Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи магістра

рівень вищої освіти_____*другий (магістерський) рівень*_____
(другий (магістерський) рівень)

на тему___*Аналіз сучасного стану та напрями стабілізації кріолітового*___
*відношення електролітів алюмінієвих ванн*_____
_____

Виконав: студент __*2*___курсу, групи _*8.1363-мкм*__

_____Доронін *С.С.*_____
(ПІБ) (підпис)

спеціальності

_____*136 Металургія*_____
(шифр і назва)

спеціалізація

_____
(шифр і назва)

освітньо-професійна програма

_____*Металургія кольорових металів*_____
(шифр і назва)

Керівник __*Нестеренко Т.М.*_____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент

_____*Карпенко Г.В.*_____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя - 2024 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра ***металургійних технологій, екології та техногенної безпеки***

Рівень вищої освіти *другий (магістерський) рівень*
другий (магістерський) рівень

Спеціальність *136 Металургія*
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма *Металургія кольорових металів*
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри *МТЕТБ*
Ю.О. Бєлоконь

"____" _____ 2024 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ

Доронін Сергій Сергійович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) *Аналіз сучасного стану та напрями стабілізації кріолітового відношення електролітів алюмінієвих ванн*

керівник роботи (проєкту) *Нестеренко Тетяна Миколаївна, к.т.н., доцент*
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "28" 02 2024 року №*359-с*

2. Строк подання студентом роботи (проєкту) ***30.11.2024 р.***

3. Вихідні дані до роботи (проєкту) *Електроліт містить 4 % CaF_2, 4 % Al_2O_3, 1,5 % MgF_2, $AlF_{3надл}$; науково-технічна література, періодичні видання за фахом, патентний пошук.*

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) *Реферат. Зміст. Вступ. 1 Аналітична частина. 2 Методика дослідження. 3 Дослідницька частина. 4 Охорона праці та техногенна безпека. Висновки. Перелік джерел посилання. Додатки.*

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Презентаційний матеріал на 15 слайдах (на 15 сторінках)

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
Аналітична частина	*Нестеренко Т.М., доцент*	
Методика дослідження	*Нестеренко Т.М., доцент*	
Дослідницька частина	*Нестеренко Т.М., доцент*	
Охорона праці та		
техногенна безпека	*Нестеренко Т.М., доцент*	
Нормоконтроль	*Бєлоконь Ю.О., завідувач кафедри*	

7. Дата видачі завдання *01.03.2024*

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	*Вступ*	*до 30.11.2024*	*Виконано*
2	*Реферат*	*до 30.11.2024*	*Виконано*
3	*Аналітична частина*	*до 30.06.2024*	*Виконано*
4	*Методика дослідження*	*до 18.11.2024*	*Виконано*
5	*Дослідницька частина*	*до 18.11.2024*	*Виконано*
6	*Охорона праці та техногенна безпека*	*до 25.11.2024*	*Виконано*
7	*Висновки*	*до 25.11.2024*	*Виконано*
8	*Графічна частина*	*до 30.11.2024*	*Виконано*

Студент _____ *С.С. Доронін*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) _____ *Т.М. Нестеренко*
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 120 с., 24 табл., 34 рис., 20 джерел, 1 додаток.

АЛЮМІНІЙ, ВИХІД ЗА СТРУМОМ, КРІОЛІТОВЕ ВІДНОШЕННЯ, СКЛАД ЕЛЕКТРОЛІТУ, ТЕМПЕРАТУРА, ФОРМА РОБОЧОГО ПРОСТОРУ, ЕЛЕКТРОЛІЗЕР.

Об’єкт дослідження – процес електролітичного одержання алюмінію із кріоліто-глиноземних розплавів.

Предмет дослідження – вплив кріолітового відношення електроліту на технологічні параметри і показники електролітичного одержання алюмінію із кріоліто-глиноземних розплавів.

Мета роботи − проаналізувати особливості та вибрати напрями стабілізації оптимального складу електролітів алюмінієвих електролізерів.

Методи дослідження – аналітичний аналіз, методи хімічного аналізу, індикаторів, колориметричний, кристалооптичний і по температурі кристалізації електроліту для визначення кріолітового відношення електроліту; виміру температури електроліту, статистичої обробки результатів дослідження.

Одержані наслідки та їх новизна – експериментальними дослідженнями підтверджено доцільність коригування кріолітового відношення електроліту відразу після його визначення з урахуванням перегріву електроліту для стабілізаціїї технологічних параметрів роботи алюмінієвого електролізера. Експериментально встановлено, що статистичний аналіз розподілу кріолітового відношення за тривалий період дозволяє виявляти неправильне вимірювання температури електроліту, рівнів рідкого металу та електроліту в алюмінієвих електролізерах. Для коректнішого визначення маси коригуючих добавок складу електроліту необхідно збільшити діапазон електролізерів для визначення форми робочого простору для різних сезонів залежно від розташування електролізера, з урахуванням виливки, сортності тощо. Результати дослідження можна застосовувати для стабілізації параметрів роботи електролізера.

ЗМІСТ

Вступ……..... 7
1 Аналітична частина..... 9
1.1 Теоретичні основи електролітичного одержання алюмінію…….. 10
1.2 Параметри і показники роботи алюмінієвих електролізерів..... 15
1.3 Вплив кріолітового відношення на властивості електроліту..... 22
1.3.1 Тенденції в зміні кріолітового відношення промислових електролітів……...…...…..... 22
1.3.2 Плавкість електроліту..... 23
1.3.3 Щільність електроліту..... 27
1.3.4 В'язкість електроліту……..... 28
1.3.5 Електропровідність електроліту……..... 28
1.3.6 Розчинність глинозему в електроліті……..... 29
1.3.7 Розчинність алюмінію в електроліті……..... 30
1.4 Вплив кріолітового відношення на параметри і показники електролізу..... 32
1.4.1 Температура електролізу……..... 32
1.4.2 Вихід по струму……..... 33
1.4.3 Витрата фторсолей……..... 34
2 Методика дослідження..... 36
2.1 Характеристики вихідних матеріалів..... 36
2.2 Методика визначення рівнів алюмінію і електроліту в електролізній ванні..... 42
2.3 Методика визначення форми робочого простору електролізера і маси алюмінію..... 43
2.4 Методика визначення маси металу методом індикатора..... 45
2.5 Методики визначення кріолітового відношення електроліту..... 45
2.5.1 Метод індикаторів..... 45
2.5.2 Колориметричний метод..... 45
2.5.3 Метод хімічного аналізу..... 46
2.5.4 Кристалооптичний метод..... 47
2.5.5 Метод визначення кріолітового відношення по температурі кристалізації електроліту..... 48
2.6 Вимірювання температури електроліту..... 48
3 Дослідницька частина..... 51
3.1 Контроль маси алюмінію в електролізері по електронних вагах..... 51
3.2 Визначення форми робочого простору електролізера..... 55
3.3 Визначення маси рідкого металу індикаторним методом..... 59
3.4 Вплив кріолітового відношення на властивості електроліту..... 61

3.4.1 Температура початку кристалізації..... 61
3.4.2 Щільність..... 62
3.4.3 Електропровідність..... 63
3.4.4 Розчинність глинозему..... 64
3.4.5 Розчинність алюмінію..... 65
3.5 Розрахунок кріолітового відношення по температурі початку кристалізації електроліту..... 65
3.6 Статистичний аналіз розподілу кріолітового відношення..... 71
3.7 Організація виконання науково-дослідницької роботи..... 84
3.7.1 Планування етапів науково-дослідницької роботи..... 84
3.7.2 Визначення трудомісткості виконання НДР..... 85
3.7.3 Визначення числа виконавців НДР..... 87
3.7.4 Розрахунок тривалості етапів НДР..... 87
3.7.5 Побудова стрічкового графіка проведення науково-дослідної роботи..... 88
3.8 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження..... 89
3.8.1 Розрахунок витрат на основні матеріали..... 89
3.8.2 Розрахунок витрат на амортизацію обладнання..... 90
3.8.3 Розрахунок витрат на електроенергію..... 91
3.8.4 Розрахунок заробітної плати та відрахування..... 91
3.8.5 Накладні витрати..... 94
3.8.6 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи..... 94
4 Охорона праці та техногенна безпека..... 95
4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників виробничого середовища електролізного цеху..... 95
4.2 Заходи щодо усунення шкідливих і небезпечних чинників виробничого середовища електролізного цеху..... 102
4.3 Вентиляція..... 106
4.4 Заходи пожежної безпеки..... 107
4.5 Розрахунок аераційного ліхтаря будівлі електролізного цеху..... 110
Висновки..... 115
Перелік джерел посилання……..... 116
Додаток. Тези на XVII Університетську науково-практичну конференцію студентів, аспірантів, докторантів і молодих учених «МОЛОДА НАУКА-2024» (17-22 квітня 2024 року)….. 118

ВСТУП

Алюміній – легкий, міцний і пластичний метал. Унікальне поєднання його властивостей (зокрема довговічність, непроникність, висока тепло- і електропровідність, стійкість до корозії і можливість стовідсоткової переробки) робить його незамінним компонентом для величезної кількості промислової продукції – від електричної лампочки до реактивного літака.

Алюміній – один з самих затребуваних металів, і по темпах зростання споживання він давно і з великим відривом залишив позаду сталь, нікель, мідь і цинк. Головна область його застосування – авіа- і автомобілебудування.

Алюміній без перебільшень можна назвати металом майбутнього – можливості і темпи розвитку суспільства безпосередньо залежать від розвитку алюмінієвої галузі. Інтенсивне зростання світового населення припускає будівництво нових доріг і будівель, а також виробництво транспорту в об'ємі, достатньому для перевезення кількості пасажирів, яка щорічно збільшується. Все це можливо тільки із застосуванням алюмінію.

Алюмінієва промисловість – галузь індустрії, що стабільно розвивається. Затребуваність алюмінію на світовому ринку обумовлена застосуванням його в найважливіших сферах життєдіяльності: транспорті, енергопостачанні, будівництві, домашньому господарстві і т.д. [1].

Достатньо жорстка конкуренція примушує передові компанії світу удосконалювати технологію отримання металу і його переробки. По суті всі напрями розвитку і вдосконалення технології електролізу можна розділити на три категорії:

- вдосконалення сучасної технології зі збільшенням потужності електролізерів;
- створення принципово нових матеріалів і на їх базі нових технологій і конструкцій;
- підтримка і модернізація достатньо старих технологій.

Стратегія управління процесом електролізу на алюмінієвих

електролізерах з бічним струмопідводом повинна бути спрямована на отримання максимального виходу металу по струму і мінімальної витрати електроенергії. Температура електроліту, кількість металу і електроліту, склад електроліту, форма робочого простору є основними параметрами роботи електролізера, які характеризують його технологічний режим.

У кожен момент часу роботи електролізера відбуваються динамічні зміни складу електроліту, пов'язані з приходом і витратою речовин, з яких складається електроліт. З характеристик складу електроліту до найбільших змін схильне кріолітове відношення електроліту. Зниження кріолітового відношення до певної межі збільшує вихід по струму. Від температури електроліту залежать залежать швидкість розчинення металу в електроліті і, відповідно, інтенсивність зворотної реакції окислення металу вуглекислим газом. Зниження температури електроліту приводить до зростання виходу металу по струму.

Таким чином, підвищення ефективності процесу електролізу можна досягти стабілізацією таких технологічних параметрів роботи електролізера, як кріолітове відношення і температура електроліту алюмінієвого електролізера.

Мета роботи – проаналізувати особливості та вибрати напрями стабілізації оптимального складу електролітів алюмінієвих електролізерів.

Завдання роботи:

1. Проаналізувати особливості електролітичного одержання алюмінію та тенденції у зміні кріолітового відношення промислових електролітів.

2. Проаналізувати вплив кріолітового відношення на технологічні параметри і показники електролізу і властивості електроліту алюмінієвих ванн.

3. Експериментально дослідити вплив кріолітового відношення та температури електроліту на вихід металу за струмом в алюмінієвих електролізерах.

4. Експериментально дослідити розподіл кріолітового відношення для серії електролізерів протягом різних сезонів року та форму робочого простору алюмінієвих ванн.

Об’єкт дослідження – процес електролітичного одержання алюмінію із

кріоліто-глиноземних розплавів.

Предмет дослідження – вплив кріолітового відношення електроліту на технологічні параметри і показники електролітичного одержання алюмінію із кріоліто-глиноземних розплавів.

Наукова новизна:

Експериментальними дослідженнями підтверджено доцільність коригування кріолітового відношення електроліту відразу після його визначення з урахуванням перегріву електроліту для стабілізації технологічних параметрів роботи алюмінієвого електролізера.

Практичне значення:

1. Експериментально встановлено, що статистичний аналіз розподілу кріолітового відношення за тривалий період дозволяє виявляти неправильне вимірювання температури електроліту, рівнів рідкого металу та електроліту в алюмінієвих електролізерах.

2. Експериментально встановлено, що для стабілізації технологічних параметрів роботи електролізера слід проводити коригування кріолітового відношення відразу після його визначення з урахуванням перегріву електроліту.

3. Для коректнішого визначення маси коригуючи добавок складу електроліту необхідно збільшити діапазон електролізерів для визначення форми робочого простору для різних сезонів залежно від розташування електролізера, з урахуванням виливки, сортності тощо.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Теоретичні основи електролітичного одержання алюмінію

Алюміній одержують електролізом глинозему, розчиненого в розплавленому кріоліті при 950...965 °С. Кріоліто-глиноземні розплави дуже агресивні, тому футеровку електролізера виконують з вуглецевих блоків і плит. Черінь електролізера з розташованим на ньому шаром розплавленого алюмінію служить катодом. Над алюмінієм знаходиться шар рідкого електроліту з частково зануреним у нього вуглецевим анодом (що самообпалюється або попередньо обпаленим). Алюміній, що виділяється на катоді, періодично видаляється за допомогою вакуум-ковша, а кисень окисляє вуглець анода з утворенням CO і CO_2.

Глинозем, що надходить на електроліз, являє собою суміш α– і γ–Al_2O_3 і містить 25...30 % α–Al_2O_3 (корунду) [3,4]. Це забезпечує швидке розчинення глинозему в електроліті і оберігає його від поглинання вологи при транспортуванні і збереженні.

Кріоліт являє собою комплексну сполуку Na_3AlF_6 або $3NaF \cdot AlF_3$, що конгруентно (без розкладання) плавиться при 1009 °С [5,6]. Кріоліт є розчинником глинозему, не піддається електролізові й утворює з 8...10 % Al_2O_3 евтектику при 963 °С.

Молярне відношення NaF/AlF_3 називається кріолітовим відношенням (к.о.). На практиці воно є основною характеристикою складу електроліту [4,7]: при к.о.=3 електроліт нейтральний; при к.о.<3 електроліт кислий; при к.о.>3 електроліт лужний.

Промислові електроліти містять невеликий надлишок фтористого алюмінію проти формули кріоліту. Для зниження температури плавлення електроліту, збільшення його електропровідності, поліпшення змочуваності електролітом анода і додання йому інших позитивних властивостей в

електроліт вводять сольові добавки (CaF_2, MgF_2, LiF, NaCl), сума яких не повинна перевищувати 8...10 % [5,8,9]. Електроліт промислових електролізерів звичайно перегрітий у порівнянні з температурою початку кристалізації приблизно на 20...30 °С.

За величиною напруги розкладання глинозему оцінюють використання електроенергії при електролізі. Величини напруг розкладання інших компонентів електроліту дозволяють оцінити можливість розрядження іонів цих речовин спільно з іонами алюмінію та кисню.

Теоретичну напругу розкладання компонентів електроліту визначають за формулою [3]:

$$E^0_{розкл} = -\Delta G^0 / (z \cdot F), \qquad (1.1)$$

де ΔG^0 – термодинамічний потенціал Гіббса реакції, кДж/моль;

z – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні одного моля речовини;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль або 26,8 А·год./г.

Результати розрахунку за формулою (1.1) теоретичної напруги розкладання глинозему в залежності від матеріалу анода та дослідні дані зворотної електрорушійної сили (е.р.с.) надано у табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Напруга розкладання глинозему

Тип анода	Електрохімічна реакція	$\Delta G^0_{1300\,K}$, кДж/моль	$E^0_{розкл}$, В	U, В
Інертний	$Al_2O_3 = 2Al + 1{,}5O_2$	1262	2,18	2,18
Вугільний	$2Al_2O_3 + 3C = 4Al + 3CO_2$	667,6	1,15	1,5…1,6
Вугільний	$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO$	583,0	1,01	1,5…1,6

Таким чином, експериментальні величини більше розрахункової напруги розкладання на вугільному аноді на 0,5 В. Тому окислення вугільного анода при електролізі протікає складніше, ніж було припущено при теоретичних розрахунках.

Величини напруг розкладання складових кріоліту та добавок до електроліту згідно з термодинамічними розрахунками при 1300 К значно більші, ніж у глинозему та відповідно дорівнюють, В: 4,31 NaF; 3,97 AlF_3; 5,16 CaF_2; 4,61 MgF_2; 5,11 LiF [3,4]. Тому при нормальних умовах під час електролізу електрохімічному розкладанню піддається тільки глинозем.

Будова розплавлених солей поблизу температури кристалізації багато в чому схожа зі структурою відповідних твердих речовин. Тому по будові твердих солей і їх сумішей можна певною мірою судити про структуру розплавів. У кристалічній решітці кріоліту іони Na^+ і AlF_6^{3-} упаковані так, що кожен іон натрію має шість сусідніх іонів фтору, причому іони фтору і алюмінію (в октаедрах) зв'язані коротшими зв'язками, ніж іони фтору і натрію. Тому при розплавленні кріоліту в ньому в першу чергу порушуватимуться довші (тобто менш міцні) зв'язки, і кріоліт повинен диссоціювати на іони Na^+ і AlF_6^{3-}:

$$Na_3AlF_6 \leftrightarrow 3Na^+ + AlF_6^{3-}.$$

Але оскільки алюміній і фтор в складних октаедричених групах AlF_6^{3-} також зв'язані іонними зв'язками, то в розплаві може відбуватися подальший розпад цих груп на простіші іони, з якими група AlF_4^- знаходиться в рівновазі:

$$AlF_6^{3-} \leftrightarrow AlF_4^- + 2F^-.$$

Зі зростанням температури ступінь дисоціації AlF_6^{3-} збільшується. У розплавленому стані $NaAlF_4$ (комплексні іони AlF_4^-) досить стійкі. Таким чином, розплави кріоліту складаються з іонів Na^+, AlF_6^{3-}, AlF_4^- і F^-.

Глинозем також має кристалічну решітку, у вузлах якої знаходяться іони Al^{3+} і O^{2-}. У кристалах глинозему значительна частка ковалентних зв'язків, тому при додаванні глинозему в рідкий кріоліт структура розплаву змінюється.

Розчинення глинозему в кріоліті представляється як процес послідовного витіснення з кристалічної решітки іона O^{2-} і Al^{3+} іонами Na^+ і F^-. Значення радіусів іонів F^- (0,133 нм) і O^{2-} (0,132 нм) близькі, що полегшує заміну F^- на

O^{2-} у розплаві. Розчинником глинозему є іони AlF_6^{3-} і частково AlF_4^-. В результаті заміни іонів F^- на іони O^{2-} утворюються складніші оксіфторидні іони, наприклад $AlOF_2^-$:

$$AlF_6^{3-} + Al_2O_3 \leftrightarrow 3AlOF_2^-.$$

Кріоліто-глиноземні розплави в загальному вигляді складаються з катіонів натрію й оксифторидних аніонів:

$$Na_3AlF_6 + Al_2O_3 \leftrightarrow 3NaAlOF_2 \leftrightarrow 3Na^+ + 3AlOF_2^-.$$

Струм в електроліті переноситься переважно іонами, що присутні у великих концентраціях і мають велику рухливість. Це, як правило, іони з малим радіусом і великим зарядом. У кріоліто-глиноземних розплавах майже весь струм переноситься іонами натрію, і тільки близько 1 % струму переноситься складними оксидно-фторидними аніонами [4,9].

В елементарний електрохімічний процес залучаються 3 моль глинозему:

$$3Na_3AlF_6 + 3Al_2O_3 = 9Na^+ + 9AlOF_2^-. \quad (1.2)$$

Незважаючи на те, що іони Al^{3+} служать центрами комплексних іонів і тому їхня активність мала, *катодний процес* зводиться до відновлення іонів Al^{3+} з виділенням металевого алюмінію:

$$9Na^+ + 3AlOF_2^- + 6e = 2Al + 6NaF + Na_3AlO_3. \quad (1.3)$$

Потенціал виділення натрію на 0,2...0,3 В негативніше потенціала окислювання іонів фтору, тому розкладанню піддається глинозем, а не кріоліт. На вугільному аноді відбувається руйнування оксифторидних аніонів з утворенням CO_2:

$$6AlOF_2^- - 6e = 1{,}5O_2 + 4AlF_3 + Al_2O_3. \quad (1.4)$$

У промислових ваннах з електроліту виходить суміш, що містить у середньому 60 % CO_2 і 40 % CO. Основною причиною появи CO в анодних газах є взаємодія субфториду алюмінію з первинним вуглекислим газом:

$$3CO_2 + 3AlF = AlF_3 + 3CO + Al_2O_3.$$

Крім того, можливе протікання вторинної реакції CO_2 з частками вуглецю анода, що обсипався в електроліт:

$$CO_2 + C \leftrightarrow 2CO.$$

При інтенсивному перемішуванні електроліту протікає взаємодія:

$$6NaF + Na_3AlO_3 + 4AlF_3 = 3Na_3AlF_6 + Al_2O_3. \qquad (1.5)$$

Таким чином, в результаті протікання електрохімічного процесу з трьох введених у процес моль глинозему залишилося два моль. Сумарна реакція, що протікає в алюмінієвому електролізері, має вигляд:

$$Al_2O_3 + yC \leftrightarrow 2Al + (3 - y)CO_2 + (2y - 3)CO.$$

Катодний процес ускладнюється двома явищами: а) розчиненням одержаного алюмінію в електроліті:

– у кислих електролітах $2Al + AlF_3 = 3AlF$,

– у нейтральних і лужних електролітах $Al + 3NaF = 3Na + AlF_3$;

б) розрядом натрію з алюмінієм.

Втрати алюмінію в кріоліто-глиноземних розплавах залежать від складу електроліту. При к.о.=2,7 втрати алюмінію мінімальні [3,8].

Спільний розряд іонів алюмінію і натрію відбувається при роботі з катодними густинами струму, що перевищують граничні густини струму.

В міру збіднiння розплаву глиноземом потенціал анода зміщується в область позитивних значень і стає можливою реакція:

$$4F^- - 4e + C = CF_4$$

або

$$2AlF_6^{3-} - 6e + 1{,}5C = 2AlF_3 + 1{,}5CF_4$$

і спостерігається анодний ефект – періодично виникаючий іскровий анодний розряд.

Зовнішні ознаки анодного ефекту: а) різке підвищення напруги від 4,1...4,3 В до 40...60 В і більше; б) спостерігається незмочування анода розплавом; в) навколо частини анода, що занурена в електроліт, виникають іскрові розряди; г) у складі анодних газів з'являються до 25...30 % CF_4.

Добавка нової порції глинозему усуває анодний ефект і відновлює нормальний хід електролізу.

Наявні сучасні погляди на природу анодного ефекту [3,9]:

1. Погіршення змочуваності анода електролітом внаслідок зменшення концентрації поверхнево-активного глинозему.
2. Анодний ефект має електрохімічну природу і виникає при зменшенні концентрації кисню в електроліті в результаті переходу до розряду на аноді іонів фтору.

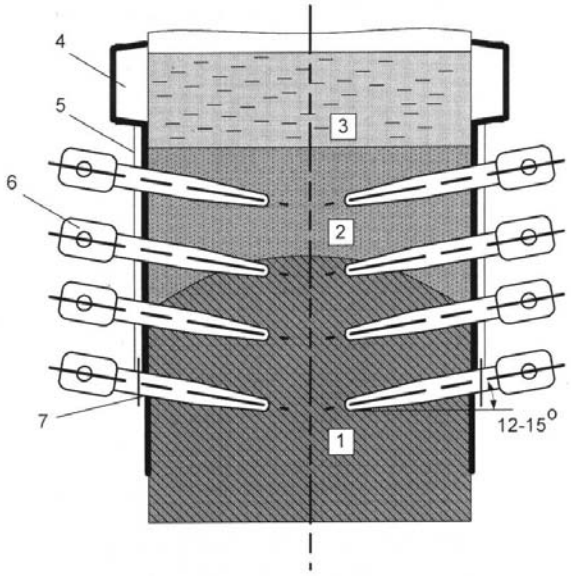
1.2 Параметри і показники роботи алюмінієвих електролізерів

Алюмінієві електролізери розрізняються тільки будовою анодів, струмопідводу та одиночною потужністю, яка залежить від величини сили струму, що підводиться до електролізера.

За конструкцією анода і способом підведення струму до нього розрізняють алюмінієві електролізери: з анодами, що самообпалюються, та бічним струмопідводом; з анодами, що самообпалюються, та верхнім струмопідводом; з попередньо обпаленими анодами (з безперервним анодом або багатоанодний). Обслуговування алюмінієвих електролізерів складається з наступних операцій: живлення електролізерів глиноземом; догляд за анодами; видалення алюмінію з ванн; коректування складу та рівня електроліту.

Електролізери з бічним струмопідведенням (БТ) використовуються на Запорізькому алюмінієвому заводі. Ці електролізери зазвичай мають катод без днища. Більшість заводів з електролізерами БТ (47 заводів) працюють в Китаї, виготовляючи понад 1 млн. т продукції [2,10,11].

На рисунку 1.1 наданий анод електролізера БТ. Перевагами ванн з бічним струмопідводом є: маленьке падіння напруги в тілі анода, відсутність вторинного анода, мала кількість піни і зменшена витрата анодної маси, велика чистота металу, менша питома витрата енергії порівнянно з електролізерами з верхнім струмопідведенням.



1 – спечена частина; 2 – маса, що напівспіклася; 3 – рідка анодна маса; 4 – анодна рама; 5 – ребра; 6 – штирі; 7 – клини

Рисунок 1.1 – Схема анода з бічним підведенням струму

Відносно високі трудовитрати при обслуговуванні і трудності зі створенням екологічно прийнятних умов роботи змусили виробників алюмінію поступово відмовлятися від електролізерів БТ [4,7,8]. Проте техніко-економічні показники заводів, що діють, виглядають вельми привабливо.

Алюмінієві електролізери з бічним струмопідведенням мають наступні технологічні параметри:

сила струму	30…100 кА;
анодна щільність струму	0,75…1,0 А/см^2;
кріолітове кріолітове відношення	2,2…2,8;
температура електроліту	940...970, °С;

рівень металу 25…35 см;
рівень електроліту 15…20 см;
міжполюсна відстань 5…6,5 см;
питома витрата електроенергії 14,0…17 кВт год./кг;
вихід по струму 86,0…91,0 %.

Робота алюмінієвих електролізерів характеризується параметрами енергетичного і технологічного режиму, розрахованими при проектуванні залежно від конструктивних особливостей електролізерних ванн. До цих параметрів відносяться: сила струму, робоча і середня напруга, температура електроліту, кількість металу і електроліту, перепад напруги в черені ванни, склад електроліту, частота і тривалість анодних ефектів, форма робочого простору, а також технологічні параметри формування анодів, що самообпалюються.

Силу струму серії встановлюють залежно від розмірів, конструкції і технологічного стану електролізерів, а регулюють її, виходячи з технічних можливостей устаткування перетворювальної підстанції. Середню силу струму серії обчислюють на підставі середньої потужності, споживаної серією, і середньої напруги.

Середню напругу серії обчислюють за показниками серійних лічильників вольт-годин. Розрахунок і контроль сили струму і напруги серії здійснюються персоналом перетворювальної підстанції.

Робочу напругу електролізера контролюють за показниками вольтметрів, встановлених на електролізерах, і підтримують в межах, вказаних в технологічних інструкціях [3,12,13]. Для різних типів електролізерів робоча напруга складає 3,8…4,3 В. Робоча напруга електролізерів регулюється автоматично і підтримується в межах заданої уставки по опору.

Середня напруга електролізера складається з робочої напруги, напруги анодних ефектів і перепаду напруги в ошиновці між електролізерами; розраховується по показниках серійних вольтметрів.

Температуру електроліту на нормально працюючому електролізері підтримують в межах 950…965 °С. Цей параметр надає найбільший вплив на продуктивність електролізера, тому всі операції технологічного процесу підпорядковані одній цілі – підтримці температури електроліту на нижній межі, майже до зниження сили струму на серії.

Кількість технологічного алюмінію в електролізері характеризується висотою стовпа (рівнем) металу в шахті ванни. Рівень металу через високу теплопровідність алюмінію дозволяє регулювати тепловіддачу електролізера: чим вище цей рівень, тим більше тепла відводиться через бічні поверхні катодного вузла електролізера. Збільшення рівня металу сприяє інтенсифікації процесу електролізу (підвищенню сили струму).

Проте підвищений рівень металу ускладнює здійснення технологічного процесу – збільшується утворення глиноземистих осадів на черені ванни, спостерігається утворення пологих череневих настилів, що знижує вихід по струму і зрештою – продуктивність електролізера. Тому для кожної конструкції електролізерів залежно від вибраної технології процесу встановлюється оптимальний рівень технологічного металу – рівень металу в шахті ванни після чергового виливання.

У сучасній практиці ведення процесу електролізу алюмінію спостерігаються дві тенденції [4,9,11]. Там, де вартість електричної енергії відносно низька, вважають за краще працювати в інтенсифікованому режимі – з порівняно високим рівнем технологічного металу (300…450 мм). У районах з дорогою електроенергією вважають за краще працювати в менш інтенсифікованому режимі – з рівнем металу 150…200 мм. Розвиток техніки і технології алюмінієвої промисловості в основному йде по шляху максимальної інтенсифікації процесу електролізу.

Кількість електроліту визначається його рівнем в шахті ванни. Промислові електроліти характеризуються граничною розчинністю глинозему, тому зниження рівня електроліту приводить до утворення осадів і до частішого

виникнення анодних ефектів. При надмірному ж підвищенні рівня електроліту збільшується перепад напруги в зоні анод–електроліт за рахунок контакту бічної поверхні анода з електролітом. Практика проведення технологічного процесу показує, що оптимальний рівень електроліту для електролізерів з анодами, що самообпалюються, складає 150…180 мм, а для електролізерів із заздалегідь обпаленими анодами – 200…220 мм.

Склад електроліту найістотніше впливає на техніко-економічні показники роботи електролізера. В наступних параграфах буде розглянутий вплив різних чинників і складових електроліту на його властивості і показники електролізу. Науковими дослідженнями встановлено і підтверджено промисловою практикою, що за інших рівних умов кращі показники технологічного процесу досягаються при електроліті з кріолітовим відношенням 2,6…2,85 залежно від типу електролізерів і сумарному вмісті добавок до 9,0 %. Найчастіше в практиці алюмінієвої промисловості як добавки до електроліту використовують солі фторидів літію, кальцію і магнію, іноді – хлорид натрію.

Анодні ефекти (спалахи) поділяються на “тьмяні” (до 10 В), “середні” (до 25 В), “миготливі” (напруга спалаху різко змінюється) і “ясні” (більше 25 В). По характеру спалахів контролюють роботу електролізера. У нормально працюючому електролізері напруга анодного ефекту миттєво піднімається від 4,3…4,5 до 25 В, а іноді і вище. Виникнення спалахів іншого характеру указує на відхилення від нормальної роботи електролізера. Анодні ефекти істотно впливають на тепловий режим електролізера і при необхідності можуть бути використані для розігрівання розплаву. Проте під час анодного ефекту і відразу ж після його усунення різко знижується продуктивність електролізера (одна з причин зниження виходу по струму), а витрата електричної енергії в цей період при незмінній силі струму зростає в стільки раз, у скільки величина напруги анодного ефекту вища за величину робочої напруги на нормально працюючому електролізері.

Величина втрати продуктивності електролізера для певної тривалості і частоти анодних ефектів, виражена у відсотках, постійна. Якщо прийняти продуктивність електролізера під час анодного ефекту рівної нулю, то при тривалості анодного ефекту n, що дорівнює 1 хв., і частоті m, рівній одиниці в добу на одному електролізері, величина втрати продуктивності електролізера складає 0,0694 %.

Втрати алюмінію $P_{ВТ}$ (т) від анодних ефектів визначаються продуктивністю електролізера P (т), тривалістю (хв.) і частотою анодних ефектів (кількістю за добу на один електролізер) [3]:

$$P_{ВТ} = 6{,}94 \cdot 10^{-4} \cdot P \cdot n \cdot m.$$

Дана залежність враховує мінімальні втрати алюмінію тільки за час протікання анодного ефекту. Проте деякий час після анодного ефекту електролізер працює зі зниженою продуктивністю. Кількісну величину цих втрат врахувати неможливо.

Витрата електричної енергії пропорційна частоті, тривалості, напрузі анодного ефекту і зростає пропорційно зростанню потужності електролізерів.

Форма робочого простору нормально працюючого електролізера характеризується обов'язковою наявністю захисних гарнісажей в зоні електроліту, круто падаючою охолоді в зоні металу і відсутністю осаду і охолоді на черені ванни під анодом. Створення і постійна підтримка вказаної форми робочого простору – завдання обслуговуючого персоналу.

Перепад напруги в подині електролізера багато в чому залежить від форми робочого простору ванни і визначається шляхом вимірювання спеціальними щупами падіння напруги на ділянці рідкий алюміній – катодний стрижень. На нормально працюючому електролізері перепад напруги на черені складає 0,3…0,4 В [13]. Збільшення перепаду вказує про наявність на подині осадів або настилів. При визначенні характеру роботи ванни слід враховувати, що у міру збільшення терміну експлуатації електролізера перепад напруги в подині має тенденцію до збільшення.

Основними технологічними параметрами, що визначають правильність формування анода, що самообпалюється, є: висота конуса спікання, рівень і температура рідкої анодної маси; для електролізерів з бічним струмопідводом – число рядів, крок забивання, довжина незабитої частини і кут забивання штирів. Спостереження за технологічним процесом в кожному електролізері здійснюється обслуговуючим персоналом постійно. Нормальна робота електролізера будь-якої конструкції, також характеризується рядом зовнішніх ознак.

Гази з-під анода повинні виділятися рівномірно по всьому його периметру і мати фіолетово-синій колір. У конструкціях електролізерів з бічним струмопідводом і заздалегідь обпаленими анодами передбачаються спеціальні отвори в кірці електроліту для відведення газів [11,12].

Кірка електроліту повинна бути однакової товщини навколо всього анода, а вугільна піна – добре відділятися від електроліту. Робоча напруга повинна бути стійкою, без коливань, що легко визначити, стежачи за стрілкою вольтметра.

На ломику, вийнятому з розплаву після вимірювання рівнів рідкого алюмінію і електроліту, повинна бути чітка межа між металом і електролітом. Відсутність такої межі свідчить, як правило, про підвищену температуру розплаву.

Стратегія управління електролізером повинна бути направлена на отримання максимального виходу металу по струму і мінімальної витрати електроенергії. Температура електроліту, кількість металу і електроліту, склад електроліту, форма робочого простору є основними параметрами роботи електролізера, які характеризують його технологічний режим.

У кожен момент часу роботи електролізера відбуваються динамічні зміни складу електроліту, пов'язані з приходом і витратою речовин, з яких складається електроліт. Такі складові електроліту як фторид кальцію і магнію змінюються повільно. Тому найбільш важливою змінною, що характеризує склад електроліту алюмінієвого електролізера, є кріолітове відношення.

Зниження кріолітового відношення до певної межі збільшує вихід по струму і знижує температуру електролізу. Від температури електроліту залежать швидкість розчинення металу в електроліті і, відповідно, інтенсивність зворотної реакції окислення металу вуглекислим газом. Зниження температури електроліту приводить до зростання виходу металу по струму.

Таким чином, підвищення ефективності процесу електролізу можна досягти стабілізацією таких технологічних параметрів роботи електролізера, як кріолітове відношення і температура електроліту алюмінієвого електролізера.

1.3 Вплив кріолітового відношення на властивості електроліту

1.3.1 Тенденції в зміні кріолітового відношення промислових електролітів

Останніми роками намічається стійка тенденція використання в промислових умовах все більш кислих електролітів, аж до значень кріолітових відношень (к.о.) рівних 2,18 – достатньо низьких з погляду вітчизняних традицій, які, засновані на дослідженнях 50–х років, які показують, що максимум виходу по струму алюмінію досягається при к.о. = 2,7…2,8 [5,6,14].

Дослідження останніх років свідчать, що вихід по струму безперервно росте при зниженні к.о., принаймні, до 1,0. Наприклад, при вмісті в електроліті 5 % CaF_2 і 4 % Al_2O_3, катодній щільності струму 0,85 А/см^2 і температурі 980 °С, вихід по струму лінійно збільшується із зменшенням к.о.

Сниження к.о. є деяким поверненням до старого. Дійсно, відразу при впровадженні способу отримання алюмінію Ери-Холла починали працювати на електролітах, що мають наступні склади і властивості: к.о. = 1,52; 16 % CaF_2, 3 % Al_2O_3. Температура кристалізації електроліту 887 °С, робоча температура 900…1000 °С, перегрів електроліту 13…113 °С, розчинність глинозему 4,5 %. При 1000 °С, питома електропровідність електроліту 1,83 См/см. Це електроліт

Холлу [15]. Пізніше використовували так званий класичний склад: к.о. = 2,78; 7 % CaF_2. Температура початка кристалізації 967 °С, робоча температура 980 °С. Розчинність глинозему 9,37 %, питома електропровідність 2,35 См/см.

Електроліт майбутнього: к.о. = 2,18; 5 % CaF_2, 3 % MgF_2, 3 % Al_2O_3. Температура початка кристалізації 949 °С, робоча температура 955 °С, перегрів електроліту 6 °С. Розчинність глинозему 7,82 %, питома електропро-відність 2,09 См/см [14].

1.3.2 Плавкість електроліту

Кріоліт $3NaF \cdot AlF_3$ утворений компонентами NaF і AlF_3, які характеризуються наступними властивостями. Фторид натрію має температуру плавлення 990 °С і температуру кипіння 1700 °С. Фторид алюмінію переганяється, не плавлячись, причому пружність його пари при 1260 °С досягає атмосферного тиску.

Система NaF – AlF_3 вперше була вивчена П.П. Федотьєвим і В.П. Ільїнським. Потім вивченням цієї системи займалися ряд інших дослідників, які підтвердили їх дані [16,17]. Діаграма плавкості системи NaF – AlF_3 по П.П. Федотьєву і В.П. Ільїн-ському представлена на рис. 1.2.

При 14 % AlF_3 знаходиться евтектика NaF + AlF_3 з температурою плавлення 885 °С. Далі при 25 % AlF_3 утворюється кріоліт, що плавиться при температурі 1000 °С. Кріоліт на діаграмі плавкості знаходиться у вершині добре вираженого максимуму, що характеризує його як міцна хімічна сполука.

При 37,5 % AlF_3 утворюється інша хімічна сполука – хіоліт $5NaF \cdot 3AlF_3$, що кристалізується при 725 °С. Хіоліт знаходиться у вершині прихованого максимуму, через це він не готується і розпадається при температурі його плавлення. При 46,5 % AlF_3 спостерігається друга евтектика з температурою плавлення 685 °С [16].

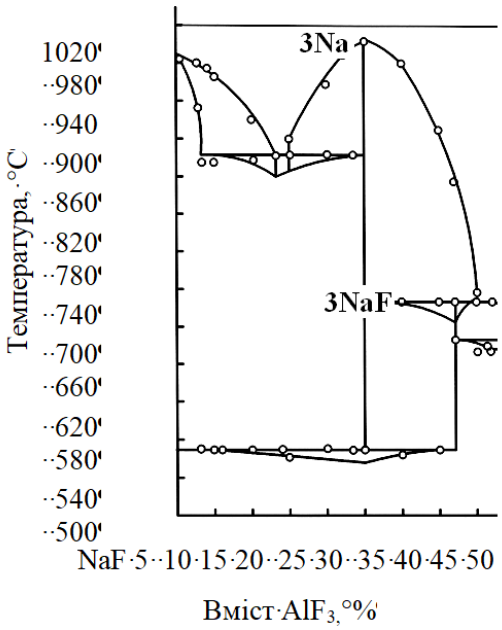


Рисунок 1.2 – Діаграма плавкості системи $NaF–AlF_3$ по П.П. Федотьєву і В.П. Ільінському

Подальші дослідження показують, що при 50 % AlF_3 у системі утворюється ще одна сполука $NaF·AlF_3$ з температурою плавлення, за одними даними 775 °С (Ардуан і Флери), а за іншими даними 731 °С (Гротгейм). Крім того, на діаграмі плавкості при 56,5 % AlF_3 встановлена ще одна евтектика з температурою плавлення 640 °С (по Ардуану і Флері) і 704 °С (по Гротгейму).

Диаграмма плавкості системи $NaF – AlF_3$ по К. Гротгейму, представлена на рис. 1.3. Ця система характеризується наявністю трьох хімічних сполук, дві з яких плавляться без розкладання (Na_3AlF_6 і $NaAlF_4$) і одна – с розкладанням (хіоліт), і відповідно три эвтектик.

Діаграма плавкості системи $Na_3AlF_6 – Al_2O_3$ (по З.Ф. Лундіної) (рис.1.4) має простій евтектичний склад. Це підтверджує і кристалооптичне дослідження сплавів кріоліту з глиноземом. Компоненти у всіх випадках зберігають свої оптичні характеристики.

Поле зору займають кристали кріоліту, облямовані евтектикою $Na_3AlF_6 + Al_2O_3$, кількість якої лише збільшується із зростанням Al_2O_3 в розплаві.

Евтектичний мінімум на діаграмі знаходиться при 938 °С і 14,8 % Al_2O_3.

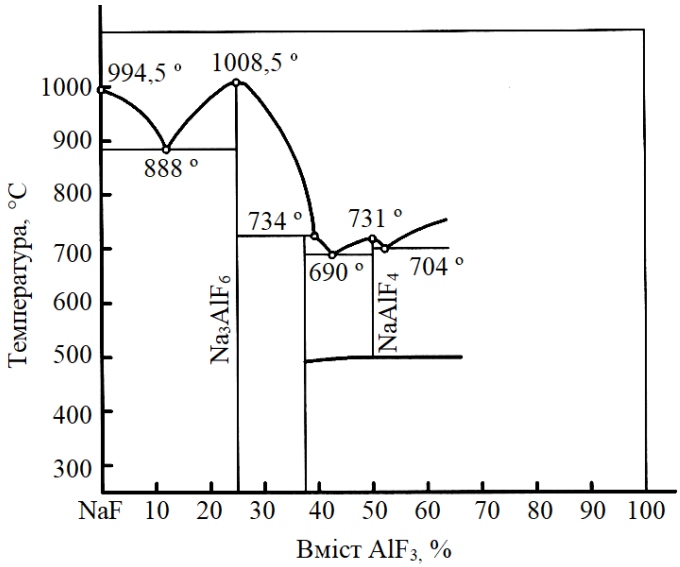


Рисунок 1.3 – Діаграма плавкості системи $NaF–AlF_3$ по К. Гротгейму

Розчинність глинозему в розплавленому кріоліті при 1000 °С складає приблизно 16,5 %.

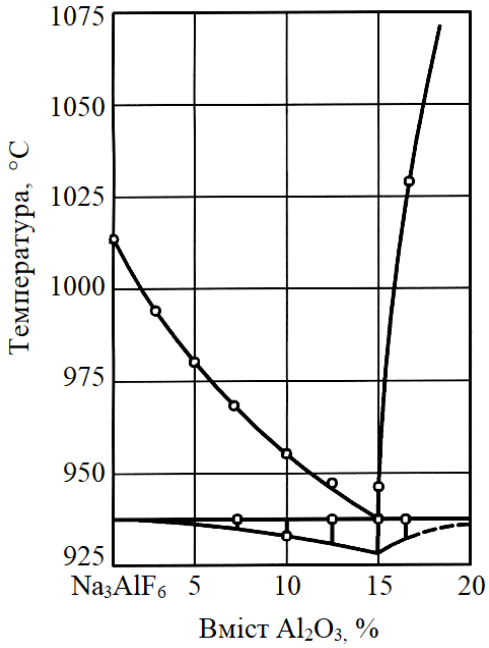


Рисунок 1.4 – Діаграма плавкості системи $Na_3AlF_6–Al_2O_3$ за З.Ф. Лундіною

Пізніше Філіпс звернув увагу на те, що температура початку кристалізації кріоліто-глиноземних розплавів залежить від швидкості охолоджування розплаву. Кріоліто-глиноземні розплави схильні до переохолодження. Тому із

збільшенням швидкості охолоджування розплаву температура початку кристалізації даного складу виявляється нижчою, а евтектична точка на діаграмі переміщається вправо і вниз.

По Філіпсу при застосуванні дуже малих швидкостей охолоджування кріоліто-глиноземних розплавів евтектика в системі Na_3AlF_6–Al_2O_3 знаходиться при 10 % Al_2O_3 і 968 °С (рис. 1.5).

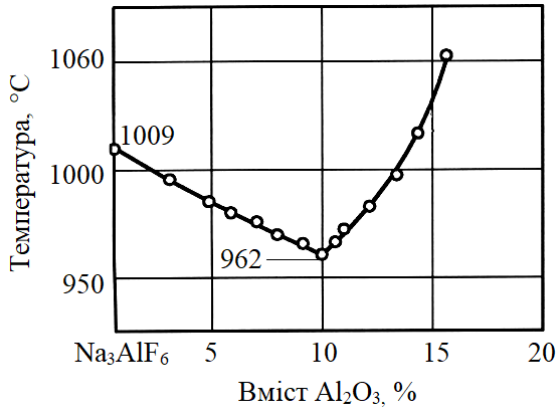


Рисунок 1.5 – Діаграма плавкості системи Na_3AlF_6–Al_2O_3 по Філіпсу

Діаграма плавкості потрійної системи Na_3AlF_6–AlF_3–Al_2O_3 по Г.А. Абрамову та ін. представлена на рис. 1.6.

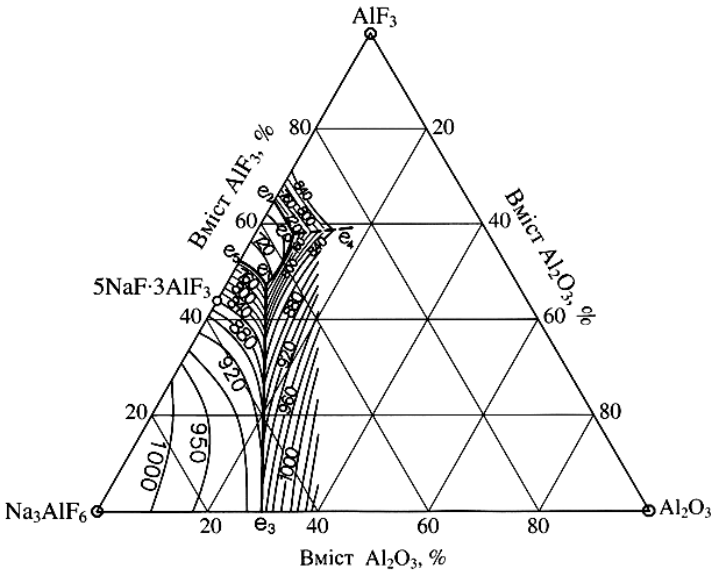


Рисунок 1.6 – Діаграма плавкості потрійної системи Na_3AlF_6–AlF_3–Al_2O_3 по Г.А. Абрамову та ін.

Діаграма характеризується чотирма полями первинної кристалізації. Найбільшу область діаграми займає поле первинної кристалізації глинозему. Значну область діаграми займає також поле первинної кристалізації кріоліту і фториду алюмінію. Меншу частину діаграми займає поле первинної кристалізації хіоліта. Точка e_1 – потрійна перехідна крапка з температурою 710 °С, а точка e_0 відповідає потрійній евтектиці, що містить 37,2 % Na_3AlF_6, 5 % Al_2O_3 і 57,8 % AlF_3, і плавиться при 678 °С

На діаграмі потрійної системи видно, що температура початку кристалізації поступово знижується від кріоліту по всіх напрямах вглиб діаграми. У областях первинної кристалізації оксиду і алюмінію і фториду алюмінію, навпаки, спостерігається різке зростання температури початку кристалізації у міру збільшення концентрації глинозему і фториду алюмінію

1.3.3 Щільність електроліту

Щільність електроліту (кг/дм^3) залежно від температури і складу електроліту можна оцінити за емпіричним рівнянням [5]:

$$\rho = 2{,}64 - 0{,}0008 \cdot \mathrm{T} + 0{,}09 \cdot \text{к.о.} - 0{,}008 \cdot в + 0{,}005 \cdot c + 0{,}008 \cdot d - 0{,}004 \cdot l, \qquad (1.6)$$

де Т – температура, °С;

к.о. – кріолітове відношення;

в, *c*, *d*, *l* – вміст компонентів Al_2O_3, CaF_2, MgF_2, LiF в електроліті відповідно, %.

Для чистого кріоліту при 1000 °С рівняння дає значення щільності 2,11 г/см^3, що співпадає із загальноприйнятим значенням.

З рівняння (1.6) випливає, що при зменшенні кріолітового відношення електроліту щільність повинна зменшуватися. Зменшення щільності розплаву є сприятливим чинником. Наприклад, різниця щільності між алюмінієм і розплавом мала, отже, малі обурення у ванні можуть викликати рух міжфазної межі алюміній – електроліт, тому вельми важливо збільшувати цю різницю.

Вважається, що для запобігання змішенню металу і електроліту різниця їх щільності не повинна бути менше 0,15…0,2 г/см^3. Оскільки щільність алюмінію є величиною постійною в процесі електролізу, то потрібну різницю можна підтримувати тільки за рахунок електроліту, отже, зменшення щільності розплаву тільки сприятиме кращій сепарації електроліту і металу.

1.3.4 В'язкість електроліту

В'язкість – важлива властивість розплавленого електроліту, оскільки від неї залежать швидкість дифузії компонентів електроліту, повнота відділення металу від електроліту, легкість видалення анодних газів і інші процеси, супроводжуючі електроліз.

Дослідження в'язкості розплавлених сумішей фторидів натрію і алюмінію показує, що при збільшенні вмісту фториду алюмінію в цих сумішах від чистого NaF до кріоліту значно підвищується в'язкість розплаву [6]. Максимум в'язкості відповідає кріоліту. Далі при збільшенні вмісту в суміші AlF_3 в'язкість зменшується.

1.3.5 Електропровідність електроліту

Електропровідність розплавів системи кріоліт – глинозем зважаючи на її величезне технічне значення (саме у шарі електроліту відбувається найбільше падіння напруги і розвивається тепло джоуля, необхідне для підтримки необхідної температури ванни) досліджувалася декількома авторами (Арндтом і Каллассом, К.П. Баташевим, А.І. Беляєвим і А. Вайна) [5,11,14].

Вимірювання питомої електропровідності розплавленої суміші фторидів натрію і алюмінію показують, що найбільш високою електропровідністю володіє чистий NaF. Питома електропровідність падає із зростанням вмісту фториду алюмінію, підкоряючись лінійному закону. Так, по Г.А. Абрамову,

питома електропровідність NaF при 1000 °С рівна 4,46 Ом $^{-1}$/см^3 кріоліту 2,67 Ом $^{-1}$/см^3, а суміші з 40 % AlF_3 – 2,01 Ом $^{-1}$/см^3 [14].

Електропровідність чистого фториду алюмінію не може бути визначена в його розплавленому стані, оскільки при атмосферному тиску він, як указувалося вище, переганяється, не плавлячись.

Ясно, що зменшення електропровідності негативно впливає на показники електролізу, збільшуючи падіння напруги в електроліті і, як наслідок, витрату електроенергії. Крім того, щоб зберегти в цьому випадку температуру электролита доводиться знижувати міжелектродну відстань, що у свою чергу призводить до зниження виходу по струму і ще більше збільшує витрату електроенергії.

1.3.6 Розчинність глинозему в електроліті

Розчинність глинозему при даній температурі збільшується в лужних електролітах, тобто при збільшенні вмісту в електроліті фториду натрію. При зменшенні ж кріолітового відношення (збільшенні вмісту фториду алюмінію) на 1 зменшення розчинності глинозему складає 0,8 % одночасно спостерігається зниження швидкості розчинення глинозему і швидкості розчинення осаду [11].

Розчинність глинозему при різних температурах і складах електроліту можна обчислити по рівнянню кривої глиноземного ліквідуса:

$$T_L = 826{,}5 - 3{,}063 \cdot a + 14{,}25 \cdot в + 3{,}404 \cdot c - 0{,}9282 \cdot f + 0{,}4814 \cdot a \cdot в + \\ + 0{,}8143 \cdot d \cdot в + 0{,}4116 \cdot f \cdot в + 0{,}3782 \cdot g \cdot в + 0{,}3301 \cdot c \cdot в, \qquad (1.7)$$

де T_L – температура ліквідуса, °С;

a, *в*, *c*, *d*, *f*, *g* – вміст компонентів AlF_3, Al_2O_3, CaF_2, MgF_2, Li_3AlF_6, NaCl в електроліті відповідно, %.

1.3.7 Розчинність алюмінію в електроліті

Ще в 1912 р. П.П. Федотьєв і В.П. Ільінський [7] першими вивчили втрати алюмінію в кріоліто-глиноземних розплавах. Значно пізніше ці досліди були повторені Прюво. Результати дослідів приведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Втрати алюмінію в кріоліто-глиноземних розплавах

Склад розчинника	Температура,	Тривалість витримки, хв.	Розчинність, г/100 г розчинника
Дані Федотьєва і Ільінського			
Хіоліт + 7,5 % Al_2O_3	1000	10	0,771
Кріоліт + 15 % Al_2O_3	1000	10	0,870
Кріоліт + 15 % Al_2O_3	1050	10	0,806
Кріоліт + 15 % Al_2O_3	не вказано	17	1,323
Евтектика NaF + Na_3AlF_6 + 15 % Al_2O_3	1050	10	1,155
Дані Прюво			
Кріоліт + 10 % Al_2O_3	1000	–	1,50
Кріоліт + 10 % Al_2O_3	1200	–	2,93
Кріоліт + 10 % Al_2O_3	1400	–	6,22
Хіоліт + 10 % Al_2O_3	950	–	2,17
Кріоліт + 10 % Al_2O_3 + 5 % AlF_3	950	–	0,62

В 1915 г. A. Cowles [12] у вугільному циліндрі діаметром і висотою 75,0 мм висвердлив три поглиблення діаметром і глибиною 25,0 мм. У одне з поглиблень він помістив фторид натрію, в інше – кріоліт, в третє – кріоліт з невеликим надлишком фториду алюмінію. Після розплавлення речовин в кожну з речовин ввів по невеликому шматочку алюмінію. Над розплавленим фторидом натрію рясно виділялися пари натрію, що згорає характерним жовтим полум'ям. Над кріолітом кілька разів спостерігалися спалахи пари натрію. Над сумішшю кріоліту з фторидом алюмінію спалахів пари натрію не спостерігалося. Після охолоджування було виявлено, що з поглиблення з фторидом натрію весь алюміній зник; у кріоліті шматочок алюмінію втратив невелику частину, а в суміші кріоліту з фторидом алюмінію вага металу не змінилася. Ці результати якісно узгоджуються з результатами роботи П.П. Федотьєва і В.П. Ільінського.

Г.А. Абрамов, М.М. Ветюков та інші [15] вивчали вплив складу електроліту на вихід по струму таким чином. Досліди проводили на електролітичних осередках з внутрішнім діаметром, рівним 50 мм, і висота 80 мм. Глибина занурення анода у всіх випадках складала 1 см, площа катода 19,6 $см^2$, а анода, враховуючи половину бічної поверхні, 11,7 $см^2$, середній перетин був 15 $см^2$, досліди проводилися в протягом 1 години при температурі 980…990 °С. Температура вимірювалася платино-платинородієвою термопарою, встановленою збоку комірки. Розігрів, плавлення і підтримка постійної температури проводили в силітовій печі опору.

Початковими реактивами були хімічно чисті фторид натрію, глинозем, сублімований фторид алюміній і штучний кріоліт складу, %: 95,8 Na_3AlF_6, 0,98 Al_2O_3, 3,22 AlF_3, 0,5 домішок SiO_2 і Fe_2O_3. Відстань між електродами витримувалася постійною і рівною 2,5 см.

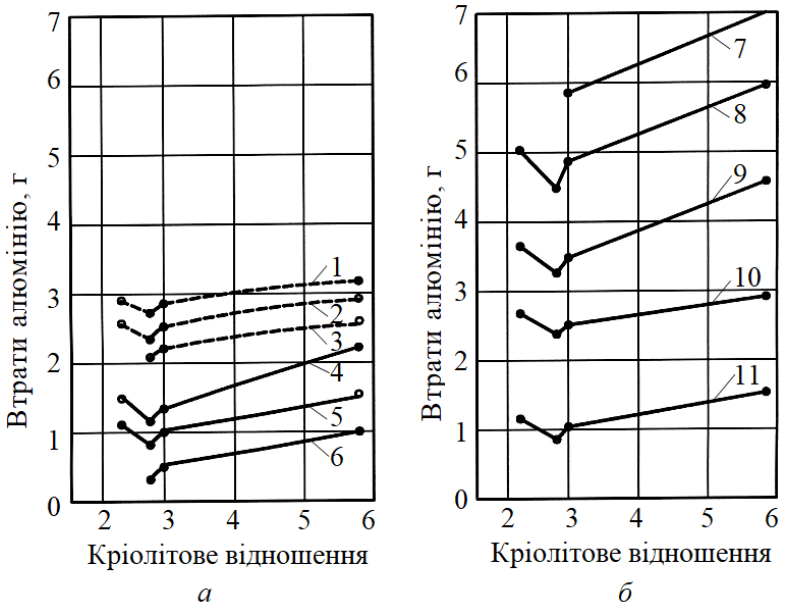
Автори вперше виявили мінімум на кривій втрат алюмінію в розплаві залежно від кріолітового відношення (рис.1.7) і вперше пояснили його наявністю конкуруючих реакцій (1.8) і (1.9), з одного боку, і реакції (1.10), з іншого:

$$Al + 3NaF = AlF_3 + 3\ Na, \qquad (1.8)$$

$$Al + Na_3AlF_6 = 2AlF_3 + 3\ Na, \qquad (1.9)$$

$$2Al + AlF_3 = 3AlF. \qquad (1.10)$$

На думку Абрамова і Ложкіна з підвищенням кріолітового відношення від 1,27 одночасно протікають реакції (1.8) і (1.10), причому інтенсивність реакції (1.10) поступово зменшується, а реакції (1.8) – зростає. При кріолітовому відношенні 2,71 інтенсивність обох реакцій мінімальна, тому і мінімальні і втрати алюмінію. Подальше збільшення кріолітового відношення підвищує інтенсивність реакції (1.8).



1 – 5 % Al_2O_3; 2 – 7,5 % Al_2O_3; 3 – 10 % Al_2O_3; 4 – 15 % Al_2O_3; 5 – 20 % Al_2O_3; 6 – 25 % Al_2O_3; 7 – 2,0 А/см^2; 8 – 1,5 А/см^2; 9 – 1,0 А/см^2; 10 – 0,6 А/см^2; 11 – без струму

Рисунок 1.7 – Залежність втрат алюмінію від складу електроліту при різному вмісті глинозему (*а*) і щільності струму (*б*)

1.4 Вплив кріолітового відношення на параметри і показники електролізу

1.4.1 Температура електролізу

При зменшенні кріолітового відношення, як було вказано вище, знижується температура початку кристалізації розплаву, що відкриває два варіанти подальшого проведення процесу електролізу: 1) понизити робочу температуру і встановити на такому рівні, щоб зберігся колишній перегрів електроліту; 2) зберегти колишню робочу температуру, збільшивши перегрів електроліту.

Зниження ж температури процесу надає як позитивну, так і негативну дію на процес [4].

До позитивних можна віднести: а) зменшення щільності електроліту, що приводить до поліпшення розділення електроліту і алюмінію; б) зменшення

розчинності алюмінію в електроліті; в) зменшення пружності пари розплаву, що приводить до зменшення втрат фтористих солей.

До негативних дій відносяться: а) збільшення в'язкості розплаву; б) зниження розчинності глинозему; в) зменшення питомої електропровідності.

Зниження питомої електропровідності електроліту, є, мабуть, найбільш несприятливим чинником, оскільки для забезпечення постійного перегріву необхідно знижувати міжелектродну відстань, що у свою чергу приводить до зменшення виходу по струму.

1.4.2 Вихід по струму

Вплив кріолітового відношення на вихід по струму пов'язаний з тим, що зі зміною кріолітового відношення змінюється концентрація катіонів натрію в електроліті, а, отже, і розчинність алюмінію і фізико-хімічні властивості електроліту, з яких найбільш важливими є щільність і в'язкість.

Зі збільшенням кріолітового відношення збільшується концентрація катіонів натрію в електроліті, потенціали розряду катіонів натрію і алюмінію зближуються, зменшується ступінь електрохімічного використання електрики, отже, зменшується швидкість виділення алюмінію відповідно до рівняння [8]:

$$W_B^{\Phi} = \alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot i_к, \qquad (1.11)$$

де W_B^{Φ} – питома фактична швидкість виділення алюмінію;

α – ступінь електрофізичного використання електрики;

β – ступінь електрохімічного використання електрики;

γ – електрохімічний потенціал алюмінію, 0,335 г /А см^2 [5];

$i_к$ – катодна щільність струму, А /см^2.

Зі збільшенням кріолітового відношення кислого електроліту щільність і в'язкість електроліту збільшуються, отже, коефіцієнт дифузії і швидкість циркуляції електроліту зменшується, тому швидкість втрат алюмінію повинна була б теж зменшуватися, але при цьому збільшується розчинність алюмінію.

Оскільки дія цієї причини на швидкість втрат алюмінію сильніша, то в результаті зі збільшенням кріолітового відношення кислого електроліту швидкість втрат алюмінію збільшується. Зі збільшенням кріолітового відношення лужного електроліту щільність і в'язкість електроліту зменшуються, отже, збільшується коефіцієнт дифузії і швидкість циркуляції електроліту. Одночасно збільшується і розчинність алюмінію. Отже, швидкість втрат алюмінію збільшується, причому декілька швидше, ніж для кислого електроліту.

Таким чином, зі збільшенням кріолітового відношення швидкість виділення алюмінію зменшується, а швидкість втрат зростає, отже, вихід алюмінію по струму зменшується відповідно до рівняння:

$$\eta = \alpha \cdot \beta - \frac{D \cdot \frac{C_0 - C}{\delta} + C \cdot V}{\gamma \cdot i_к} \cdot 100, \qquad (1.12)$$

де η – вихід алюмінію по струму, %;

D – коефіцієнт молекулярної дифузії розчиненого металу;

C_0 – розчинність алюмінію;

C – концентрація розчиненого металу на зовнішній обкладинці прикатодного дифузійного шару;

δ – товщина дифузійного шару;

V – середня швидкість перенесення розчиненого металу з прикатодного шару в прианодний.

1.4.3 Витрата фторсолей

Розрізняють декілька механізмів втрат фтору при електролізі [8,9]:

1. Втрати фтору у вигляді пари електроліту, тобто у вигляді таких форм, які при охолоджуванні конденсуються з утворенням твердих або рідких фаз. При робочій температурі електролізу пар складається переважно з молекул $NaAlF_4$ (90 %), Na_2AlF_5, $Na_2Al_2F_8$ і Na, у ньому також є натрій і субфторид алюмінію, що утворюються при взаємодії розплаву з алюмінієм.

2. Втрати фтору у вигляді газів, тобто у вигляді таких форм, які залишаються в газоподібній формі при охолоджуванні до температури навколишнього середовища. Основним компонентом газів є фтористий водень, який утворюється по наступних механізмах:

а) гідроліз компонентів розплаву, головним чином AlF_3, за реакцією:

$$2AlF_3 + 3H_2O = 6HF + Al_2O_3; \quad (1.13)$$

б) взаємодія компонентів розплаву, наприклад, кріоліту з воднем анода при анодному потенціалі:

$$2Na_3AlF_6 + 3H_2 = 6\ NaF + 6\ HF; \quad (1.14)$$

в) гідроліз компонентів парової фази над розплавом, наприклад, тетрафторалюмінату натрію:

$$3NaAlF_4 + 3H_2O = Al_2O_3 + Na_3AlF_6 + 6HF. \quad (1.15)$$

Іншими компонентами газів є фторвуглеці CF_4 і C_2F_6, що утворюються під час анодних ефектів, і SiF_4.

3. Втрати фтору в результаті механічного віднесення бульбашками газів дрібних крапель розплаву, що утворюються при прориві поверхні електроліту бульбашками, що відходять.

При зменшенні кріолітового відношення на 0,1 загальні втрати фтору збільшуються в середньому на 2 кг фтору на 1 т алюмінію.

Тут не розглядалися втрати фторидних солей внаслідок просочення ними футеровки электролизера, оскільки цей механізм втрат грає істотну роль тільки під час пуску электролизера, потім його вплив ослабляється у міру заповнення футеровки електролітом.

Таким чином, від складу електроліту залежать його фізико-хімічні властивості, які впливають на показники електролізу. Склад електроліту в результаті різних фізико-хімічних процесів безперервно і неминуче змінюється. Отже, високі показники електролізу можна досягти, лише підтримуючи порівняно стабільним оптимальний склад електроліту.

2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика вихідних матеріалів

При електролітичному виробництві алюмінію застосовуються наступні сировина і матеріали: глинозем металургійний, кріоліт штучний технічний і кріоліт оборотний, регенерований і флотаційний кріоліт, фторид алюмінію технічний, фторид кальцію, хлорид натрію технічний, магнезит, сода кальцинована технічна та ін.

За хімічним складом металургійний глинозем має відповідати вимогам ГОСТ 30558 (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Хімічний склад металургійного глинозему

Марка	Вміст домішок, % не більше						Втрати маси при прожарюванні, % не більше
	SiO_2	Fe_2O_3	$TiO_2+V_2O_5+Cr_2O_3+MnO$	ZnO	P_2O_5	Сума Na_2O+K_2O у перерахунку на Na_2O	
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,4	1,2
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,002	0,5	1,2
Г-1	0,05	0,04	0,02	0,03	0,002	0,4	1,2

Вміст оксиду алюмінію визначається по різниці 100 % і суми вмісту домішок (табл. 2.1) і втрати маси при прожарюванні. Вміст вологи в глиноземі всіх марок має бути не більше 2,5 %. Розрахунковий вміст вологи для визначення маси партії глинозему приймають рівним 0,5 %.

Глинозем перед використанням у виробництві контролюється на відповідність показникам табл. 2.1, а також контролюється вміст вологи, вміст α–модифікації і гранулометричний склад [12].

Кріоліт штучний технічний марок КА вищого і першого сортів має відповідати вимогам ГОСТ 10561 (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Вимоги до технічного кріоліту

Найменування показників	Норма для марки КА	
	вищий сорт	перший сорт
Зовнішній вигляд	Дрібнокристалічний порошок від слабо рожевого до сірувато-білого кольору	
Вміст фтору, % не менше	54	54
Вміст алюмінію, % не більше	18	19
Вміст натрію, % не менше	23	22
Кріолітовий модуль, од., не менше	1,7	1,5
Вміст діоксиду кремнію (SiO_2), % не більше	0,5	0,9
Вміст оксиду заліза (Fe_2O_3), % не більше	0,06	0,08
Вміст сульфатів (в перерахунку на SO_4), % не більше	0,5	1,0
Вміст вологи, % не більше	0,2	0,5
Вміст пентаоксиду фосфору (P_2O_5), % не більше	0,05	0,2

Кріоліт штучний, що поставляється, відрізняється низьким кріолітовим модулем, що дозволяє використовувати його як добавку для коректування електроліту. Кріоліт перед використанням у виробництві один раз в місяць від кожного постачальника контролюється за всіма якісними показниками (табл.2.2). Кріоліт після зважування поступає у виробництво в паперових мішках (маса одного мішка не більше 50 кг) або в м’яких контейнерах (маса до 1,5 т) [12].

Кріоліт оборотний, що поставляється за контрактом, має відповідати вимогам, вказаним в таблиці 2.3. Кріоліт оборотний після зважування поступає у виробництво в паперових мішках або м’яких контейнерах (маса до 1,5 т).

Фторид алюмінію технічний має відповідати якісним показникам ТУ 48–0117–6–2017 (табл.2.4). Фторид алюмінію після зважування поступає у виробництво в паперових мішках (маса одного мішка не більше 50-ти кг) або

Таблиця 2.3 – Вимоги до оборотного кріоліту

Найменування показників	Норма для марки	
	AA6	A9A
Вміст кріоліту (Na_3AlF_6), % не менше	77,0...79,0	77,0...80,0
Вміст фториду алюмінію (AlF_3), % не менше	13,0...15,0	11,0...14,0
Вміст оксиду алюмінію (Al_2O_3), % не більше	3,5...5,0	2,5...4,5
Вміст фториду кальцію (CaF_2), % не більше	4,5...5,0	4,5...5,0
Вміст оксиду заліза (Fe_2O_3), % не більше	0,02...0,04	0,03...0,05
Вміст діоксиду кремнію (SiO_2), % не більше	0,05...0,08	0,02...0,05
Вміст фториду магнію (MgF_2), % не більше	0,10...0,20	0,15...0,2
Вміст оксиду фосфору (P_2O_5), % не більше	0,01...0,02	до 0,02
Вміст вуглецю С, % не більше	0,2	0,25
Вміст вологи, % не більше	0,2	0,2
Розмір частинок, мм	до 8	до 5

м’яких контейнерах до 1000 кг. Перед використанням у виробництві один раз в місяць відбирається з вагону кожного постачальника проба фториду алюмінію і контролюється за всіма показниками якості (табл.2.4).

Фторид кальцію має відповідати вимогам ГОСТ 29219–2019 (табл. 2.5). Фторид кальцію після зважування поступає у виробництво в паперових мішках (маса одного мішка не більше 50-ти кг) або в м’яких контейнерах масою до 1500 кг. Фторид кальцію перед використанням у виробництві контролюється за всіма показниками якості (табл.2.5).

Сода кальцинована технічна у вигляді білого дрібного кристалічного порошку має відповідати якісним показникам по ГОСТ 5100–2005 (табл.2.6).

Кріоліт регенерований (ВРК) і кріоліт флотаційний (ВФК) мають відповідати вимогам СТП 0103–03.05–2001. Кріоліт марки ВРК і ВФК поступає з цеху пилоуловлювання і виробництва фторсолей у металевій тарі масою до 2000 кг і супроводжується сертифікатом якості за всіма показниками (табл.2.7).

Таблиця 2.4 – Вимоги до технічного фториду алюмінію

Найменування показників	Норма	
	вищий сорт	перший сорт
Втрати при прожарюванні, % не більше	2,5	3,5
Вміст фториду алюмінію (AlF_3), % не менше	93,0	88,0
Вміст вільного оксиду алюмінію (Al_2O_3), % не більше	4,0	7,0
Втрати при прожарюванні, % не більше	2,5	3,5
Вміст фториду алюмінію (AlF_3), % не менше	93,0	88,0
Вміст вільного оксиду алюмінію (Al_2O_3), % не більше	4,0	7,0
Вміст діоксиду кремнію (SiO_2), % не більше	0,15	0,25
Вміст оксиду заліза (Fe_2O_3), % не більше	0,05	0,08
Вміст сульфатів в перерахунку на SO_4, % не більше	0,50	0,70
Вміст пентаоксиду фосфору (P_2O_5), % не більше	0,02	0,02

Таблиця 2.5 – Вимоги до фториду кальцію

Найменування показників	Норма для марок		
	ФФ-97А	ФФ-97Б	ФФ-95А
Вміст фториду кальцію, % не менше	97,0	97,0	95,0
Вміст діоксиду кремнію (SiO_2), % не більше	0,8	1,0	2,0
Вміст вуглекислого кальцію ($CaCO_3$), % не більше	1,0	1,0	1,5
Вміст сірки, % не більше	0,1	0,1	0,2

Хлорид натрію (куховарська сіль) має відповідати показникам ДСТУ 1803 (табл.2.8). Хлорид натрію мелений вищого, першого і другого сортів має складатися в основному (85 %) з дрібних частинок розміром до 4 мм; частинок розміром більше 4 мм припустимо не більше 15 %.

Магнезит має відповідати вимогам ГОСТ 1216–2017 (табл. 2.9).

Таблиця 2.6 – Вимоги до кальцинованої соди

Найменування показників	Норма для марки Б		
	вищий сорт	перший сорт	другий сорт
Зовнішній вигляд	Порошок білого кольору		
Вміст вуглекислого натрію (Na_2CO_3), % не менше	99,4	99,0	99,0
Вміст вуглекислого натрію (Na_2CO_3) у перерахунку на непрожарений продукт, % не менше	98,9	98,2	97,5
Втрати при прожарюванні (при 270...300 °С), % не більше	0,5	0,8	1,5
Вміст хлоридів в перерахунку на NaCl, % не більш	0,4	0,5	0,8
Вміст заліза в перерахунку на Fe_2O_3, % не більше	0,003	0,003	0,008
Вміст речовин, нерозчинних у воді, % не більше	0,03	0,04	0,08
Вміст сульфатів в перерахунку на Na_2SO_4, % не більше	0,04	0,05	не нормується

Таблиця 2.7 – Вимоги до регенерованого і флотаційного кріоліту

Найменування показників	Норма для марок	
	ВРК	ВФК
Вміст фтору, % не менше	38	38
Вміст алюмінію, % не більше	11	-
Вміст натрію, % не більше	30	25
Вміст оксиду заліза (Fe_2O_3), % не більше	0,8	1,0
Вміст діоксиду кремнію (SiO_2), % не більше	1,0	0,7
Вміст сульфатів в перерахунку на SO_4, % не більше	4,0	0,5
Вміст вологи, % не більше	1,5	1,5

Таблиця 2.8 – Вимоги до хлориду натрію

Найменування показників	Норма для сорту в перерахунку на суху речовину		
	вищий сорт	перший сорт	другий сорт
Вміст хлориду натрію, % не менше	97,7	90,0	80,0
Вміст кальцій-іона, % не більше	0,5	0,8	1,1
Вміст магній-іона, % не більше	0,05	0,08	1,6
Вміст калій-іона, % не більше	0,1	0,4	0,9
Вміст сульфат-іона, % не більше	0,85	2,2	7,0
Вміст оксиду заліза (Fe_2O_3), % не більше	0,005	0,1	0,5
Вміст нерозчинного у воді залишку, % не більше	0,45	3,0	12,0
Вміст вологи, % не більше	0,25	0,4	0,6

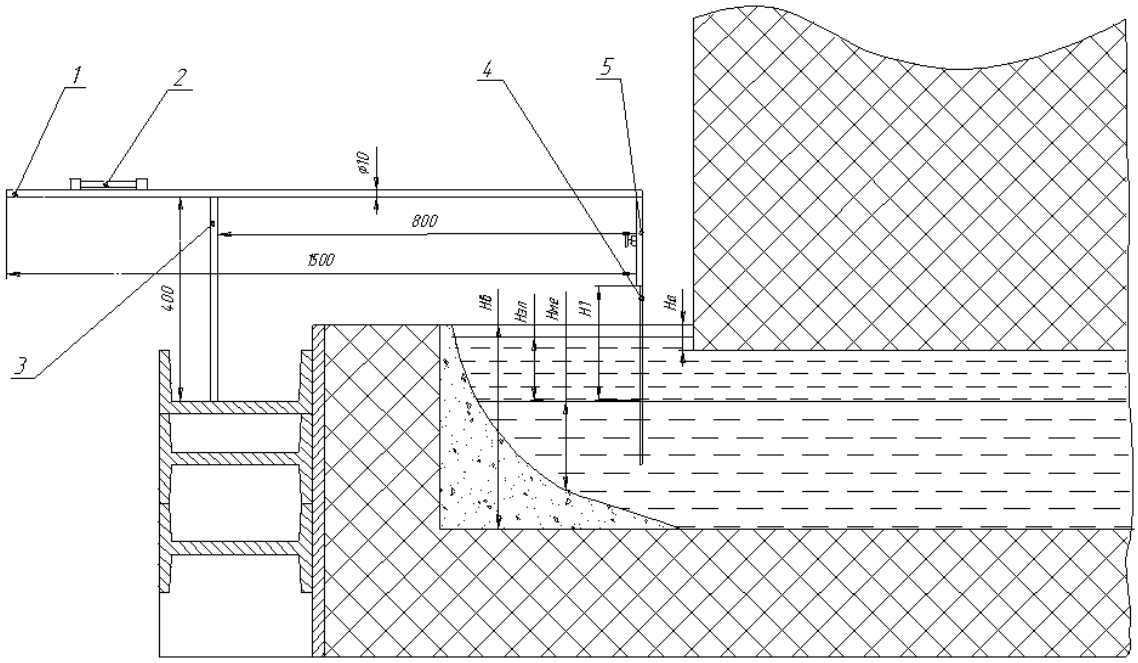
Магнезит після зважування поступає у виробництво в паперових мішках, маса одного мішка не більше 50-ти кг. Магнезит перед використанням у виробництві контролюється за всіма показниками якості (табл. 2.9).

Таблиця 2.9 – Хімічний склад магнезиту

Найменування показників	Норма для марок	
	ПМК-90	ПМК-87
Вміст окисида магнію (MgO), % не менше	90	87
Вміст оксиду кальцію (CaO), % не більше	2,2	1,8
Вміст діоксиду кремнію (SiO_2), % не більше	2,0	1,8
Вміст суми оксидів заліза і алюмінію ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$), % не більше	2,2	2,2
Вміст сульфатів (у перерахунку на SO_4), % не більше	1,0	-
Втрати маси при прожарюванні, % не більше	5	6

2.2 Методика визначення рівнів алюмінію і електроліту в електролізній ванні

Рівні алюмінію і електроліту визначали з використанням спеціального пристосування з рідинним рівнем шляхом занурення штирька в одній точці на лицьовій стороні електролізера (рис.2.1). Пристосування складається з неіржавіючої трубки завдовжки 150 см з рівнем у вигляді стрілки, виготовленої з немагнітного матеріалу. На другому кінці під прямим кутом приварена трубка завдовжки 27 см, у яку вставляються сталеві змінні штирьки діаметром 0,6…1,0 см, довжиною 60…70 см [11]. На відстані 80 см від вертикальної трубки приварена в одній площині і під прямим кутом ніжка завдовжки 40 см. Довжини трубки і ніжки є базою для розрахунку висоти шару алюмінію і занурення анодів.



1 – нержавіюча трубка; 2 – рівень; 3 – опорна ніжка;
4 – штирьок; 5 – трубка з тримачем штирьків

Рисунок 2.1 – Пристосування для визначення рівнів металу і електроліту

Для вимірювання рівнів електроліту і металу опорну ніжку пристосування для визначення рівня металу встановлювали на полку швелера кожуха електролізера. У трубку з тримачем встановлювали вставний штирьок, і опускали його через отвір в кірці електроліту. Встановивши пристосування по рівню в горизонтальне положення, через 2...3 секунди виймали штирьок і метричноюлінійкою вимірювали глибину занурення штирька до рівня металу і кірки електроліту. Рівень металу у ванні обчислювали за формулою:

$$H_{Me} = 53{,}0 – H_1, \quad (2.1)$$

де H_{Me} – рівень металу в електролізній ванні, см;

53 – висота електролізної ванни, см;

H_1 – глибина занурення штирька до металу, см.

Рівень електроліту ($H_{Ел}$) у ванні визначали по довжині штирька між мітками металу і електроліту від занурення його у ванну.

2.3 Методика визначення форми робочого простору електролізера і маси алюмінію

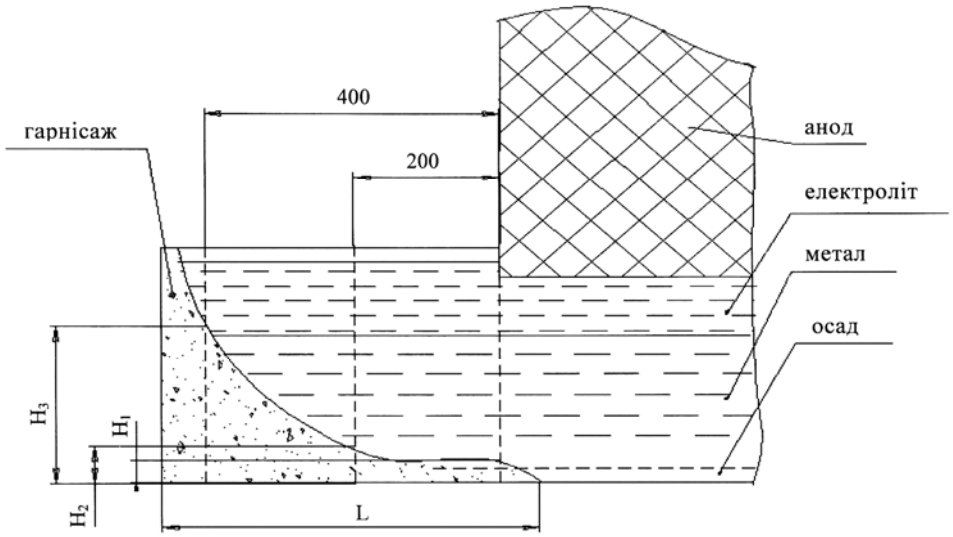
Для визначення форми робочого простору у кожному корпусі виділяється вісім електролізерів, не менше 10 %, середній термін служби яких приблизно дорівнює середньому терміну служби електролізерів корпусу [15,16]. У кожному ряду вибирається по два електролізери.

Форма робочого простору заміряється працівниками лабораторії в двох перетинах електролізної ванни з кожного подовжнього боку і в одному центральному перетині з кожного торцевого боку за допомогою лома, коцюби, лінійки і спеціального пристосування для визначення рівня металу і електроліту у ванні визначаються наступні розміри (рис.2.2):

– з подовжніх боків – висота охолоді в перетині, що проходить на відстані 20 см (H_2) і 40 см (H_3) від бічної поверхні анода і в перетині, що проходить через бічну площину анода (H_1);

– з торцевих сторін – висота охолоді в перетині, що проходить на відстані 30 см від бічної поверхні анода (H_5) і в перетині, що проходить через торцеву площину анода (H_4);
– висота осаду на черені ванни ($H_{ОС}$).

За формою робочого простору викреслюються усічені піраміди. Об'єм, зайнятий металом, розраховується як об'єм усіченої піраміди з площею нижньої основи, яка дорівнює площі металу над осадом, і площею верхньої основи, яка дорівнює площі поверхні металу вільної від осаду, і заввишки, що дорівнює висоті стовпа алюмінію без осаду.



H_1 – висота охолоді в перетині, що проходить через бічну площину анода; H_2, H_3 – висоти охолоді в перетинах, що проходять на відстані 20 см і 40 см від бічної поверхні анода; L – довжина охолоді

Рисунок 2.2 – Визначення форми робочого простору на електролізерах з бічним підведенням струму

Об'єм осаду розраховується як різниця об'ємів усічених пірамід з урахуванням осаду і чистого металу. Вміст алюмінію в осаді приймається рівним 50 %. При розрахунку маси алюмінію в электролизерной ванні щільність його приймається 2300 кг/м^3 [4].

2.4 Методика визначення маси металу методом індикатора

Масу рідкого металу в електролізній ванні визначали методом індикаторів. Для визначення маси алюмінію в електролізну ванну завантажували алюмінієвий сплав з відомим вмістом кремнію. Як індикатор при цьому виступає кремній [13]. Далі протягом 12 годин через кожні 30 хвилин відбиралися проби металу для визначення вмісту в ньому кремнію спектральним аналізом.

2.5 Методики визначення кріолітового відношення електроліту

Для визначення кріолітового відношення промислових електролітів алюмінієвих ванн використовуються наступні методи: метод індикаторів; колориметричний метод; хімічний аналіз та інші.

2.5.1 Метод індикаторів

Для швидкого визначення складу промислового електроліту протягом багатьох років єдиним методом, що застосовувався, був метод індикаторів. У цьому методі на поверхню проби електроліту наноситься крапля індикатора. По зміні забарвлення індикатора роблять висновок про величину pH. Лужність електроліту обумовлюється присутністю надмірного фториду натрію, а кислотність – фториду алюмінію [13]. Як індикатори застосовують тимолфталеін, фенолфталеін і 0,1 % спиртовий розчин брометилового синього.

2.5.2 Колориметричний метод

Колориметричний метод контролю складу електроліту заснований на визначенні pH водної витяжки, отриманої під час обробки проби затверділого

електроліту дистильованою водою. Для визначення pH використовується індикатор Ван-Урка, який дає різне забарвлення в межах значень від 3,6 до 9,2. Для підвищення точності визначення pH забарвлення випробовуваної проби порівнюється з еталонами [13]. Цим методом можна визначити з деяким наближенням величину кріолітового відношення "лужних" електролітів, оскільки фторид натрію розчинюється у воді, і pH водної витяжки змінюється в порівняно широкому інтервалі залежно від змісту надмірного фториду натрію. Для "кислих" же електролітів колориметричний метод дає абсолютно незадовільні результати, оскільки фторид алюмінію має нікчемно малу розчинність у воді.

2.5.3 Метод хімічного аналізу

Метод хімічного аналізу зводиться до визначення вмісту натрію, алюмінію, фтору і кальцію в пробі електроліту з подальшим перерахунком отриманих даних на молекулярне відношення NaF/AlF_3.

Величина кріолітового модуля електроліту визначається за формулою:

$$К_В = 1,174 \cdot N / A, \qquad (2.2)$$

де $К_В$ – кріолітове відношення;

1,174 – коефіцієнт, що враховує співвідношення атомних мас алюмінію і натрію;

N– вміст натрію в електроліті, %;

A – вміст алюмінію в електроліті, %.

Цей метод дуже трудомісткий, тому він не знайшов застосування в алюмінієвій промисловості для масового і швидкого визначення складу електроліту. Слід зазначити, що погрішність хімічного аналізу значно велика. Це викликано тим, що визначення фтору може проводитися з точністю до ±0,4…0,5 % [13]. Ця помилка у визначенні фтору при перерахунку на молекулярне відношення NaF/AlF_3 дає погрішність ±0,15 % абсолютної

величини. Ще більша помилка у визначенні кріолітового відношення виходить від неточності визначення натрію.

2.5.4 Кристалооптичний метод

Для визначення кріолітового відношення відбирали проби електроліту в прогріті чавунні стакани. Проби електроліту, що остигнули, далі відправлялися для аналізу в кристалооптичну лабораторію.

Суть цього аналізу полягає в тому, що застигла проба електроліту стирається в порошок, який розглядається в іммерсії під поляризаційним мікроскопом. У полі зору мікроскопа візуально підраховується число зерен структурних складових сплаву. Пізнання структурних складових сплавів під мікроскопом проводиться на підставі їх оптичних властивостей: величини головних показників заломлення, двузаломлення та ін. [13,15].

Якщо зразок застиглого сплаву є чистим кріолітом, то під мікроскопом видно тільки кристали кріоліту і кріолітові відношення в цьому випадку дорівнює 3. Якщо ж в застиглому зразку міститься надлишок фториду алюмінію, то, відповідно до діаграми стану подвійної системи $NaF–AlF_3$, його структурними складовими будуть зерна кріоліту і хіоліту. В цьому випадку кріолітове відношення буде складати менше 3.

Для “кислих” електролітів візуально підраховується число зерен хіоліту і кріоліту. При цьому для підвищення точності аналізу визначення кріолітового відношення при підрахунку кількості зерен береться декілька полей зору мікроскопа, з тим, щоб загальна кількість підрахованих зерен складала близько 300. У пробах, що містять надлишок фториду натрію, структурними складовими електроліту є зерна кріоліту і подвійної евтектики кріоліту з фторидом натрію. Кріолітове відношення таких електролітів складає більше 3.

Для “лужних” електролітів проводиться візуальний підрахунок числа зерен евтектики в процентному відношенні до загального числа зерен кріоліту і

евтектики. Перерахунок на кріолітове відношення, як і у випадку з “кислими” електролітами проводять за допомогою еталонних графіків.

2.5.5 Метод визначення кріолітового відношення по температурі кристалізації електроліту

За допомогою нового приладу “ГОРЕЦЬ”, який поки що знаходиться на стадії дослідної експлуатації, вимірюється температура електроліту в електролізній ванні і температура початку його кристалізації. Далі цю температуру підставляють в рівняння Дьюінга, за допомогою якого знаходять кількість надлишкового фториду алюмінію:

$$T_{кр} = 1007{,}625 - 2{,}675 \cdot a - 4{,}834 \cdot в - 3{,}292 \cdot c - $$
$$- 2{,}906 \cdot d - 0{,}25 \cdot a \cdot в - 0{,}033 \cdot a \cdot c - 0{,}025 \cdot a \cdot d - $$
$$- 0{,}528 \cdot в \cdot c + 0{,}229 \cdot в \cdot d - 0{,}16 \cdot d \cdot c, \quad (2.3)$$

де $T_{кр}$ – температура кристалізації електроліту, °С;

а, *в*, *с*, *d* – вміст компонентів AlF_3, Al_2O_3, MgF_2, CaF_2 у складі електроліту відповідно, %.

За вмістом надлишкового фториду алюмінію в електроліті знаходяться кріолітове відношення електроліту за формулою [12]:

$$K_B = \frac{-3 \cdot a + 300 - 3 \cdot s}{1{,}5 \cdot a + 100 - s}, \quad (2.4)$$

де *s* – сумарний вміст добавок в електроліті, %.

2.6 Вимірювання температури електроліту

Температура електроліту є одним з найбільш важливих параметрів процесу, проте безперервне її вимірювання не стало практикою внаслідок технічних і економічних складнощів. Дистанційні датчики (оптичні пірометри

або вимірювання інтенсивності інфрачервоного випромінювання) є непрактичними і неточними, потребують фокусування на одноманітному, але представницькому зразку електроліту. При постійному перемішуванні розплаву і тенденції його до утворення кірки дуже складно зберегти необхідну представницьку поверхню. Ці методи мають проблеми і під час спроби використання їх безпосередньо після руйнування кірки. Матеріали працюючого електролізера мають різні коефіцієнти випромінювання (зокрема електроліт і зважений в ньому вуглець), і це знижує точність оптичної пірометрії [11]. Вимірювання інтенсивності інфрачервоного випромінювання є високочутливим при низькій (поблизу кімнатної) температурі, коли можна розрізняти частки градуса. При нормальних температурах роботи електролізерів чутливість вимірювання інтенсивності інфрачервоного випромінювання знижується до похибки у 10 °С, що абсолютно неприйнятно при експлуатації і управлінні електролізером.

Для періодичних вимірювань температури використовуються хромель-алюмелева або платино-платинородієва термопари. Корозійне середовище, що накладає обмеження на конструкційні матеріали електролізера, ставить ті ж самі проблеми і перед вибором матеріалу чохлів термопар. Вихід з ладу матеріалу чохлів найчастіше виявляється через механічні пошкодження, що трапляються при повсякденних технологічних операціях, таких як руйнування кірки, заміна анода і виливання металу. Зазвичай термопара занурюється у розплав у заданій точці на фіксовану глибину та після вимірювання температури виймається з метою ослаблення корозійного ефекту. Для допомоги часто використовується підтримуюча термопару рама, що дозволяє виконувати процедуру виміру одноманітніше і забезпечує, щоб термопара не прийняла на себе потенціал один з електродів. Оскільки температура електроліту безпосередньо під анодами часто на 10 °С більше, ніж у його об’ємі, правильне встановлення термопари дуже важливе.

У електролізному цеху вимірювання температури електроліту в електролізній ванні проводиться персоналом лабораторії один раз в місяць

термопарою ТХА в комплекті з мілівольтметром постійного струму (клас точності 0,5) і один раз в тиждень за допомогою нового приладу ВТПМ (вимірник температури портативний мікропроцесорний).

Протягом експериментів температуру електроліту вимірювали за допомогою нового приладу “Горець”, який знаходиться на стадії випробування. Прилад містить хромель-алюмелеву термопару (ТХА), поміщену в змінний сталевий стаканчик, який разом з термопарою закріплений на вимірювальному зонді. Вимірювальний зонд використовується як арматура, що несе та фіксує термопару. Зонд сполучений з переносним комп’ютером за допомогою кабелю. Пробовідбірник призначений для відбору проби і проведення вимірювання температури електроліту. При зануренні стаканчика в електроліт електричний сигнал від термопари обробляється на переносному комп’ютері, де фіксується робоча температура процесу і в процесі охолоджування – температура початку кристалізації розплаву.

Для проведення вимірювань температури електроліту необхідно відкрити шторне укриття на електролізері і пробити отвір між другим і третім штирями на відстані 15…20 см від анода. У пробитому вікні очистити електроліт від глинозему, кірки, піни. Термопари підготувати до роботи, прогріти до температури близько 450…500 °С. Занурити стакан з термопарою в розплав електроліту на глибину 5…7 см. Виміри слід проводити до моменту фіксації робочої температури електроліту. При вимірюванні температури необхідно проводити похитування зондом. Вимір температури після анодного ефекту слід проводити не раніше ніж через тридцять хвилин після його закінчення. Якщо робоча температура при вимірюванні досягає 1000 °С, подальше вимірювання припиняється [10]. Результати вимірювань робочої температури і температури початка кристалізації електроліту зберігаються у файлі переносного комп’ютера. Після закінчення вимірювання очистити стакан і термопару від застиглого розплаву, закрити шторне укриття на електролізері.

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Контроль маси алюмінію в електролізері по електронних вагах

Для точнішого визначення виходу за струмом по кожному із 80 алюмінієвих електролізерів одного з корпусів електролізного цеху, записували результати зважування на електронних вагах порожніх ковшів (без металу), з металом та після виливання металу з ковшів (зазвичай виливниками не робиться). Протягом експерименту відбирали також проби електроліту для подальшого їх аналізу на кріолітове відношення. Результати експерименту приведено в табл.3.1.

Таблиця 3.1 – Облік вилитого металу по кожному електролізеру

Номер електро-лізера	Маса, кг			Вихід за струмом, %			Кріолітове відношення
	вимір	вилито	різниця	вимір	вилито	різниця	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	498	469	29	88,05	82,92	5,13	2,70
2	555	500	55	98,12	88,40	9,72	2,61
3	489	435	54	83,24	75,72	7,52	2,65
4	485	450	35	85,75	79,56	6,19	2,73
5	513	550	-37	90,70	97,24	-6,54	2,70
6	342	307	35	60,47	54,28	6,19	2,67
7	504	550	-46	89,11	97,24	-8,13	2,76
8	475	450	25	83,98	79,56	4,42	2,73
9	480	520	-40	84,87	91,94	-7,07	2,81
10	501	469	32	88,58	82,92	5,66	2,73
11	600	620	-20	106,08	109,62	-3,54	2,63
12	500	469	31	88,40	82,92	5,48	2,76
13	510	469	41	90,17	82,92	7,25	2,76
14	603	600	3	106,61	106,08	0,53	2,61
15	515	500	15	91,05	88,40	2,65	2,58
16	405	400	5	71,60	70,72	0,88	2,57
17	498	500	-2	88,05	88,40	-0,35	2,57
18	497	442	55	87,87	78,15	9,72	2,70
19	603	619	-16	106,52	109,72	-3,20	2,65
20	511	530	-19	90,34	93,70	-3,36	2,58

Продовження табл. 3.1

21	562	530	32	99,36	93,70	5,66	2,57
22	348	340	8	61,53	60,11	1,41	2,56
23	517	553	-36	91,41	97,77	-6,36	2,61
24	430	443	-13	76,02	78,32	-2,30	2,58
25	652	553	99	115,27	97,77	17,50	2,58
26	400	360	40	70,72	63,65	7,07	2,63
27	512	554	-42	90,52	97,95	-7,43	2,57
28	507	496	11	89,64	87,69	1,94	2,65
29	503	496	7	88,93	87,69	1,24	2,65
30	523	496	27	92,47	87,69	4,77	2,63
31	502	558	-56	88,75	98,65	-9,90	2,61
32	500	496	4	88,40	87,69	0,71	2,73
33	307	330	-23	54,28	58,34	-4,07	2,67
34	348	330	18	61,53	58,34	3,18	2,73
35	605	620	-15	106,96	109,62	-2,65	2,67
36	535	510	25	94,59	90,17	4,42	2,73
37	518	510	8	91,58	90,17	1,41	2,70
38	397	400	-3	70,19	70,72	-0,53	2,76
39	550	510	40	97,24	90,17	7,07	2,63
40	350	308	42	61,88	54,45	7,43	2,70
41	398	400	-2	70,37	70,72	-0,35	2,71
42	455	425	30	80,44	75,14	5,30	3,13
43	475	500	-25	83,98	88,40	-4,42	2,63
44	445	425	20	78,68	75,14	3,54	2,67
45	475	520	-45	83,98	91,94	-7,96	2,63
46	600	580	20	106,08	102,54	3,54	2,65
47	485	520	-35	85,75	91,94	-6,19	2,93
48	475	520	-45	83,98	91,94	-7,96	2,70
49	495	520	-25	87,52	91,94	-4,42	2,69
50	450	440	10	79,56	77,79	1,77	2,76
51	620	620	0	109,62	109,62	0,00	2,69
52	405	400	5	71,60	70,72	0,88	2,67
53	555	600	-45	98,12	106,08	-7,96	2,69
54	500	520	-20	88,40	91,94	-3,54	2,80
55	470	520	-50	83,10	91,94	-8,84	2,70
56	535	600	-65	94,59	106,08	-11,49	2,73
57	520	520	0	91,94	91,94	0,00	2,69
58	490	520	-30	86,63	91,94	-5,30	2,73
59	555	550	5	98,12	97,24	0,88	2,67
60	370	300	70	65,42	53,04	12,38	2,69
61	780	700	80	137,90	123,76	14,14	2,63

Продовження табл. 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8
62	450	500	-50	79,56	88,40	-8,84	2,67
63	790	500	290	139,67	88,40	51,27	2,70
64	320	500	-180	56,58	88,40	-31,82	2,65
65	595	400	195	105,20	70,72	34,48	2,69
66	515	520	-5	91,05	91,94	-0,88	2,69
67	510	520	-10	90,17	91,94	-1,77	2,68
68	945	700	245	167,08	123,76	43,32	2,70
69	455	400	55	80,44	70,72	9,72	2,65
70	420	300	120	74,26	53,04	21,22	2,68
71	500	497	3	87,90	87,56	0,34	2,57
72	480	520	-40	84,86	91,94	-7,07	2,69
73	490	520	-30	86,63	91,94	-5,30	2,70
74	455	440	15	80,44	77,79	2,65	2,61
75	450	330	120	79,56	58,34	21,22	2,67
76	330	330	0	58,34	58,34	0,00	2,70
77	490	540	-50	86,63	95,47	-8,84	2,65
78	535	635	-100	94,59	112,27	-17,68	2,67
79	880	860	-10	150,28	152,05	-1,77	2,97
80	665	635	30	117,57	112,27	5,30	2,68

Аналізуючи результати експерименту, можна сказати, що облік вилитого металу виконується недостатньо точно, що спричиняє за собою неправильне визначення виходу за струмом. Так, максимальна розбіжність в значеннях, які знімаються з електронних вагів, що знаходяться в електролізному відділенні, і вагів, що знаходяться в ливарному відділенні, складає 245 кг. Отже, величина виходу за струмом в цьому випадку була занижена на 38,23 %.

За результатами дослідження побудовано графічні залежності виходу за струмом від кріолітового відношення електроліту для дослідних електролізерів (рис.3.1 і рис.3.2). Вихід за струмом обчислювався без урахування рівнів металу у ванні до і після споріжнення алюмінієвих електролізерів. Графічні залежності підтвердили відомі істини, що більшість максимальних виходів за струмом дійсно доводяться на мінімальні значення кріолітових відношень електроліту. Виходи за струмом зі значеннями 100 % і вище доводилися на електролізні

ванни, вилиті за підвищеним завданням, що на загальну картину в значній мірі не вплинуло.

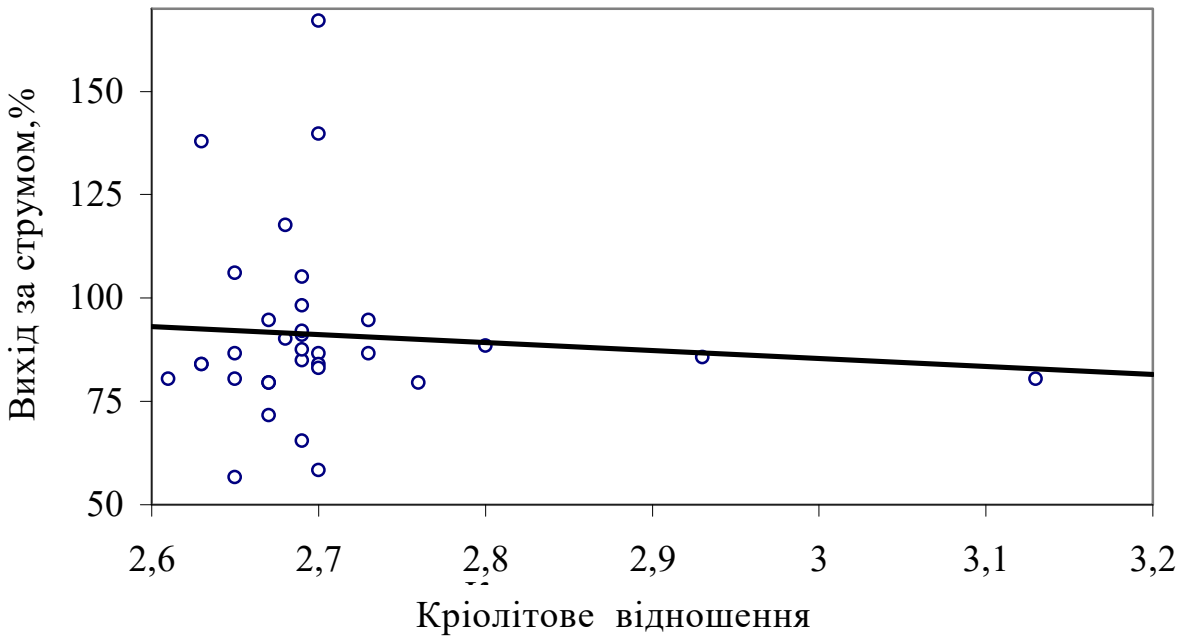


Рисунок 3.1 – Залежність виходу за струмом від кріолітового відношення електроліту для електролізерів 1...40

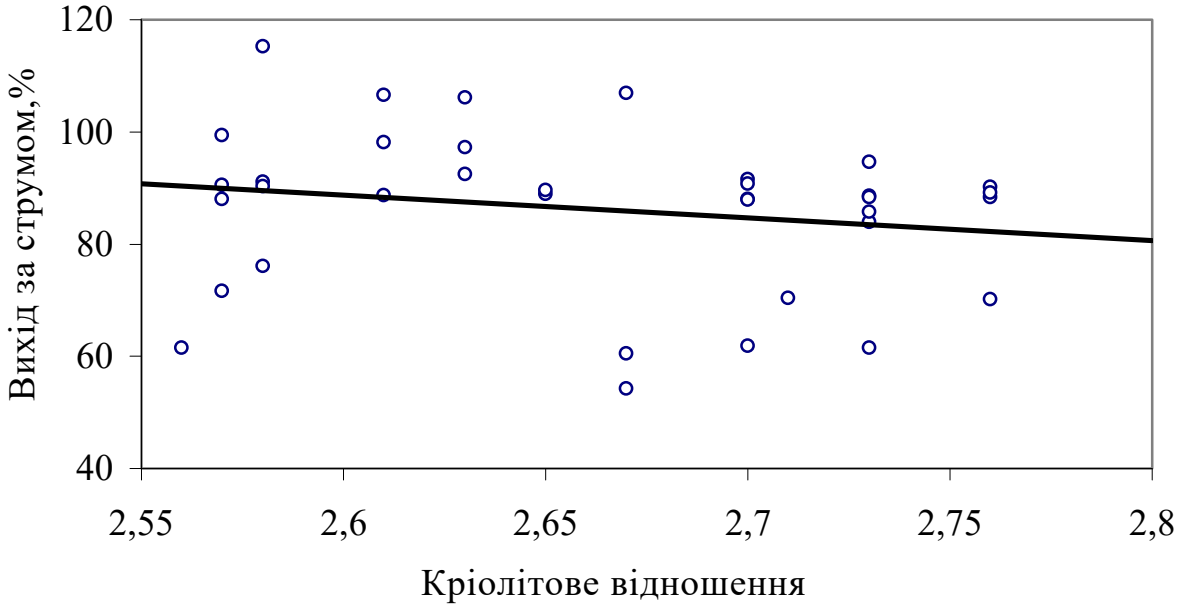
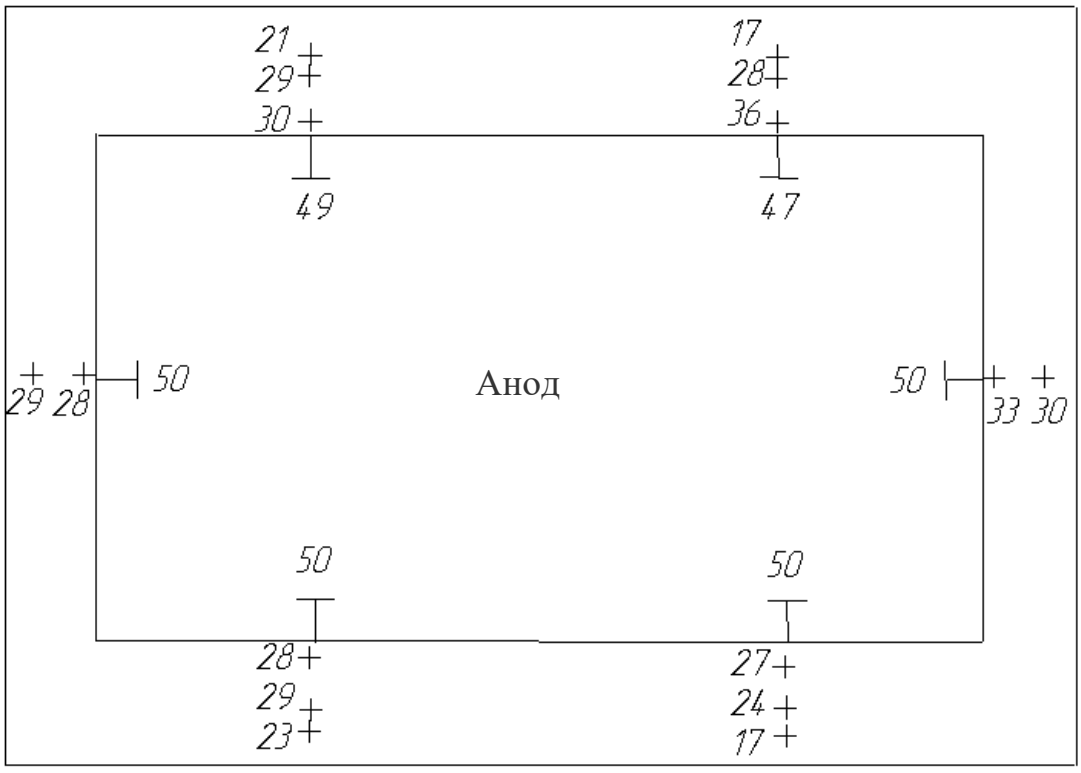


Рисунок 3.2 – Залежність виходу за струмом від кріолітового відношення електроліту для електролізерів 41...80

Таким чином, для подальших досліджень достатньою вибіркою будуть сорок електролізерів.

3.2 Визначення форми робочого простору електролізера

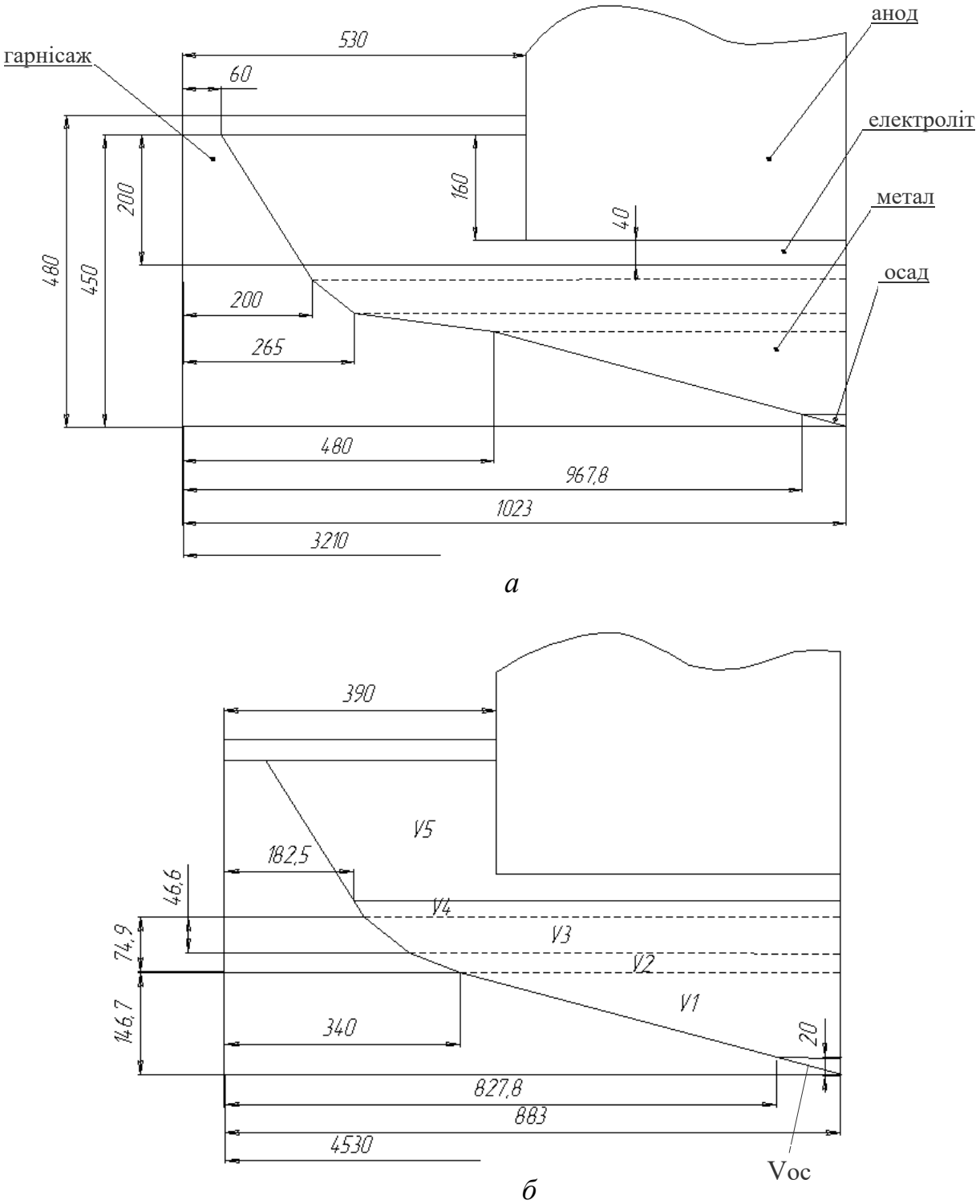
Для визначення форми робочого простору алюмінієвого електролізера за методикою, описаною раніше (див. п.2.3), заміряли висоти гарнісажа в двох перетинах електролізної ванни з кожного подовжнього боку на трьох відстанях (20,0; 26,5 і 48,0 см) від від борту електролізера і в одному центральному перетині з кожного торцевого боку на двох відстанях (20 і 34 см) від борту електролізера (рис.3.3).



+ – точка виміру, в якій визначена висота гарнісажа

Рисунок 3.3 – Висота гарнісажа і довжина охолоді у ванні електролізера (вказані цифрами в точках виміру)

Отримані результати (точки) усереднюються і використовуються для будування усічених пірамід. Розміри пірамід і їх висоти вказані на рис.3.4.



а – поперечний розріз; *б* – подовжній розріз

Рисунок 3.4 – Форма робочого простору електролізера (цифрами вказано розміри пірамід і їх висоти)

Далі визначаються об’єми пірамід V1, V2, V3, V4, V5 і об’єм осаду $V_{ос}$ для рис. 3.4 за наступною формулою:

$$V = \frac{h}{3} \cdot (S1 + S2 + \sqrt{S1 \cdot S2}), \quad (3.1)$$

де V – об’єм піраміди, см^3;

h – висота піраміди, см;

S1, S2 – площі нижньої і верхньої основ піраміди, см^2.

Знаходимо площі нижньої і верхньої основ піраміди для осаду (рис.3.4):

$$S1_{ос} = (321 – 2 \cdot 102,3) \cdot (453 – 2 \cdot 88,3) = 32172,96 \text{ см}^2,$$

$$S2_{ос} = (321 – 2 \cdot 96,78) \cdot (453 – 2 \cdot 82,78) = 36631,35 \text{ см}^2.$$

Підставивши чисельні значення $S1_{ос}$, $S2_{ос}$ і висоту піраміди $h_{ос} = 2$ см в формулу (3.1), знаходимо об’єм осаду:

$$V_{ос} = 2/3 \cdot (32172,96 + 36631,35 + \sqrt{32172,96 \cdot 36631,35}) = 68756,11 \text{ см}^3.$$

Знаходимо площу основи піраміди над шаром осаду:

$$S1 = (321 – 2 \cdot 48,0) \cdot (453 – 2 \cdot 34,0) = 86625 \text{ см}^2.$$

Далі визначаємо об’єм піраміди V1 з висотою h°=°12,67 см за формулою (3.1):

$$V1 = 12,7/3 \cdot (36631,35 + 86625 + \sqrt{36631,35 \cdot 86625}) = 758457,6 \text{ см}^3.$$

Знаходимо площу основи піраміди з об’ємом V2:

$$S2 = (321 – 2 \cdot 26,5) \cdot (453 – 2 \cdot 26,5) = 107200 \text{ см}^2.$$

Далі за формулою (3.1) визначається об’єм піраміди V2 з висотою h2 = 2,83 см:

$$V2 = 2,83/3 \cdot (86625 + 107200 + \sqrt{86625 \cdot 107200}) = 273745,8 \text{ см}^3.$$

Знаходимо площу основи піраміди з об’ємом V3:

$$S3 = (321 – 2 \cdot 20,0) \cdot (453 – 2 \cdot 20,0) = 116053 \text{ см}^2.$$

Далі за формулою (3.1) визначається об’єм піраміди V3 з висотою h3 = 4,66 см:

$$V3 = 4,66/3 \cdot (107200 + 116053 + \sqrt{107200 \cdot 116053}) = 520043,1 \text{ см}^3.$$

Знаходимо площу основи піраміди з об’ємом V4:

$$S4 = (321 – 2 \cdot 18,25) \cdot (453 – 2 \cdot 18,25) = 118494,3 \text{ см}^2.$$

Далі за формулою (3.1) визначається об’єм піраміди V4 з висотою h4 = 2,84 см:

$$V4 = 2,84/3 \cdot (116053 + 118494,3 + \sqrt{116053 \cdot 118494,3}) = 333051,1 \text{ см}^3.$$

Знаходимо площу основи піраміди з об’ємом V5:

$$S5 = (321 – 2 \cdot 6) \cdot (453 – 2 \cdot 6) = 136269 \text{ см}^2.$$

Далі за формулою (3.1) визначається об’єм піраміди V5 з висотою h5 = 20,0 см:

$$V5 = 20,0/3 \cdot (118494,3 + 136269 + \sqrt{118494,3 \cdot 136269}) = 2545563 \text{ см}^3.$$

Находим массу металла в ванне с учетом содержания 50 % металла в осадке:

$$Vме = 0,5 \cdot Voc + V1 + V2 + V3 + V4 = 68756,11 \cdot 0,5 + 758457,6 +$$

$$+ 273745,8 + 520043,1 + 333051,1 = 1919676 \text{ см}^3.$$

Приймаючи щільність металу $\rho = 2,3$ г/см^3 [5], знаходимо масу металу в електролізній ванні:

$$Мме = \rho \cdot Vме = 2,3 \cdot 1919676 = 4415254,8 \text{ г або } 4415,25 \text{ кг.}$$

Маса електроліту складає:

$$Мел = \rho_{ел} \cdot (V5 - Vан) = 2,1 \cdot (2545563 - 14 \cdot 215 \cdot 375) = 2636682 \text{ г або } 2636,68 \text{ кг,}$$

де $\rho_{ел}$ – щільність електроліту, 2,1 г/см^3;

Vан – об’єм зануреної частини анода, см^3.

3.3 Визначення маси рідкого металу індикаторним методом

Для визначення маси алюмінію у ванні електролізера, у ванну вводили алюмінієвий сплав з відомим вмістом кремнію. Як індикатор в цьому випадку виступає кремній. Потім протягом 12 годин кожні 30 хв з алюмінієвого електролізера відбиралися проби металу для визначення вмісту в ньому кремнію. Вміст кремнію в металі визначали спектральним методом.

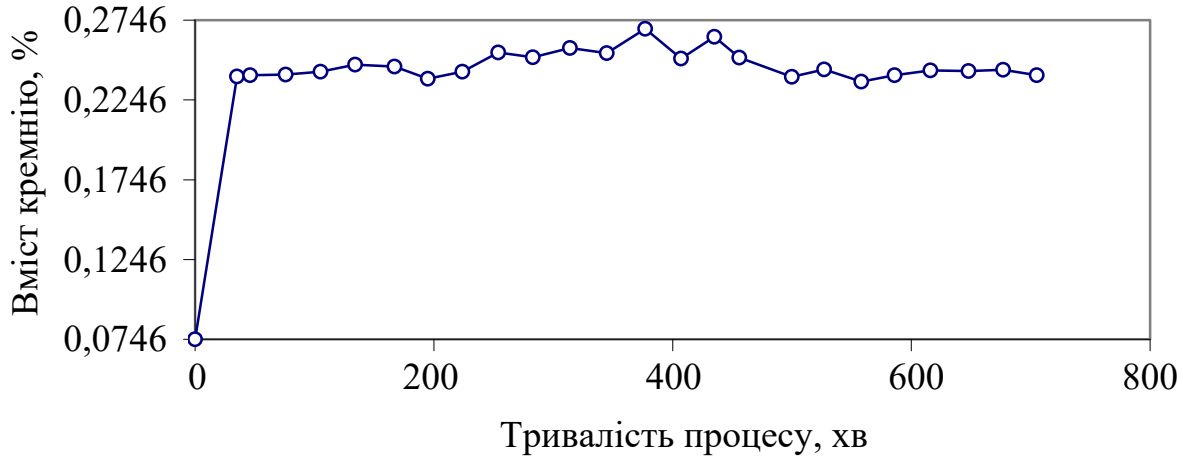
Для експерименту вибрали ту ж ванну, що і для визначення форми робочого простору електролізера.

Приймаємо, що до занурення лігатури маса алюмінію у ванні дорівнює m_0 (кг), вміст кремнію в металі складає $C_0 = 0,0746$ % (рис. 3.5 *а*). Тоді маса кремнію (кг) у металі до занурення лігатури обчислюється за формулою:

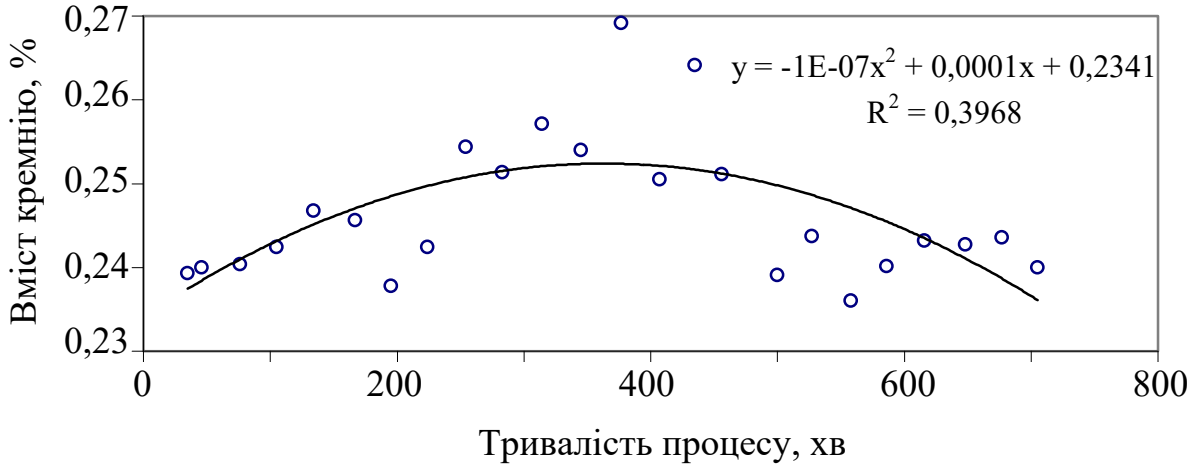
$$m_{Si} = m_0 \cdot C_0/100. \qquad (3.2)$$

Припустимо, що в електролізер введено 74,32 кг лігатури, у якій міститься 10,4 % кремнію. Тоді маса кремнію, що поступає з лігатурою масою m (кг), що розрахована за формулою (3.2), складає $0{,}104 \cdot m$.

Після додавання лігатури через 167 хвилин вміст кремнію зріс до C_1 = 0,2456 % (була узята перша похідна рівняння, вказаного на рис. 3.5 *б*, і знайдені $X_{мах}$ та $Y_{мах}$, де $Y_{мах} = C_1$, $X_{мах}$ – час).



а



б

а – експериментальні дані; б – математичний опис

Рисунок 3.5 – Зміна вмісту кремнію в металі протягом процесу

Масу металу в електролізній ванні визначаємо за формулою:

$$m_0 = \frac{m \cdot (C_л - C_1)}{C_1 - C_0}, \tag{3.3}$$

де $C_л$ – вміст кремнію в лігатурі, %;

C_0 і C_1 – вміст кремнію в металі електролізної ванни до та після занурення лігатури відповідно, %.

Після підстановки чисельних значень у формулу (3.3), обчислюємо масу металу у ванні електролізера:

$$m_0 = \frac{74{,}32 \cdot (10{,}4 - 0{,}2456)}{0{,}2456 - 0{,}0746} = 4413{,}30 \text{ кг},$$

що порівняно з раніше розрахованою масою металу (4415,25 кг) дає різницю величиною в 1,95 кг.

3.4 Вплив кріолітового відношення на властивості електроліту

Для визначення впливу кріолітового відношення на властивості електроліту розраховуємо температуру початка кристалізації, щільність, електропровідність, розчинність глинозему і алюмінію в електроліті, що містить 4 % CaF_2, 4 % Al_2O_3, 1,5 % MgF_2, 0 % LiF. Температуру процесу приймаємо рівною 960 °С.

3.4.1 Температура початку кристалізації

Температуру початку кристалізації визначаємо за формулою [9]:

$$T_{кр} = 1011{,}7 - 0{,}1475 \cdot n^2 + 0{,}00205 \cdot n^3 - 0{,}1453 \cdot a^2 - 0{,}000194 \cdot a^4 -$$

$$- 7{,}088 \cdot в + 0{,}214 \cdot в^2 - 2{,}898 \cdot d - 5{,}167 \cdot c - 4{,}652 \cdot l, \tag{3.4}$$

де $T_{кр}$ – температура кристалізації електроліту, °С;

а, *n* – вміст надлишкових AlF_3 і NaF, не зв'язаних в натрієвий і літієвий кріоліти, в електроліті відповідно, %;

в, *с*, *d*, *l* – вміст компонентів Al_2O_3, MgF_2, CaF_2, Li_3AlF_6 у складі електроліту відповідно, %.

На рис.3.6 показана залежність температури початку кристалізації від вмісту надлишкового фториду алюмінію ($AlF_{3надл}$) в електроліті. Згідно даних роботи [15] 0 % $AlF_{3надл}$ відповідає кріолітовому відношенню (K_B) рівному 3,00; 15 % $AlF_{3надл}$ відповідає K_B = 1,98...2,02 (залежно від вмісту CaF_2 і Al_2O_3).

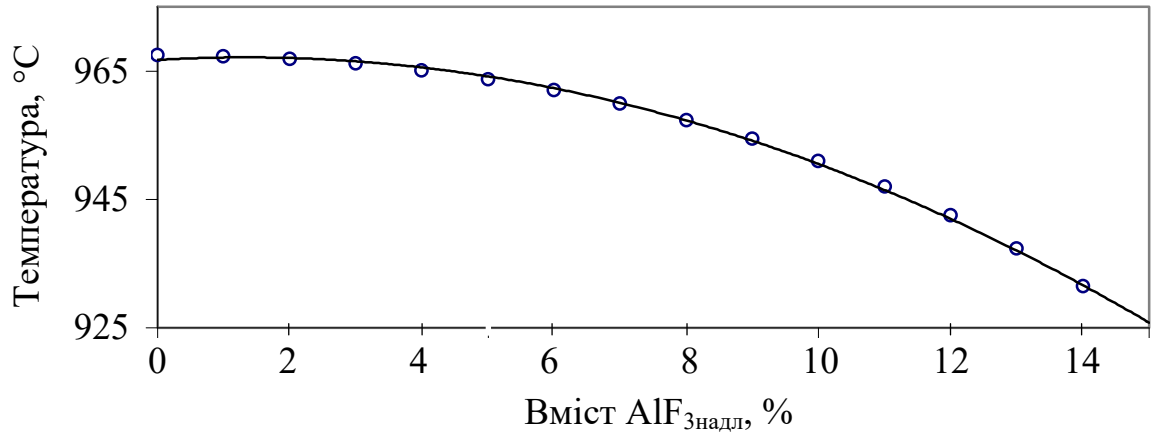


Рисунок 3.6 – Залежність температури початку кристалізації від вмісту надлишку фториду алюмінію в електроліті

3.4.2 Щільність

Щільність електроліту залежно від температури і кріолітового відношення електроліту, вище вказаного складу, розраховуємо за формулою (1.6). Наприклад, для K_B=3,0 маємо:

$$\rho = 2{,}64 - 0{,}0008 \cdot 960 + 0{,}09 \cdot 3{,}0 - 0{,}008 \cdot 4{,}0 + 0{,}005 \cdot 4{,}0 + 0{,}008 \cdot 1{,}5 = 2{,}142 \text{ г/см}^3.$$

Результати розрахунків щільності електроліту надано на рис.3.7.

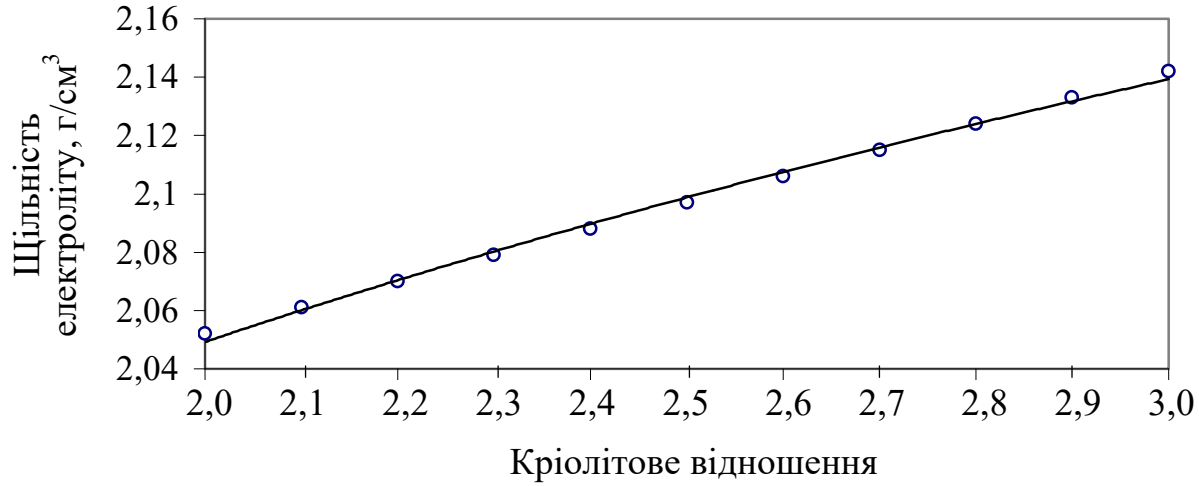


Рисунок 3.7 – Залежність щільності електроліту від кріолітового відношення

3.4.3 Електропровідність

Залежність питомої електропровідності електроліту від температури і складу електроліту описується рівнянням [15]:

$$\ln \chi = 6{,}62077 + 0{,}21745 \cdot K_B + 0{,}0178 \cdot q - 0{,}0166 \cdot c - 0{,}005 \cdot d - 0{,}0207 \cdot в - 2068{,}4 / T, \quad (3.5)$$

де χ – електропровідність електроліту, См/м;

K_B – кріолітове відношення;

q, $в$, c, d, l – вміст компонентів LiF, Al_2O_3, MgF_2, CaF_2 у складі електроліту відповідно, %;

Т – температура електроліту, К.

Розраховуємо питому електропровідність для K_B=3,0 за формулою (3.5):

$$\ln \chi = 6{,}62077 + 0{,}21745 \cdot 3{,}0 - 0{,}0166 \cdot 1{,}5 - 0{,}005 \cdot 4{,}0 - 0{,}0207 \cdot 4{,}0 - 2068{,}4/1233 = 5{,}4679.$$

Звідки χ = 238 См/м.

Залежність питомої електропровідності електроліту від температури і складу електроліту надано на рис.3.8.

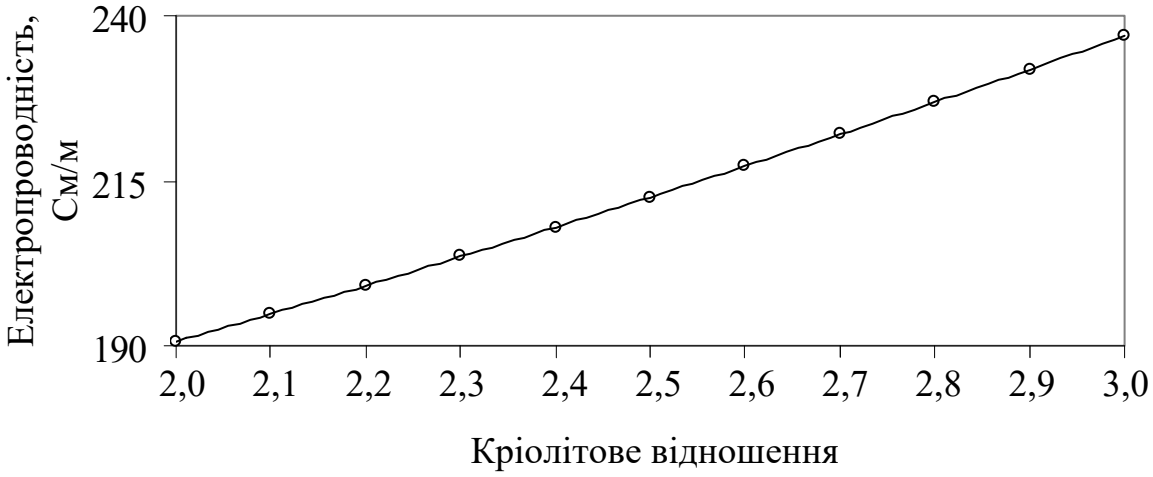


Рисунок 3.8 – Залежність електропроводності від температури і складу електроліту

3.4.4 Розчинність глинозему

Розчинність глинозему розраховується за рівнянням глиноземного ліквідуса (1.7).

Графічна залежність розчинності глинозему в електроліті від вмісту надлишкового фториду алюмінію надана на рис.3.9.

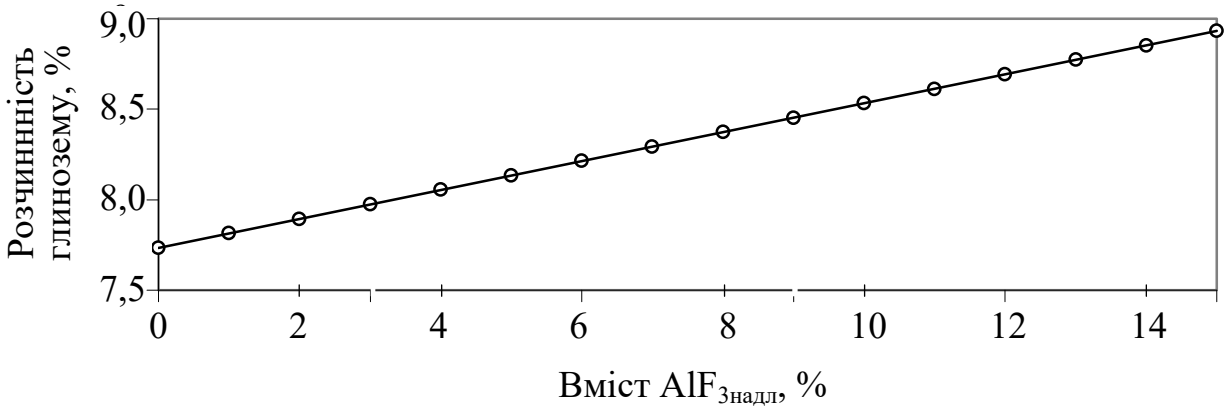


Рисунок 3.9 – Залежність розчинності глинозему в електроліті від вмісту надлишкового фториду алюмінію

3.4.5 Розчинність алюмінію

Розчинність алюмінію в електроліті залежно від складу електроліту розраховується за формулою [15]:

$$\lg S_{Al} = 1{,}8251 - 0{,}5919 / К_В - 3429/ T - 0{,}0034 \cdot в - 0{,}0241 \cdot 10^{-2} \cdot с - 0{,}0203 \cdot d, \quad (3.6)$$

де S_{Al} – розчинність алюмінію в електроліті, %;

$К_В$ – кріолітове відношення;

в, *с*, *d* – вміст компонентів Al_2O_3, MgF_2, CaF_2 у складі електроліту відповідно, %;

Т – температура електроліту, °С.

Залежність розчинності алюмінію в електроліті його складу надано на рис. 3.10.

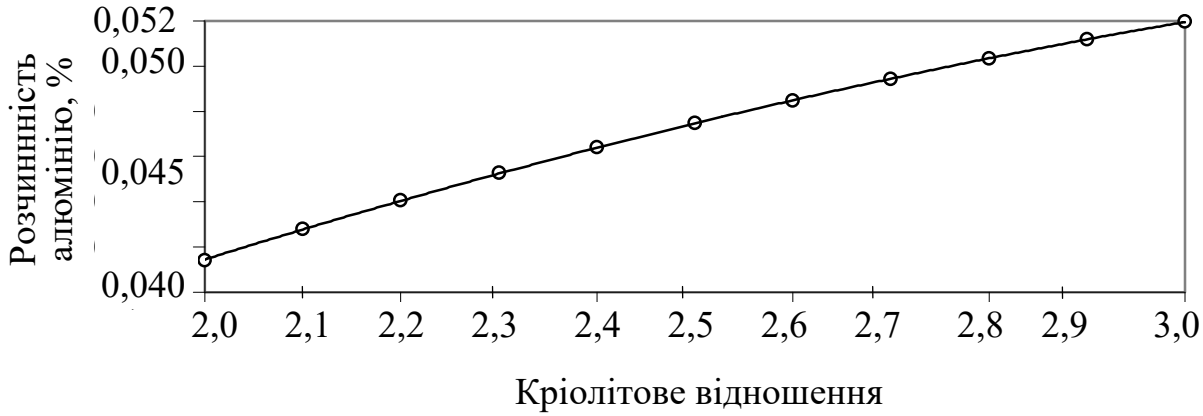


Рисунок 3.10 – Залежність розчинності алюмінію в електроліті від кріолітового відношення

3.5 Розрахунок кріолітового відношення по температурі початку кристалізації електроліту

Двічі за тиждень електролізники відбирають проби електроліту для кристалоптичного аналізу. Зведена інформація про результати аналізів передається начальникові електролізного цеху і старшим майстрам ділянок

електролізу. Старші майстри серіїв видають коректування майстрам змін, які передають її ланковим бригад. Ланкові, користуючись коректуванням, завантажують фторид алюмінію на відкриту поверхню електроліту, після чого засипають його глиноземом.

З квітня в досліджуваному корпусі кріолітове відношення розраховують по перегріву: спочатку вимірюється робоча температура процесу, потім при охолоджуванні стаканчика з електролітом комп'ютер фіксує температуру початку кристалізації розплаву. Далі цю температуру підставляють в рівняння Дьюінга, за допомогою якого знаходять кількість надлишкового фториду алюмінію [14]:

$$T_{кр} = 1007{,}625 - 2{,}675 \cdot a - 4{,}834 \cdot в - 3{,}292 \cdot c - 2{,}906 \cdot d - 0{,}25 \cdot a \cdot в -$$

$$- 0{,}033 \cdot a \cdot c - 0{,}025 \cdot a \cdot d - 0{,}528 \cdot в \cdot c + 0{,}229 \cdot в \cdot d - 0{,}16 \cdot d \cdot c, \qquad (3.7)$$

де $T_{кр}$ – температура кристалізації електроліту, °С;

a, *в*, *c*, *d* – вміст компонентів AlF_3, Al_2O_3, MgF_2, CaF_2 у складі електроліту відповідно, %.

За вмістом надмірного фториду алюмінію в електроліті знаходяться кріолітове відношення $К_В$ електроліту за формулою [11]:

$$K_B = \frac{-3 \cdot a + 300 - 3 \cdot s}{1{,}5 \cdot a + 100 - s}, \qquad (3.8)$$

де *s* – сумарний вміст добавок в електроліті, %.

Вміст CaF_2, MgF_2 у електроліті беруть зі зведених даних аналізу електроліту. Вміст глинозему в електроліті визначають за побудованим раніше градуювальним графіком (рис.3.9).

Розрахунок кріолітового відношення для електролізних ванн виконаний за допомогою програми, написаної в Turbo Pascal. Результати розрахунку $К_В$ надані в табл.3.2 і зіставлені з визначенням кріолітового відношення кристалоптичним аналізом.

Таблиця 3.2 – Результати визначення кріолітового відношення

Номер електролізера	Вміст в електроліті, %		Температура електроліту, °С	Сумарний вміст добавок в електроліті, %	Вміст AlF_3, %	Кріолітове відношення	
	MgF_2	CaF_2				розрахунок	аналіз
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,5	5,6	945,5	11,1	4,90	2,56	3,13
2	1,9	7,2	933,6	13,1	7,13	2,45	2,63
3	2,2	5,6	932,0	11,8	8,04	2,40	-
4	1,6	6,9	937,3	12,5	6,89	2,47	2,63
5	1,8	7,1	932,5	12,9	7,63	2,42	2,65
6	1,4	7,1	939,3	12,5	6,59	2,49	2,93
7	2,0	6,4	937,8	12,4	6,39	2,51	2,70
8	1,8	7,2	930,5	13,0	8,07	2,39	2,69
9	2,0	6,5	940,6	12,5	5,60	2,56	2,76
10	1,8	6,7	951,3	12,5	3,07	2,75	2,73
11	2,0	7,9	937,8	13,9	5,45	2,57	2,67
12	1,6	5,7	935,2	11,3	8,19	2,39	2,69
13	1,9	6,5	934,4	12,4	7,35	2,44	2,80
14	1,4	6,8	943,3	12,2	5,74	2,55	2,70
15	2,1	7,6	936,7	13,7	5,73	2,55	2,73
16	2,2	6,8	936,3	13,0	6,17	2,52	2,69
17	1,9	7,2	929,9	13,1	8,04	2,39	2,73
18	1,5	7,8	924,8	13,3	9,70	2,28	-
19	2,0	8,3	924,6	14,3	8,53	2,35	2,69
20	2,1	7,8	930,1	13,9	7,29	2,44	2,63
21	1,7	7,9	942,5	13,6	4,77	2,62	2,67
22	1,3	7,7	918,6	13,0	11,70	2,16	2,70
23	2,1	8,7	944,8	14,8	3,01	2,75	2,65
24	1,6	8,5	935,3	14,1	6,40	2,50	2,69
25	1,5	8,7	931,0	14,2	7,56	2,42	2,69
26	1,7	7,7	927,7	13,4	8,65	2,35	2,68
27	1,4	7,4	931,1	12,8	8,52	2,36	2,70
28	2,3	9	932,3	15,3	5,62	2,55	2,65
29	2,1	7,6	936,7	13,7	5,73	2,55	2,73
30	2,0	7,2	920,0	13,2	10,41	2,24	-
31	2,1	7,4	929,6	13,5	7,66	2,41	2,69
32	1,5	6,7	931,5	12,2	8,68	2,35	2,70
33	1,5	7	922,0	12,5	10,92	2,21	2,61
34	1,8	6,9	914,4	12,7	12,40	2,12	2,67
35	1,5	7,3	929,3	12,8	8,85	2,34	2,70

Продовження табл. 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8
36	1,7	6,4	933,7	12,1	7,94	2,40	2,65
37	1,6	5,7	935,2	11,3	8,19	2,39	2,69
38	1,4	7,2	933,8	12,6	7,95	2,40	2,67
39	2,7	7,8	950,5	14,5	1,07	2,91	2,97
40	1,6	7,4	960,7	13	0,60	2,99	2,68

З даних табл.3.2 випливає, що розрахункові величини кріолітового відношення відрізняються від значень кріолітового відношення, визначених шляхом аналізу. Розбіжність величин пов'язана з неточністю вимірів температури початку кристалізації електроліту і великим інтервалом часу між вимірами температури.

Від складу електроліту залежать його фізико-хімічні властивості, які впливають на показники електролізу. Високі показники можна отримати, лише підтримуючи порівняно постійним оптимальний склад електроліту. Склад електроліту в результаті різних фізико-хімічних процесів безперервно і неминуче змінюється. Для того, щоб зменшити коливання складу, в електроліт з певною періодичністю вводять різні речовини, що коректують. Кріолітовий модуль коректують, вводячи в електроліт фториди натрію і алюмінію, карбонат натрію, хіолітизований кріоліт.

Речовини, що коректують, вводять в електроліт у вигляді порошку, який завантажують на кірку і присипають глиноземом. Проте при такому способі додавання речовин в електроліт механічні втрати складають від 30 до 70 %. Щоб зменшити втрати речовини, що коректують (головним чином, кріоліт і фторид алюмінію або їх суміші), вводять в гранульованому або брикетованому вигляді. На заводах з автоматичною системою управління процесом фторид алюмінію вводять з глиноземом, перемішуючи їх ще в бункерах.

На ВАТ "ЗАлК" проводилися спроби вводити фторид алюмінію в гранульованому вигляді, але це спричинило його підвищену питому витрату. Це обумовлено вищим вмістом вологи, а, як відомо, потрапляння вологи в

електроліт приводить до втрати фториду алюмінію електролітом за рахунок гідролізу в кількості в 3 рази більшій ніж маса води. Вищий вміст вологи пояснюється відсутністю на підприємстві апаратури для повного просушування грануляту.

Розрахунок кількості фториду алюмінію і соди, що вводяться, для коректування складу лужних і кислих електролітів проводимо відповідно за формулами [13]:

для лужного електроліту

$$m_{д} = \frac{a_1 \cdot m_{ел} \cdot \left(K_{B1} - K_{B2}\right)}{\alpha \cdot a_2 \cdot K_{B2} \cdot \left(1 + 0{,}5 \cdot K_{B1}\right)}, \tag{3.9}$$

для кислого електроліту

$$m_{д} = \frac{a_1 \cdot m_{ел} \cdot \left(K_{B1} - K_{B2}\right)}{\alpha \cdot a_2 \cdot K_{B2} \cdot \left(1 + 0{,}5 \cdot K_{B1}\right)}, \tag{3.10}$$

де $m_д$ – маса добавки, що коректує, кг;

a_1 – вміст фториду алюмінію в електроліті, частка;

$m_{ел}$ – маса електроліту у ванні, кг;

$К_{В1}$, $К_{В2}$ – кріолітове відношення до і після коректування відповідно;

α – повнота переходу речовини, що коректує, в електроліт, частка;

a_2 – вміст фториду алюмінію в технічному фториді алюмінію, частка.

Маса електроліту, розрахована раніше, складає $m_{ел}$ = 2636,68 кг.

Повноту переходу фториду алюмінію у електроліт, враховуючи його велику летючість, приймаємо 70 %, для Na_2CO_3 – 90 %.

Вміст AlF_3 в Польовському технічному фториді алюмінію складає 88,0 %, вміст Na_2CO_3 у добавці, що коректує, – 95 % [12]. Оскільки технологічною інструкцією [12] на практиці встановлюється інтервал значень $К_В$ = 2,6…2,85, то в рівняннях (3.9) і (3.10) приймаємо $К_В$ = 2,6.

Результати розрахунку добавки, що коректує, надано в табл. 3.3 (курсивом виділені маси добавки карбонату натрію).

Таблиця 3.3 – Розрахунок маси добавки, що коректує

Номер електролізера	Вміст фториду алюмінію в електроліті, частка	Кріолітове відношення	Маса добавки, кг
1	0,049	2,56	0,937
2	0,071	2,45	4,942
3	0,080	2,40	7,686
4	0,069	2,47	4,108
5	0,077	2,42	6,500
6	0,066	2,49	3,305
7	0,064	2,51	2,757
8	0,081	2,39	8,100
9	0,056	2,56	0,973
10	0,031	2,75	*3,190*
11	0,054	2,57	0,823
12	0,082	2,39	8,085
13	0,074	2,44	5,477
14	0,057	2,55	1,231
15	0,057	2,55	1,386
16	0,062	2,52	2,294
17	0,080	2,39	8,005
18	0,097	2,28	15,051
19	0,085	2,35	10,189
20	0,073	2,44	5,602
21	0,048	2,62	0,61
22	0,117	2,16	25,78
23	0,030	2,75	*3,10*
24	0,064	2,50	3,05
25	0,076	2,42	6,56
26	0,086	2,35	10,46
27	0,0852	2,368	9,73
28	0,056	2,55	1,36
29	0,104	2,24	18,55
30	0,076	2,41	6,73
31	0,087	2,35	10,20
32	0,109	2,21	21,01
33	0,124	2,12	29,98
34	0,088	2,34	11,09
35	0,079	2,40	7,38
36	0,079	2,40	7,54
37	0,011	2,91	*2,22*
38	0,006	2,99	*1,55*
39	0,057	2,54	1,385
40	0,081	2,39	8,085

3.6 Статистичний аналіз розподілу кріолітового відношення

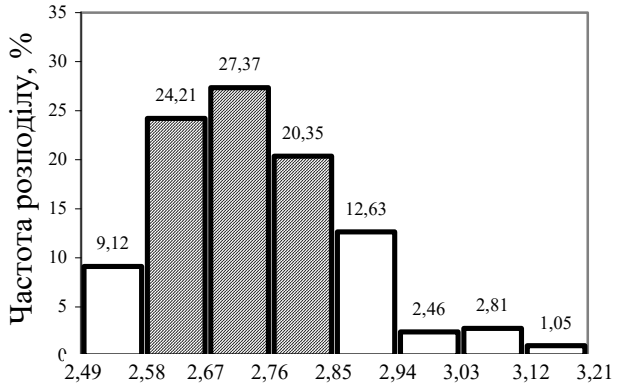
Для аналізу вибраний період роботи електолізерів за півріччя з листопада по квітень. Інтервал значень кріолітового відношення згідно технологічної інструкції [12] знаходиться в межах від 2,6 до 2,85.

На рис. 3.11 показано як розподілялося і відхилялося від цільового інтервалу кріолітове відношення по електролізних ваннах.

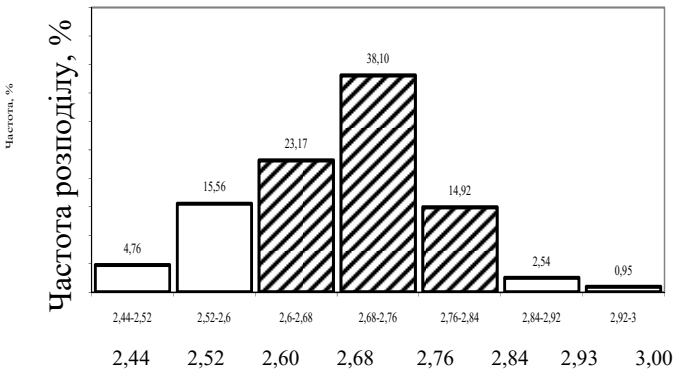
З рис. 3.11 *а* бачимо, що в листопаді в цільовий інтервал потрапляє близько 72 %, значення менше цільового інтервалу мають 9,12 % ванн, значення більше цільового інтервалу мають 18,95 % ванн. Максимум доводиться на значення $К_В$ = 2,67...2,76. Якщо дивитися на розподіл значень кріолітового відношення по середніх значеннях за місяць, то спостерігається зовсім інша картина – кріолітове відношення на всіх ваннах коливається в межах, встановлених технологічною інструкцією (максимум доводиться на значення 2,73...2,76).

У грудні (рис. 3.11 б) розподіл значень також далекий від нормального. У цільовому інтервалі лежить близько 77 % ванн, 20,32 % ванн мають кріолітові відношення зі значеннями 2,44...2,59, зі значеннями $К_В$, що перевищують цільовий інтервал, – менше 3 % ванн. Максимум доводиться на значення $К_В$=2,68...2,76. В середньому за грудень (рис. 3.11 *б*) всі ванни мали прийнятне значення кріолітового відношення (максимум лежить в області 2,68...2,7), але у відмінності від грудня максимальне значення тут $К_В$=2,74.

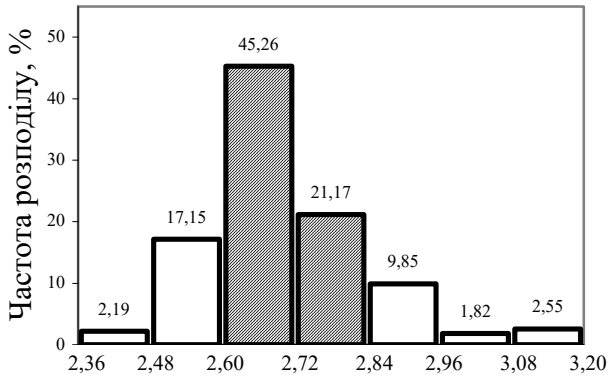
У січні (рис. 3.11 *в*) значна кількість ванн (близько 8,76 %) мали значення кріолітового відношення більше 2,85 (максимальне значення $К_В$=3,2). В межах норми знаходилося 66,43 % ванн (пік доводиться на значення 2,6...2,72), що набагато менше, ніж в попередніх місяцях; 2,19 % ванн мали значне відхилення від нижньої межі. Отже, по середніх значеннях за місяць бригада також мала ванни з відхиленням кріолітового відношення від верхньої межі (около 3 % электролизеров).



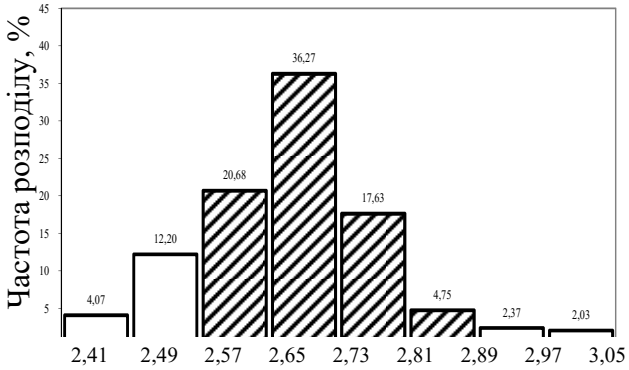
а



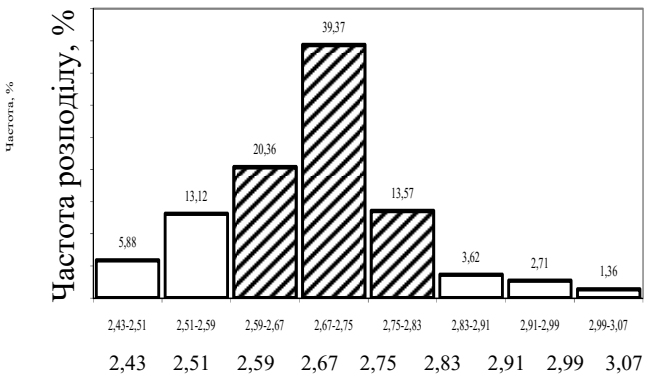
б



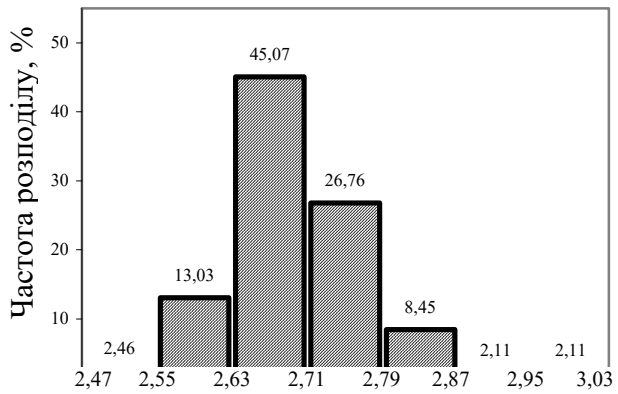
в



г



д



є

а – листопад; *б* – грудень; *в* – січень; *г* – лютий; *д* – березень; *є* – квітень

Рисунок 3.11 – Частота розподілу кріолітового відношення за півріччя

У лютому (рис.3.11 *г*) близько 76 % ванн задовольняють вимоги технологічній інструкції (максимум знаходиться в області значень 2,65...2,73), близько 6 % ванн мають кріолітове відношення, що перевищує верхню межу.

Розподіл середніх значень повторює картину грудня. Розподіл $К_В$ має широкий максимум – 47,36 % ванн знаходиться в межах від 2,66 до 2,70.

У березні (рис.3.18 *д*) бригада має близько 74 % ванн, що потрапили в цільовий інтервал (максимум доводиться на значення 2,67...2,75), близько 7,69 % ванн лежать в області $К_В$=2,86...3,07. Решта електролізних ванн (близько 20 %) мають значення кріолітового відношення менше 2,6.

З розподілу середніх значень бачимо, що близько 16 % електролізерів мають кисліші електроліти, ніж зазвичай.

Квітневий розподіл (рис.3.11 є) характеризується широким максимумом, який потрапляє в межі, що обумовлені технологічною інструкцією (близько 93 % ванн). Пік (45,07%) доводиться на значення, що знаходяться в межах від 2,63 до 2,71.

Розподіл середніх значень показує, що 97,37 % ванн знаходяться в цільовому інтервалі (пік в області 2,41...2,76).

У ідеальному випадку частота розподілу значень кріолітового відношення для інтервалу, встановленого технологічною інструкцією, повинна була б наближатися до 100 %.

З рис.3.11 видно, що реальні частоти розподілу сильно відрізняються від ідеального. Максимуми частот не доводяться на середину цільового інтервалу ($К_В$=2,75).

У першій половині розглянутого періоду (з листопада по січень) максимуми доводилися на $К_В$=2,67...2,71 (рис.3.12).

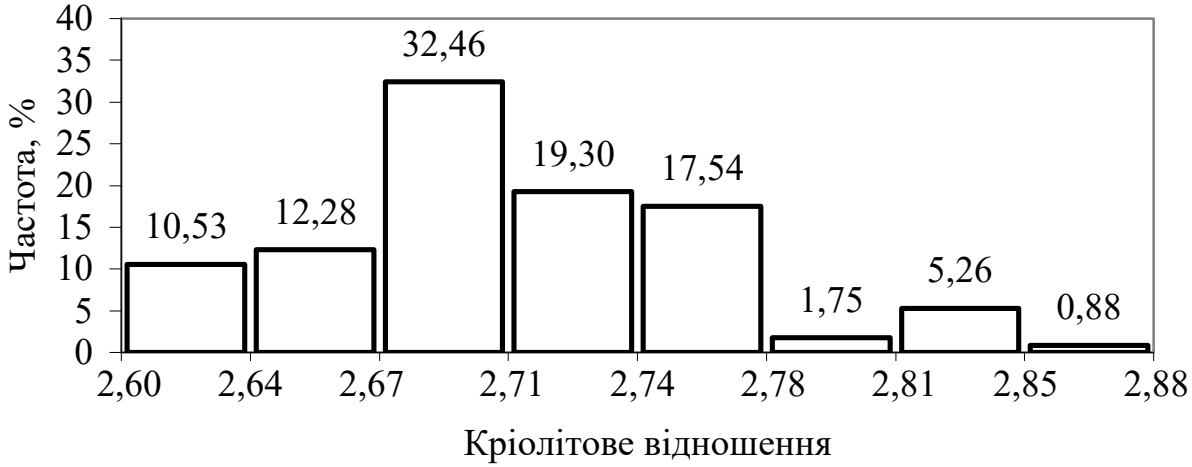


Рисунок 3.12 – Частота розподілу кріолітового відношення на електролізних ваннах за листопад – січень

У другій половині періоду (з лютого по квітень) максимум доводиться на $К_В$=2,65...2,70 (рис.3.13). Але тут є невеликий відсоток низьких значень кріолітового відношення.

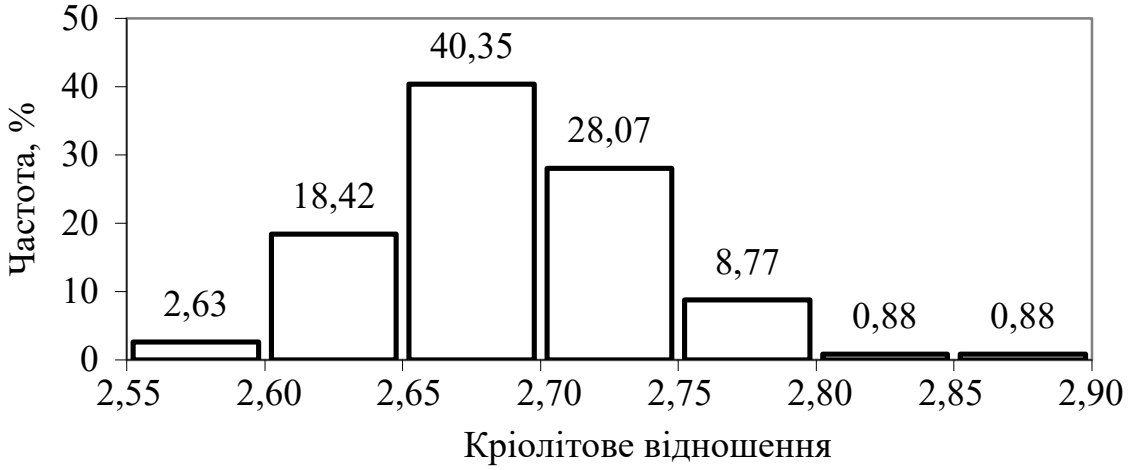


Рисунок 3.13 – Частота розподілу кріолітового відношення на електролізних ваннах за лютий – квітень

Максимальна частота розподілу кріолітового відношення (32,03 %) за півріччя (рис.3.14) зрушена вліво і доводиться на $К_В$=2,67…2,71.



Рисунок 3.14 – Частота розподілу кріолітового відношення на електролізних ваннах за листопад – квітень

Майже у всіх випадках величина максимальної частоти розподілу $К_В$ має величину від 27,37 % у листопаді і до 45,26 % у січні, що далеко від ідеального розподілу.

Що стосується квітня, то такий розподіл (найбільш вдалий за весь період) можна пояснити тим, що коректування кріолітового відношення проводилося відразу ж після його визначення з урахуванням перегріву електроліту, тобто без запізнювання. Запізнювання відбувається при коректуванні електроліту наступного дня після визначення його кріолітового відношення, коли кріолітове відношення має вже підвищене значення. Крім того, кількість добавок, що коректують, в квітні розраховувалася за рівняннями (3.9) і (3.10), тоді як в електролызному цеху, окрім аналізованих ванн, маса добавок, що коректують, визначалася умовно (“на око”).

Проаналізуємо температурний режим досліджуваних електролізних ванн. Для аналізу температурного режиму був узятий той же період, що і для аналізу кріолітового відношення.

У листопаді (рис.3.15) у цільовий інтервал температур 950...965 °С [12], потрапило близько 74 % ванн. Пік розподілу доводиться на робочі температури 949...958 °С. Ванни з температурами від 931 до 949 °С складають 11,84 %.

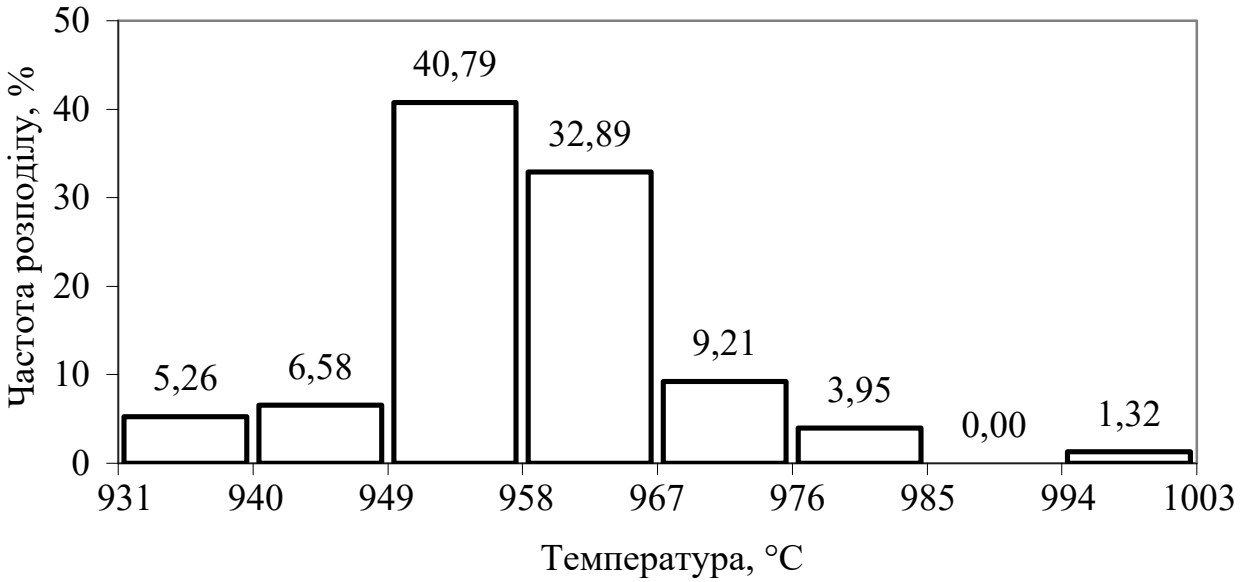


Рисунок 3.15– Частота розподілу температури на електролізних ваннах за листопад – січень

У грудні (рис.3.16) у необхідних межах знаходиться робоча температура близько 70 % ванн. Пік розподілу доводиться на 959…964 °С. Максимум змі-

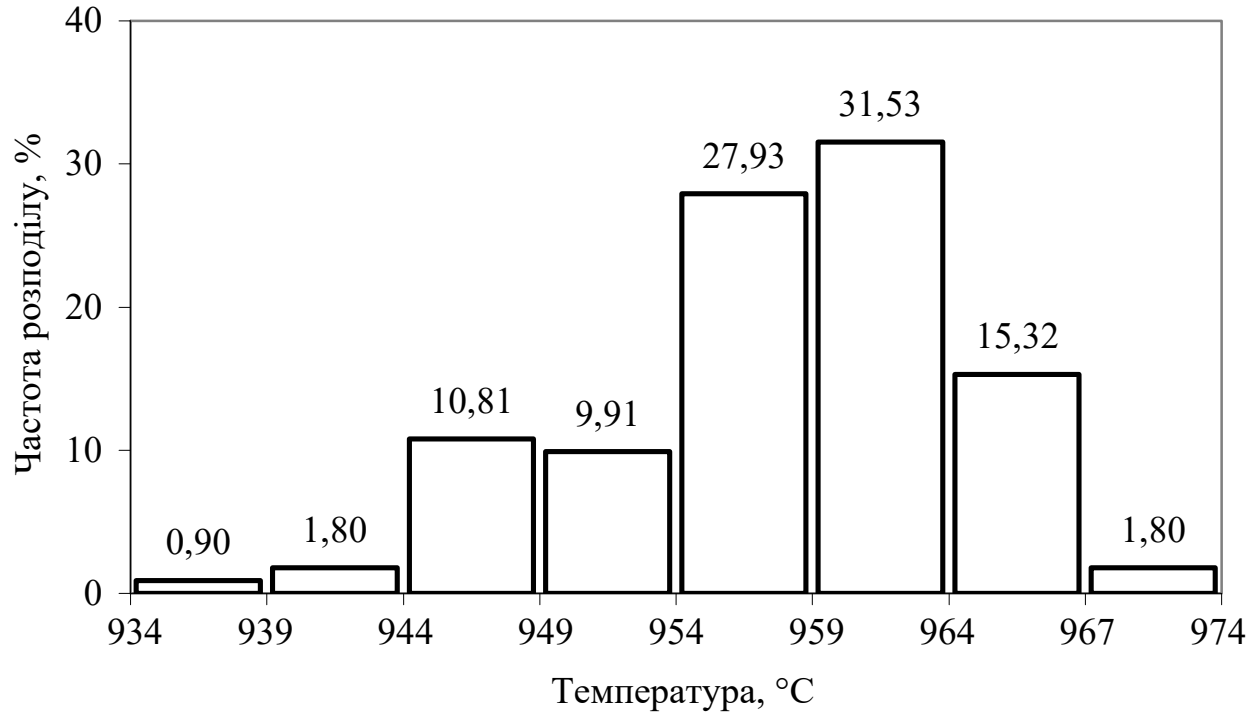


Рисунок 3.16– Частота розподілу температури на електролізних ваннах у грудні

щений вправо, тобто в грудні значна кількість ванн мала температури 954…964 °С.

У січні (рис.3.17) пік розподілу доводиться на температури 955...967 °С. В межах норми знаходяться близько 75 % ванн, також має місце і великий пере-

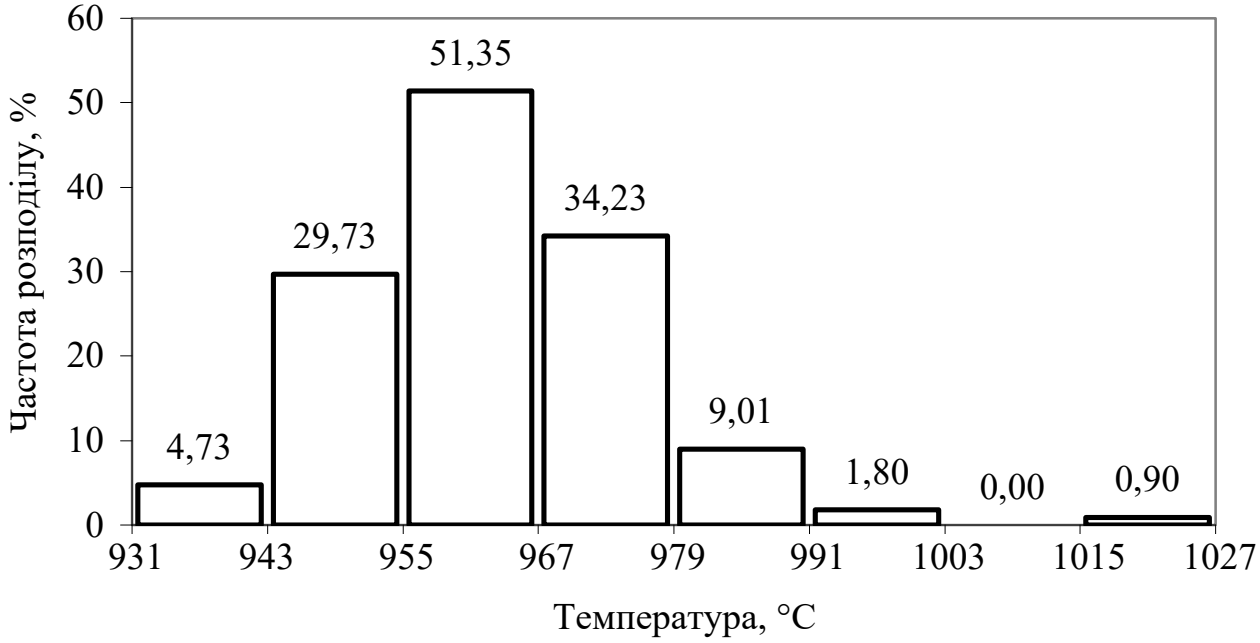


Рисунок 3.17– Частота розподілу температури на електролізних ваннах у січні

грів ванн – близько 12 % ванн мають робочі температури від 979 до 1027 °С.

Розподіл у лютому (рис.3.18) також далекий від ідеального. Тут пік розподілу доводиться на температури 956…969 °С, а в цільовому інтервалі знаходиться близько 60 % ванн. У лютому повторюється та ж картина з перегрівом електроліту, що і в січні, також велика кількість електролізерів йдуть “холодно”.

У березні (рис.3.19) у межах, встановлених технологічною інструкцією, знаходяться близько 70 % ванн. Пік розподілу доводиться на температури 946...956 °С. Максимум зміщений вліво, тобто значна кількість ванн лежить в області низьких температур (936...949 °С).

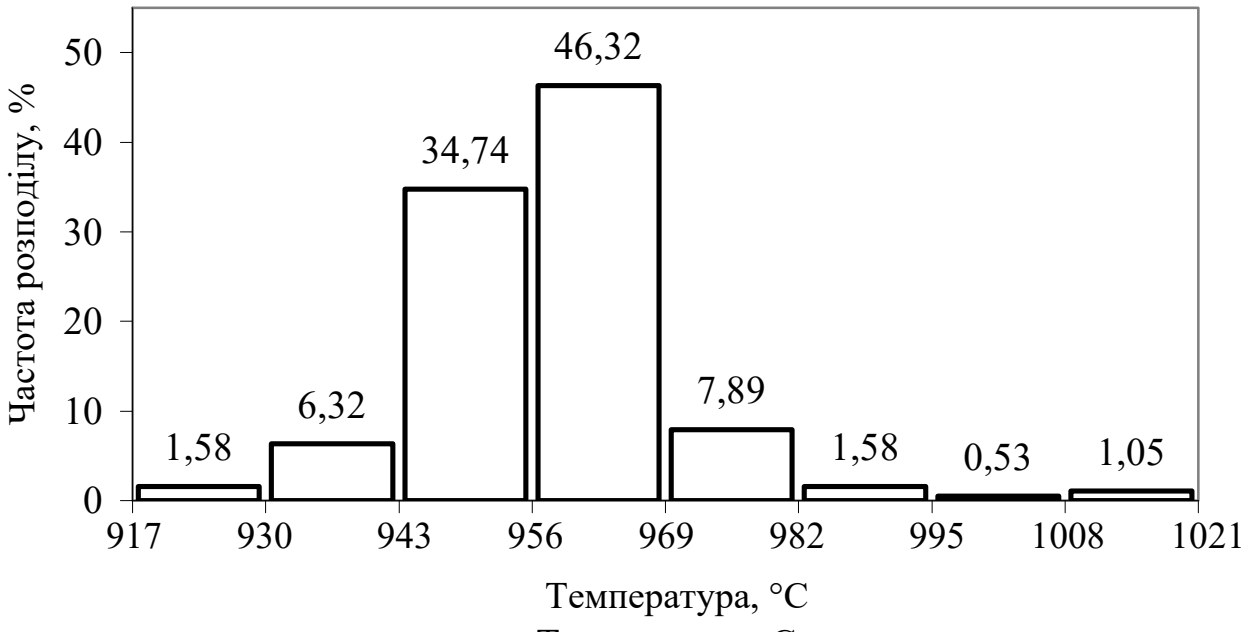


Рисунок 3.18– Частота розподілу температури на електролізних ваннах у лютому

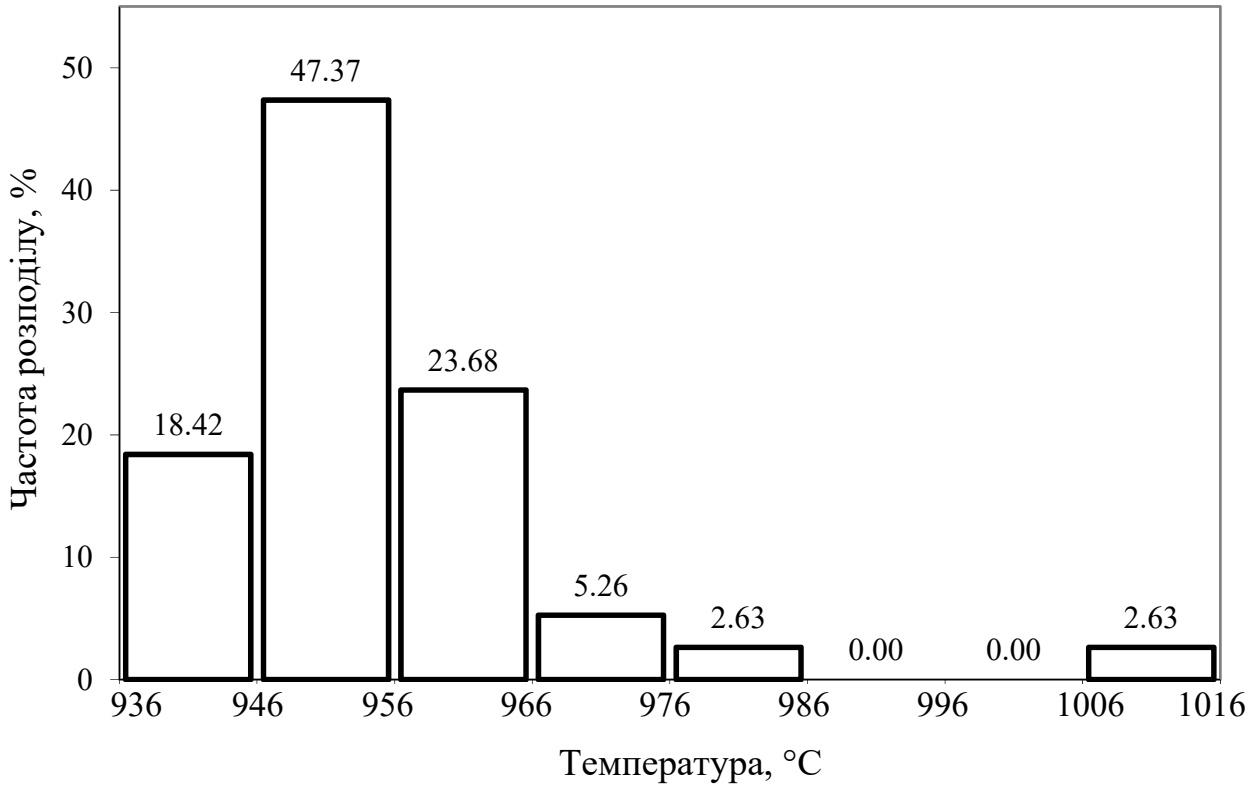


Рисунок 3.19 – Частота розподілу температури на електролізних ваннах у березні

У квітні (рис.3.20), як і у випадку з розподілом кріолітового відношення, спостерігається найбільш вдалий розподіл температур. У цільовий інтервал потрапило близько 75 % ванн. Пік розподілу доводиться на температури 947...958 °С.

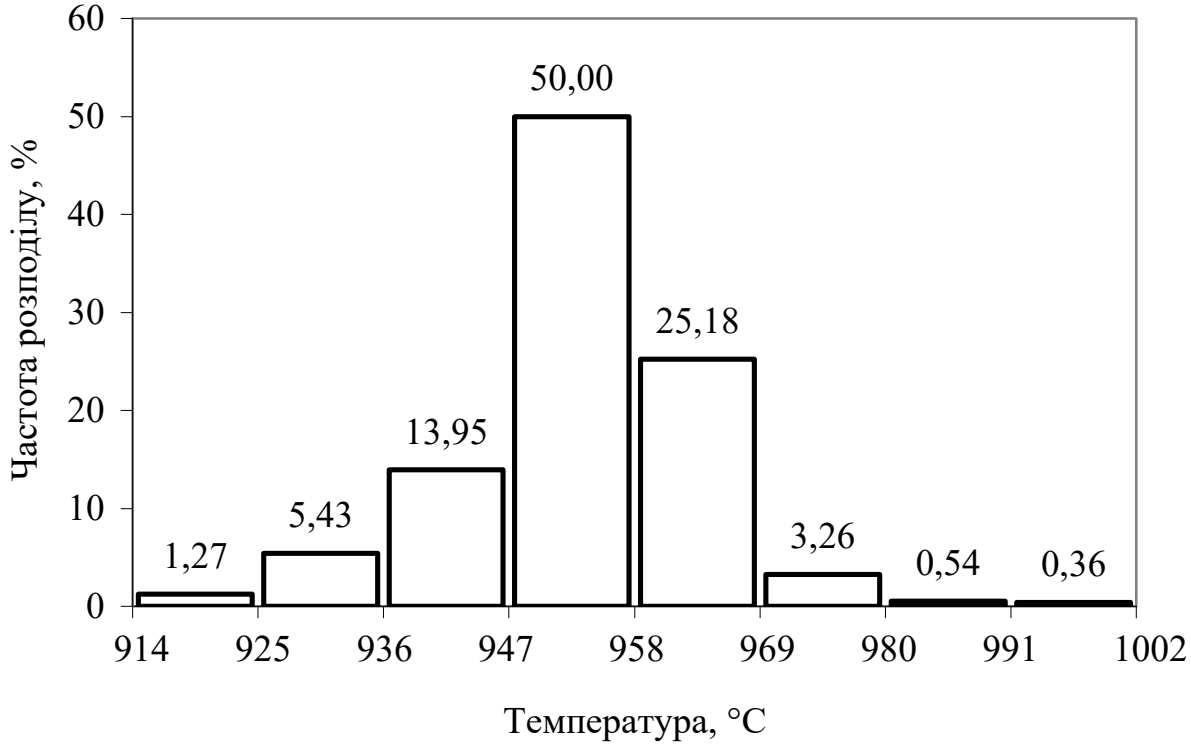


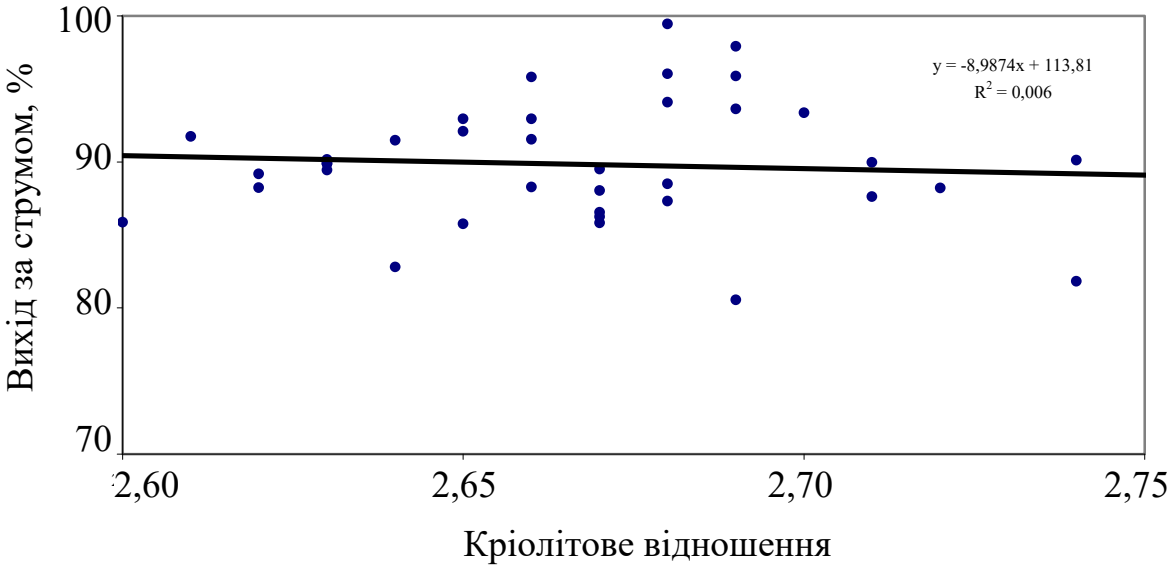
Рисунок 3.20 – Частота розподілу температури на електролізних ваннах у квітні

Як і у випадку з кріолітовим відношенням, розподіл температур не можна назвати ідеальним. Такий зсув максимумів можуть викликати різні чинники, такі як неправильний розподіл рівнів металу і електроліту, “затиск” ванни, коли внаслідок завищення струмового навантаження або закисляння ванни, зменшують міжелектродна відстань, надмірне завантаження ванни глиноземом, що спричиняє за собою випадання його в осад та ін.

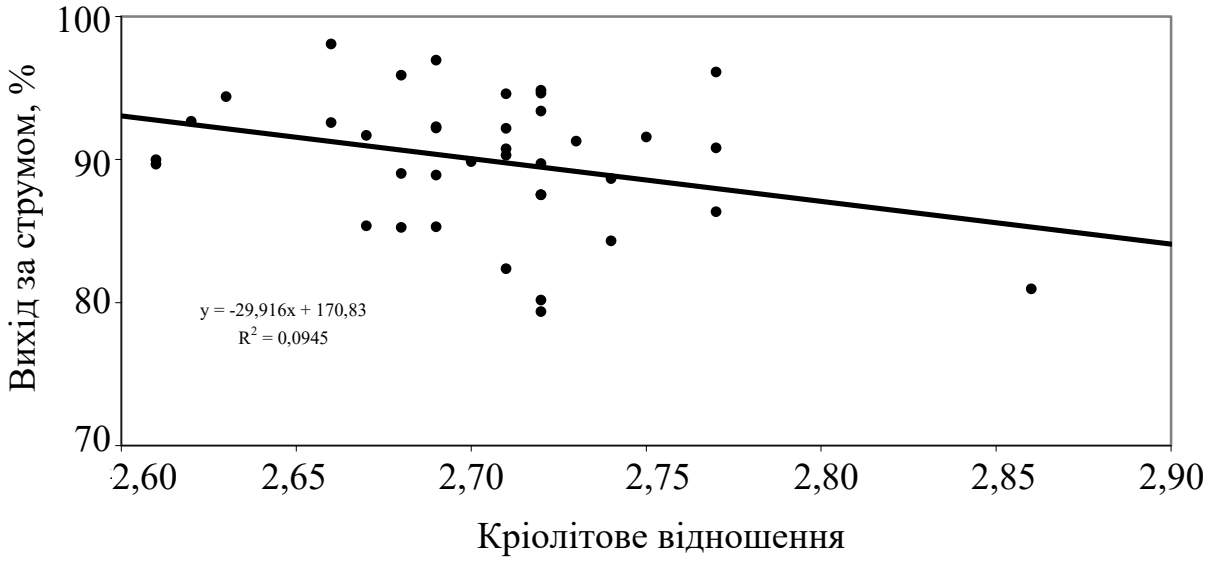
Щодо квітневого розподілу температур, то ці значення можуть бути заниженими, оскільки кріоліто-глиноземні розплави (як указувалося раніше) схильні до переохолодження (охолоджування стаканчиків з електролітом при

вимірюванні температури відбувається на проході між ваннами при температурі навколишнього повітря).

Розглянемо як ці два взаємозв'язані чинники (кріолітове відношення і температура) впливають на вихід за струмом. Для порівняння візьмемо два місяці – березень і квітень (рис.3.21).



а



б

а – березень; *б* – квітень

Рисунок 3.21 – Залежність виходу за струмом від кріолітового відношення для електролізерів у березні та квітні

Из рис.3.21 видно, що зі збільшенням кріолітового відношення вихід за струмом зменшується, але на відміну від березневої, квітнева залежність характеризується крутішим спуском.

Наприклад, при збільшенні кріолітового відношення в квітневій ситуації на 0,01 згідно отриманому рівнянню, вихід за струмом на одній ванні зменшиться на 0,26 %, що в перерахунку на метал при струмовому навантаженні 71 кА складатиме 45,3 кг у місяць.

У березні ця величина складатиме 26,7 кг у місяць, проте в березні залежність виходу за струмом характеризується значенням коефіцієнта достовірності меншим, ніж в квітні.

Розглянемо частоту розподілу виходу металу за струмом для досліджуваних електролізерів у березні (рис.3.22) та в квітні (рис.3.23).

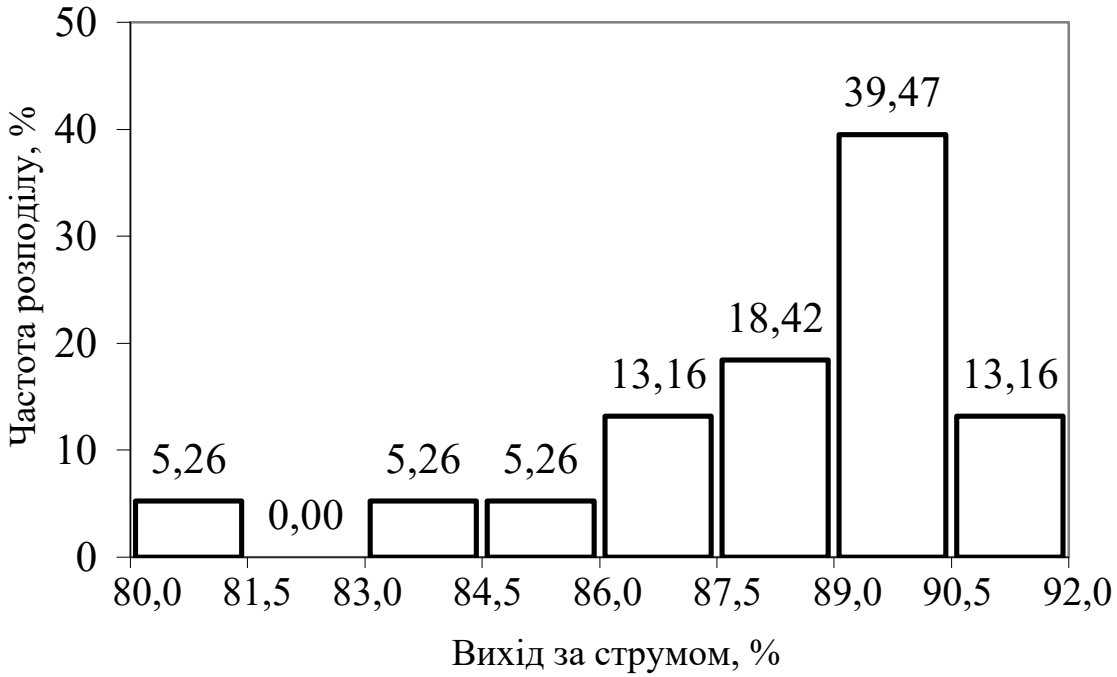


Рисунок 3.22 – Частота розподілу виходу за струмом на електролізних ваннах у березні

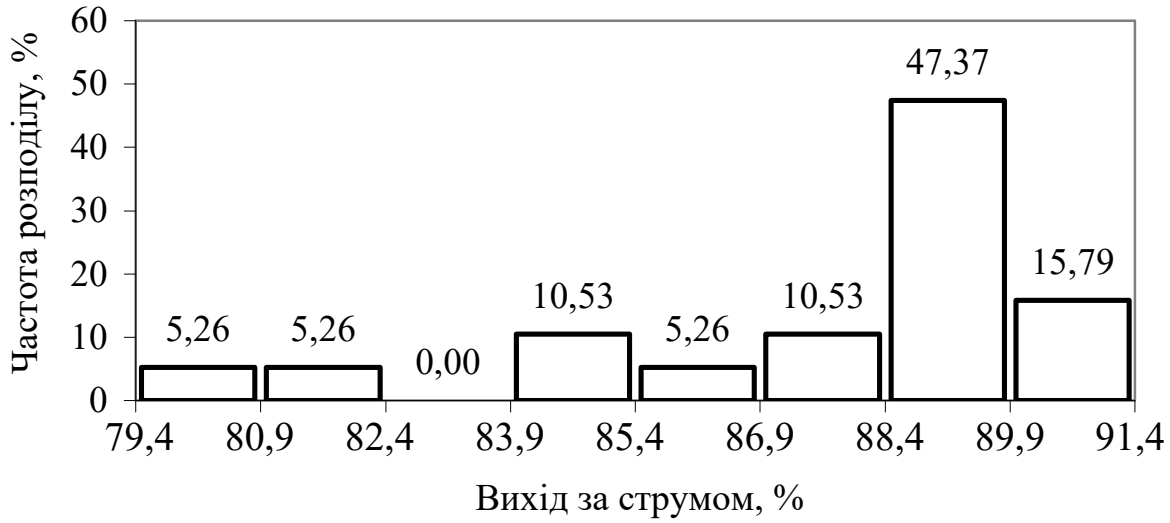


Рисунок 3.23 – Частота розподілу виходу за струмом на електролізних ваннах у квітні

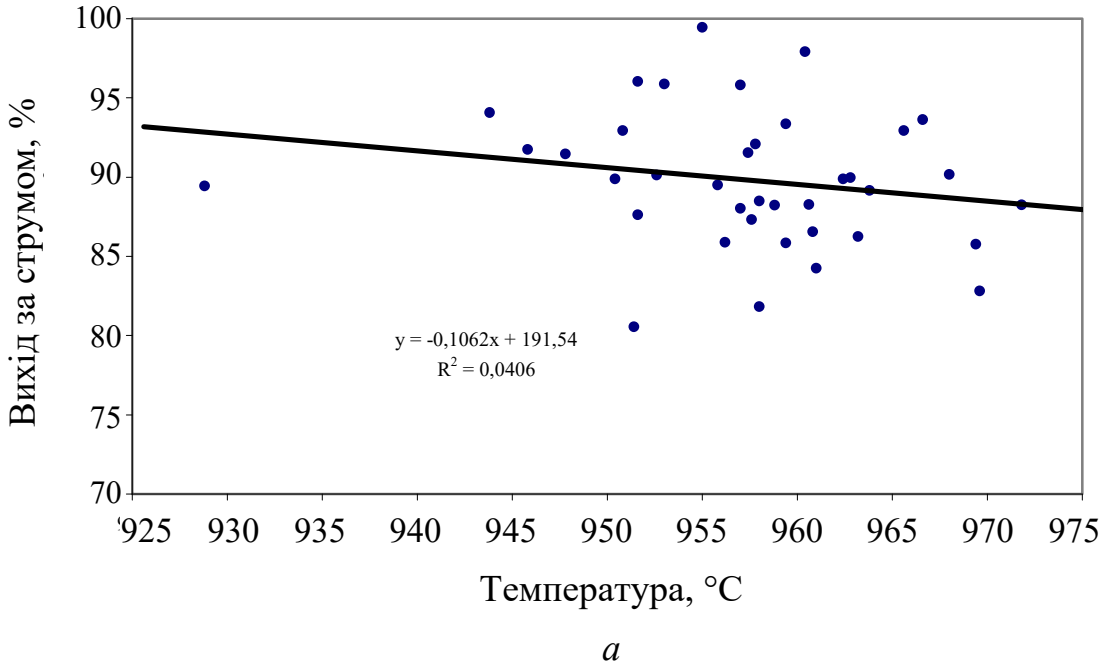
Як у березні, так і в квітні спостерігаються приблизно однакові розподіли. Для обох місяців максимуми зміщені вправо і потрапляють в область значень виходів за струмом приблизно рівним 89 %. Така ситуація, коли максимум зміщений в область максимальних виходів за струмом, найбільш бажана для виробництва алюмінію. Проте такий розподіл не є нормальним, і потрібно зробити так, щоб кількість ванн, які знаходять в області розподілу зліва від максимуму, була мінімальною.

Розглянемо вплив температури на вихід за струмом для досліджуваних електролізерів у березні та в квітні (рис.3.24). З графіків бачимо, що в квітні вплив температури правдоподібніший (коефіцієнт кореляції R^2 = 35,3 %), ніж у березні.

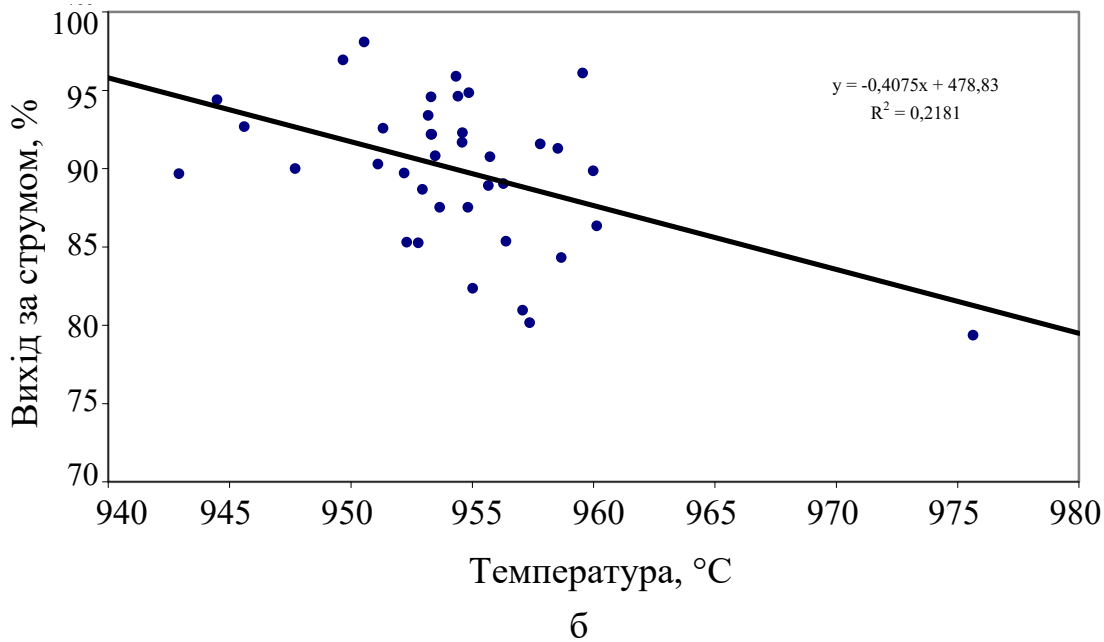
З рис.3.24 бачимо, що при підвищенні температури процесу на 10 °С вихід за струмом в квітні зменшиться на 3,62 %, тоді як в березні вихід за струмом зменшиться на 0,454 %. Швидше за все в березні має місце неправильне вимірювання температури електроліту або рівнів металу, так як у всьому інтервалі температур спостерігаються значення виходу за струмом в межах 85…90 %, що не дуже узгоджується з літературними даними.

В квітні спостерігалося найбільш вдалий розподіл кріолітового відношення

і виходу за струмом із всього досліджуваного періоду. Це можна пояснити тим, що коректування кріолітового відношення у квітні проводилося відразу ж після його визначення з урахуванням перегріву електроліту, тобто без запізнювання.



а



б

а – березень; *б* – квітень

Рисунок 3.24 – Залежність виходу за струмом від температури електроліту для електролізерів у березні та квітні

Технологічний режим роботи електролізерів характеризується такими параметрами як температура єлектроліту, кількість металу і електроліту, склад електроліту, форма робочого простору та ін. З характеристик складу електроліту до найбільших змін схильне кріолітове відношення електроліту.

Розподіл кріолітового відношення по ваннах за весь досліджуваний період далекий від ідеального і пояснити його можна таким чином:

- коректування кріолітового відношення проводиться умовно (“на око”);
- при коректуванні не враховується вміст фториду алюмінію в речовині, що коректує;
- при коректуванні не враховується зміна маси електроліту у електролізері;
- не враховується ступінь переходу добавки, що коректує, в електроліт.

Підвищення ефективності процесу електролізу можна досягти стабілізацією кріолітового відношення і робочої температури електроліту.

Отже, для коректнішого визначення маси добавок необхідно збільшити кількість електролізерів для визначення форми робочого простору ванни для різних сезонів, залежно від розташування електролізера, з урахуванням виливки, сортності та ін. Облік вилитого металу рекомендується вести точніше, тобто оснастити мостові крани модемними вагами. На кожному електролізері необхідно проводити додаткове обстеження подини для точнішого визначення рівнів металу і електроліту.

3.7 Організація виконання науково-дослідницької роботи

3.7.1 Планування етапів науково-дослідницької роботи

Планування науково-дослідницької роботи (НДР) включає визначення складу та послідовності виконання етапів і робіт по них, їх трудомісткості, тривалості і календарних строків виконання [16,17].

У проведенні дослідження щодо стабілізації оптимального складу електроліту алюмінієвого електролізера можна виділити наступні етапи, наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Етапи НДР щодо стабілізації оптимального складу електроліту алюмінієвого електролізера

Номер етапу	Етап НДР	Зміст етапу
1	Літературний огляд і постановка задачі	1.1 Видача завдання. 1.2 Збір, вивчення, аналіз інформації по вітчизняним й закордонним джерелам. 1.3 Узгодження й твердження мети й завдання дослідження. 1.4 Виявлення можливих напрямків дослідження. 1.5 Затвердження програми дослідження. 1.6 Вибір состава виконавців.
2	Теоретичні дослідження	2.1 Проведення теоретичних досліджень 2.2 Математична обробка статистичних даних 2.3 Розробка методики дослідження
3	Експериментальні дослідження	3.1 Відбір проб електроліту та металу 3.2 Вимірювання рівнів металу і електроліту 3.3 Визначення маси металу методом індикатора 3.4 Визначення форми робочого простору 3.5 Аналіз проб електроліту
4	Узагальнення й оцінка результатів дослідження	4.1 Аналіз й обробка експериментальних даних 4.2 Виконання графічної частини
5	Завершальний	5.1 Приймання дослідницької роботи 5.2 Захист дослідницької роботи

3.7.2 Визначення трудомісткості виконання НДР

Для визначення трудомісткості запланованих робіт найбільш часто застосовується метод імовірних оцінок. Його суть полягає в тому, що безпосередній виконавець робіт оцінює максимальну $T_{max\,i}$ і мінімальну $T_{min\,i}$ трудомісткість роботи. На основі цих оцінок визначається очікувана трудомісткість $T_{оч\,i}$ (чол·днів) робіт за формулою [16]:

$$T_{оч\,i} = \frac{3T_{min\,i} + 2T_{max\,i}}{5}., \qquad (3.11)$$

де $T_{max\,i}$ – максимальна трудомісткість роботи;

$T_{min\,i}$ – мінімальна трудомісткість роботи;

$T_{оч\,i}$ – очікувана трудомісткість.

Визначаємо трудомісткість першого етапу:

$$T_{оч\,1} = \frac{3 \cdot 7 + 2 \cdot 10}{5} = 8 \text{ чол.}\cdot\text{днів.}$$

Визначаємо трудомісткість другого етапу:

$$T_{оч\,2} = \frac{3 \cdot 6 + 2 \cdot 8}{5} = 7 \text{ чол.}\cdot\text{днів.}$$

Визначаємо трудомісткість третього етапу:

$$T_{оч\,3} = \frac{3 \cdot 22 + 2 \cdot 26}{5} = 24 \text{ чол.}\cdot\text{днів.}$$

Визначаємо трудомісткість четвертого етапу:

$$T_{оч\,4} = \frac{3 \cdot 8 + 2 \cdot 10}{5} = 9 \text{ чол.}\cdot\text{днів.}$$

Визначаємо трудомісткість п’ятого етапу:

$$T_{оч\,5} = \frac{3 \cdot 1 + 2 \cdot 6}{5} = 3 \text{ чол.}\cdot\text{днів.}$$

3.7.3 Визначення числа виконавців НДР

У таблиці 3.5 наведена кількість виконавців необхідних для виконання НДР.

Таблиця 3.5 – Кількість виконавців НДР

Номер етапу	Виконавець НДР	Кількість виконавців
1	Дослідник	1
2	Дослідник, старший науковий співробітник	2
3	Дослідник, старший науковий співробітник, електролізник 5 розряду, лаборант-кристалооптик	4
4	Дослідник, старший науковий співробітник	2
5	Дослідник	1

3.7.4 Розрахунок тривалості етапів НДР

Тривалість етапів дослідження $t_{очі}$ розраховується за формулою:

$$t_{очі} = \frac{T_{очі}}{P_i \cdot K_{вн}}, \quad (3.12)$$

де $T_{очі}$ – очікувана трудомісткість виконання даної роботи, чол.-днів;

P_i – кількість виконавців, чол.;

$K_{вн}$ – коефіцієнт виконання норми, $K_{вн}$=0,95.

Тривалість 1 етапу:

$$t_{оч1} = \frac{8}{1 \cdot 0,95} = 8,42 \approx 8 \text{ дн.}$$

Тривалість 2 етапу:

$$t_{оч2} = \frac{7}{2 \cdot 0,95} = 3,68 \approx 4 \text{ дн.}$$

Тривалість 3 етапу:

$$t_{оч\,3} = \frac{24}{4 \cdot 0{,}95} = 6{,}32 \approx 6 \text{ дн.}$$

Тривалість 4 етапу:

$$t_{оч\,4} = \frac{9}{2 \cdot 0{,}95} = 4{,}74 \approx 5 \text{ дн.}$$

Тривалість 5 етапу:

$$t_{оч\,5} = \frac{3}{1 \cdot 0{,}95} = 3{,}16 \approx 3 \text{ дн.}$$

3.7.5 Побудова стрічкового графіка проведення науково-дослідної роботи

При невеликій кількості робіт по етапах і виконавців, основним документом планування виконання НДР є стрічковий графік.

Відрізком горизонтальної прямої показується тривалість етапу роботи від першого до останнього дня роботи. За розрахованими даними будуємо стрічковий графік, що наведений у табл.3.6.

Таблиця 3.6 – Стрічковий графік проведення науково-дослідної роботи

Етапи	Трудомісткість, чол·днів	Кількість виконавців, чол.	Тривалість етапів, днів	Виконання робіт у робочі дні																						
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
1	10	1	10	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■																
2	7	2	4											■	■	■	■												
3	13	2	6															■	■	■	■	■	■						
4	10	4	3																					■	■	■			
5	5	1	5																								■	■	■

Загальна тривалість робіт склала 26 днів.

3.8 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження

Кошторисну калькуляцію складають на весь обсяг робіт по темі. Для визначення витрат для проведення дослідження необхідно розрахувати:

– витрати на основні матеріали;

– витрати на заробітну плату;

– витрати на амортизацію використаного обладнання;

– витрати на електроенергію;

– накладні витрати.

3.8.1 Розрахунок витрат на основні матеріали

У дану статтю включаються всі витрати на придбання матеріалів, покупних виробів і напівфабрикатів, необхідних для безпосереднього виконання роботи з теми з урахуванням транспортно-заготівельних витрат.

Транспортно-заготівельні витрати $S_{ТЗ}$ становлять 2 % від суми основних матеріалів і розраховуються по формулі:

$$S_{ТЗ} = \frac{\sum S_М \cdot 2}{100}, \qquad (3.13)$$

де $S_М$ – витрати на основні матеріали, грн..

$$S_{ТЗ} = \frac{85262{,}0 \cdot 2}{100} = 1705{,}24,$$

де 85262,24 – сума витрат на основні матеріали, грн.

Витрати на основні матеріали при виконанні НДР показані в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Розрахунок вартості матеріалів по НДР

Найменування матеріалів	Одиниця виміру	Кількість	Ціна за кг, грн	Усього витрат, грн
Алюминий АК9	кг	5	16200,0	81000
Кріоліт	кг	2	1150	2300
Натрію хлорид	кг	2	38,0	76,0
Натрію фторид	кг	2	135,0	270,0
Кальцію хлорид	кг	2	58,0	116,0
Магнію фторид	кг	10	150,0	1500
Транспортно-заготівельні витрати				1705,24
Разом				86967,24

3.8.2 Розрахунок витрат на амортизацію обладнання

Витрати на амортизацію $S_{ам}$ використаного при дослідженнях обладнання визначаються за формулою:

$$S_{ам} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\alpha_{ам\,i}}{100} \cdot K_i \cdot \frac{T_{др}}{T_р}, \qquad (3.14)$$

де $\alpha_{ам\,i}$ – норма амортизаційних відрахувань для даного виду обладнання або приладу приймаємо 15%;

K_i – вартість обладнання або приладу і-го виду, грн;

$T_{др}$ – тривалість використання даного і-го виду обладнання або приладу в дослідницькій роботі, години;

$T_р$ – можливе число годин використання обладнання або приладів на протязі року.

При однозмінній роботі $T_р$ приймається 2000 годин.

Розрахунок витрат на амортизацію обладнання й приладів наведений в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8 – Витрати на амортизацію обладнання

Найменування обладнання	Кількість одиниць	Ціна за одиницю, грн.	Норма амортизації, %	Тривалість використання, год.	Усього витрат, грн.
Електролізер	1	3520000	15	12	3168,00
Мікроскоп	1	34440	15	2	5,17
Разом					3173,17

3.8.3 Розрахунок витрат на електроенергію

Вартість електроенергії S_e витраченої на проведення дослідження визначають за формулою:

$$S_e = \sum_{i=1}^{N} T_e \cdot N_{c\,i} \cdot T_{в\,i} \cdot m_i, \qquad (3.15)$$

де T_e – тариф за кожен споживаний кВт/год., 6,90 грн;

$N_{c\,i}$ – середня споживана потужність і-го виду обладнання, кВт;

$T_{в\,i}$ – час використання і-го виду обладнання або приладу, год./цикл;

m_i – кількість обладнання і-го виду, примірників.

Розрахунок витрат на електроенергію наведений у таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 – Витрати на електроенергію

Найменування обладнання	Кіль-кість, одиниць	Потуж-ність, кВт	Число годин використання, година	Тариф за 1кВт-год., грн.	Усього витрат, грн.
Електролізер	1	500	12	6,90	41400,0
Мікроскоп	1	1,6	2	6,90	22,08
Разом					41422,084

3.8.4 Розрахунок заробітної плати та відрахування

У розрахунок заробітної плати входять наступні статті: основна заробітна плата наукових, інженерно-технічних і допоміжних працівників, зайнятих виконанням робіт з теми; додаткова заробітна плата, що включає виплати по

оплаті чергових і додаткових відпусток, на виконання державних і суспільних доручень, винагороди. Величина заробітної плати по темі може бути розрахована за формою представленої в таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 – Величина заробітної плати

Виконавець	Кіл-ть, чол.	Оклад, грн.	Тривалість, lні	Оплата праці, грн.
Старший науковий співробітник	1	23200	15	16571,43
Лаборант	1	11700	6	3342,86
Електролізник	1	24000	6	6857,14
Разом				26771,43

Заробітна плата виконавців НДР $З_{осн}$ розраховується за формулою:

$$З_{осн} = \frac{З_{окл}}{Т_{міс}} \cdot Т_{ет}, \quad (3.16)$$

де $З_{окл}$ – посадовий оклад, грн;

$Т_{міс}$– кількість робочих днів у місяці, днів;

$Т_{ет}$ – тривалість певного етапу, днів.

Заробітна плата інженера-консультанта $З_{осн}^{і-к}$:

$$З_{осн}^{і-к} = \frac{23200}{21} \cdot 15 = 16571,43 \text{ грн.}$$

Заробітна плата лаборанта-технолога $З_{осн}^{л-в}$:

$$З_{осн}^{л-т} = \frac{11700}{21} \cdot 6 = 3342,86 \text{ грн.}$$

Заробітна плата старшого наукового співробітника $З_{осн}^{пл.}$:

$$З_{осн}^{с.н.с.} = \frac{24000}{21} \cdot 6 = 6857,14 \text{ грн.}$$

Премія $З_{пр}$ становить 20 % від основної заробітної плати і розраховується за формулою:

$$З_{пр} = \frac{З_{осн} \cdot 20}{100}. \quad (3.17)$$

Премія виконавців НДР:

$$З_{пр}^{і-к} = \frac{16571,43 \cdot 20}{100} = 3314,29 \text{ грн.};$$

$$З_{пр}^{д-т} = \frac{3342,86 \cdot 20}{100} = 668,57 \text{ грн.};$$

$$З_{пр}^{с.н.с..} = \frac{6857,14 \cdot 20}{100} = 1371,43 \text{ грн.}$$

Загальна заробітна плата виконавців НДР розраховується по формулі:

$$З_{заг} = З_{осн} + З_{пр} + З_{дод}, \quad (3.18)$$

де $З_{дод}$ – додаткова заробітна плата виконавців(10 % від ($З_{осн} + З_{пр}$)).

$$З_{заг} = 26771,43 + 3212,57 = 29984,0 \text{ грн.}$$

Нарахування на фонд оплати праці $З_{нар}^{ФОП}$ становить 39 %:

$$З_{нар}^{ФОП} = \frac{З_{заг} \cdot 39}{100}. \quad (3.19)$$

$$З_{нар}^{ФОП} = \frac{29984,0 \cdot 39}{100} = 11693,76 \text{ грн.},$$

з них:

– у фонд державного соціального страхування $З_{нар}^{ФДСС}$ становить 2,5 %:

$$З_{нар}^{ФДСС} = \frac{З_{заг} \cdot 2,5}{100}. \quad (3.20)$$

$$З_{нар}^{ФДСС} = \frac{29984,0 \cdot 2,5}{100} = 749,6 \text{ грн.};$$

– у пенсійний фонд $З_{нар}^{ПФ}$ становить 32 %:

$$З_{нар}^{ПФ} = \frac{З_{заг} \cdot 32,0}{100}. \quad (3.21)$$

$$З_{нар}^{ПФ} = \frac{29984,0 \cdot 32,0}{100} = 9594,88 \text{ грн.};$$

– у фонди безробіття $З_{нар}^{ФБ}$, соціального страхування від нещасного випадку $З_{нар}^{ФНВ}$ та військовий внесок $З_{вв}$ становлять по 1,5 %:

$$З_{нар}^{ФБ} = \frac{З_{заг} \cdot 1,5}{100}. \quad (3.22)$$

$$З_{нар}^{ФБ} = З_{ВВ} = З_{нар}^{ФНВ} = \frac{29984,0 \cdot 1,5}{100} = 449,76 \text{ грн.}$$

3.8.5 Накладні витрати

Накладні витрати $Н_в$ становлять 40 % від фонду оплати праці:

$$Н_в = \frac{З_{заг} \cdot 40}{100}. \quad (3.24)$$

$$Н_в = \frac{29984{,}0 \cdot 40}{100} = 11993{,}60 \text{ грн.}$$

3.8.6 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Кошторис витрат на науково-дослідну роботу визначається на весь обсяг виконаних робіт. Кошторис витрат наведено у таблиці 3.11.

Таблиця 3.11 – Кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Статті витрат	Усього витрат	
	грн.	%
Витрати на матеріали	86967,24	46,95
Основна заробітна плата	26771,43	14,45
Додаткова заробітна плата	3212,57	1,73
Нарахування на фонд оплати праці (37,5 %):	11693,76	6,33
– на держ. соцстрах (2,5 %)	749,60	0,40
– пенсійний фонд (32 %)	9594,88	5,18
– у фонд безробіття (1,5 %)	449,76	0,25
– у фонд соц. страхування від нещасного випадку (1,5 %)	449,76	0,25
– військовий збір (1,5 %)	449,76	0,25
5. Амортизаційні відрахування	3173,17	1,71
6. Витрати на електроенергію	41422,08	22,36
7. Накладні витрати	11993,60	6,47
Разом	185233,85	100,00

В результаті проведення науково-дослідної роботи побудовано стрічковий календарний план. Загальна тривалість виконання науково-дослідної роботи склала 26 днів. Розраховано зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідницької роботи. Загальні витрати на проведення роботи склали 185233,85 грн.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників виробничого середовища електролізного цеху

Сучасне промислове виробництво алюмінію електролітичним способом засновано на електролізі глинозему. Електролітичний процес розкладання оксиду алюмінію (Al_2O_3) здійснюється в електролізері – складному металургійному агрегаті. Неглибока шахта (ванна електролізера) заповнена електролітом, яким є розплавлений кріоліт з розчиненим в ньому глиноземом і фтористими солями (добавками). Над ванною підвішений вугільний анод; катодом є вугільна подина (у працюючому електролізері катодом є шар рідкого алюмінію, що постійно знаходиться на черені ванни). Анод і катод сполучені струмопровідними металевими шинами. Таким чином, алюмінієвий електролізер будь-якої конструкції і потужності складається з катодного пристрою, анодної системи, ошиновки (анодної і катодної) і опорних металоконструкцій. Крім того, електролізери мають спеціальні пристосування для уловлювання і відведення газів, що виділяються під час електролізу.

Процес електролізу безперервний і відбувається при постійному електричному струмі і температурі електроліту 950...970 °С [18]. При зануренні в розплав вологого інструменту, сировини, непрогрітого твердого алюмінію, а також при заливці металу або електроліту у непросушені ківши, ящики, виливниці можливий викид бризок металу або електроліту. Попадання їх на працюючих може привести до термічних і хімічних опіків.

Анодні гази при нормальному технологічному процесі електролізу в основному складаються з суміші CO_2 і CO, причому вміст CO відрізняється для електролізерів різної конструкції. Склад анодних газів залежить від багатьох чинників процесу. Встановлено, наприклад, що в анодних газах міститься 4...5 % водню і близько 1 % метану. В процесі електролізу окислення анода

відбувається нерівномірно. Це приводить до утворення в електроліті вугільної “піни”, видалення якої вимагає витрат фізичної праці.

При електролізі кріоліто-глиноземних розплавів разом з розкладанням Al_2O_3 відбувається ряд побічних процесів, які при нестабільній технології приводять не тільки до погіршення техніко-економічних показників, але і можуть виявитися причиною технологічних порушень, що в свою чергу створює передумови аварійної ситуації.

Тетрафторид силіцію, що утворюється при електролізі та випаровується з ванни, спричиняє забруднення повітря і втрату фтору, сприяючи збагаченню розплаву фтористим натрієм.

Велику небезпеку надає волога, що міститься в невеликих кількостях в глиноземі і кріоліті. Її важко видалити навіть при підсушуванні цих матеріалів на кірці електроліту перед зануренням їх в розплав. Волога також потрапляє з інструментом і з повітря. Джерелом надходження вологи в електроліт є водень і метан, що утворюються при коксуванні анодної маси. При взаємодії кріоліту з вологою електроліт збагачується фтористим натрієм. При цьому виділяється газоподібний фтористий водень, що шкідливо впливає на організм людини.

Процес електролізу супроводжується також виділянням з анода вуглеводнів, смолянистих речовин. У атмосферу електролізного цеху виділяється і невелика кількість сірчистого газу, що утворюється при розкладанні сірчистих сполук анодної маси.

При виникненні анодного ефекту (спалаху) за рахунок різкої зміни складу анодних газів збільшується виділення оксиду вуглецю, у газах з’являються фторовуглеці, виділення яких зростає зі збільшенням напруги.

В процесі електролізу безперервно витрачається глинозем і вугільний матеріал анода, а на черені ванни накопичується алюміній, що і визначає основні операції щодо обслуговування електролізера. Вони зводяться до живлення електролізної ванни глиноземом, заміні відпрацьованого анода новим або поповненню маси анода, періодичному витяганню з ванни алюмінію, а

також регулюванню відстані між підошвою анода і поверхнею металу.

Крім того, проводять ще ряд необхідних для нормальної роботи операцій: добавку кріоліту і інших сполук, що містять фтор; перестановку металевих штирів, що підводять струм, на електролізерах з анодом, що самообпалюється, і т.п. Алюміній, що витягують з електролізних ванн, направляють в ливарне відділення електролізного цеху, де він переробляється в готову продукцію.

Впровадження нової техніки і прогресивної технології, механізація і автоматизація виробничих процесів істотно поліпшили умови праці на ділянках і відділеннях електролізного цеху. Проте виключити вплив несприятливих чинників, зокрема в корпусах електролізу, поки не вдається. Тому умови праці при отриманні алюмінію характеризуються наявністю окремих (іноді комплексом) професійних шкідливостей (фтористого водню, оксиду вуглецю, сірчистого газу, тетрафториду вуглецю, вуглеводнів і легких смолянистих перегонів; пил фтористих солей, глинозему та вугілля; тепловиділень від технологічного обладнання і розплавленого металу або електроліту) [19,20].

Джерелами значних газовиділень є електролізери, в яких залежно від конструкції на 1 т отриманого алюмінію в середньому утворюється від 15 до 24 кг фтористого водню і перегонів фтористих солей. Проте, дуже важко встановити чітку залежність величини загазованості повітряного середовища від цих газовиділень, оскільки кількісний вміст шкідливих газів в повітряному середовищі корпусу електролізу залежить від декількох умов: конструкції і потужності електролізера, виду місцевої витяжної вентиляції, типу і щільності укриттів, організації повітрообміну і його кратності, кількості і ступеню одночасно відкритих електролізерів, режиму їх обробки, частоти і тривалості спалахів, кількості фтористих солей, одноразово використовуваних на 1 т отриманого алюмінію і т.п. [18]. Наприклад, періодичність виконання різних операцій по обслуговуванню електролізерів і складні умови повітрообміну обумовлюють швидке змінення концентрацій фтористих сполук в повітрі робочих зон. Тому в одному і тому ж місці в якийсь період величина

загазованості по фтористих сполуках може перевищувати нормовану величину, а через короткий інтервал часу чиста атмосфера відновлюється.

Кількість фтористих сполук, що виділяються, залежить також від стадії технологічного процесу. Так, від електролізера середньої потужності з бічним струмопідведенням за наявності електролітної кірки за годину виділяється близько 90 г фтористих сполук, при обробці всієї ванни з попередженням спалаху – до 260 г, а при обробці на спалаху – до 790 г [20]. Таким чином, під час обробки електролізної ванни виділяння фтористих сполук зростають порівнянно з періодом непорушеної кірки електроліту майже в 3 рази, а під час обробки на спалаху виділянь ще більше.

Хімічний аналіз витаючого пилу показує, що пил в основному складається з глинозему і фтористих сполук, переважно у вигляді кріоліту (переважання кріоліту серед фтористих сполук у витаючому пилу свідчить про переважно механічне походження пилу). У складі пилу є також різні оксиди і смолянисті речовини. Пил в газоповітряному середовищі характеризується високою дисперсністю, тобто значною роздробленістю речовин на частинки (до 1 мкм). Пил здатний адсорбувати (поглинати) фтористий водень і бензапирен.

Виділення пилу відбувається в основному при завантаженні глинозему з силосів в кюбеля, далі в бункери електролізерів або на кірку електроліту, а також при пробивці електролітної кірки з порошкоподібними матеріалами, що знаходиться на ній для просушування.

При операціях по обслуговуванню анодів відбувається взмучування пилу, що осів на конструкціях електролізерів, на струмопровідних штирях і шинах. Тому перестановка штирів самообпалюваних анодів супроводжується пилоутворенням. Іноді для здування пилу з поверхні самообпалюваних анодів і продування пальників газозбірного ковпака застосовують стисле повітря.

Істотне впливає на умови праці в корпусах електролізу виділяння тепла, оскільки встановлено, що загальна кількість теплоти, що виділяється електролізером середньої потужності, складає близько 419…503 МДж/год. [18,19].

Надмірна теплота несприятлива діє на працюючих. Всі нагріті поверхні в електролізних корпусах є джерелом променистого тепла, яке поступає у вигляді невидимих інфрачервоних променів. Ці промені, що поглинаються будь-яким тілом, нагрівають його. Навіть короткочасна дія променистого тепла величиною 1397 Вт/м^2 спричиняє неприємне відчуття паління.

Не дивлячись на значні тепловиділення, мікроклімат в електролізних корпусах в холодний період року характеризується низькою температурою повітря внаслідок великих повітрообмінів, що створюються для видалення шкідливих газів.

Вологість повітря взимку в електролізних цехах низька, величина її визначається вологістю зовнішнього повітря.

Окремі технологічні і ремонтні операції, здійснювані в електролізному цеху, супроводжуються значним шумом, який діє на органи слуху і на організм в цілому.

Виконання деяких технологічних операцій пов’язано з дією на працюючих такого несприятливого чинника, як вібрація. Вона спостерігається при роботі на самохідних машинах під час обробки електролізних ванн, а також при використанні ручних механізованих інструментів (електро- і пневмомолотків, зачистних машин, пневматичних “трамбовок”). Ступінь небезпечного впливу місцевої вібрації, що виникає при експлуатації цих пристроїв, незначна за умови короткочасності операцій в період робочої зміни.

Величина робочої напруги на електролізері складає 4,2…4,5 В, величина сили струму може досягати більше 73 кА. Під час “анодного ефекту” на електролізері величина напруги зростає до 40…60 В [20]. Електролізери в корпусах електролізного цеху сполучені між собою в електричний ланцюг послідовно. При замиканні два, три, чотирьох рядів електролізерів величина різниці потенціалів постійного струму досягає 350 В [18,20]. Електронебезпечними місцями є ділянки між крайніми електролізерами та ошиновкою, що підводить струм, у торцях корпусів електролізу по відношенню до потенціалу

“землі”. Особливості технології і умов праці в корпусах електролізу визначають підвищені вимоги електробезпеки. Великою небезпекою є замикання людиною паралельних рядів електролізерів. Тяжкість електропоразки в цьому випадку залежить від місця замикання, оскільки напруга дотику залежить від кількості електролізерів, що опинилися в замкнутому ланцюзі.

Металоконструкції електролізерів (металеві підлогові рифлені плити перекриття шинних каналів, катодний кожух, рама каркасу з поручневою огорожею, шторні укриття та ін.) можуть знаходяться під напругою постійного струму. На працюючому електролізері завжди під напругою знаходиться анодна і катодна ошиновки. Різниця потенціалів між ними і потенціалом “землі” може досягати 700 В [18]. Тому в корпусах електролізу є небезпека поразки електричним струмом.

Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів та карта умов праці для робочого місця електролізника розплавлених солей представлені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Оцінка факторів виробничого і трудового процесу електролізника розплавлених солей

№ п/п	Фактори виробничого середовища і трудового процесу	Нормативне значення	Фактичне значення	III клас: шкідливі і небезпечні умови і характер праці			Тривалість дії фактора за зміну, %
				1 ступінь	2 ступінь	3 ступінь	
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м^3: 1 класс небезпеки Водень фтористий	0,2/0,5*	1,045			12,4	100
	Солі фтористоводневої кислоти розчинні	0,2/1*	7,62				55,6
	2 класс небезпеки Перегони кам’яновугільних смол і пеков	0,2	3,19			15,95	100

Продовження таблиці 4.1

	Солі фтористоводневої кислоти нерозчинні	2,5	3,41				55,6
	3...4 класс небезпеки Оксид вуглецю Оксид алюмінію	20 6,0	19,0 77,06			12,8	100 100
2	Пил переважно фіброгенної дії (глинозем), мг/м^3	6,0	77,06			12,8	100
3	Шум, дБА	80	91		11		70
4	Мікроклімат у приміщенні: - температура повітря, °С - швидкість руху повітря, % - відносна вологість повітря, % - інфрачервоне випромінювання, Вт/м^2	27 0,6 40 140	41 0,8 34 1548		 1548	14	90 100 100 55,6
5	Важкість праці	Категорія праці – тяжка, III напружена					

Примітка: * – у чисельнику середньозмінна, в знаменнику – максимальна ГДК

Таким чином, проведений аналіз умов праці при електролітичному виробництві алюмінію дозволяє зробити висновок про перевищення нормативних показників по рівню інфрачервоному випромінюванню, шуму, тепловиділянь. Перевищує допустимі концентрації також кількість пилу, фтористого водню, солей фтористоводневої кислоти, перегонів кам'яновугільних смол і пеков у повітрі робочої зони. Все це дозволяє віднести умови праці до III класу 3 ступеня. За показниками робоче місце слід вважати з особливо шкідливими і важкими умовами праці (за списком 1).

4.2 Заходи щодо усунення шкідливих і небезпечних чинників виробничого середовища електролізного цеху

Всі заходи щодо усунення шкідливостей і небезпек поділяють на колективні (вентиляція, загорожа, укриття) і індивідуальні засоби захисту.

Для поліпшення умов праці в електролізному цеху і захисту працюючих від теплового випромінювання алюмінієвих електролізерів, електролізер оснащений укриттям рамно-стулкового типу. Усередині короба відсмоктування газів, розташованого по центральній подовжній осі електролізера, є пристрої, за допомогою яких гази відсмоктуються до торцевих сторін електролізера, звідки через вертикальні стояки потрапляють в централізовану серійну систему відсмоктування газів. При витяганні і заміні анода на закритому укритті відкривають одну кришку, що знаходиться в районі замінюваного анода. Система відсмоктування газів електролізера забезпечена шибером, що автоматично відкривається для обробки ванни при підйомі однієї сторони укриття. Торцеві сторони електролізера мають постійну герметичну сталеву обшивку. Ефективність такого укриття складає 95 % [18,19]. Об'єм відсмоктування газів від закритого електролізера дорівнює 6000 $м^3$/год.

При обробці електролізера не допускати підйому укриття задовго до обробки; необхідно стежити, щоб в корпусі одночасно була відкрита мінімальне кількість електролізерів. Необхідно також своєчасно відновлювати деформовані кришки укриття, стежити за справністю механізму підйому укриття і шиберів, регулюючих об'єм відсмоктування газів від електролізера, не допускати нещільності. З системою відсмоктування газів видаляються не тільки гази і пил, але і значна кількість надмірної теплоти.

Для видалення шкідливих речовин і тепла з корпусів застосовується природна вентиляція – аерація, а також система газоочищення. Гази, що утворилися в результаті електролітичного отримання алюмінію, а також випаровування фтористих солей частково відсмоктуються через газовідвідні

патрубки, після чого потрапляють в суху систему газоочищення електролізного цеху. Орієнтовний склад уловлюваного пилу і газу із електролізера з анодом, що самообпалюється, такий, %: 50...60 глинозем; 2 оксид силіцію; 13 вуглець; 20 фторид алюмінію; 10 фторид натрію. Пил – цінна поворотна сировина для живлення електролізних ванн, що повертається в процес електролізу разом з глиноземом, збагаченим фтором (до 1,26 %), значно знижує витрату фторсолей, а, отже, і викидів фтору в атмосферу. Суха газоочищення, встановлена в цеху, ефективна при уловлюванні фтору.

Раціональне освітлення скорочує виробничий травматизм на 25…50 %, головним чином, за рахунок поліпшення видимості небезпечних ділянок виробництва і органів управління, пристосувань, що захищають, проходів, зниження виробничого стомлення, а також за рахунок ліквідації можливості засліплення працюючих джерелами світла.

Рівномірне природне освітлення в корпусах електролізного цеху досягається через бічні вікна і зверху через ліхтарі. Чистота скла цих світлових отворів істотно впливає на освітленість робочих місць. Стан перших в корпусах електролізу часом буває мінімально прозорим. Однією з головних причин цього є помутніння віконних отворів зі звичайного скла і забруднення його пилом. Помутніння скла відбувається в результаті дії на нього фтористого водню і плавикової кислоти, що утворюється при взаємодії фтористого водню з вологою. Освітлення при технологічних операціях по електролізному цеху виконується системою загального освітлення. При виконанні в цеху різних робіт, що вимагають підвищеної зорової напруги, влаштовується система комбінованого освітлення [18,20].

Освітлення значною мірою залежить від правильної експлуатації освітлювальних пристроїв. У корпусах електролізу найдоцільніше використовувати дзеркальні лампи глибокого світлорозподілу з установкою їх в емальованих “глибоковипромінювачах”, що грають роль захисних кожухів. Для підтримки нормованого рівня освітленості слід своєчасно замінювати електро-

лампи, що вийшли з ладу. Очищати світильники від пилу і кіптяви необхідно не рідше за один раз на місяць [19,20].

Існуюча технологія виробництва алюмінію і вимоги безпеки праці обумовлюють необхідність ізоляції електролізерів від землі та іншого устаткування в корпусі електролізу. При ідеальній ізоляції електролізери не повинні мати витоків струму щодо землі і конструктивних елементів корпусу.

Для боротьби з витоками струму і забезпечення безпеки робіт, що проводяться в корпусах електролізу, необхідно усувати можливості виникнення випадкових заземлень. Для цього надійно ізолюють від землі не тільки електролізери, але і шинні канали, підлогові рейки, металеві трубопроводи, шинопроводи та ін. Так, перекриття шинних каналів або подовжніх отворів укладають з одного боку на неелектропровідну підставку, а з іншого – на катодний кожух, і на ділянках між суміжними електролізерами влаштовують ізоляційні розриви з дерева шириною не менше 30 мм (перекриття шинних отворів або каналів у електролізерів повинні мати потенціал катода електролізера) [18,20].

У забезпеченні виробничої санітарії електролізного цеху важливу роль грають допоміжні і побутові приміщення. У цеху передбачено забезпечення працівників санітарно-побутовими приміщеннями, до складу яких входять вбиральні, роздягальні, душові приміщення, кімнати для сушки спецодягу. У будівлі електролізного цеху знаходиться здоровпункт з цілодобовим режимом роботи. Ділянки і кімнати майстрів обладнані санітарними аптечками. На кожній ділянці є кімната для приймання їжи, обладнана електрокип’ятильником і апаратом з газованою водою. До складу газованої води входять мінерали, необхідні для підтримки сольового балансу в організмі людини, з розрахунку 4…5 дм^3 підсоленої води (0,5 % солі) на одного працівника в зміну.

У літній період часу в цех завозиться бочка квасу, з розрахунку одна бочка на добу. Слід також відзначити, що на території цеху знаходиться буфет з двадцятигодинним режимом роботи, а також молокороздаточна, у яких робочі

можуть придбати гарячу їжу і отримати молоко по талонах з розрахунку 0,5 $дм^3$ у зміну на людину. Згідно списку №1 пенсійний вік чоловіків складає 45 років, надається додаткова відпустка 14 днів.

Для запобігання отруєнню разом з колективними засобами захисту працівниками цеху плануються застосування засобів індивідуального захисту (ЗІЗ). Засоби індивідуального захисту видаються працівникам електролізного цеху безкоштовно, згідно встановлених норм (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Засоби індивідуального захисту і терміни їх експлуатації

Професія	Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ)	ДСТУ	Термін служби, місяці
Електролізник розплавлених солей	Костюм бавовняний з вогнезахисними властивостями	ГОСТ 12.04.029 “Костюм бавовняний. Вогнестійкий”	6
	Костюм суконний	ГОСТ 12.4.010 “Костюм суконний, спеціальний”	18
	Валянки з гумовою підошвою	ГОСТ 12.4.029 “Електробезпека”	9
	Рукавиці “вачегі”	ГОСТ 12.4.010 “Рукавиці спеціальні”	1
	Шлемо суконний з окулярами	ГОСТ 12.4.003 “Окуляри захисні. Типи”	12
	Фартух суконний	ГОСТ 12.04.029 “Одяг спеціальний. Фартухи”	6
Анодчик у виробництві алюмінію	Костюм суконний	ГОСТ 12.4.010 “Костюм суконний, спеціальний”	18
	Валянки з гумовою підошвою	ГОСТ 12.4.029 “Електробезпека”	9
	Окуляри захисні	ГОСТ 12.4.003-80 “Окуляри захисні. Типи”	До зносу
	Шлемо захисний		1
	Рукавиці брезентові	ГОСТ 12.4.010 “Рукавиці спеціальні”	1
	Рукавиці шкіряні	ГОСТ 12.4.010 “Рукавиці спеціальні”	1
	Фартух брезентовий	ГОСТ 12.04.029 “Одяг спеціальний. Фартухи”	9

Для захисту органів дихання працівникам видається також респіратор типу “Снежок ГП–В” або “Снежок ФГП–В” [18–20].

4.3 Вентиляція

Для забезпечення нормального вмісту повітряного середовища робочих місць застосовується припливна і витяжна вентиляція, а також аерація. Витяжна вентиляція видаляє шкідливі пил і гази з робочої зони, а припливна – забезпечує приток потрібної кількості повітря на робочі місця для компенсації забрудненого і нагрітого повітря, що пішло. Аерація застосовується для обміну і часткового видалення забрудненого повітря з корпусу цеху.

Для збереження здоров’я працівників електролізного цеху велике значення має чистота повітря, відсутність в ньому шкідливих сполук. Підтримка в одноповерховому корпусі електролізу необхідного повітряно-гігієнічного середовища досягається (разом з газовідсмоктуванням) за рахунок природного повітрообміну.

При аерації нагріте повітря і нелокалізовані шкідливості від електролізерів піднімаються вгору і виводяться через відкриті фрамуги ліхтаря. Свіже і холодніше повітря поступає в корпус через нижні віконні отвори. При цьому ефективність аерації в значній мірі залежить від метеорологічних умов. При ясній безвітряній погоді аерація краща, ніж під час дощу або снігопаду, тому її необхідно постійно регулювати поворотом фрамуг віконних отворів і ліхтарів. Рівномірне надходження аераційного повітря по всьому периметру корпусу з малими швидкостями досягається регулюванням фрамуг ліхтаря механічними пристосуваннями і постачанням віконних отворів поворотними стулками. Крім того, протяжність прибудов у зовнішніх стенів корпусу електролізу повинна складати не більше 10 % периметра цих стін. Аерацію в холодну пору року застосовують рідко або зовсім не застосовують, щоб не

переохолоджувати приміщення. Частка повітрообміну за рахунок інфільтрації взимку зазвичай складає не більш 10…12 %.

Температурні дані в різні часи роки, вимірювані в цеху і за межами цеху, вологість повітря і швидкість вітру:

у холодний період року для опалювання і вентиляції…….....…–8 °С

у теплий період року для вентиляції……..……...….+27 °С

тривалість опалювального сезону……..…….....175 днів

середня швидкість вітру в холодний період року…….....5,8 м/с

середня швидкість вітру в теплий період року…….....……3,6 м/с.

Відносна вологість зовнішнього повітря:

у холодний період року……...…….....…80 %

у теплий період року……..…….....41 %.

Зараз в кожному корпусі електролізного цеху розташовані паралельно один одному чотири ряди ванн. Температура електролітичного отримання алюмінію коливається від 940 до 970 °С. У зв’язку з цим температура поблизу електролізерів коливається від 20 до 70 °С залежно від пори року. Найвища температура повітря спостерігається між другим і третім рядами електролізерів, і в літній час може досягати 80 °С. Для зниження температури повітря і забезпечення нормальної роботи персоналу цеху проводиться вентиляція виробничого приміщення.

Надходження повітря в робочу зону цеху відбувається через підлогові решітки, а також через аераційні патрубки на тильній і лицьовій сторонах електролізерів. У холодну пору року вентиляція відключається.

4.4 Заходи з пожеженої безпеки

Технологічний процес в електролізному цеху пов’язаний з використанням високотемпературних розплавів електроліту, алюмінію і його сплавів. У багатьох місцях цеху в літній час температура досягає 70...75 °С. Процес

електролізу може супроводжуватися викидом крапель розплаву і полум'я в навколишнє середовище, що може привести до займання деяких речовин, які мають температуру спалаху нижчу ніж температури розплаву. Оскільки отримувана сировина і відходи виробництва знаходяться в рідкому розжареному стані, то по вибуховій і пожежній небезпеці будівлю електролізного цеху можна віднести до категорії "Г" [18,20].

Основною причиною виникнення пожеж і вибухів є порушення нормальних технологічних режимів роботи електролізерів і неправильне проведення операцій на них; неправильна експлуатація електроустаткування і електромереж; аварії при експлуатації електролізерів і допоміжного устаткування; порушення вимог пожежної безпеки (необережне поводження з устаткуванням); невчасне прибирання легкозаймистих відходів виробництва; куріння в пожежонебезпечних місцях. Значну небезпеку надають прориви і викиди розплаву солей і рідкого металу з електролізерів і вибухи їх при зіткненні з водою, вологим повітрям. Ці явища мають особливу небезпеку для працівників електролізного цеху.

До основних заходів щодо профілактики пожежної безпеки слід віднести строге виконання всіх вимог протипожежної безпеки. При виникненні пожежі слід повідомити про нього заводській і міській пожежній службі, перекрити можливі шляхи розповсюдження пожежі, ізолювати від пожежі всі вогненебезпечні матеріали і скористатися засобами гасіння пожежі. Для виключення нещасних випадків прийняти всі заходи для захисту працівників цеху, що беруть участь в пожежогасінні, забезпечити швидку евакуацію людей з даної будівлі. З урахуванням будови електролізного цеху конструктивні елементи будівель і приміщень виконано з матеріалів, що не згорають, ступінь вогнестійкості будівель "І" [19,20].

Ефективність гасіння пожеж досягається в першу чергу правильним вибором засобів вогнегасіння. Для гасіння вогнищ пожеж на території цехи застосовують повітряно-механічну та хімічну піни, вуглекислий газ,

порошкоподібні солі вугільної кислоти, глинозем, пісочні матеріали, азбест та ін. Цех оснащений вогнегасниками ОВП-10 з повітряно-механічною піною (піноутворювачі ПО-1 і ПО-6), з хімічною піною застосовуються при гасінні гарячих і займистих рідинах.

Аварійною ситуацією в електролізному цеху є ситуація, що виникає при наступних обставинах: прорив металу і електроліту через блюмс або черінь електролізера; обрив анода на електролізері; оплавлення обвідних шунтів; оплавлення катодних компенсаторів при роботі електролізера однією стороною; замикання електричного ланцюга серії; спалах анодної маси в аноді електролізера.

При прориві розплаву через блюмс або черінь електролізера слід попередити про небезпеку осіб, що знаходяться в зоні аварії (зона навколо аварійного електролізера в радіусі 15 м), повідомити майстра про те, що трапилося, для зняття струмового навантаження на серії; виставити пости для огорожі зони аварії (в радіусі 15 м) і вивести прцівників.

При оплавленні обвідних шунтів, катодних компенсаторів слід окриком попередити про небезпеку осіб, що знаходяться в зоні аварії; повідомити про те, що трапилося, майстра для зняття струмового навантаження на серії. Прибирання оплавлених шин, шлейфів від електролізера проводити після зняття струмового навантаження на серії.

При замиканні електричного ланцюга серії металоконструкціями, рідким металом слід попередити про небезпеку осіб, що знаходяться в зоні аварії, повідомити про те, що трапилося, майстра для зняття струмового навантаження на серію, виставити пости для огорожі зони аварії (у радіусі 15 м.). Прибирання важких металевих предметів, устаткування, металоконструкцій, застиглого металу за допомогою електромостового крана слід проводити під безпосереднім керівництвом майстра [19,20].

При обриві тросів анода на електролізері електролізнику, з одягненим фартухом і в суконному шоломі з опущеною на обличчя полицею, слід після

утворення кірки зверху розплаву (переконавшись у відсутності людей в радіусі 5 м) провести охолоджування розплаву, що розлився, стислим повітрям з напірного рукава. При прибиранні застиглого розплаву навколо ванни не можна ставати на нього ногами. Роботи по прибиранню застиглого алюмінію, по установці спеціальної тяги для підвішування анода слід проводити під безпосереднім керівництвом майстра.

При ліквідації спалаху маси в аноді слід гасіння анодної маси, що зажевріла в аноді, проводити під безпосереднім керівництвом майстра; роботи виконувати в суконному костюмі і шоломі з опущеною на обличчя полицею. При гасінні вогнищ анодної маси, що горить в шахті, вуглекислотним вогнегасником або глиноземом через отвір розкритої стулки кришки анода (знаходячись при цьому на закритій стулці), слід остерігатися падіння у відкритий отвір.

4.5 Розрахунок аераційного ліхтаря будівлі електролізного цеху

Аерація є природним організаційним повітрообміном, що відбувається внаслідок різниці щільності зовнішнього і внутрішнього повітря, дії вітру і їх сукупної дії. В електролізних цехах, що мають значні тепловиділення, для забезпечення заданої температури повітря в робочій зоні застосовується аерація (рис.4.1).

У корпусі електролізу встановлено 76 електролізерів. Кожен електролізер обладнаний шторними укриттями, що забезпечує герметизацію робочого простору. При закритих шторних укриттях об’єм відсмоктування газів від одного електролізера повинен складати 6000 м^3/год. При розгерметизації укриття (при обробці, обслуговуванні анода та ін.) об’єм відсмоктування газів зростає до 20000 м^3/год. Тепловиділення від електролізерів в корпусі складають 51956 МДж/год. Тепло втрати зовнішніми поверхнями стенів компенсуються

теплом сонячного випромінювання. Температура повітря робочої зони дорівнює 39 °С, температура зовнішнього повітря – близько 23 °С.

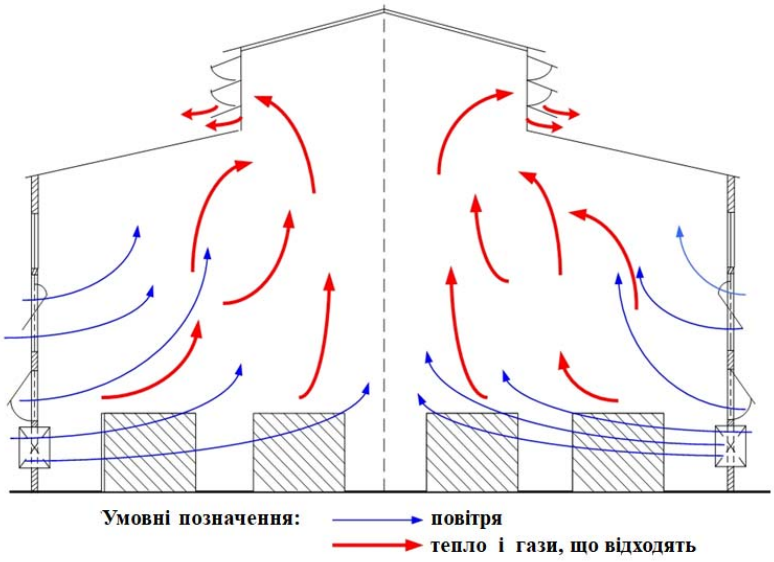


Рисунок 4.1 – Схеми аерації будівель електролізного цеху

Оскільки з розгерметизованими шторними укриттями в цеху зазвичай знаходиться 12 електролізерів, тоді об’єм газоповітряній суміші, що відсмоктується від електролізерів і подається на відсмоктування газів, складає:

$$V_Г = 12 \cdot 20000 + 64 \cdot 6000 = 624000 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Підсос газоповітряної суміші через нещільність у системі відсмоктування газів складає 20 % [20]:

$$V_П = 624\,000 \cdot 0{,}2 = 124800 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Отже, сумарне відсмоктування газів від електролізерів на газоочищення визначається за формулою:

$$L_{ОЗ} = V_Г + V_П\,, \qquad (4.1)$$

$$L_{ОЗ} = 624000 + 124800 = 748800 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Кількість теплоти $Q_{УХ}$, що відводиться за рахунок нагріву газоповітряної суміші, що відсисається на газоочищення, визначається за формулою [19]:

$$Q_{УХ} = L_{ОЗ} \cdot \rho_В \cdot C_В \cdot t_Р, \quad (4.2)$$

де $\rho_В$ – густина повітря при $t_Р$, кг/м^3 [18];

$C_В$ – теплоємність повітря при $t_Р$, кДж/(кг·°С) [19];

$t_Р$ – температура повітря робочої зони, °С.

$$Q_{УХ} = 748800 \cdot 1{,}146 \cdot 1{,}007 \cdot 39 = 33701135 \text{ кДж/год.}$$

Надмірна теплота $Q_В$, яку необхідно вивести з корпусу повітрям через витяжні ліхтарі визначається за формулою:

$$Q_В = Q_{ИЗБ} – Q_{УХ}, \quad (4.3)$$

де $Q_{ИЗБ}$ – кількість теплоти, що виділяється від електролізерів, кДж/год.

$$Q_В = 51956000 – 33701135 = 18254865 \text{ кДж/год.}$$

Кількість припливного повітря, що виходить через аераційний ліхтар і потрібна для видалення надмірної теплоти з корпусу, визначається за формулою:

$$V_{ПР} = Q_В / [\rho_В \cdot C_В \cdot (t_Р – t_П)], \quad (4.4)$$

де $t_П$ – температура зовнішнього повітря, °С.

$$V_{ПР} = 18254865 / [1{,}146 \cdot 1{,}007 \cdot (39 – 23)] = 988655 \text{ м}^3\text{/год.}$$

Сумарний об’єм повітрообміну корпусу $V_В$ складає:

$$V_В = L_{ОЗ} + V_{ПР} = 748800 + 988655 = 1737455 \text{ м}^3\text{/год.}$$

Для відведення надмірної теплоти з корпусу електролізу зовнішнє повітря в об’ємі 1737455 м^3/год. повинно поступати через припливні отвори в стінах корпусу (фрамуги) і видаляться на газоочищення через витяжні ліхтарі, розташовані на даху уздовж подовжньої осі корпусу.

При швидкості виділення HF у атмосферу корпусу C_{HF}=745 г/год. його вміст $C_П$ у повітрі робочої зони і газах, що виходять через ліхтар, складає:

$$C_П = 745 : 988655 = 0,75 \text{ мг/м}^3.$$

Оскільки для HF ГДК складає 0,5 мг/м^3 (табл.4.1), то повітря з міркувань відведення надмірної теплоти недостатньо для забезпечення ГДК по HF в повітрі робочої зони. Тоді для забезпечення вмісту HF в повітрі робочої зони близько 0,5 мг/м^3 необхідно забезпечити видаляння через аераційні ліхтарі наступної кількості повітря:

$$L_В = C_{HF} : ГДК_{HF} = 745 : (0,5 \cdot 10^{-3}) = 1490000 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Сумарний об'єм припливного повітря $L_П$, що поступає через отвори в стіні корпусу, складає:

$$L_П = L_{ОЗ} + L_В = 748800 + 1490000 = 2238800 \text{ м}^3/\text{год}. = 621,88 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Тепловий тиск потоку визначається за формулою:

$$H = (h_В – h_П) \cdot \Delta\rho \cdot g, \qquad (4.5)$$

де $h_В$ і $h_П$ – висота припливних і витяжних отворів, м;

g – прискорення сили тяжіння, м/с^2;

$\Delta\rho$ – щільність повітря, що поступає і виходить, кг/м^3:

$$\Delta\rho = \rho_П – \rho_В , \qquad (4.6)$$

$\rho_П$ – густина повітря, що поступає при $t_П$, кг/м^3 [20].

$$H_П = (35 – 3) \cdot (1,197 – 1,146) \cdot 9,81 = 16,010 \text{ Н/м}^2.$$

Отже, втрата тиску на притоку розраховується за формулою [18]:

$$H_П = \frac{\left(L_П^2 / F_П\right) \cdot \rho_П}{2 \cdot g \cdot \xi_П}, \qquad (4.7)$$

де $F_П$ – площа припливних отворів, приймається 1000 м²;

$L_П$ – необхідна кількість припливного повітря, м^3/с;

$\xi_П$ – коефіцієнт місцевого опору припливних отворів, приймається $\xi_П$=1,55.

Тоді

$$H_П = \frac{\left(621{,}88^2/1000\right)\cdot 1{,}197}{2\cdot 9{,}81\cdot 1{,}55} = 14{,}574 \text{ Н/м}^2.$$

Залишковий тиск на витяжні отвори знаходимо за формулою:

$$H_В = H - H_П. \quad (4.8)$$

$$H_В = 16{,}010 - 14{,}574 = 1{,}436 \text{ Н/м}^2.$$

Необхідна площа витяжних отворів визначається за формулою [20]:

$$F_В = \frac{L_П \cdot \left(\rho_П/\rho_В\right)}{4{,}43\cdot \mu_В \cdot \sqrt{H_В/\rho_В}}, \quad (4.9)$$

де $\mu_В$ – коефіцієнт витрати витяжного повітря, приймаємо $\mu_В$=0,33.

Для розрахунку приймаємо П-подібну конструкцію аераційного ліхтаря: світло аераційний ліхтар з верхніми підвісними стулками, кут відкриття стулок 45º, висота віконних отворів 2х0,5 м, ширина отвору ліхтаря 3,35 м.

Тоді за формулою (4.9) маємо:

$$F_В = \frac{621{,}88\cdot\left(1{,}197/1{,}146\right)}{4{,}43\cdot 0{,}33\cdot\sqrt{1{,}436/1{,}146}} = 396{,}93 \text{ м}^2.$$

Довжина ліхтаря

$$l = F_В / 3{,}35 = 396{,}93/3{,}35 = 118{,}49 \text{ м}.$$

Висота ліхтаря, що не задувається, визначається за формулою [20]:

$$h_Ф = F / (2 \cdot l). \quad (4.10)$$

Підставивши чисельні значення у формулу (4.10), отримаємо висоту ліхтаря:

$$h_Ф = 396{,}93 / (2 \cdot 118{,}49) = 1{,}67 \text{ м}.$$

Висновки. Для видалення надлишкових тепловиділень та підтримки заданої температури повітря у робочій зоні електролізного цеху виконано розрахунок висоти аераційного ліхтаря та пропонується встановити ліхтар, висота якого становить 1,67 м.

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано вплив кріолітового відношення електроліту на параметри і показники електролізу. Встановлено, що від складу електроліту залежать його фізико-хімічні властивості, які впливають на показники електролізу. Склад електроліту в результаті різних фізико-хімічних процесів безперервно і неминуче змінюється. Високі технологічні показники можна досягти, лише підтримуючи порівняно стабільним оптимальний склад електроліту.

2. Виконаним статистичним аналізом розподілу кріолітового відношення за півріччя виявлено неправильне вимірювання температури електроліту, рівнів рідкого металу та електроліту в електролізерах.

3. Для стабілізаціїї технологічних параметрів роботи електролізера запропоновано проводити коригування кріолітового відношення відразу після його визначення з урахуванням перегріву електроліту.

4. Для коректнішого визначення маси коригуючи добавок необхідно збільшити діапазон електролізерів для визначення форми робочого простору для різних сезонів, залежно від розташування електролізера, з урахуванням виливки, сортності тощо.

5. Виміри рівнів металу та електроліту проводяться приладом, який не враховує стан череня та форму робочого простору електролізера.

6. Необхідно одночасно здійснювати замір температури та відбір проб електроліту для реального відображення стану алюмінієвого електролізера.

7. Коригування складу електроліту рекомендується проводити гранульованим фторидом алюмінію, враховуючи його мінімальну леткість. Пропонується запровадити зведений аналізу електроліту.

8. В результаті проведення науково-дослідної роботи побудовано стрічковий календарний план. Загальна тривалість виконання науково-дослідної роботи складала 26 днів. Розраховано зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідницької роботи. Загальні витрати на проведення роботи склали 185233,85 грн.

9. Проведено аналіз шкідливих і небезпечних чинників виробничого середовища. Для видалення надлишкових тепловиділень і підтримки заданої температури повітря у робочій зоні електролізного цеху виконано розрахунок висоти аераційного ліхтаря, пропонується встановити ліхтар, висота якого становить 1,67 м.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / Д. Ф. Чернега та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.

2. Теоретичні основи процесів кольорової металургії : підручник / В. С. Ігнатьєв та ін. ; за ред. І. Ф. Червоного. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 199 с.

3. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 60 с.

4. Любич О.Й., Пчелінцев В.О. Фізичні основи металургії кольорових і рідкоземельних металів : навч. посіб. Суми : Вид-во СумДУ, 2009. 226 с.

5. Верховлюк А. М., Нарівський А. В., Могилатенко В. Г. Технологія одержання металів та сплавів для ливарного виробництва : навч. посіб. Київ : Видавнічій дім «Вініченко», 2016. 224 с.

6. Металургія алюмінію, магнію, титану. URL: https://obrobka.pp.ua/278 6-metalurgya-alyumnyu-magnyu-titanu.html (дата звернення: 17.11.2024).

7. Davidson P. A. Overcoming Instabilities in Aluminium Reduction Cells: a Route to Cheaper Aluminium. *Materials science and technology*. 2000. No.16. P.475−483.

8. Kvande H., Drablos P. A. The Aluminum Smelting Process and Innovative Alternative Technologies. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*. 2014. Vol. 56. P.23-27.

9. Capitalist V. All the Metals We Mined in 2021 in One Visualization. URL: https://elements.visualcapitalist.com/all-the-metals-mined-in-2021/ (дата звернення: 17.11.2024).

10. Kvande H., Haupin W. Cell Voltage in Aluminum Electrolysis : A practical approach. *JOM*. 2000. Vol. 52. P. 31−39.

11. Rabinovich D. The allure of aluminium. Nature Chemistry. 2013. No5. P. 76.

12. Leitner M., Schmon A., Aziz K. Thermophysical properties of liquid aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2017. Vol. 48. P. 3036-3048.

13. Sun M., Li B., Li L. A Multi-Scale Mathematical Model of Growth and Coalescence of Bubbles Beneath the Anode in an Aluminum Reduction Cell. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2018. Vol. 49. P. 2821.

14. Lillebuen B., Bugge M., Hoie H. Alumina dissolution and current efficiency in hall-heroult cells. *Light Metals*. 2009. P. 389-407.

15. Доронін С.С., Почерняєва Л.М., Нестеренко Т.М. Про стабілізацію кріолітового відношення електролітів алюмінієвих ванн. *МОЛОДА НАУКА-2024* : збірник наукових праць студентів, здобувач PhDів, докторантів і молодих вчених / Запорізький національний університет. Запоріжжя : ЗНУ, 2024. Т.5. С. 16−17.

16. Тюріна Н. М., Ведерніков М. Д., Капінос Г. І. Економіка промислового підприємства : підручник. Львів : Новий Світ-2000, 2008. 311 с.

17. Іващенко О. М. Методичні рекомендації до виконання організаційно-економічної частини дипломного проекту : метод. вказівки. Запоріжжя : ЗДІА, 2004. 31 с.

18. Гандзюк М. П., Желібо Е. П., Халимовський М. О. Основи охорони праці : підручник. Київ : Каравела, 2005. 393 с.

19. Жидецький В. Ц. Основи охорони праці : підручник. Львів : Афіша, 2002. 318 с.

20. Кожемякін Г. Б., Рижков В. Г., Белоконь К. В. Охорона праці та техногенна безпека : метод. вказівки до виконання розділу магістерських робіт. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 48 с.

ДОДАТОК

ТЕЗИ НА XVII УНІВЕРСИТЕТСЬКУ НАУКОВО-ПРАКТИЧНУ КОНФЕРЕНЦІЮ СТУДЕНТІВ, АСПІРАНТІВ, ДОКТОРАНТІВ І МОЛОДИХ УЧЕНИХ «МОЛОДА НАУКА-2024»

(17-22 квітня 2024 року)

«ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Науково-дослідна частина
Наукове товариство
студентів, аспірантів і докторантів
Рада молодих вчених

РАДА МОЛОДИХ ВЧЕНИХ ЗНУ

НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ЗНУ

ЗБІРНИК
наукових праць студентів,
здобувач PhDів, докторантів і молодих вчених

«МОЛОДА НАУКА-2024»

Том V

«Секції Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету»

Запоріжжя
2024

3. ДСТУ 3273-95 «Безпека промислових підприємств. Загальні положення та вимоги. URL: https://dnaop.com/html/43854/doc-%D0%94%D0%A1%D0%A2%D0%A3_3273-95

Доровін Сергій
магістрант 1 року ІННІ ім. Ю.М. Потебні
Почерняєва Любов
студентка 4 курсу ІННІ ім. Ю.М. Потебні
Наук. кер.: канд. техн. наук, доц. Нестеренко Т.М.

ПРО СТАБІЛІЗАЦІЮ КРІОЛІТОВОГО ВІДНОШЕННЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ АЛЮМІНІЄВИХ ВАНН

Під час електролітичного виплавлення алюмінію склад електроліту в результаті різних фізико-хімічних процесів, що відбуваються в алюмінієвих ваннах, безперервно і неминуче змінюється, що впливає на параметри і показники електролізу. Від складу електроліту залежать його фізико-хімічні властивості, які впливають на показники електролізу. Високі показники можна отримати, лише підтримуючи порівняно постійним оптимальний склад електроліту. Для того, щоб зменшити коливання складу, в електроліт з певною періодичністю вводять різні речовини, що коректують.

Керування електролітичним виплавленням алюмінію із кріоліто-глиноземних розплавів у алюмінієвих ваннах має бути спрямованим на отримання максимального виходу металу за струмом при мінімальній витраті електроенергії. Температура електроліту, кількість металу і електроліту, склад електроліту, форма робочого простору є основними параметрами роботи алюмінієвої ванни, які характеризують технологічний режим процесу [1,2].

У кожен момент часу роботи електролізера відбуваються динамічні зміни складу електроліту, пов'язані з надходженням і витрачанням речовин, з яких складається кріоліто-глиноземний розплав. Серед характеристик складу електроліту до найбільших змін схильне кріолітове відношення електроліту. Зниження кріолітового відношення електроліту до певної межі збільшує вихід алюмінію за струмом.

Від температури кріоліто-глиноземного розплаву залежать швидкість розчинення металу в електроліті і, відповідно, інтенсивність зворотної реакції окислення металу вуглекислим газом. Зниження температури кріоліто-глиноземного розплаву спричиняє зростання виходу металу за струмом.

Таким чином, підвищення ефективності процесу електролітичного виплавлення алюмінію можна досягти стабілізацією таких технологічних параметрів роботи алюмінієвої ванни як кріолітове відношення і температура кріоліто-глиноземного розплаву.

Література

1. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / Д. Ф. Чернега та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.

2. Теоретичні основи процесів кольорової металургії : підручник / В. С. Ігнатьєв та ін. ; за ред. І. Ф. Червоного. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 199 с.

Іваніков Сергій
студент 2 курсу ІННІ ім. Ю.М. Потебні
Наук. кер.: канд. техн. наук, доц. Кириченко О.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СПОСОБУ ОТРИМАННЯ ВІДЛИВОК ЗА ВИПЛАВЛЮВАНИМИ МОДЕЛЯМИ

Метод отримання виливків за виплавлюваними моделями передбачає заливання розплавленого металу у форму, створену шляхом розплавлення моделі. Цей процес, відомий як лиття за виплавлюваними моделями або лиття за виплавлюваними моделями, характеризується кількома загальними особливостями:

Опис процесу: Метод передбачає створення форми з використанням легкоплавкого матеріалу, зазвичай воску, який потім покривається вогнетривким матеріалом, утворюючи оболонку. Форму нагрівають до розплавлення і виймають модель, залишаючи порожнину, яку можна заповнити розплавленим металом.

Універсальність сплавів: Цей метод дозволяє виробляти широкий спектр сплавів, включаючи вуглецеву сталь, нержавіючу сталь, алюміній, титан та інші, що робить його універсальним для різних застосувань.

Точність розмірів: Лиття за виплавлюваними моделями забезпечує високу точність розмірів, зазвичай досягаючи стандартів СТ4-6, що робить його придатним для виробництва складних і точних деталей.

Складні форми: добре підходить для лиття складних форм, які важко виготовити іншими методами.

Гнучкість виробництва: Цей метод можна адаптувати як для великосерійного, так і для дрібносерійного виробництва, забезпечуючи гнучкість в обсягах виробництва.

Фінішна обробка поверхні: Виливки, виготовлені цим методом, мають гладку поверхню, чіткі контури та високі механічні властивості, що підвищує загальну якість кінцевого продукту.

Зменшення дефектів: Інвестиційне лиття зводить до мінімуму такі дефекти, як пористість і шлак, що призводить до більш високої якості виливків.

Міркування щодо вартості: Пропонуючи високу точність і якість, лиття за виплавлюваними моделями може бути складнішим і дорожчим порівняно з іншими методами лиття через деталізацію процесу.