

К ВОПРОСУ О СНИЖЕНИИ ЭНЕРГОЕМКОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ

Розглянута можливість зниження енергоємності процесу електролізу алюмінію при оптимізації магнітогідродинамічного режиму електролізера. Періодичне коригування положення анода з чергуванням циклів автоматичної подачі глинозему збільшило швидкість циркуляції електроліту

Ключові слова: алюміній, глинозем, електролізер, оптимізація, контроль

Рассмотрена возможность снижения энергоёмкости процесса электролиза алюминия при оптимизации магнитогидродинамического режима электролизера. Периодическая корректировка положения анода с чередованием циклов автоматической подачи глинозема увеличила скорость циркуляции электролита

Ключевые слова: алюминий, глинозем, электролизер, оптимизация, контроль

Possibility of decline of energy intensity process of aluminum electrolysis is considered during optimization of the magnetohydrodynamic mode of electrolyzed. Periodic adjustment of position of anode with alternation of cycles of automatic serve of alumina revved up circulation of electrolyte

Keywords: aluminum, alumina, electrolyzed, optimization, control

И.Ф. Червоный

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой*

Контактный тел.: 050-637-01-21

E-mail: rot44@yandex.ru

Г.И. Щербань

Аспирант*

Контактный тел.: 096-131-98-62

В.Н. Бредихин

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник,

профессор**

Контактный тел.: 050-426-85-18

Н.А. Маняк

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой

Контактный тел.: 050-470-62-53

**Кафедра цветных металлов и конструкционных материалов

Донецкий национальный технический университет

ул. Артёма, 58, г. Донецк, Украина, 83001

И.Е. Лукошников

Кандидат технических наук, доцент, доцент

Контактный тел.: 050-087-19-18

*Кафедра металлургии цветных металлов

Запорожская государственная инженерная академия

пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

Д.В. Прутцков

Доктор химических наук, старший научный сотрудник,

заведующий лабораторией

Лаборатория № 6 хлорирования титансодержащего сырья

Государственный научно-исследовательский институт титана

пр. Ленина, 180, г. Запорожье, Украина, 69035

Контактный тел.: 050-341-64-48

1. Введение

Вопросы снижения удельного расхода электроэнергии и повышения качества работы электролизера на практике остаются важными с позиции повышения выхода по току основного продукта. Основной причиной снижения выхода по току является повышенное напряжение на ванне, состоящее из омического падения напряжения в электролите и обратной ЭДС. Рабочее напряжение на электролизере зависит от раз-

меров, формы и материала электродов, интенсивности конвективных потоков в расплаве, падения напряжения в самом электролите и многих других факторов. Для уменьшения падения рабочего напряжения на электролизере при постоянной плотности тока только одно сопротивление - сопротивление расплава, может варьироваться подбором изменения межполюсного расстояния (МПР) и состава электролита, с целью уменьшения его удельного сопротивления.

На практике выход по току всегда остается ниже теоретически возможного из-за потерь электричества на протекание побочных электрохимических процессах и нагрев. При прочих неизменных условиях, выход по току возрастает с увеличением МПР и падает с его уменьшением. На промышленных электролизерах МПР находится в пределах 4,5...6,0 см, но с увеличением МПР выше оптимального значения выход по току растет несущественно, а расход электроэнергии и перегрев электролита повышаются, снижая производительность электролизера [1].

Общепринятая методика измерения МПР основана на определении расстояния между подошвой анода до границы разделения фаз «металл-электролит» основана на измерении падения напряжения в межполюсном пространстве электролизера между помещаемым в расплав алюминия щупом, и щупом, упираемым в тело анода на уровне поверхности электролита. Данная методика характеризуется высокой погрешностью измерений, связанной с неточной оценкой границы раздела фаз и колебаниями тока на серии в момент измерений.

В случаях, когда конструкция электролизера имеет домкратную систему подачи анода, используется методика определения эквивалентного удельного сопротивления, путем перемещения анода с последующим вычислением разности рабочего напряжения до и после перемещения анода, и делением на средний ток серии за время перемещения анода.

$$\rho = \frac{\left(\frac{U_1 - U_2}{I_c} \right) \cdot S}{\Delta h}, \quad (1)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление электролита, Ом·см (численно равно сопротивлению электролита с высотой столба 1см и поперечным сечением 1 см²),

S – площадь сечения электролита в между анодом и катодом, см²,

Δh - величина перемещения анода при подаче, которая вычисляется по времени перемещения анода, см,

I_c - величина тока серии, кА,

U_1, U_2 - величины рабочего напряжения до и после подачи анода, соответственно, В

Использование времени в качестве величины перемещения анода, дает большую погрешность по следующим причинам:

- помехи, создаваемые сопротивлением газоделяющего слоя электролита при измерении рабочего напряжения электролизера.
- разброс и изменение во времени параметров питающего напряжения двигателя перемещения анода, что приводит к невозможности по времени подачи судить о количестве произведенных оборотов.
- невозможность точного определения времени перемещения анода, из-за времени, свободного хода механической передачи при подачах анода вниз или вверх.
- разброс параметров двигателей, из-за износа узлов двигателя и частей механической передачи.

В настоящее время наиболее быстрыми методами определения удельного сопротивления электролита, являются ручные замеры температуры начальной стадии кристаллизации, реализуемые с помощью различных портативных измерительных систем [2,3]. Имея результаты измерений, по эмпирическим формулам производится расчет состава электролита [4,5,6,7] и удельное электрическое сопротивление электролита [8,9,10,11,12]. Практическое применение этих методов затруднено, т.к. электрическое сопротивление промышленных электролитов отличается от аналогичных величин, измеренных в лабораторных условиях на чистых солях, т.е. необходимо учитывать присутствие в электролите угольной пены, взвеси Al_2O_3 и пузырьков газа, кроме этого в электролит с исходными материалами поступают примеси: Fe_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , SO_4^{2-} , CuO и др.

Цель работы

Определение оптимального межполюсного расстояния и удельного сопротивления электролита.

Выполнение исследований и обсуждение результатов

В статическом состоянии анода определение МПР и удельного электрического сопротивления электролита возможны только путем прямых измерений, поэтому задачей данной работы являлось разработка методики расчета удельного сопротивления электролита и величины межполюсного расстояния в динамике, путем использования методики расчета обратной ЭДС и общего сопротивления электролизера [13], а так же периодических перемещений анода и измерений величины его перемещения (рис. 1).

Общее активное сопротивление электролизера представляет собой сумму

$$R_{\text{общ}} = R_{\text{кат}} + R_{\text{ан}} + R_{\text{эл.газ}}, \quad (2)$$

где $R_{\text{общ}}$ - общее активное сопротивление электролизера, Ом,

$R_{\text{кат}}$ - сопротивление катодного узла (подина, расплав алюминия, ошиновка), Ом,

$R_{\text{ан}}$ - сопротивление анодного узла (анод, штыри, ошиновка), Ом,

$R_{\text{эл.газ}}$ - сопротивления электролита с учетом газонаполнения, $R_{\text{эл.газ}} = R_{\text{эл}} + R_{\text{газ}}$, Ом.

Межполюсное расстояние определяется

$$h_{\text{МПР}} = \frac{R_{\text{эл.газ}} \cdot S_{\text{ан}}}{\rho_{\text{эл.газ}}}, \quad (3)$$

где $h_{\text{МПР}}$ – межполюсное расстояние, т.е. расстояние от поверхности подошвы анода до поверхности металла в плоскости протекания тока, см,

$S_{\text{ан}}$ – площадь анода, см², $S_{\text{ан}} = S_{\text{под.ан}} + S_{\text{бок.пов.ан}}$,

$S_{\text{под.ан}}$ – площадь подошвы анода, см²,

$S_{\text{бок.пов.ан}}$ – площадь боковой поверхности анода, погруженной в электролит, см²,

$\rho_{\text{эл.газ}}$ – удельное электрическое сопротивления электролита с учетом газонаполнения, Ом·м.

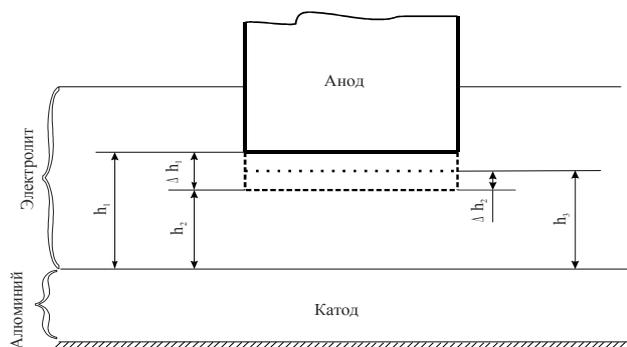


Рис. 1. Межполюсное расстояние при перемещении анода в процессе электролиза алюминия: h_1, h_2, h_3 – фиксированное положение анода; $\Delta h_1, \Delta h_2$ – величина перемещения анода

Путем использования вычисленных величин общего сопротивления электролизера [13] и результатов измерения величины перемещения анода, производился расчет удельного электрического сопротивления электролита и межполюсного расстояния. В расчетах применялись известные для проводимых исследований величины: площадь подошвы анода $S_{\text{под.ан}}$, площадь боковой поверхности анода $S_{\text{бок.пов.ан}}$; сопротивление газонаполненного слоя до ($R_{\text{газ1}}$) и после ($R_{\text{газ2}}$) подачи анода, которые были равны между собой ($R_{\text{газ1}}=R_{\text{газ2}}$); изменение температуры электролита и криолитового отношения за время между перемещениями анода. Величины $R_{\text{кат}}$ и $R_{\text{ан}}$ не учитывались, ввиду незначительного их изменения. Величины перемещения анода измерялись и записывались следующим образом:

h_1 – неизвестная величина МПР до первого перемещения анода,

$h_2=h_1+\Delta h_1$ – МПР после первого перемещения анода (участок Б, рис. 2),

$h_3=h_1+\Delta h_1+\Delta h_2$ – МПР перед новой подачей глинозема (участок Г, рис. 2).

Определение общего активного сопротивления электролизера проводилось постоянно в режиме реального времени. В расчетах использовались данные точек R_{01}, R_{02}, R_{03} (до и после первого и второго перемещения анода), а также перед новой подачей глинозема – R_{04} (см. рис. 2).

Характер изменения электрического сопротивления электролита можно объяснить следующим. При первой подаче глинозема (период А) общее сопротивление электролита повышается до величины R_{01} , вследствие медленного растворения его в электролите. Последующее снижение сопротивления электролита до величины R_{02} (период Б) вызвано опусканием анода для уменьшения величины рабочего напряжения. На участке периода В, при отсутствии подачи глинозема, продолжается снижение сопротивления электролита до минимального значения R_{03} , которое вызвано растворением глинозема в электролите. На участке периода Г производился подъем анода до достижения величины R_{04} . В дальнейшем (период Д) производилась новая (очередная) подача глинозема, при этом электрическое сопротивление электролита, как и в периоде А, повышается и достигает величины R_{01} . Последующие циклы работы электролизера (Д и далее) аналогичны периодам А-Б-В-Г.

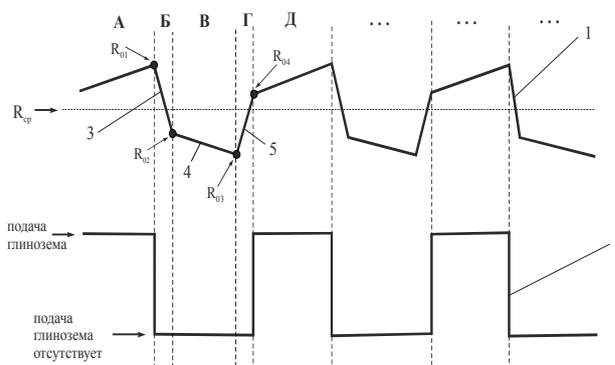


Рис. 2. Изменение общего активного сопротивления электролизера в зависимости от режима подачи глинозема и анода: А, Б, В, Г, Д – периоды работы электролизера; 1 – общее электрическое сопротивление электролизера; 2 – режимы автоматической подачи глинозема; А – период подачи глинозема в электролизер; Б (поз. 3) – период (режим) опускания анода; В (поз. 4) – период статического положения анода (режим стабилизации); Г (поз. 5) – период подъема анода; Д – новый период подачи глинозема; $R_{01}, R_{02}, R_{03}, R_{04}$ – общее электрическое сопротивление электролизера при изменении режима подачи анода; $R_{\text{ср}}$ – среднее значение электрического сопротивления электролизера

Величины общего электрического сопротивления электролизера при первом и последующих перемещениях анода определялись следующим образом:

– перед первым опусканием анода, т.е. после первой подачи глинозема

$$R_{01}=R_{\text{кат}}+R_{\text{ан}}+R_{\text{эл.газ}}+\frac{\rho_{01}\cdot h_1}{S_{\text{ан},01}}, \quad (4)$$

$$S_{\text{ан},1}=S_{\text{под.ан}}+S_{\text{бок.пов.ан}}=S_{\text{под.ан}}+P_{\text{бок.пов.ан}}\cdot h_1,$$

где $S_{\text{ан},01}$ – площадь анода после первой подачи глинозема, м^2 ,

$P_{\text{бок.пов.ан}}$ – периметр боковой поверхности анода, м, ρ_{01} – удельное электрическое сопротивление электролита после первой подачи глинозема, Ом \times м.

– после первого опускания анода

$$R_{02}=R_{\text{кат}}+R_{\text{ан}}+R_{\text{эл.газ}}+\frac{\rho_{01}\cdot(h_1-\Delta h_1)}{S_{\text{ан},02}}, \quad (5)$$

$$S_{\text{ан},02}=S_{\text{ан},01}-S_{\Delta h_1},$$

где $S_{\text{ан},02}$ – площадь анода после первого опускания его в электролит, м^2 ,

$S_{\Delta h_1}$ – изменение площади боковой поверхности анода, с учетом первого опускания анода, м^2 .

$S_{\Delta h_1}=P_{\text{бок.пов.ан}}\cdot\Delta h_1$.

– после режима стабилизации, перед подъемом анода

$$R_{03}=R_{\text{кат}}+R_{\text{ан}}+R_{\text{эл.газ}}+\frac{\rho_{02}\cdot(h_1-\Delta h_1)}{S_{\text{ан},02}}, \quad (6)$$

где ρ_{02} – удельное электрическое сопротивление электролита после первого опускания анода, Ом·м.

– после подъема анода, перед новой подачей глинозема

$$R_{04} = R_{кат} + R_{ан} + R_{эл.газ} + \frac{\rho_{02} \cdot (h_1 - \Delta h_1 + \Delta h_2)}{S_{ан,03}}, \quad (7)$$

$$S_{ан,03} = S_{ан,02} - S_{\Delta h_2},$$

где $S_{ан,03}$ – площадь анода после подъема, перед новой подачей глинозема, м²,

$S_{\Delta h_2}$ – изменение площади боковой поверхности анода, с учетом его подъема, м². $S_{\Delta h_2} = P_{бок.пов.ан} \cdot \Delta h_2$.

Используя начальное и конечное состояние (после первой подачи глинозема R_{01} и перед второй подачей глинозема R_{04}), составим два уравнения

$$R_{01} - \frac{\rho_{01} \cdot h_1}{S_{ан,01}} = R_{кат} + R_{ан} + R_{эл.газ}, \quad (8)$$

$$R_{04} - \frac{\rho_{02} \cdot (h_1 - \Delta h_1 + \Delta h_2)}{S_{ан,03}} = R_{кат} + R_{ан} + R_{эл.газ}. \quad (9)$$

На основе равенства (исходя из начальных условий) правых частей уравнений (1.8) и (1.9) получим уравнение для определения межполюсного расстояния

$$R_{01} - \frac{\rho_{01} \cdot h_1}{S_{ан,01}} = R_{04} - \frac{\rho_{02} \cdot (h_1 - \Delta h_1 + \Delta h_2)}{S_{ан,03}}$$

После преобразования, получим значение межполюсного расстояния h_1 после первой подачи глинозема, которое учитывает изменение технологических характеристик работы электролизера при последовательно чередующихся подачах глинозема

$$h_1 = \frac{R_{01} - R_{04} + \frac{(\Delta h_2 - \Delta h_1) \cdot \rho_{02}}{S_{ан,03}}}{\frac{\rho_{01}}{S_{ан,01}} - \frac{\rho_{02}}{S_{ан,03}}}$$

Для повышения точности определения МПР, производится пересчет для двух значений электрического сопротивления электролизера, т.е. при каждой новой подаче глинозема рассчитывается новое и пересчитывается предыдущее значения сопротивления и, соответственно, новое и предыдущее значения МПР.

В случае, когда отсутствует АПГ, удельное сопротивление непрерывно уменьшается и среднее электрическое сопротивление электролизера становится меньше оптимального значения (см. рис. 3).

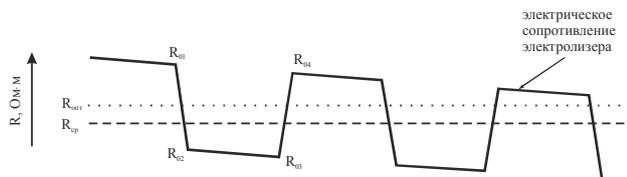


Рис. 3. Изменение электрического сопротивления электролизера при отсутствии автоматической подачи глинозема

В этом случае перемещение анода должно быть связано с периодами «насыщения» и «голодания» электролита. Оптимизация режимов работы электролизера затруднена необходимостью управления в ручном режиме, что приводит к значительному снижению выхода по току основного продукта.

Выводы

Использование рассмотренного метода обеспечивает снижение энергоемкости процесса электролиза при повышении качества его проведения, стабилизацию содержания глинозема и фторидов на оптимальном уровне, стабилизацию магнитогидродинамического режима путем контроля межполюсного расстояния и удельного сопротивления электролита. Периодическая корректировка положения анода с чередованием циклов автоматической подачи глинозема увеличивают скорость циркуляции электролита, что способствует интенсификации растворения глинозема и его равномерному распределению в электролите, более равномерному сторанию подошвы анода и вымыванию угольной пены из-под нее. Применение измерителя величины перемещения анода, позволяет определять параметры электролиза не только для ванн с дократной, но и с тросовой подачей анода.

Литература

1. Grjotheim, K. Aluminum electrolysis / K. Grjotheim [and others]. – Dusseldorf: Aluminum-Verlag, 1982. – 271 p.
2. Пауль Клемент Ферштрекен (BE), Йозеф Теодор Эгтен (BE) Сенсорное устройство, для измерения температуры и способ измерения температуры ликвидуса криолитовых расплавов. Патент РФ №2128826, 1999 г.
3. Березин А.И. (RU), Турусов С.Н. (RU), Ножко С.И. (RU), Роднов О.О. (RU), Манн В.Х. (RU), Бузунов В.Ю. (RU), Тараканов А.В. (RU), Гриднев А.А. (RU) Патент РФ №2303246 Способ определения температуры ликвидуса расплава электролита в алюминиевом электролизере и устройство для его осуществления. - 2007.
4. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten, T. Støre, "Liquidus Temperature and Alumina Solubility in the System Na₃AlF₆-AlF₃-LiF-CaF₂-MgF₂", Light Metals (1995), 451-460.
5. R. D. Peterson, A. T. Tabereaux, "Liquidus Curves for the Cryolite-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ System in Aluminum Cell Electrolytes", Light Metals (1987), 383-388.
6. S. S. Lee, K.-S. Lei, P. Xu, J. J. Brown Jr., "Determination of Melting Temperatures and Al₂O₃ Solubilities for Hall Cell Electrolyte Compositions", Light Metals (1984), 841-855.
7. E. W. Dewing, "The Chemistry of the Alumina Reduction Cell", Can. Metallurgical Quarterly (1974), 13 (No.4), 607-618.
8. J. Hiveš, J. Thonstad, Å. Sterten, P. Fellner, "Electrical Conductivity of Molten Cryolite-Based Mixtures Obtained with a Tube-Type Cell made of Pyrolytic Boron Nitride", Light Metals (1994), 187-194.

9. L. Wang, A. T. Tabereaux, N. E. Richards, "The Electrical Conductivity of Cryolite Melts Containing Aluminum Carbide", Light Metals (1994), 177-194.
10. X. Wang, R. D. Peterson, A. T. Tabereaux, "A Multiple Regression Equation for the Electrical Conductivity of Cryolite Melts", Light Metals (1993), 247-255.
11. M. Chrenková, V. Danek, A. Silný, T. Utigard, "Density, Electrical Conductivity and Viscosity of Low Melting Baths for Aluminium Electrolysis", Light Metals (1996), 227-232.
12. G. Choudhary, "Electrical Conductivity for Aluminum Cell Electrolyte between 950 -1025 °C by Regression Equation", J. Electrochem. Soc. (1973), Vol.120, No.3, 381-383.
13. Г.И. Щербань, И.Е. Лукошников, Д.В. Прутцков, И.Ф. Червоний, О.А. Позднякова. Контроль обратной ЭДС и общего сопротивления алюминиевого электролизера / Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2011. - № 3/6 (51). – С. 14-17.

У роботі представлений термодинамічний аналіз ефективності циркуляційного способу нагріву пеку. Основним показником ступеня термодинамічної досконалості процесу є ексергетичний коефіцієнт корисної дії (ККД) $\eta_{екс}$

Ключові слова: ексергетичний ККД, пекове господарство, циркуляційний нагрів

В работе представлен термодинамический анализ эффективности циркуляционного способа нагрева пека. Основным показателем степени термодинамического совершенства процесса является эксергетический коэффициент полезного действия (к.п.д.) $\eta_{экс}$

Ключевые слова: эксергетический КПД, пековое хозяйство, циркуляционный нагрев

This paper presents a thermodynamic analysis of the effectiveness of the circulation method of heating the pitch. The main indicator of the degree of thermodynamic perfection of the process is the exergy efficiency (efficiency) η_{eks}

Keywords: exergy efficiency, pitch management, circulation heating

УДК 621.1.016.7

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ЦИРКУЛЯЦІЙНОГО СПОСОБУ ПІДГРІВУ ПЕКУ У ЄМНОСТІ

І. Г. Яковлева

Доктор технічних наук, професор*

Контактний тел.: 067-612-04-26

E-mail: yakovleva@zgia.zp.ua

І. А Назаренко

Асистент*

Контактний тел.: 099-704-96-36

E-mail: iranazarenko_81@mail.ru

Д. П. Кюрчева

Магістр

Контактний тел.: 097-620-02-27

E-mail: la_nina.ua@mail.ru

*Кафедра теплоенергетики

Запорізька державна інженерна академія
пр. Леніна 226, м. Запоріжжя, Україна, 69006

Вступ

Ексергетичний метод термодинамічного аналізу є одним из напрямів термодинаміки і заснований на застосуванні поняття ексергії для дослідження досконалості процесів. Цей метод знаходить широке застосування при аналізі теплосилових і холодильних установок, агрегатів хімічних і металургійних виробництв [1]. Використання поняття ексергії дозволяє вирішувати широке коло технічних і техніко-економічних задач на основі єдиної, логічної, послідовно побудованої термодинамічної методики [2,3].

Оцінка термодинамічної досконалості теплових процесів має важливе значення. Термодинамічний

аналіз окремого процесу теплової схеми в цілому дозволяє отримати найбільш повну інформацію про перетворення енергії, що відбуваються в цих процесах. З точки зору технічного застосування, цінність будь-якої енергії в системі визначається не тільки її кількістю, але й тим, якою мірою вона може бути в даних умовах використана [4].

Постановка задачі

В наступних дослідженнях планується вирішити такі задачі: