

УДК 669.713

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ГАРНИСАЖА И НАСТЫЛИ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

© 2019 г. А. М. Иванова^а, П. А. Архипов^б, О. Ю. Ткачева^{б, в, *}, Ю. П. Зайков^{б, в}

^аНаучно-технический центр Элтер, Красноярск, Россия

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^вУральский Федеральный Университет им. первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: o.tkacheva@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 13.03.2019 г.

После доработки 25.03.2019 г.

Принята к публикации 16.04.2019 г.

Создана экспериментальная установка для исследований процесса динамического поведения настыли и гарнисажа в условиях электролиза криолит-глиноземного электролита, которая имеет на боковой панели вмонтированное окно, позволяющее менять материал футеровки и за счет этого варьировать тепловой поток. Проведено экспериментальное исследование динамического образования настыли и гарнисажа в зависимости от температуры, скорости движения электролита и теплового потока во время электролиза алюминия. Скорость формирования гарнисажа и его толщина зависят от теплового потока, который обусловлен температурами электролита, бортов электролизера и температуры ликвидуса. Так же, как и в промышленном электролизере профиль гарнисаж–настыль, сформированный в экспериментальной ячейке, можно условно разделить на три зоны: настыль на дне в контакте с жидким алюминием; гарнисаж на границе металл/электролит; гарнисаж на уровне электролита. Если температура внутренней части стенки больше температуры ликвидуса, то гарнисаж не образуется, но если меньше, то происходит образование гарнисажа до тех пор, пока эти температуры не выровняются. Таким образом, стабильность бортового гарнисажа зависит от теплового потока идущего от центра ванны к стенкам, однако динамическое формирование (образование или расплавление) настыли в зоне металла происходит медленно и отличается от поведения гарнисажа.

Ключевые слова: настыль, гарнисаж, алюминиевый электролизер, тепловой поток, температура ликвидуса, скорость движения электролита, форма рабочего пространства.

DOI: 10.1134/S0235010619060045

ВВЕДЕНИЕ

Формирование рабочего пространства промышленного электролизера, которое происходит в момент пуска и послепусковой период работы, во многом определяет энергетические характеристики процесса получения первичного алюминия и срок службы электролизной ванны. Гарнисаж – защитный слой застывшего электролита, образующийся за счет разности температур в рабочем пространстве и стенок электролизера, не только защищает стенки электролизера от химически агрессивных электролита и расплавленного металла при высоких температурах электролиза, но и регулирует тепловой баланс ванны, ее теплоустойчивость [1, 2], т.е. он действует как теплоотвод и сглаживает возможные колебания температуры. Кроме того, гарнисаж влияет на распределение тока в электролизере [3]. Образующийся гарнисаж необходим для предотвращения избыточного нагрева анодов, которое может привести к их усиленно-

му горению [4]. Таким образом, между профилем гарнисажа, выходом по току и по энергии, сроком службы электролизера существует неразрывная связь.

Провести экспериментальные исследования поведения гарнисажа (размеры, состав) в работающих промышленных ваннах практически невозможно. Математические модельные расчеты теплового потока также не могут учитывать многих факторов, таких как, например, скорость движения электролита на границе фаз или влияние газовыделения на аноде [5–7].

Известны работы по способам измерения формы рабочего пространства (ФРП) работающих электролизеров [8–10], но они предполагают проведение измерений механическими приспособлениями, вручную. Поэтому, как правило, прибегают к лабораторным исследованиям на установках, имитирующих условия реального электролиза. Такие эксперименты можно разделить на две группы.

К первой группе относятся исследования при низких (комнатных) температурах в ячейках с модельными жидкостями, обладающие сходными физико-химическими свойствами с компонентами реальной электролизной ванны. Так, в работе [11] была разработана модель электролизера для изучения влияния конвекции электролита под действием выделения газа. В качестве модельной жидкости выбран бифенил. Рассчитаны “модельные” коэффициенты теплопереноса. Целью работы [12] являлось изучение влияния рабочих параметров электролиза и различных турбулентных процессов в ванне на коэффициент теплопереноса. Для этого была смоделирована ячейка, в которой органическая жидкость имитировала жидкий металл, а вода – электролит, тающий и образующийся лед имитировал поведение гарнисажа.

Ко второй группе экспериментов относятся тесты в лабораторных электролизерах при высоких температурах, в которых проводится электролиз криолит-глиноземного расплава. При этом одна стенка электролизера, как правило, принудительно охлаждается. Например, в работе [13] потоком азота охлаждали стенку графитового электролизера прямоугольной формы, который одновременно являлся катодом. Изучали влияние различных факторов на процесс образования осадков на катоде и их состав. В лабораторном электролизере, так же, как и промышленной ванне наблюдали увеличение концентрации глинозема в настыли. Отмечается, что температура ликвидуса этих образцов очень высокая вследствие большой концентрации глинозема. Явно просматривалась закономерность изменения криолитового отношения (КО) в различных точках ванны: оно выше в области настыли и ниже в области бортового гарнисажа. Однако однозначного вывода о составе образцов настыли и гарнисажа сделаны не были.

Эксперименты на этой же установке были продолжены [14] и сделано заключение, что образование осадков на поверхности катода происходит независимо от того, как ванна питается глиноземом, правильно или перекормлена. Осадки на дне имеют более высокое КО, чем электролит.

В работе [15] использовали контейнер, в котором одна стенка не утеплялась, а остальные были хорошо утеплены. В “холодную” стенку была вмонтирована термопара. Проводили электролиз в электролите, близком по составу к промышленному. Сначала, электролизер нагревали при теплоизолированной “холодной” стенке, потом изоляцию убрали. Было отмечено, что, если охлаждение стенки идет очень быстро, гарнисаж имеет пористую, поликристаллическую структуру. Медленное охлаждение приводит к образованию очень плотного гарнисажа в виде прозрачных кристаллов.

Следует отметить, что экспериментальные данные, полученные в модельных лабораторных электролизерах или при исследовании свойств образцов промышленных электролизеров, так же, как и теоретические численные и модельные расчеты имеют свою степень достоверности. Наилучшие результаты могут быть достигнуты при использовании одновременно нескольких подходов, как экспериментальных, так и теоретических.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование динамического образования настывли и гарнисажа в зависимости от температуры процесса электролиза, скорости движения электролита и теплового потока в течение электролиза криолит-глиноземного расплава в специально сконструированной лабораторной установке.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований поведения гарнисажа в зависимости от различных параметров была разработана опытная установка, схематично изображенная на рис. 1. С помощью установки изменяли температуру электролита, скорость движения электролита и тепловое сопротивление стенки печи. Температуру электролита задавали посредством установок на терморегуляторе ВАРТА ТП703. Скорость движения электролита регулировали изменением скорости вращения анода. Тепловое сопротивление изменяли за счет смены футеровки окна (размер 235×329 мм) печи, находящегося на передней панели. Меняя футеровку окна печи можно варьировать тепловой поток в сторону бортов установки, что влияет на скорость образования настывли и гарнисажа и их толщину. Окно закрывали заглушкой, в которой предусмотрены отверстия по толщине окна стенки для термопар.

Толщину образовавшихся настывли и гарнисажа на охлаждаемой стенке электролизера измеряли по высоте на разных уровнях расплавленного алюминия и электролита при выбранных изменениях определенного параметра (температура электролита, тепловой поток в сторону бортов установки, скорость движения расплава). Измерения толщины настывли и гарнисажа, образовавшихся при затвердевании электролита в ходе эксперимента, проводили методом обмера. Для чего опускали щуп обмера настывли в нижнее положение (на дно тигля), с помощью регулировочных винтов перемещали платформу до соприкосновения носика щупа с границей твердого образования настывли или гарнисажа. Значение на линейке соответствует толщине в мм. Далее поднимали щуп по специальным прорезам гребенки, выполненных с шагом 2 см. На каждом шаге подъема щупа повторяли предыдущую операцию измерения толщины настывли и гарнисажа. Таким способом получили профиль настывли и гарнисажа в определенный момент времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры электролиза. Влияние рабочей температуры процесса на образование гарнисажа и настывли при электролизе в расплаве промышленного состава с $KO = 2.48$, с содержанием 5 мас. % CaF_2 и 4 мас. % Al_2O_3 ($T_{лик} = 943^\circ C$) графически изображено на рис. 2.

При высокой температуре $977^\circ C$ (рис. 2а, кривая 1), т.е. при перегреве около 30 град) гарнисаж не образуется. Образование гарнисажа так же не происходит при снижении температура до 953 (перегрев около 10 град) в течение 8 ч. Кристаллизация начинается при выдержке при этой температуре в течение 18 ч, толщина настывли и гарнисажа при этом одинаковая и составляет 3–4 мм.

Активный рост гарнисажа начинается при снижении температуры электролита до $947\text{--}944^\circ C$ (рис. 2б и 2в). При перегреве 3–4 град. ФРП можно условно разделить на несколько зон: настывль – зона металл/твердый осадок с толщиной в нижней части, на дне (подине). При этом толщина настывли уменьшается к трехфазной границе металл/электролит/гарнисаж. Бортовой гарнисаж вырос до 22–24 мм, толщина его увеличивается с высотой и на границе с атмосферой значительно увеличивается в следствие образования корки глинозема на поверхности электролита. Толщина настывли и гарнисажа увеличивается с понижением температуры электролита практически до температуры ликвидуса, при этом практически выравнивается по всем зонам, что связано с замерзанием электролита.

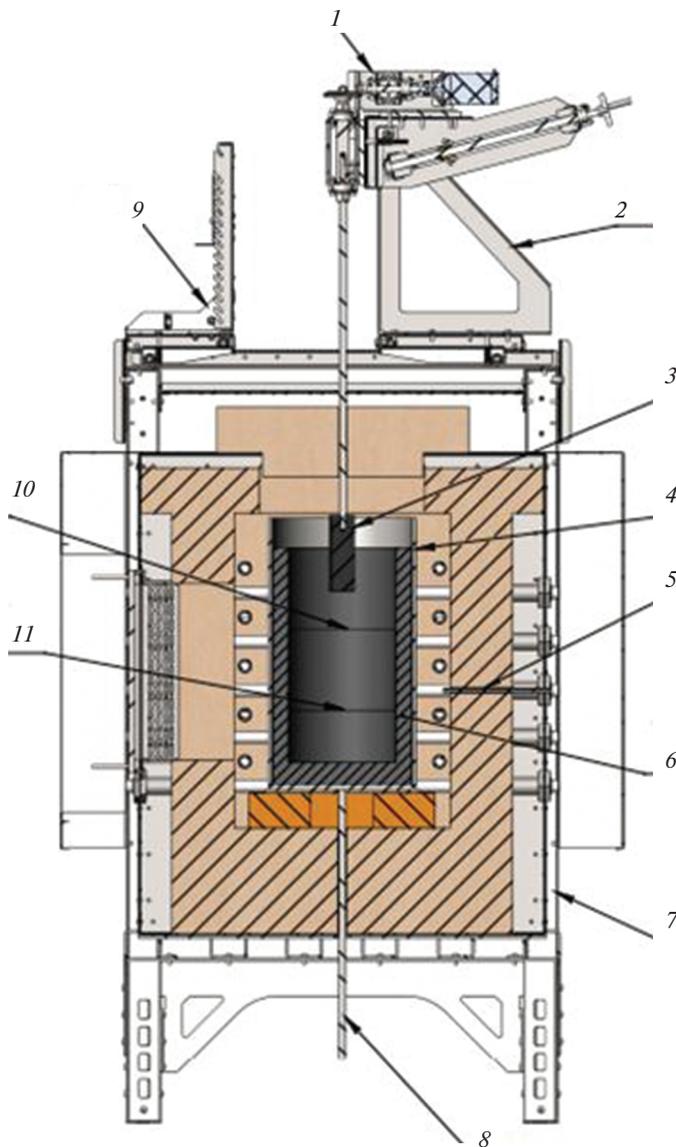


Рис. 1. Установка для изучения динамического поведения настлы и гарнисажа: 1 – механизм вращения анода (МВА), 2 – платформа МВА, 3 – анод, 4 – защитный контейнер, 5 – термопара, 6 – тигель графитовый, 7 – печь, 8 – катод, 9 – механизм обмера, 10 – максимальный уровень электролита, 11 – максимальный уровень расплава алюминия.

Влияние скорости движения электролита. Динамика образования твердых слоев на стенках и дне электролизера при различной скорости движения электролита показана на рис. 3. Из рис. 3а и 3б следует, что при одной скорости движения электролита формирование гарнисажа с большей толщиной происходит при менее высоких температурах. Таким образом, подтверждаются сделанные выше выводы в влиянии температуры на формирование ФРП. При снижении скорости движения электролита (рис. 3в)

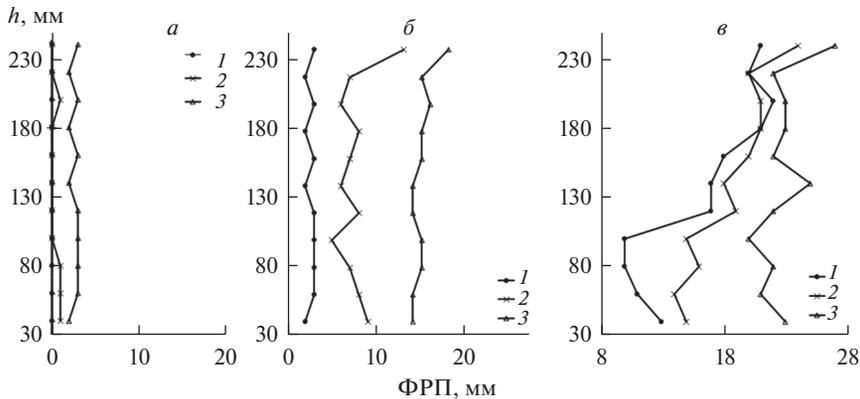


Рис. 2. Влияние температуры на профиль гарнисажа и настъли (форму рабочего пространства), t , °С (время τ , ч): а) 1 – 977 (2.40), 2 – 953 (8.3), 3 – 952 (18.10); б) 1 – 951 (20.35), 2 – 947 (28.25), 3 – 947 (35.05); в) 1 – 948 (49.15), 2 – 945 (57.05), 3 – 944 (62.05).

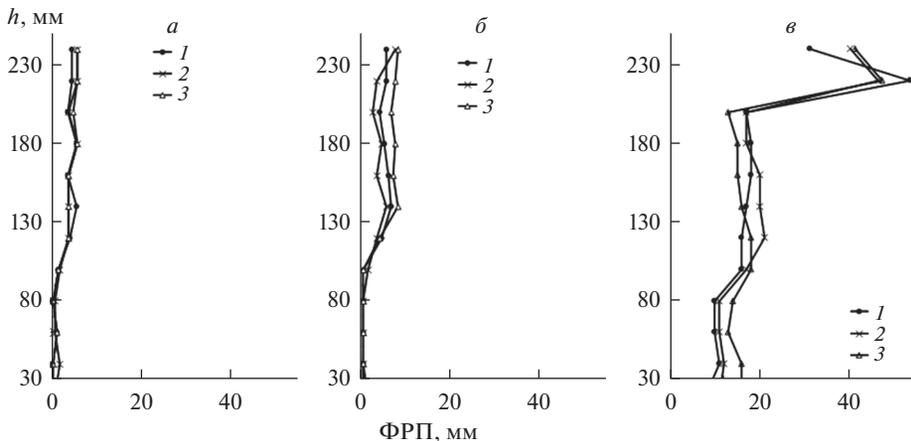


Рис. 3. Влияние скорости движения электролита на профиль гарнисажа и настъли: а) скорость вращения анода $v = 1.0$ об./с, 950–947°С, время τ : 1 – 17.25, 2 – 19.40, 3 – 24.10 ч; б) $v = 1.0$ об./с, 942–941°С, время τ : 1 – 35.10, 2 – 45.50, 3 – 55.20 ч; в) $v = 0.5$ об./с, 942–941°С, время τ : 1 – 28.25, 2 – 35.35, 3 – 42.10 ч.

происходит значительный рост твердых осадков по всему профилю гарнисажа. Следует отметить, что при более активном движении электролита формирование профиля гарнисажа в разных зонах ячейки происходит по-разному. В области настъли, т.е. металл/осадок, толщина заметно меньше, чем толщина бортового гарнисажа. При меньшей скорости вращения анода (рис. 3в) проявляется значительный рост корки на поверхности электролита. Очевидно, что при более высокой скорости движения электролита толщина гарнисажа во всех зонах меньше, чем в электролите без искусственной конвекции.

Влияние теплового потока. Влияние теплового сопротивления ($R_{\text{т}}$) материала футеровки на образование гарнисажа и настъли в графическом виде представлено на рис. 4. Из рис. 4 следует, что при снижении теплового сопротивления с 16 до 14 м²/Вт

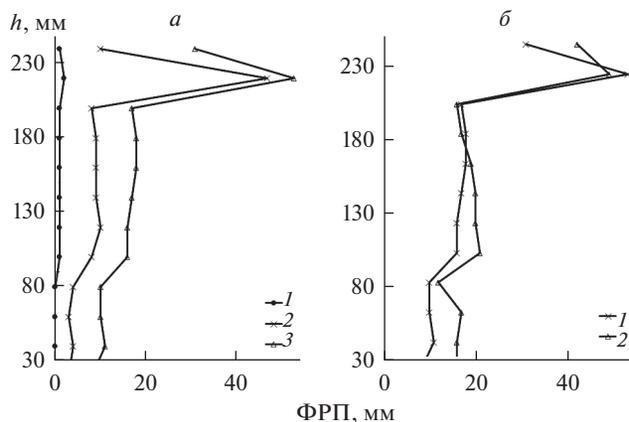


Рис. 4. Влияние теплового сопротивления футеровки на профиль гарнисажа и настывли: а) 1 – $16 \text{ К} \cdot \text{м}^2/\text{Вт}$, 957°C , 9.45 ч; 2 – $14 \text{ К} \cdot \text{м}^2/\text{Вт}$, 955°C , 16.45 ч; 3 – $14 \text{ К} \cdot \text{м}^2/\text{Вт}$, 955°C , 28.25 ч; б) 1 – $12 \text{ К} \cdot \text{м}^2/\text{Вт}$, 955°C , 28.25 ч; 2 – $10 \text{ К} \cdot \text{м}^2/\text{Вт}$, 947°C , 42.10 ч.

при практически одной и той же температуре электролита происходит значительное увеличение толщины гарнисажа. Однако, замечено, что уже при сформированном гарнисаже (рис. 4б) уменьшение теплового сопротивления, практически не сказывается на толщине бортового гарнисажа, но приводит к некоторому снижению толщины настывли. Как и в предыдущей серии экспериментов, из рис. 4 видно, что профиль гарнисажа имеет четко выраженные зоны. Изменение теплового сопротивления бортов электролизера существенно сказывается на росте корки над электролитом и в меньшей степени влияет на толщину бортового гарнисажа и настывли.

Таким образом, так же, как и в промышленном электролизере профиль гарнисаж-настывль, сформированный в экспериментальной ячейке, можно условно разделить на три зоны: зона 1 – настывль на дне в контакте с жидким алюминием; зона 2 – гарнисаж на границе металл/электролит; зона 3 – гарнисаж на уровне электролита.

Стабильность гарнисажа зависит от теплового потока идущего от центра ванны к стенкам, и это справедливо для зон 2 и 3, но не для зоны 1. Так как алюминий лучше проводит тепло, чем электролит, и коэффициент теплопереноса металла должен быть выше (теплопроводность металла $100 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и электролита $0.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Металл также имеет более низкое значение вязкости, чем электролит. Поэтому скорость движения металла и электролита отличаются. То есть, коэффициент теплопереноса в металле, по крайней мере, на порядок величины выше.

Авторы [15] предполагают, что между гарнисажем и металлом существует тонкий слой электролита, но его температура не может быть равной температуре ликвидуса электролита. В этой же публикации сообщается, что на заводе Hydro Aluminium на трех ваннах были проведены ежедневные измерения профиля гарнисажа в течение трех лет. Одним из результатов этого исследования было то, что толщина гарнисажа на уровне металла не коррелирует ни с перегревом, ни с температурой ванны. Было обнаружено, что после большого перегрева гарнисаж на уровне электролита уменьшается, в то время как гарнисаж на уровне металла остается постоянным.

Тепловой поток определяет скорость плавления и кристаллизации гарнисажа в периоды, когда ванна не сбалансирована по теплу, т.е. в течение плавления или кристаллизации гарнисажа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование динамического формирования/растворения настывли и гарнисажа в зависимости от температуры, скорости движения электролита и теплового потока во время электролиза алюминия с использованием специально разработанной установки, имеющей окно с возможностью менять материал футеровки и за счет этого изменять тепловой поток.

Стабильность гарнисажа зависит от теплового потока, который обусловлен температурами электролита, бортов электролизера и температуры ликвидуса. Если температура внутренней части стенки выше температуры ликвидуса, то гарнисаж не образуется, но если ниже, то происходит образование гарнисажа до тех пор, пока эти температуры не выровняются.

Образование или расплавление настывли в зоне металла происходит медленно, и его динамическое поведение отличается от поведения гарнисажа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poncsák S., Kiss L., Belley A., Guérard S., Bilodeau J.F. Study of the structure and thermophysical properties of the side ledge in Hall-Héroult cells operating with modified bath composition // *Light Metals*. 2015. P. 655–660.
2. Solheim A. Towards the proper understanding of sideledge facing the metal in aluminum cells? // *Light Metals*. 2006. P. 439–443.
3. Vallea A., Lenis V. Prediction of ledge profile in Hall-Heroult cells // *Light metals*. 1995. P. 309–313.
4. Mukhlis R., Rhamdhani M., Brooks G. Sidewall materials for Hall-Heroult process // *Light metals*. 2010. P. 883–888.
5. Marios M., Bertrand C., Desilets M., Coulombe M., Lacroix M. Comparison of two different numerical methods for predicting the formation of the side ledge in an aluminum electrolysis cell // *Light metals*. 2009. P. 563–568.
6. Severo D., Gusberti V. A modeling approach to estimate bath and metal heat transfer coefficient // *Light metals*. 2009. P. 557–562.
7. Gheribi A.E., Poncsák S., Guérard S., Bilodeau J.F., Kiss L., Chartrand P. Thermal conductivity of the sideledge in aluminium electrolysis cells: Experiments and numerical modeling // *J. Chemical Physics*. 2017. **146**. № 11. P. 114701.
8. Ситников А.В., Ершов В.А., Сысоев И.А. Способы измерения рабочего пространства при производстве алюминия // В сб.: *Научные тенденции: вопросы точных и технических наук, сборник научных трудов по материалам VII международной научной конференции*. 2017. С. 43–47.
9. Ситников А.В., Ершов В.А., Сысоев И.А. Лабораторные испытания макета для измерения формы рабочего пространства // В сб.: *International innovation research, сборник статей XII Международной научно-практической конференции: в 3 частях*. 2018. С. 101–104.
10. Jianfei Z., Dupuis M., Feiya Y., Xiaobing Y., Jun H. Depth analysis and potentiality exploitation on energy-saving and consumption-reduction of aluminum reduction pot // *Light metals*. 2012. P. 601–606.
11. Thonstad J., Solheim A. Heat transfer coefficients between bath and side ledge // *Light metals*. 1983. P. 425–435.
12. Chen J., Wei C., Thomson S., Welch B., Taylor M. A study of cell ledge heat transfer using an analogue ice-water model // *Light metals*. 1994. P. 285–293.
13. Allard F., Soucy G., Rivoaland L. Cartography and chemical composition of the different deposits in the Hall-Heroult process // *Light metals*. 2014. P. 1233–1238.
14. Allard F., Soucy G., Rivoaland L. Formation of deposits on the cathode surface of aluminum electrolysis cell // *Metallurgical and metal transactions B*. 2014. **45B**. P. 2475–2463.
15. Thonstad J., Rolseth S. Equilibrium between bath and side ledge in aluminium cells. Basic principle // *Light Metals*. 1983. P. 415–425.

Experimental Studies of Dynamic Formation of Side Ledge in Aluminum Electrolyzer

A. M. Ivanova¹, P. A. Arkhipov², O. Yu. Tkacheva^{2,3}, Yu. P. Zaykov^{2,3}

¹Scientific and Technical Center ELTER, Krasnoyarsk, Russia

²Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

³Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

An experimental setup was created to study the dynamic behavior of side ledge under conditions of electrolysis in a cryolite-alumina electrolyte. The installation has a built-in window on the side panel, which allows changing the lining material and thereby varying the heat flow. An experimental study of the dynamic formation of side ledge in dependence on temperature, electrolyte movement rate and heat flow during the electrolysis of aluminum was carried out. The rate of the ledge formation and its thickness are determined by the heat flow, which is caused by the temperatures of the electrolyte, the sides of the cell and the liquidus temperature. Just as in the industrial cell, the side ledge profile formed in the experimental cell can be divided into three zones: the ledge at the bottom in contact with liquid aluminum; ledge/electrolyte interface; ledge on the electrolyte level. If the temperature of the inner wall is higher than the liquidus temperature, then the side ledge does not form, but if it is less, then the formation of the side ledge occurs until these temperatures equalize. Thus, the stability of the side ledge depends on the heat flow from the center to the walls, however, the dynamic behavior (crystallization/melting) of the ledge/aluminum zone occurs slowly and differs from the side ledge.

Keywords: side ledge, aluminum electrolyzer, heat flow, liquidus temperature, electrolyte movement rate, formation of working space

REFERENCES

1. Poncsák S., Kiss L., Belley A., Guérard S., Bilodeau J.F. Study of the structure and thermo-physical properties of the side ledge in Hall-Héroult cells operating with modified bath composition // *Light Metals*. 2015. P. 655–660.
2. Solheim A. Towards the proper understanding of sideledge facing the metal in aluminum cells? // *Light Metals*. 2006. P. 439–443.
3. Válla A., Lenis V. Prediction of ledge profile in Hall-Heroult cells // *Light metals*. 1995. P. 309–313.
4. Mukhlis R., Rhamdhani M., Brooks G. Sidewall materials for Hall-Heroult process // *Light metals*. 2010. P. 883–888.
5. Marios M., Bertrand C., Desilets M., Coulombe M., Lacroix M.. Comparison of two different numerical methods for predicting the formation of the side ledge in an aluminum electrolysis cell // *Light metals*. 2009. P. 563–568.
6. Severo D., Gusberti V. A modeling approach to estimate bath and metal heat transfer coefficient // *Light metals*. 2009. P. 557–562.
7. Gheribi A.E., Poncsák S., Guérard S., Bilodeau J.F., Kiss L., Chartrand P. Thermal conductivity of the sideledge in aluminium electrolysis cells: Experiments and numerical modeling // *J. of Chemical Physics*. 2017. **146**. № 11. P. 114701.
8. Sitnikov A.V., Ershov V.A., Sysoev I.A. Sposoby izmereniya rabocheho prostranstva pri proizvodstve alyuminiya [Methods of measuring the working space in the production of aluminum] // *Vsbornike: Nauchnyye tendentsii: voprosy tochnykh i tekhnicheskikh nauk, sbornik nauchnykh trudov po materialam VII mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii [In the Proceedings: Scientific trends: questions of exact and technical sciences, a collection of scientific papers based on the materials of the VII International Scientific Conference.]*. 2017. P. 43–47. (in Russian).
9. Sitnikov A.V., Ershov V.A., Sysoev I.A. Laboratornyye ispytaniya maketa dlya izmereniya formy rabocheho prostranstva [Laboratory test layout to measure the shape of the working space] // *V sbornike: International innovation research, sbornik statey XII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii: v 3 chastyakh [In the Proceedings: International innovation research, collection of articles of the XII International Scientific and Practical Conference]*. 2018. P. 101–104. (in Russian).

10. Jianfei Z., Dupuis M., Feiya Y., Xiaobing Y., Jun H. Depth analysis and potentiality exploitation on energy-saving and consumption-reduction of aluminum reduction pot // *Light metals*. 2012. P. 601–606.
11. Thonstad J., Solheim A. Heat transfer coefficients between bath and side ledge // *Light metals*. 1983. P. 425–435.
12. Chen J., Wei C., Thomson S., Welch B., Taylor M. A study of cell ledge heat transfer using an analogue ice-water model // *Light metals*. 1994. P. 285–293.
13. Allard F., Soucy G., Rivoaland L. Cartography and chemical composition of the different deposits in the Hall-Heroult process // *Light metals*. 2014. P. 1233–1238.
14. Allard F., Soucy G., Rivoaland L. Formation of deposits on the cathode surface of aluminum electrolysis cell // *Metallurgical and metal transactions B*. 2014. **45B**. P. 2475–2463.
15. Thonstad J., Rolseth S. Equilibrium between bath and side ledge in aluminium cells. Basic principle // *Light Metals*. 1983. P. 415–425.