

УДК 666.762.8: 669713.7

Д.Д.ШАРИПОВ, аспирант, *jaha\_spb@mail.ru*  
В.Ю.БАЗИН, канд. техн. наук, доцент, *bazhin-alfoil@mail.ru*  
Санкт-Петербургский государственный горный университет

D.D.SHARIPOV, post-graduate student, *jaha\_spb@mail.ru*  
V.Y.BAZHIN, PhD in eng. sc., associate professor, *bazhin-alfoil@mail.ru*  
Saint Petersburg State Mining University

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В МОЩНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

Объектом исследования является современный алюминиевый электролизер с обожженными анодами (ОА) мощностью 175 кА Таджикского алюминиевого завода. При повышении токовой нагрузки изменяются физические условия перемещения компонентов расплава, которые связаны с увеличением скорости движения слоев металла и электролита в электролизной ванне. Изменение гидродинамического состояния криолит-глиноземного расплава зависит от корректировки содержания основных компонентов расплава по криолитовому отношению (КО) и обеспечения максимальной эффективности процесса.

**Ключевые слова:** алюминий, криолитовое отношение, обожженный анод, глинозем, кислый электролит.

## EFFECTIVENESS OF USING ACID ELECTROLYTE IN POWERFUL ELECTROLYZER

The object of study is a modern aluminum electrolysis with prebaked anodes with 175 kA Tajik Aluminum Plant. When the load current change the physical conditions of displacement components of the melt, which are associated with higher speeds layers of metal and the electrolyte in the electrolytic bath. Changes in hydrodynamic conditions bath melt lead to the need to adjust the content of the main components of the melt on the bath ratio, to ensure maximum efficiency of the process.

**Key words:** aluminum, bath ratio, pre baked anodes, alumina, acid bath.

В настоящее время на Таджикском алюминиевом заводе существуют трудности, связанные с ухудшением технико-экономических показателей процесса электролиза алюминия. В первую очередь это связано с использованием малоэффективной поточной обработки электролизеров и работой с электролитами с КО = 2,6-2,8. В таких условиях глинозем, загружаемый во время обслуживания, растворяется плохо, образуются криолит-глиноземные осадки и процесс происходит при повышенной температуре (960-970 °C). Это способствует низкой эффективности процесса. На алюминиевых

заводах преобладает тенденция интенсификации производства, т.е. работа мощных алюминиевых электролизеров на высокой плотности тока (более 0,9 А/см<sup>2</sup>).

Переход на работу с электролитами с низким криолитовым отношением (КО = 2,2-2,5) связан с несколькими факторами. В первую очередь, с изменением плотности электролита, способствующей лучшему разделению слоя металла и электролита. Другой важный фактор – с увеличением вязкости электролита затрудняется появление металлического тумана, тем самым улучшается транспортировка глинозема в электролит.

Также существенно уменьшается поверхностное натяжение на границе контакта с воздушными слоями, что облегчает выделение газов и снижает их растворение. При низком криолитовом отношении переход натрия в угольную футеровку алюминиевого электролизера осложнен.

Самым главным достоинством работы на кислых электролитах является снижение температуры ликвидуса, что позволяет при низкой температуре электролита ( $948\text{--}955^{\circ}\text{C}$ ) увеличить токовую нагрузку на серии на 7–10 %. Электролизеры на силу тока 175 кА при работе на оптимальном составе кислых электролитов могут эксплуатироваться на силу тока 180 кА.

В процессе электролитического получения алюминия постоянно происходит изменение баланса по фтору, сопряженное с изменениями состава электролита и криолитового отношения. Расход фторида алюминия происходит в следующих процессах:

- испарение с открытой поверхности;
- гидролиз в результате взаимодействия с водяными парами;
- нейтрализация примесей, входящих в состав глинозема  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$ ;
- выход с пузырьками анодных газов;
- интенсивный выброс перфторуглеродов во время анодного эффекта.

В процессе электролиза криолитовое отношение подвержено значительным изменениям, которые обусловлены потерями фтора с отходящими газами и другими факторами. Корректировка КО осуществляется загрузкой в мощный электролизер фтористых солей и компонентов, которые подаются либо на корку во время замены анодов электролизера или с помощью устройств автоматизированного питания.

В течение долгих лет концентрация фторида алюминия в электролите определяется методом спектрального анализа в лаборатории на основании проб, отбираемых из каждого электролизера. Однако для более достоверного анализа КО наиболее приемлем рентгенодифрактометрический спектрометр с дифракционным каналом ARL. С помощью рентгенографического аппарата можно сократить срок между пробами и

анализами для каждой ванны в течение суток. Результаты и стабилизация КО достигаются за счет логистики.

В кислых электролитах значительно уменьшается вероятность разряда на катоде ионов  $\text{Na}^+$  (возрастает доля ионов  $\text{Al}^{3+}$  в расплаве), что благоприятно влияет на выход алюминия по току. Таким образом, уменьшение КО приводит к возрастанию выхода алюминия по току. При избытке фторида алюминия  $\text{AlF}_3$  (около 5–6 %) увеличивается напряжение на катоде, которое связано с образованием избыточных кислых настылей при замене анодов и жидкого осадка на подинг электролизера. При содержании фтористого алюминия более 7 % снижается скорость растворения глинозема в электролите. Особенно эта тенденция проявляется при глиноземе мучнистого типа. Однако при загрузке глинозема песчаного типа можно работать на переизбытке  $\text{AlF}_3$ .

Величина упругости пара фторида предполагает образование димеров, а не ионов, как в случае с фтористым натрием\*. Нейтральный расплав в системе  $\text{NaF} - \text{AlF}_3$  соответствует образованию криолита ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Расплавленный криолит полностью диссоциирует на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{AlF}_6^{3-}$ :



Для более кислого расплава с  $\text{KO} = 2,2\text{--}2,5$  (см. таблицу) наиболее вероятно образование смесей  $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ;  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 - \text{NaAlF}_4$ ;  $\text{NaF} \cdot 2\text{AlF}_3 - \text{NaAl}_2\text{F}_7$ . Ион  $\text{AlF}_6^{3-}$  частично диссоциирует на ионы  $\text{AlF}_4^-$  и  $\text{F}^-$ :



Ионы системы  $\text{MF} - \text{AlF}_3$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Na}, \text{K}$ );  $\text{N} = n_{\text{AlF}_3} / (n_{\text{MF}} + n_{\text{AlF}_3})$ , где  $n$  – мольная доля вещества.

\* Металлургия алюминия / Ю.В.Борисоглебовский, Г.В.Галевский, Н.М.Кулагин и др. Новосибирск, 2000. 438 с.

Metallurgy of aluminum / Y.V.Borisoglebsky, G.V.Galevsky, N.M.Kulagin et al. Novosibirsk, 2000. 438 p.

### Образование ионов в криолитовом отношении

Состав расплава	Основные виды ионов	Другие виды ионов
$0 \leq N \leq 0,25$	$F^-$ , $AlF_6^{3-}$	$AlF_4^-$
$0,25 \leq N \leq 0,5$	$AlF_6^-$ , $AlF_4^-$	$F^-$ , $AlF_3$
$0,5 \leq N < 0,25$	$AlF_4^-$ , $AlF_3$	$AlF_6^{3-}$

Криолитовое отношение сильно влияет на величину анионных долей в этих расплавах, а при растворении глинозема в криолитовом расплаве образуются анионы, содержащие алюминий, кислород и фтор. При этом в криолите образуется несколько видов оксифторидных комплексов. Структуры определяются концентрацией глинозема и его качеством. При снижении КО увеличивается удельный расход электроэнергии и ухудшается ряд технологических характеристик электролита, например удельная электропроводность. Зависимость равновесного давления пара над электролитом от криолитового отношения показывает, что при снижении КО упругость пара возрастает весьма существенно. Растворимость глинозема при снижении КО уменьшается и в среднем составляет 0,6 % при уменьшении КО на единицу.

Анализ полученных результатов показывает, что переход к кислым электролитам (избыток  $AlF_3$  – 13 %, КО = 2,15) сопровождается ухудшением ряда свойств электролита: увеличивается упругость пара, уменьшается электропроводность и растворимость глинозема, но при этом растет выход по току \*\*. При избытке фторида алюминия  $AlF_3$  (около 5-6 %) увеличивается напряжение на катоде, которое связано с образованием избыточных кислых настылей при замене анодов и жидкого осадка на подине электролизера. Поддерживать заданный диапазон состава электролита в таких условиях очень трудно, так как флуктуации КО существенно возрастают. Объем промышленного электролита обычно неоднороден

по своему составу, и образец электролита, отобранный в каком-то одном месте, не всегда соответствует усредненному составу электролита. При содержании фтористого алюминия более 7 % снижается скорость растворения глинозема в электролите. Особенno это характерно при использовании глинозема мучнистого типа. Однако при загрузке глинозема песчаного типа можно работать на переизбытке  $AlF_3$ .

В кислых электролитах концентрация насыщения  $C_n$  значительно ниже, чем в классических ( $C_n = 2,65-2,75$ ). По Тонстеду \*\* активность определяется по выражению

$$A_{gl} = (C_\phi / C_n)^{2,77}.$$

В электролитах с низким КО снижается фактическая концентрация  $C_\phi$  глинозема и для поддержания активности глинозема она должна быть минимальной – 1,5-3,0 %.

Необходимо учитывать, что свойства электролита определяются помимо добавок фторидов еще и концентрацией глинозема в электролите. Работоспособность электролита обеспечивает оптимальный перегрев от линии ликвидуса (5-10 град.). Температура ликвидуса при концентрации глинозема в электролите 1,5-3,5 % изменяется от 960 до 940 °C, что не меньше, чем от избытка  $AlF_3$ . Это значит, что при такой концентрации поддержание стабильности свойств электролита возможно при температуре электролита 955-960 °C. При меньшей концентрации глинозема ( $Al_2O_3 < 1,0$  %) немного уменьшается объем электролита. С приближением температуры ликвидуса к реальной температуре процесса возможна частичная кристаллизация криолита в осадки и настыли.

Процесс при оптимальном составе электролита (при ограничениях в питании глиноземом) требует стабилизации тепловой работы электролизера и состава электролита, а также подбора и отработки новых схем и алгоритмов питания электролизера.

\*\* Thonstad J.P., Fellner G.M., Haarberg I. Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the hall – heroult process (3d edition) // Aluminium Verlag. Dusseldorf, 2001. 359 p.

\*\* Там же.

Для эффективного использования кислых электролитов на мощных алюминиевых электролизерах необходим высокоорганизованный менеджмент технологической политики и четкая логистика по отбору проб, в задачи которого входит:

• точечное питание электролизеров, исключающее образование осадка;

- компьютерный контроль за работой ванн, стабилизирующий состав электролита;
- сухая газоочистка, которая исключает большие потери фтора, возникающие за счет повышения его летучести;
- питание электролизеров глиноземом песчаного типа.