

## Раздел 2. МЕТАЛЛУРГИЯ АЛЮМИНИЯ

УДК 669.71

### Пути снижения удельного расхода энергии при электролитическом получении алюминия

П.В. Поляков<sup>1</sup>, Г.В. Архипов<sup>2</sup>, Ю.Г. Михалёв<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет

<sup>2</sup> ОАО «РУСАЛ ИТЦ»

Как известно, удельный расход электроэнергии  $W$  при электролизе определяется уравнением

$$W = \frac{V}{k\eta} \quad (1)$$

где  $V$  – напряжение на ванне, В

$\eta$  – выход по току

$k$  – электрохимический эквивалент.

Интерес к снижению  $W$  обусловлен повышающейся стоимостью энергии и тем обстоятельством, что в некоторых странах она очень велика, например, в восточных районах Китая – около 10 центов за кВт·ч. В этом случае, доля электроэнергии в себестоимости может составить около 50 %. Следствием достаточно напряженной ситуации при производстве алюминия, например, решение КНР запретить строить заводы, у которых удельный расход энергии был бы более 12,5 кВт·ч/кг Al. Современные заводы имеют удельный расход энергии от 12,4 кВт·ч/кг Al до 16,2 кВт·ч/кг Al (последний - на ваннах с анодом Содерберга). Ясно, что есть над чем работать, тем более что в соответствии с первым законом термодинамики

$$W = VI\tau = \Delta H + Q \quad (2)$$

где  $\Delta H$  – разность между энтальпиями веществ, покидающих и поступающих в электролизёр;

$Q$  - теплота, уходящая в окружающую среду (ОС);

$I$  - ток;

$\tau$  - время.

На практике  $Q > \frac{1}{2}W$ , т.е. большая часть электрической работы – работа диссипации.

Ясно, что инженеры, стремясь снизить  $W$ , пытаются уменьшить напряжение и увеличить выход по току.

#### Напряжение на электролизёре

Напряжение включает следующие слагаемые

$$V = E_p + \sum \eta_k + \sum \eta_a + \Delta V_{\text{э}} + \Delta V_{\text{п}} + \Delta V_{\text{к}} + \Delta V_{\text{а}} + \Delta V_{\text{о}} \quad (3)$$

где  $E_p$  - равновесная ЭДС цепи для криолитового отношения (КО), около 2,3, составляющая в соответствии с уравнением Нернста около 1,18 В;

$\sum \eta_k$  - сумма катодных перенапряжений;

$\sum \eta_a$  - сумма анодных перенапряжений;

$\Delta V_{\text{э}}$  - падение напряжения в электролите;

$\Delta V_{\text{п}}$  - падение напряжения в пузырьковом слое под подошвой анода;

$\Delta V_{\text{а}}$  - падение напряжения в аноде;

$\Delta V_{\text{к}}$  - падение напряжения в катоде;

$\Delta V_{\text{о}}$  - падение напряжения в ошиновке.

#### Электродные перенапряжения

В сумме перенапряжение считается диффузионным ( $\eta_d$ ), составляет около 80 мВ и попытки его уменьшить не предпринимались. По мере

увеличения катодной плотности тока  $\sum \eta_k$  (и  $\eta_d$ ) только возрастает.

В сумме  $\sum \eta_a$  основным считается перенапряжение замедленной гетерогенной реакции образования молекул  $\text{CO}_2$  из хемисорбированных комплексов  $\text{C}_x\text{O}$  ( $\eta_n$ ). Величина  $\eta_n$  определяется уравнением Тафеля

$$\eta_n = a + b \lg i \quad (4)$$

где постоянные  $a$  и  $b$  зависят от материала электрода.

Мнения о величине  $\eta_n$  достаточно противоречивы. Например, проф. Тонстед считает, что при  $i_a = 1 \text{ А/см}^2$  оно может достигать 0,9 В, хотя обычно при  $i = 0,8-1,0 \text{ В}$  оно принимается равным  $0,5 \div 0,6 \text{ В}$ . Диффузионное перенапряжение в анодном процессе обычно мало и резко увеличивается, когда плотность тока приближается к предельной.

Достоверно известно, что  $\sum \eta_a$  меньше для анодов с пазами на 0,07 - 0,1 В.

Пространство между анодом и катодом

Китайские специалисты делят его на три зоны:

1. Зону двухфазного слоя анодный газ – электролит, толщина которого составляет около 1 см, степень заполнения пузырями – около 70 % и для которого дополнительное («пузырьковое») падение напряжение  $\Delta V_n$  составляет от 0,15 до 0,35 В. Падение напряжения в этой зоне может быть уменьшено: а) за счёт пазов в теле анода; б) отверстий в аноде.

2. Среднюю зону, для которой падение напряжения  $\Delta V_c$  может быть приблизительно рассчитано по уравнению

$$\Delta V_c = i_c \rho l \quad (5)$$

где  $i_c$  - плотность тока;

$\rho$  - удельное сопротивление электролита;

$l$  - толщина зоны.

Толщина зоны  $l$  обычно принимается равной 2-3 см. При  $\rho \approx 0,4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ,

$i = A/\text{см}^2$  и  $l = 2,5 \text{ см}$   $\Delta V_c$  составляет 1 В. Ясно, что анализ уравнения (5) открывает поле для технических решений: использования электролитов с добавками солей лития и калия (уменьшение  $\rho$ ), снижение  $l$  (до 1-2 см), уменьшение плотности тока (при дороговизне энергии). Соли солей лития и калия не вводятся специально. Ванны питаются глинозёмом, содержащим оксиды указанных металлов.

3. Зону неустойчивости зеркала металла. При широком спектре амплитуд и частот волн алюминия толщина слоя принимается равной 1,5-2 см. Касание верхнего и нижнего слоев и «выжимание» среднего в принципе мало достижимая задача, т.к. при снижении  $l$  межфазная граница теряет стабильность и увеличивается амплитуда волн металла вследствие повышения плотности горизонтальных токов ( $i_r$ ) и, следовательно, сил Лоренца  $\bar{F}$ , определяемых уравнением

$$\bar{F} = \bar{i}_r \cdot B_z \quad (6)$$

где  $B_z$  вектор магнитной индукции.

Уничтожение средней зоны приводит, в частности, к соприкосновению верхней и нижней зон с катастрофическим снижением величины  $\eta$ .

Силы Лоренца имеют порядок 50-200 Н/м<sup>3</sup>. При таких больших силах сближение электродов может вызывать большие неустойчивости. Борьба за уменьшение третьей зоны и связана с уменьшением  $\bar{i}_r$  (изменение конструкции катодного устройства) и  $B_z$  - вектора магнитной индукции (изменение конструкции ошиновки). Способов уменьшить горизонтальные тока в металле достаточно много. Среди них: создание медно-железных катодных токоподводов, электроизоляционных вставок между токоподводами и катодными блоками, новые конструкции подин с угольными вставками (novel structure cathode) и др. Внедрение последних позволило снизить толщину нижней зоны неустойчивости приблизительно на 1 см (и  $\Delta V_z$  приблизительно на 0,4 В, так, что на некоторых китайских заводах рабочее напряжение уменьшилось до 3,7÷3,8 В.

### Падение напряжения в катоде и аноде

Обычно падение напряжения в теле катода составляет 0,25-0,35 В и путями его снижения могут быть: 1) повышение степени графитизации или содержания графита в антрацитовом блоке; 2) увеличение площади контакта токоподвод (блумс) – блок и/или сечения (формы) блумса; 3) использование сталемедных блумсов; 4) изменение конструкции катодного токоподвода (вертикальный токоподвод).

Падение напряжения в аноде представлено (как и в катоде) несколькими слагаемыми: падением напряжения в анодном токоподводе, биметаллическом контакте, анодной траверсе, ниппеле, контакте ниппель-анод и в самом аноде. Переменных, которые суммарно определяют,  $\Delta V_a$  насчитывается не менее 40, и общая величина  $\Delta V_a$  составляет ~ 250-300 мВ. Достаточно тривиальными способами снижения  $\Delta V_a$  могут быть : увеличение диаметра ниппеля, глубины его заделки, изменение соотношения диаметров ниппеля и анодной лунки, конструкции биполярного контакта, увеличения длины анода (сечения).

### Выход по току

Скорость массопереноса веществ, «ворующих» электроны у алюминия атомов натрия и ионов  $AlF_2^-$ ,  $j_i$  определяется в основном константами скорости массопереноса  $K_i$  для указанных частиц и разностью их концентраций у поверхности ( $C_s$ ) катода и в объёме расплава ( $C_b$ )

$$j_i = K_i(C_s - C_b) \quad (7)$$

Ясно, что в условиях межфазной конвекции  $K_i$  зависит от множества переменных, в частности, от расстояния между электролитами и, следовательно, от расстояния  $l$  зависит и выход по току, так что по Лиллибуену

$$\eta \sim 1 - K_o l^{0,67} \quad (8)$$

где  $K_o$  - постоянная.

Из уравнений (1), (3), (5) и (8) получим

$$w = \frac{V}{k\eta} = \frac{a + bl}{1 - K_o l^{0,67}} \quad (9)$$

Дифференцирование по  $l$  и решение уравнения

$$\frac{\partial W}{\partial l} = 0 \quad (10)$$

позволит, по-видимому, найти  $l$ , при котором  $W$  равно минимуму. На практике наличие такого минимума действительно имеет место и китайские (и не только) заводы с высокой стоимостью электроэнергии ориентируются не на высокий выход по току, а, занижая  $l$  и  $\eta$  (т.е. увеличивая  $K_i$  и  $j_i$ ), снижают напряжение и удельный расход энергии.

Как оценивают китайские эксперты, в условиях должной стабильности зеркала металла и низких омических падений напряжения в электролите и электродах удельный расход энергии может составить 9,5 кВт·ч/кг Al.

УДК 669.71

## **Отходы металлургического производства как альтернативный минерально-сырьевой ресурс**

В.Ю.Бажин

«Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,  
г.Санкт-Петербург

Обсуждается проблема утилизации и переработки отходов металлургического производства как альтернативного источника сырья для профильных предприятий. Предлагается объединение алюминиевых заводов в единый кластер для рециклинга эксплуатационных техногенных отходов.

Ключевые слова: отходы, металлургический комплекс, катодная футеровка, рециклинг