т.е. изменением формы пузырей при снижении концентрации глинозема в электролите. Нет никакого сомнения в том, что пузырь в покое покрывает большую площадь при увеличении угла смачивания. Основная идея Н.Vogt заключалась в том, что при снижении концентрации глинозема пузыри растут вместе и образуют адгезивную когерентную пленку. Данный эффект отчасти подтверждается более ранними данными по углу смачивания как функции концентрации глинозема в криолитовых расплавах. По нынешним данным предполагается, что анод не смачивается при низких концентрациях глинозема и хорошо смачивается при концентрациях на грани насыщения.

Н.Vogt не упомянул, что повышение напряжения, связанное с анодным эффектом, и при разложении электролита ведет к выделению перфторуроводов (ПФУ). Стандартный потенциал выделения CF_4 всего на 0.99% выше, чем при выделении CO_2 . Таким образом, более вероятной гипотезой наступления анодного эффекта является уменьшение концентрации глинозема, приводящее к высокому концентрационному перенапряжению и, в сочетании с перенапряжением активации анодное напряжение повышается и приводит к выделению ПФУ. Поскольку смачивание во многом зависит от химических веществ, абсорбированных на

поверхности, вероятно, что анод в данном случае полностью лишен смачивания, что приводит к распределению газа по поверхности таким же образом, каким бензин расплывается по поверхности воды [27].

5. Явление смачивания при электролизе алюминия

Поверхностное натяжение и смачивание имеют большое значение во всех промышленных процессах, и электролиз алюминия исключением не является. Обнаружено, что расплавы с низкой и средней концентрацией не смачивают углерод (во время погружения), но анод хорошо смачивается в расплавах, насыщенных глиноземом. Рассматривается механизм анодного эффекта.

Некоторые явления во многом зависят от смачивания между электролитом или металлом и твердыми веществами. Смачивание между электролитом (осадком) и материалом катода представляется предпосылкой проникновения электролита и натрия в углерод катода, важную роль в износе катода возможно, также играет смачивание. Что касается анода, смачивание между электролитом и анодом важно для определения размера пузырей и, следовательно, для движения пузырей и омического сопротивления, вызванного наличием пузырей. В конечном итоге смачивание оказывает воздействие на поток электролита и выход по току. Кроме того, смачивание (или уменьшение смачивания) также связано с анодным эффектом.

Обнаружено, что угол смачивания между пузырями и анодом уменьшается с увеличением концентрации глинозема. Подтверждено, что расплав с содержанием 1 вес % глинозема уменьшает смачивание, а анод хорошо смачивается при концентрации на грани насыщения (8 вес %). На лабораторном электролизере с вертикальным анодом было обнаружено, что при повышении концентрации глинозем размер пузырей уменьшается, анодный эффект инициируется при увеличении угла смачивания, вызванного снижением концентрации глинозема, что ведет к увеличению покрытия

поверхности пузырями и, в итоге, к адгезивной газовой пленке на поверхности.

Изменение выбросов CO_2 на тонну алюминия, происходящее от года к году, не должно превышать $\pm 10\%$, исходя из согласованности основных процессов, приводящих к выбросам CO_2 . В отличие от CO_2 , количество выбросов ПФУ на тонну алюминия может меняться от года к году в интервале до $\pm 100\%$. Повышение удельных выбросов ПФУ может происходить вследствие нестабильности процесса. Повышение частоты и длительности анодного эффекта может происходить вследствие воздействия таких факторов, как непредвиденные перебои электроснабжения, изменение источников сырья для производства алюминия, проблемы в работе ванны и увеличение силы тока на ванну с целью увеличения производства алюминия [28].

Понижение удельных выбросов ПФУ может происходить в результате снижения частоты и длительности анодного эффекта, обновления технологии (например, установка точечных фидеров), улучшения рабочей практики и контроля сырья.

6. Анодный эффект и МГД - нестабильность в алюминиевом электролизере, контроль параметров для их прогноза

Как уже было сказано выше, основной стратегией современных алюминиевых предприятий является ведение процесса электролиза без технологических отклонений, которые снижают технико-экономические показатели производства. Сложность управляемости процесса электролиза алюминия и снижения числа отклонений в электролизере связана с проблемами технологической диагностики [17]. Некоторые параметры, такие как обратная ЭДС или удельное сопротивление электролита, не контролируются из-за отсутствия средств измерений. Такие показатели, как концентрация глинозема в электролите, межполюсное расстояние, температура, криолитовое отношение, уровень металла и электролита

регистрируются периодически (1 раз в 1...3 суток) путем ручных измерений. Из-за большой инертности процесса контроля большинства параметров алюминиевый электролизер находится в технологически разбалансированном состоянии [30]. Исследованиям влияния технологических характеристик процесса электролиза посвящено ряд работ, в которых рассматриваются отдельные элементы технологических режимов. В то же время комплексное решение управляемости процесса остается до конца не решенным.

При производстве алюминия электролизом расплава криолита и растворенного в нем глинозема обязательным технологическим условием является поддержание заданной концентрации глинозема в расплаве. Это обеспечивается постоянной подачей глинозема в расплав криолита. При нарушении подачи глинозема возникает нарушение границы раздела образовавшегося металла и электролита. При недостатке концентрации глинозема возникает так называемый «анодный эффект», который приводит к резкому снижению производительности процесса получения металлического алюминия. При этом возникает перегрев электролита, что приводит к потере фтористых солей. Существующие системы автоматизации только фиксируют проявление тех или иных технологических отклонений. Контроль технологического состояния электролизера и прогноз технологических отклонений по приведенному напряжению за последние десятилетия показали низкую эффективность. На данный момент не существует систем, позволяющих производить достоверную технологическую диагностику ванны и прогнозирование технологических отклонений. Отсутствие достаточного набора измеряемых технологических параметров для оценки текущего состояния ванны обуславливает низкую точность прогноза. Все это приводит к необходимости поиска более совершенных методов диагностики и контроля. Ранее считалось, что возникновение анодного эффекта (АЭ) имеет свою положительную сторону, т. к. сигнализирует об истощении глинозема в электролите и позволяет косвенно судить о состоянии ванны и

очистить электролит от угольной пены [30]. В настоящее время отрицательные свойства перекрывают положительные стороны, и усилия направлены на ограничение числа анодных эффектов (АЭ). На некоторых заводах достигается снижение количества АЭ до 0,03 ед./сут, ч/т Al [2], что позволяет снизить расход электроэнергии на 150...200 кВт улучшить экономические показатели процесса электролиза, но избежать полностью АЭ по-прежнему не удастся. Проявления МГД - нестабильности в электролизере включают в себя статический перекос границы металл-электролит, волнообразование, циркуляцию электролита и металла, в значительной степени определяют процессы тепло и массопереноса в ванне. С одной стороны, деформация и волнение поверхности металла, значительная конвекция расплава способствуют растворению алюминия в электролите, интенсифицируют протекание обратной реакции – Al с CO₂ и, как следствие, – увеличение межполюсного расстояния. С другой стороны, необходимо выравнивать температурное поле и добиваться однородной концентрации компонентов электролита, что требует развитого течения в ванне [13].

Для устранения отрицательного влияния «анодного эффекта» предлагается повышать качество глинозема с целью более полного его растворения в электролите. Предлагается усилить магнитогидродинамические характеристики электролизера, что обеспечит уменьшить анодно-катодное расстояние и полностью погасить «анодный эффект». Одним из вариантов предлагается изменение конфигурации электролизера для повышения скорости перемешивания расплава в ванне. Дальнейшим шагом в исследовании процессов в электролизере была попытка создать на основе моделирования виртуального вида ванны электролизера и происходящие в ней процессы. Цифровая обработка модельного процесса позволит визуализировать процессы и использовать полученные результаты при проектировании новых поколений электролизеров. Однако в отечественных и зарубежных работах не рассматриваются вопросы непрерывного контроля комплекса параметров процесса, таких как

температура электролита, состав и соотношение составляющих анодного газа, отношение плотностей расплава электролита и алюминия, толщина гарнисажа и ряда других характеристик. Исследование взаимодействия комплекса параметров процесса на возникновение и протекание «анодного эффекта» позволит значительно усовершенствовать процесс электролиза и повысить производительность электролизера.

Электрохимическая природа анодного эффекта имеет ряд неопровержимых доказательств, но, несмотря на многочисленные исследования, природу анодного эффекта нельзя считать окончательно выясненной.

По мере уменьшения концентрации глинозема, повышается температура, уменьшается вязкость электролита, снижается разность плотностей электролита и расплавленного алюминия, что подразумевает уменьшение энергетических затрат на выход газов из под анода. В таких условиях газовые пузырьки образуются гораздо большего размера, чем газовые пузырьки, образуемые при больших значениях концентрации глинозема. Повышение температуры и более длительное пребывание анодных газов в соприкосновении с углем приводит к изменению состава газов; содержание углекислого газа сразу, скачком, понижается до 20...30 %, содержание окиси углерода повышается до 40...50 %, CF_4 повышается до 20 %. Это способствует выделению фтора из электролита, образующего диэлектрическую пленку из перфторуглеродов, изменяя смачиваемость таким образом, поверхности подошвы анода, и отходящие газы начинают скапливаться под анодом [31].

В ходе химической реакции, увеличивается величина ЭДС и снижается сопротивление электролита. Термодинамические расчеты показывают, что напряжение ЭДС в этом случае оказывается равным 2,2 В, что совпадает с ЭДС, измеренной на промышленных ваннах в момент наступления анодного эффекта. Рабочее напряжение, когда обратная ЭДС имеет нелинейную зависимость от удельного сопротивления электролита, в условиях

переменного межполюсного расстояния, может оставаться практически неизменным. Увеличение напряжения обратной ЭДС может нивелироваться за счет снижения величины удельного сопротивления и соответственно падения напряжения в электролите (рисунок 7).

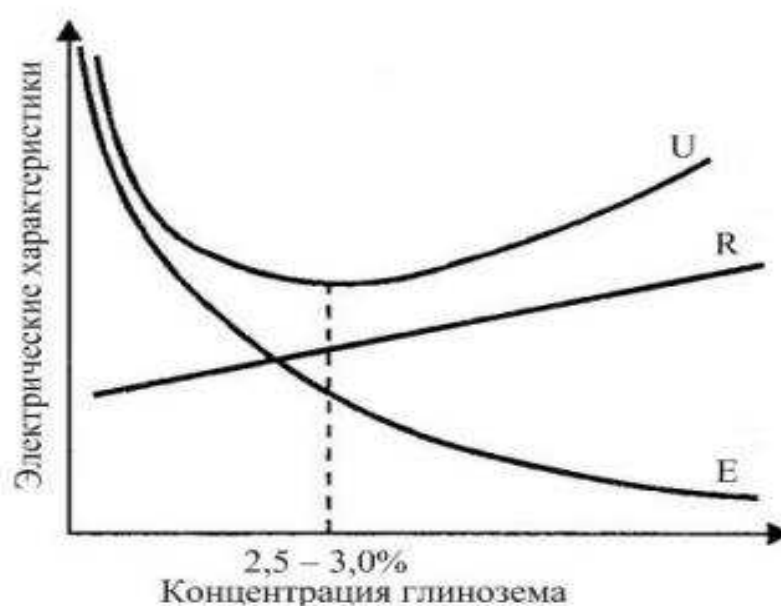


Рисунок 7 Зависимость напряжения – U, сопротивления – R и обратной ЭДС – E от концентрации глинозема

Плотность тока на свободной поверхности сильно увеличивается, потенциал анода становится все более положительным и пассивируется до потенциала, достаточного для разряда фторсодержащих ионов, вместе с ионами кислорода на аноде начинают разряжаться ионы фтора, концентрация перфторуглеродов возрастает до 30 %.

Поскольку средняя величина тока серии практически неизменная, это вызывает перераспределение тока с его концентрацией под анодом в местах наименьшего сопротивления газовой пленки с локальным увеличением плотности тока и падения напряжения [32]. Наличие у поверхности анода фторсодержащих соединений провоцирует дальнейшее развитие пассивации. При достижении перфторуглеродами определенной концентрации в объеме образующихся анодных газов, начинается процесс поглощения

перфторуглеродами кислорода с образованием COF_2 , который распадается только при высоких температурах.

Выделение CF_4 происходит в течении всего АЭ, в то же время, выделение C_2F_6 начинается вместе с АЭ и заканчивается через 1...2 мин. [33].

Несмотря на линейную зависимость растворимости кислорода в перфторуглеродах, реакция поглощения представляет собой лавинообразный процесс, поскольку перфторуглероды поглощая кислород, провоцируют дальнейшее образование ионов фтора, которые образуют с углеродом анода дополнительное количество перфторуглеродов. Образование перфторуглеродов изолирует большую часть поверхности подошвы анода и увеличивает переходное сопротивление между электролитом и анодом, что приводит к резкому повышению напряжения. В этих условиях ток проходит через газовую пленку за счет искрового, а также тлеющего разрядов [34]. Это вызывает увеличение тепловой мощности в этой среде, и как следствие резкое локальное увеличение температуры в поверхностном слое электролита, что так же дополнительно стимулирует увеличение образования перфторуглеродов.

Распределение тока в металле зависит от конструктивных (ошиновка, геометрия ванны, конструкция блокблюмс) и технологических (сила тока, высота металла, состояние формы рабочего пространства, осадки) параметров электролизера [35]. Горизонтальные токи в металле направлены от центра ванны к торцам и краю настыли, а величина тока, направленного от бортов к границе настыли, больше тока, протекающего в центре.

Взаимодействие магнитного поля с током проявляется не только в перекосе поверхности расплавленного металла. Исследования магнитогидродинамических процессов в электролизере показали, что поверхность расплавленного металла находится в состоянии непрерывного волнения и при этом высота волн может достигать 45 мм. Таким образом,

высота волны сравнима с величиной межполюсного расстояния, что приводит к местным коротким замыканиям.

Высокая скорость циркуляции металла обеспечивает активный перенос глинозема в электролите и по подине, обеспечивая рост, и таяние настыви, перемещение осадка, образование коржей на подине [36].

У разных авторов частоты волнения при МГД - нестабильности разнятся: от 0,07 до 0,05 Гц, а полосы частот от 0,1 до 1,2 Гц [37]. Это связано с тем, что частоты и амплитуды волнений поверхности металла индивидуальны для каждого электролизера и зависят от целого ряда различных факторов:

- конструкции электролизера и ошиновки;
- величины тока и его распределения;
- геометрии формы рабочего пространства;
- концентрации глинозема и т. д.

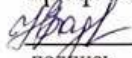
Ключом к решению вопроса по сокращению технологических отклонений является совершенствование технологии контроля и управления электролизером, которая непосредственно влияет на технико-экономические характеристики производства и требует модернизации, как в методическом плане, так и в плане аппаратной реализации.

Существующие системы контроля технологического состояния ванны ориентированы на отслеживание лишь одного из многих технологических параметров электролизера, в частности приведенного напряжения. Это ведет к получению односторонней и далеко не полной информации о ванне.

[Изъято 49 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


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

Магистерская диссертация

22.04.02.02 «Металлургия цветных металлов»
код и наименование магистерской программы


Использование альтернативных материалов для устранения анодных эффек-
тов на электролизерах Содерберга
тема

Научный Руководитель


подпись, дата 10.06.20 к.т.н., доцент
должность, уч. степень

А.И.Рюмин
инициалы, фамилия

Выпускник


подпись, дата 10.06.20


Р.Р. Богданов
инициалы, фамилия

Рецензент


подпись, дата 10.06.20 директор по экол. ОТ и пром. безоп.
должность, место работы

А.А. Гавриленко
инициалы, фамилия

Консультант экономического
раздела


подпись, дата 07.07.2020 к.э.н., доцент
должность, уч. степень

Т.В. Твердохлебова
инициалы, фамилия

Красноярск 2020