

УДК 669.054:669.071

Б.С.Азизов, А.Муродиён, Х.А.Мирпочаев, Ш.О.Кабиров,

академик АН Республики Таджикистан Х.Сафиев

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА И ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА
НА СОСТАВ АНОДНЫХ ГАЗОВ И УДЕЛЬНЫЙ РАСХОД УГЛЕРОДА
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ***Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт металлургии»**ГУП «ТалКо»*

На основе разработанных уравнений рассчитаны составы анодных газов и удельные расходы углерода при различных значениях анодной плотности тока и температуры электролита. Полученные при этом закономерности в изменениях состава анодного газа объясняются предлагаемым механизмом образования CO и CO₂ на угольном аноде.

Ключевые слова: *производство алюминия, состав анодного газа, удельный расход углерода, влияние анодной плотности тока и температуры, уравнения расчёта, механизм образования CO и CO₂.*

При использовании анодов из углеродистых материалов в электролитическом производстве алюминия конечными анодными продуктами являются CO и CO₂, которые образуются в результате протекания реакций:



Теоретически при протекании анодного процесса по уравнению (1) анодный газ будет состоять только из CO и удельный расход углерода составит 0.667 кг/кг Al, а при протекании процесса по уравнению (2) анодный газ будет состоять только из CO₂ и удельный расход углерода составит 0.667 кг/кг Al. Таким образом, расход углерода при электролитическом производстве алюминия зависит от мольной доли CO и CO₂ в анодном газе.

Результаты исследований, проведённых различными авторами [1-6], показывают, что состав анодного газа зависит от многих факторов: плотности анодного тока, температуры электролита, выхода по току, типа и качественных показателей анодов, конструкции и мощности электролизёров и т.д. Но главными и определяющими факторами следует считать плотность тока и температуру, так как большинство других факторов находятся в зависимости от значений этих параметров процесса.

Исходя из этого, было разработано следующее эмпирическое уравнение, которое описывает характер зависимости анодного газа от анодной плотности тока и температуры электролита:

Адрес для корреспонденции: Сафиев Хайдар. 734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Х.Хакимзаде, 17, ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «ТалКо». E-mail: inmet.talco@mail.ru; h.safiev@mail.ru

$$N_{CO} = \frac{k \lg(i_{kp} - i_a)}{1 + i_a} + \frac{T - T_{пл}}{273}, \quad (3)$$

где N_{CO} – мольная доля CO в анодном газе, i_{kp} – критическая плотность тока, i_a – анодная плотность тока, T – абсолютная температура электролита, $T_{пл}$ – абсолютная температура плавления электролита, k – коэффициент, учитывающий соответствие качественных показателей анодов требованиям стандарта.

Приняв $i_{kp} = 10 \text{ A/cm}^2$, $T_{пл} = 1198 \text{ K}$, $k = 0.333$ для стандартных и $k = 0.667$ для нестандартных анодов, а $N_{CO_2} = 1 - N_{CO}$ по уравнению (3) были рассчитаны составы анодных газов в диапазоне плотностей анодного тока от 0.1 до 4.0 A/cm^2 и температур от 1193 до 1273 К.

Как видно из хода расчётных и экспериментальных кривых (рис.1), при малых плотностях тока доля CO превышает долю CO_2 в анодном газе (особенно для нестандартных анодов). При дальнейшем увеличении плотности анодного тока доля CO в анодном газе вначале резко, а затем плавно понижается, в то время как доля CO_2 таким же образом, напротив, повышается.

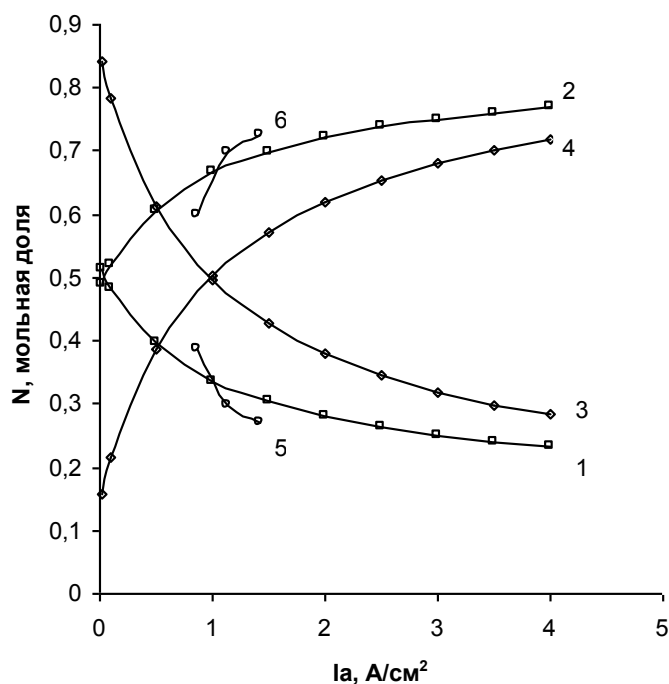


Рис.1. Зависимость мольных долей CO (1, 3, 5) и CO_2 (2, 4, 6) от анодной плотности тока ($T = 1233 \text{ K}$): 1, 2 – стандартные аноды; 3, 4 – нестандартные аноды; 5, 6 – данные [4].

Эти закономерности согласуются с предложенным в работах [1-4, 7] механизмом разряда кислородсодержащих анионов на активных центрах с образованием комплексов типа C_xO и C_xO_2 , а затем их распада с образованием CO и CO_2 . В соответствии с данным механизмом, более высокая доля CO в газе, образующемся на нестандартных анодах, связана с большим удельным количеством активных центров на них.

Как видно из рис.2, зависимость долей CO и CO₂ в анодном газе от температуры имеет противоположный характер, то есть при повышении температуры электролита доля CO в анодном газе прямолинейно возрастает, а доля CO₂ – понижается.

При достижении 1273 К доли CO и CO₂ в анодном газе для стандартных анодов становятся равными, в то время как для нестандартных анодов доля CO значительно превышает долю CO₂. Это связано с тем, что согласно [8, 9] скорость анодного процесса лимитируется стадией распада комплекса C_xO, поэтому повышение температуры, снижая энергетический барьер, увеличивает скорость распада этого комплекса с образованием CO. При этом данный процесс будет явно превалировать на нестандартных анодах, обладающих большим удельным количеством активных центров.

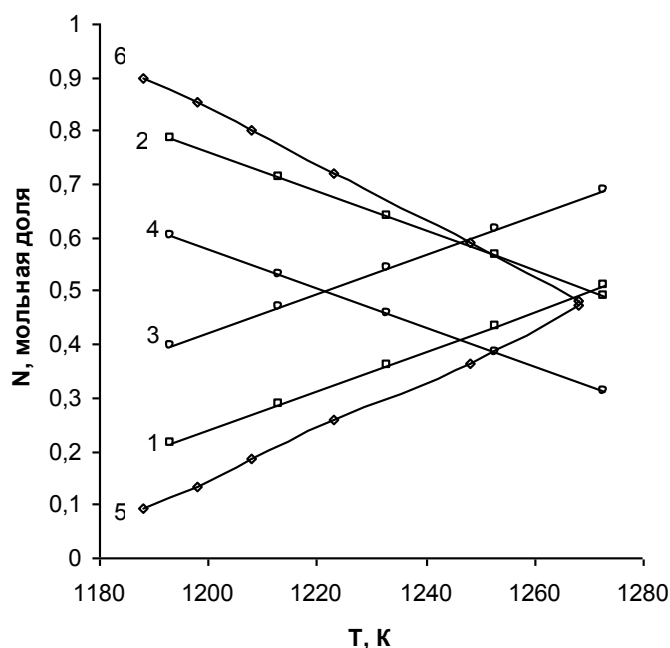


Рис.2. Зависимость мольных долей CO (1, 3, 5) и CO₂ (2, 4, 6) от температуры ($i_a = 0.8 \text{ A/cm}^2$): 1, 2 – стандартные аноды; 3, 4 – нестандартные аноды; 5, 6 – данные [3].

С целью отражения зависимости удельного расхода углерода (m_c) при производстве алюминия (кг/кг Al) от состава анодного газа, было разработано уравнение, которое описывает эту взаимосвязь:

$$m_c = \frac{4 - N_{CO_2}}{6 + 3N_{CO_2}} \quad (4)$$

На основе уравнения (4) были рассчитаны значения удельного расхода углерода в исследуемых диапазонах плотностей анодного тока и температур для стандартных и нестандартных анодов.

Как видно из нижеприведенной таблицы, удельные расходы углерода, рассчитанные для стандартных анодов, находятся в пределах 0.380-0.470 кг/кг Al, а для нестандартных анодов – в пределах 0.400-0.570 кг/кг Al, что хорошо согласуется с данными других авторов [1, 3-6]. Величины удельных расходов углерода, рассчитанные при промышленных значениях анодной плотности тока и температуры, практически совпадают с показателями, рассчитанными и фактически полученными специалистами фирмы R&D Carbon Ltd [6] и ВАМИ [5].

Таблица

Удельные расходы углерода при различных анодных плотностях тока и температуры
для стандартных и нестандартных анодов

i_a , А/см ² (T=1233 К)	m_c , кг/кг Al (станд. аноды)	m_c , кг/кг Al (нестанд. аноды)	T, К ($i_a=0.8$ А/см ²)	m_c , кг/кг Al (станд. аноды)	m_c , кг/кг Al (нестанд. аноды)	Примечание
0.1	0.461	0.570	1193	0.385	0.434	
0.5	0.435	0.506	1213	0.404	0.456	
1.0	0.418	0.467	1233	0.425	0.479	
1.5	0.408	0.445	1253	0.446	0.504	
2.0	0.402	0.431	1273	0.470	0.531	
2.5	0.397	0.420	1235	0.424 расч. 0.421 факт.	-	Данные [8]
3.0	0.394	0.414	1247	-	0.488 расч. 0.492 факт.	Данные [7]
3.5	0.391	0.408	1238	0.454 расч. 0.451 факт.	-	Данные [8] для 100 кА
4.0	0.389	0.404	1238	0.399 расч. 0.401 факт.	-	Данные [8] для 180 кА, АПГ

Согласно [1], более правильную характеристику качества анодов даёт удельный расход углерода на единицу затраченного количества электричества (A_c , кг/А·ч). Для расчёта этой величины была использована нижеследующая формула, полученная на основе закона Фарадея:

$$A_c = \frac{m_c}{2.98}. \quad (5)$$

На рис.3 приведены зависимости рассчитанных по формуле (5) и фактически полученных значений удельных расходов углерода от анодной плотности тока и температуры для стандартных и нестандартных анодов.

Как видно из данного рисунка, при увеличении анодной плотности тока (до 1.5 А/см²) расчётные и фактически полученные значения удельных расходов углерода резко снижаются, а затем изменяются незначительно – в то время как при повышении температуры удельный расход углерода для стандартных и нестандартных анодов увеличивается прямо пропорционально температуре электролита. При этом, по вышеуказанным причинам, удельный расход для нестандартных анодов в обоих случаях превышает этот показатель для стандартных анодов. Эти закономерности чётко прослеживаются и на практике, то есть снижение плотности тока и повышение температуры электролита при производстве алюминия ведёт к перерасходу анодов и, соответственно, сокращению срока их службы.

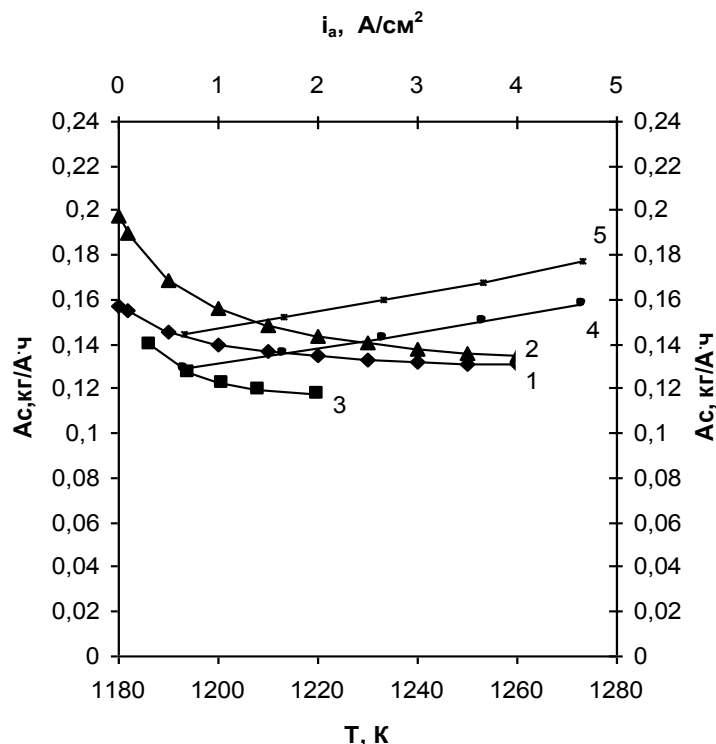


Рис.3. Зависимость удельного расхода углерода от анодной плотности тока (1, 2, 3) и температуры (4, 5): 1, 4 – стандартные аноды; 2, 5 – нестандартные аноды; 3 – данные [1].

Разработанные уравнения позволяют, при используемой анодной плотности тока и температуре, с учетом качественных показателей анодов, прогнозировать состав анодного газа и удельный расход углерода, вести целенаправленный поиск путей снижения расхода анодов при электролитическом производстве алюминия.

Поступило 12.10.2015 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В. и др. *Металлургия алюминия*. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999, 438 с.
2. Ремпель С.И. *Анодный процесс при электролитическом производстве алюминия*. – Свердловск: Metallurgizdat, 1961, 144 с.
3. Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Фирсанова Л.А. *Электрометаллургия алюминия*. – М.: ГНТИ, 1953, 720 с.
4. Костюков А.А., Киль И.Г., Никифоров В.П. и др. *Справочник металлурга по цветным металлам*. – М.: Metallurgia, 1971, 560 с.
5. Янко Э.А. *Аноды алюминиевых электролизеров*. – М.: Руда и Металлы, 2001, 670 с.
6. R&D Carbon Ltd. *Anode Behaviour in Hall Heroult Cells*. Брошюра фирмы R&D Carbon Ltd.
7. Сафиев Х.С., Азизов Б.С. и др. О механизме протекания электродных процессов на угольном аноде при электролитическом производстве алюминия. – ДАН РТ, 2012, т.55, №2, с. 156-162
8. Акгва Ф. Исследование кинетики анодного процесса в криолитоглиноземном расплаве переменнотокковым методом. – Л.: ЛПИ, 1970, с 3-67

9. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967, 856 с.

Б.С.Азизов, А.Муродиён, Х.А.Мирпочаев, Ш.О.Кабиров, Х.Сафиев
ТАЪСИРИ ЗИЧИИ ҶАРАЁН ВА ҲАРОРАТИ ЭЛЕКТРОЛИТ
БА ТАРКИБИ ГАЗИ АНОДӢ ВА САРФИ ҲОСӢ КАРБОН
ДАР ИСТЕҲСОЛИ АЛЮМИНИЙ

Муассисаи давлатии «Пажӯҳишгоҳи илмию таҳқиқотии металлургия»-и
КВД «Ширкати Алюминийи Тоҷик»

Дар асоси муодилаҳои таҳиягашта таркиби газҳои анодӣ ва сарфи ҳосили карбон барои қиматҳои мухталифи зичии ҷараёни анодӣ ва ҳарорати электролит ҳисоб карда шуданд. Қонуниятҳои дар тағйироти таркиби газҳои анодӣ аёнгашта, бо механизми пешниҳодгаштаи ҳосилшавии СО ва СО₂ дар аноди ангиштӣ шарҳ дода мешаванд.

Калимаҳои калидӣ: *истеҳсоли алюминий, таркиби газҳои анодӣ, сарфи ҳосили карбон, таъсири зичии ҷараёни анодӣ ва ҳарорат, муодилаҳои ҳисобӣ, механизми ҳосилшави СО ва СО₂*

B.S.Azizov, A.Murodiyov, Kh.A.Mirpochayev, Sh.O.Kabirov, H.Safiev
THE EFFECT OF CURRENT DENSITY AND TEMPERATURE
OF THE ELECTROLYTE TO THE ANODIC GAS COMPOSITION AND
THE SPECIFIC CARBON CONSUMPTION IN ALUMINUM PRODUCTION

State Enterprise «Research Institute of metallurgy» SUE “TALCO”

On the basis of the created equations compositions of the anodic gas and the specific carbon consumption at various values of anodic current density and electrolyte temperature are calculated. These patterns change on the anodic gas composition explains by the proposed mechanism of formation CO and CO₂ in the carbon anode.

Key words: *aluminum production, the composition of the anodic gas, the specific carbon consumption, the effect of the anodic current density and temperature, the equations of calculation, the mechanism of formation CO and CO₂.*