

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ПЛОТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТА И РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

ПАО «Завод полупроводников», г. Запорожье

Представлені результати дослідження за визначенням відношення щільності електроліту і алюмінію при веденні процесу електролізу глиноземних для криоліту розплавів. Обговорюється методика визначення параметрів алюмінієвого електролізера непрямыми методами, що дозволяє підвищити якість управління процесом.

Представлены результаты исследования по определению отношения плотностей электролита и алюминия при ведении процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов. Обсуждается методика определения параметров алюминиевого электролизера косвенными методами, позволяющая повысить качество управления процессом.

Введение. Расплав алюминия и электролит являются основными компонентами при производстве алюминия электролизом. Для ведения процесса электролиза с высокими показателями выхода по току и энергии необходимо иметь оптимальное отношение плотностей расплава алюминия и электролита для надежного разделения двух жидких фаз. Так как, согласно [1], плотность расплава алюминия примерно на 10 % выше плотности расплава электролита, анализ зависимостей плотностей от температуры показывает, что плотность расплава электролита повышается быстрее, чем плотность расплава алюминия. Это может привести к перемешиванию расплавов и снижению производительности электролизера.

На большинстве алюминиевых заводов для определения плотностей электролита и расплава алюминия используются только расчетные методы на основе эмпирических формул по периодическим замерам температуры электролита и результатам химического анализа. Предполагая, что плотности расплавленных систем взаимосвязаны, различными исследователями были выведены эмпирические уравнения, включающие плотность, температуру и состав электролита.

В работах [2-6] отмечается зависимость плотностей расплавов алюминия и электролита от температуры:

$$\rho_{Al} = 2,382 - 0,000273 (T - 659) ; \quad (1)$$

$$\rho_{Al} = 2,561 - 27,2 \cdot 10^{-4} T ; \quad (2)$$

$$\rho_{el} = 2,112 - 0,00093 (T - 1000) , \quad (3)$$

где ρ_{Al} – плотность алюминия, кг/м³; ρ_{el} – плотность электролита, кг/м³.

Кроме этого указывается, что изменение концентрации составляющих электролита также влияет на его плотность. В работе [6] приведена зависимость плотности электролита от концентрации его составляющих и температуры в следующем виде:

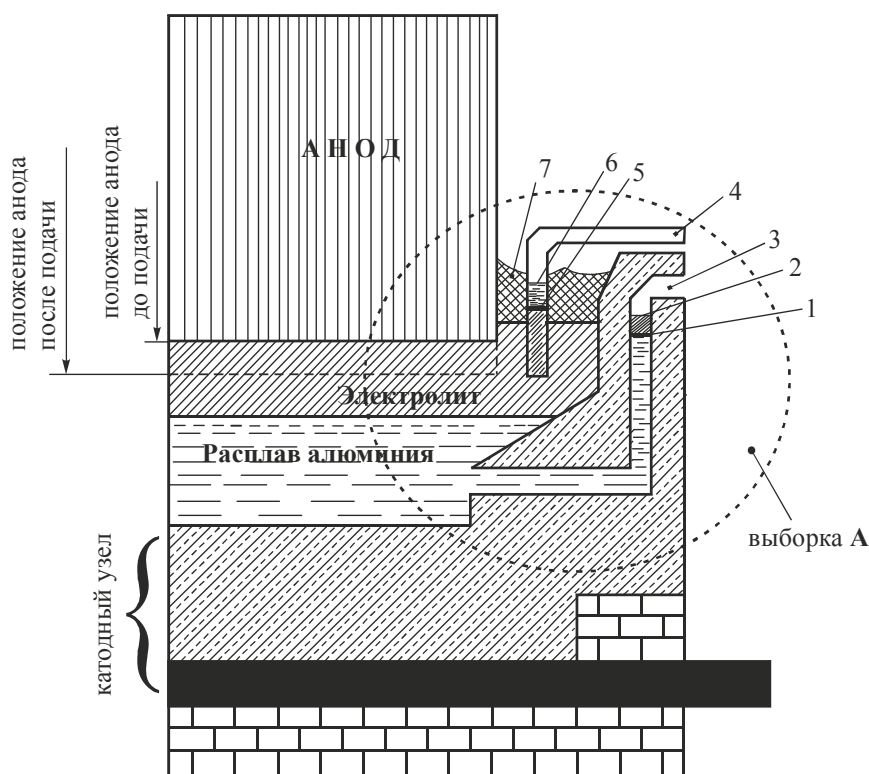
$$\rho_{el} = 2,64 - 0,0008 t + 0,16 BO - 0,008 [Al_2O_3] + 0,005 [CaF_2] + 0,008 [MgF_2] - 0,004 [LiF] , \quad (4)$$

где BO – весовое отношение NaF к AlF_3 , $[Al_2O_3]$, $[CaF_2]$, $[MgF_2]$, $[LiF]$ – концентрация составляющих глинозема, % масс, t – температура, °С.

Целью работы является установление отношения плотностей электролита и алюминия от других технологических характеристик процесса электролиза для обеспечения возможности текущего контроля технологии и автоматизации процесса в целом.

Выполнение исследований и обсуждение результатов.

При проведении исследований использовали данные исследователей [7,8] по измерению уровней электролита и расплава алюминия в ванне, которые применимы также для электролизера с боковым токоподводом. В электролизной ванне размещали трубы таким образом, что в одной из них получали чистую поверхность расплава алюминия, а во второй – чистую поверхность расплава электролита (рис. 1).



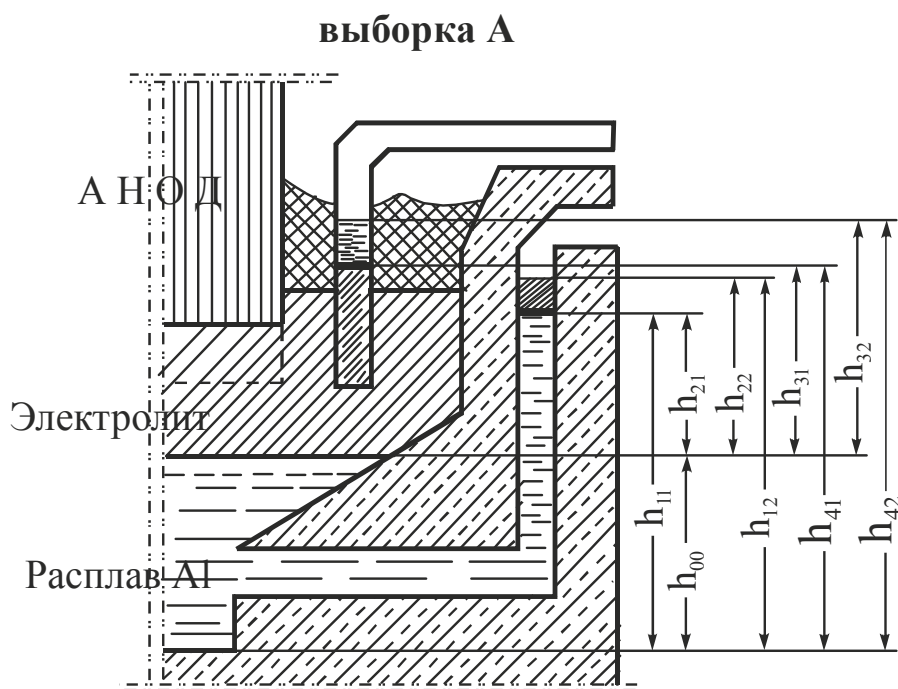
- 1 - уровень алюминия до подачи анода; 2 - уровень алюминия после подачи анода;
 3 - труба для создания свободной поверхности алюминия;
 4 - труба для создания свободной поверхности электролита;
 5 - уровень электролита до подачи анода;
 6 - уровень электролита после подачи анода; 7 - корка электролита

Рисунок 1 – Схема электролизера для анализа уровня расплавов алюминия и электролита до и после подачи анода

При помощи датчиков измеряли уровни поверхностей алюминия и электролита до и после подачи анода. Для выполнения анализа технологических характеристик выбрали горизонтальный уровень расплава алюминия в электролизере, ниже которого расплав однороден, то есть фиксированный уровень расплава алюминия h_{00} в электролизере (рис. 2).

Оценку отношения плотностей расплавов алюминия и электролита производили с помощью периодического изменения межполюсного расстояния (за счет подачи анода). Для исключения влияния на плотность конвективных и электродинамических

потоков в расплавах алюминия и электролита значения плотности взяты в столбах расплавов в соответствующих измерительных трубах (поз. 3 и 4 на рис. 1).



h_{00} - уровень (от подины) расплава алюминия; h_{11} - общий уровень расплава алюминия с учетом подъема расплава в измерительной трубе до подачи анода; h_{21} - столб расплава алюминия над фиксированным уровнем до подачи анода; h_{22} - столб расплава алюминия над фиксированным уровнем после подачи анода; h_{12} - общий уровень расплава алюминия с учетом подъема расплава в измерительной трубе после подачи анода; h_{31} - столб расплава электролита над фиксированным уровнем алюминия до подачи анода; h_{32} - столб расплава электролита над фиксированным уровнем алюминия после подачи анода; h_{41} - общий уровень расплава электролита с учетом подъема расплава в измерительной трубе до подачи анода; h_{42} - общий уровень расплава электролита с учетом подъема расплава в измерительной трубе после подачи анода

Рисунок 2 – Уровни расплавов в электролизере (приведена выборка А из рис. 1)

Отношение плотностей расплава алюминия и электролита можно выразить следующим образом

$$\frac{\rho_{Al}}{\rho_{el}} = \frac{h_{31}}{h_{21}} = \frac{h_{32}}{h_{22}}, \quad (5)$$

где ρ_{Al} – плотность расплава алюминия, кг/м³; ρ_{el} – плотность электролита, кг/м³; h_{21} , h_{22} – высота столба металла в шахте относительно уровня металла в электролизере до и после подачи анода, см, соответственно; h_{31} , h_{32} – высота столба электролита в электролизере до и после подачи анода, см, соответственно.

Величины изменения уровней высот столбов алюминия и электролита в измерительных шахтах после до и после подачи анода:

$$\Delta h_{el} = h_{42} - h_{41}; \quad (6)$$

$$\Delta h_{Al} = h_{12} - h_{11}, \quad (7)$$

где Δh_{Al} – величина изменения высоты столба алюминия в измерительной шахте после подачи, см; Δh_{el} – величина изменения высоты столба электролита в измерительной шахте после подачи, см; h_{11} , h_{12} – общая высота столба алюминия в измеритель-

ной шахте до и после подачи анода, см, соответственно; h_{41} , h_{42} – общая высота столба алюминия и электролита в электролизере до и после подачи анода с учетом электролита, вытесненного анодом, соответственно.

С учетом размерностей, соотношения плотностей расплавов и характеристик уровней можно представить в следующем виде:

– до опускания анода

$$h_{11} = h_{00} + h_{21} ; \quad (8)$$

$$h_{41} = h_{00} + h_{31} ; \quad (9)$$

– после поднятия анода

$$h_{12} = h_{00} + h_{22} = h_{00} + \Delta h_{Al} ; \quad (10)$$

$$h_{42} = h_{00} + h_{32} = h_{00} + h_{31} + \Delta h_{el} , \quad (11)$$

где h_{00} – высота столба расплава алюминия в ванне, то есть уровень металла, см.

Принимая равенство плотностей соответствующих расплавов до и после подачи анода, а, следовательно, и их отношений, после преобразования получим выражение, которое характеризует отношение плотностей электролита и металла:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{h_{41} - h_{00}}{h_{11} - h_{00}} = \frac{h_{41} - h_{00} + \Delta h_{el}}{h_{11} - h_{00} + \Delta h_{Al}} \quad (12)$$

тогда, соотношение плотностей расплава алюминия и электролита:

$$k = \frac{\rho_{Al}}{\rho_{el}} = \frac{h_{31}}{h_{21}} = \frac{h_{32}}{h_{22}} ,$$

где k – коэффициент, отражающий разницу плотностей расплавов.

Полученная зависимость величины уровня расплава алюминия от характеристик процесса позволяет контролировать соотношение плотностей расплава алюминия и электролита с периодичностью подач анода, что позволяет улучшить стабильность межфазной поверхности металл/электролит и сократить межполюсное расстояние [9]. Кроме того, изучение изменения плотности электролита в зависимости от состава имеет прикладное и теоретическое значение. Прикладное значение заключается в возможности изменения соотношения плотностей металла и электролита путем введения в последний тех или иных добавок. При сопоставлении изменений плотности с изменением других свойств (например, электропроводности) более полно выясняется картина этого взаимодействия и становится возможным делать определенные заключения о составе расплавов системы, так как лазные свойства не одинаково отражают изменение состава системы и характер взаимодействия ее компонентов.

Выводы

На основе анализа колебаний уровней расплава в электролите получено соотношение плотностей расплавов алюминия и электролита в процессе электролитического получения алюминия. Из приведенных данных очевидно, что существуют возможности дальнейшего повышения производительности процесса при его автоматизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. *Solheim, A.* The Density of Molten NaF-LiF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃ in Aluminium Electrolysis [Текст] / A. Solheim // Aluminum Transactions. - 2000. – Vol. 2, No. 1. – Pp. 161-168.

2. *Галевский, Г. В.* Metallurgy of secondary aluminum [Text] : учебное пособие для вузов / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис. – Новосибирск : Наука. Сибирское предприятие РАН, 1998. – 289 с. – Библиогр. : с. 285-286. – ISBN 5-02-031403-X.
3. *Троицкий, И. А.* Metallurgy of aluminum [Text] : учебное пособие для техникумов / И. А. Троицкий, В. А. Железнов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Metallurgy, 1984. – 400 с. – Библиогр. : с. 396.
4. Metallurgy of aluminum [Text] / *Ю. В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин и др.* – Новосибирск : Наука. Сиб. издат. фирма РАН, 1999. – 438 с. – Библиография в конце каждого раздела. – ISBN 5-02-031632-6.
5. Прикладная электрохимия [Text] / Под ред. *А. П. Томилова.* – М. : Химия, 1984. – 520 с. – Библиогр. : с. 516-519.
6. *Антипин, Л. П.* Electrochemistry of molten salts [Text] / Л. П. Антипин, С. Ф. Важеннин. – М. : Metallurgy, 1964. – 376 с. – Библиогр. : с. 374-375.
7. *Grjotheim, K.* Aluminium electrolysis [Text] / K. Grjotheim. – Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1982. – 271 p. – Bibliog. : Pp. 268-270.
8. *Громыко, А. И.* Energy saving by means of introduction of automatic control and management of technological processes [Text] / А. И. Громыко // Труды КГТУ. – 2006. – № 1. – С. 93-98.
9. Способ контроля производительности электролизных ванн [Электронный ресурс] : пат. 2299932 Рос. Федерация: МПК⁷ С 25 С 3/20 / *Радионов М. А., Громыко А. И.* ; заявитель и патентообладатель Красноярский государственный технический университет (КГТУ). – № 2005136317/02. ; заявл. 22.11.05 ; опубл. 27.05.07. Режим доступа : // \www/ findpatent.ru/patent/229/ 2299932.html. – выборка 01.08.12.
10. *Utigard, T. A.* Density of the $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ system : a key to the performance of hall-heroult cells / Т. А. Utigard // Light metals. – 1993. – Pp. 267-272.

Стаття надійшла до редакції 25.10.2012 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов