

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Инновационный Евразийский университет

УДК 669.013.025

Батраченко А.А.

**Оптимизация расхода фтористого алюминия при
электролитическом получении алюминия на АО «КЭЗ»**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание академической степени магистра техники и технологии по
специальности 6М070900 - Metallургия**

**Павлодар
2014**

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Инновационный Евразийский университет

Кафедра химии и металлургии

«Допущен к защите»

«__»____20__г.

Заведующая кафедрой _____ А. Н. Жакупова
(подпись)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На тему Оптимизация расхода фтористого алюминия при электролитическом получении алюминия на АО «КЭЗ»

по специальности 6М070900 – «Металлургия»

Выполнил

Группа

(подпись)

А.А. Батраченко

Научный руководитель

д.т.н., профессор

(подпись)

И. К. Ибраев

Павлодар
2014
Содержание

	Введение	3
1	Влияние фтористых солей в электролита и технологический режим электролиза алюминия	5
1.1	Поведение фтористых солей при электролизе алюминия при использовании фторированного глинозема	5
1.2	Аналитический обзор по корректировке состава электролита фтористым алюминием	11
1.3	Промышленные способы корректировки состава электролита с помощью фтористого алюминия	13
2	Использование фтористого алюминия на промышленных электролизерах АО «КЭЗ»	20
2.1	Особенности применения фтористого алюминия на АО «КЭЗ»	20
2.2	Составление методики суточного баланса фтористого алюминия	25
2.3	Сравнительные результаты расчетов суточного баланса фтор алюминия для электролизеров АО «КЭЗ»	39
2.4	Разработка математической модели оптимизации расхода фтористого алюминия при электролизе	42
3	Разработка практических решений по оптимизации состава электролита алюминиевых электролизеров	22
3.1	Оптимизация температурных характеристик электролита АО «КЭЗ»	47
3.2	Разработка новых способов корректировки состава электролита фтористым алюминием	58
3.3	Технико-экономическая оценка предложенных рекомендаций по корректировке состава электролита	71
	Заключение	76
	Список использованной литературы	79

Введение

Общая характеристика работы. АО «Казахстанский электролизный завод» – первенец алюминиевой промышленности Казахстана является одним из передовых предприятий мировой промышленности [1].

На АО «КЭЗ» предусматривается использование наиболее эффективных конструкций и технологий (Китай), позволяющих эксплуатировать электролизеры с высокими технико-экономическими показателями [2].

Тем не менее, повышение технико-экономических показателей (ТЭП) электролизного производства является актуальным вопросом во все времена и решается путем изучения и внедрения новых технических решений, как правило, имеющих свои особенности для каждой конструкции электролизера.

Актуальность проблемы. На АО «КЭЗ» применяется фторированный глинозем, который заметно влияет на технологические параметры режима электролиза алюминия. Одним из основных факторов такого влияния является поступление и повышение базового содержания фтора в электролите. Фторсодержащие компоненты электролита, в основном криолит и фтористый алюминий по-разному реагируют на такое воздействие.

Особенностью регулирования технологического режима на АО «КЭЗ» является то, что оно производится по температуре электролита и температуре перегрева электролита с помощью добавок фтористого алюминия, изменяющие температурные характеристики технологического режима.

Изучение поведения фтористого алюминия в таких условиях является не только актуальным, но и необходимым, поскольку его расход является одной из значимых статей себестоимости получаемого алюминия, а оптимизация его использования является одним из наиболее эффективных подходов к повышению технических и экономических показателей процесса.

Цель работы. На основе изучения температурного поля алюминиевых электролизеров и исследования поведения фтористого алюминия при электролизе, разработать мероприятия по оптимизации состава электролита и эффективному использованию фтор алюминия, способствующие повышению технико-экономических (ТЭП) электролиза. Работа проведена на промышленных электролизерах для получения алюминия АО «КЭЗ» на силу тока 322 – 325 кА.

Научная новизна полученных результатов. В работе:

- на промышленных электролизерах обоснованы физические процессы, происходящие с фтористым алюминием при электролитическом получении алюминия при использовании фторированного глинозема;
- методами математической статистики установлена взаимосвязь расхода фтор алюминия от свойств фторированного глинозема, в том числе от содержания окиси щелочных металлов и содержания фтора в нем;
- впервые разработана методика составления суточного баланса

применения фтористого алюминия при электролизе алюминия.

- разработана математическая модель оптимизации расхода фтористого алюминия в зависимости от качества и количества входного сырья, технологических параметров электролиза и других факторов

- получена эмпирическая зависимость температуры ликвидус электролита от его состава для электролизеров АО «КЭЗ».

- впервые предложен и опробован способ определения концентрации глинозема по измеренной температуре ликвидус. На способ определения получен патент на изобретение.

Практическая ценность работы. На промышленных электролизерах показаны особенности поступления и потребления фтористого алюминия при применении фторированного глинозема.

Проведена комплексная оценка взаимосвязи расхода фтористого алюминия при применении фторированного глинозема с технологическими и техническими показателями электролизеров АО «КЭЗ» на силу тока 322 кА.

Получены конкретные зависимости расхода фтористого алюминия от качества, применяемого фторированного глинозема, в том числе от содержания окиси щелочных металлов и содержания фтора в глиноземе.

Расширена нормативно-техническая база завода за счет разработки и использования методики составления суточного баланса фтор алюминия.

На основе изучения температурных характеристик электролита внесены изменения в операционные карты электролизеров, регламентирующие порядок измерения температуры электролита и эффективному использованию фтористого алюминия.

Разработаны и рекомендованы к внедрению алгоритмы корректировки состава электролита фтористым алюминием с помощью систем управления питателями фтор солей (АПФ) с учетом его суточного баланса и выполнения технологических операций.

Разработан, опробован и внедрен в системе АСУТП способ определения концентрации глинозема по измеренной температуре ликвидус.

Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения предложений по работе составил 27,443 млн долл, за счет повышения производительности и снижения потребления электроэнергии электролизеров АО «КЭЗ».

Апробация практических результатов. Материалы работы докладывались и обсуждались на: VI международной научной конференции молодых ученых «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане» (Алматы, 2012 г.), курсах целевого назначения по повышению уровня знаний специалистов АО «КЭЗ» (2013 г.), совещании технических специалистов АО «КЭЗ» (Павлодар, 2014 г.), заседании кафедры ТОО «Инновационного Евразийского университета (Павлодар, 2014 г.).

1 Влияние фтористых солей на состав электролита и технологический режим электролиза алюминия

1.1 Поведение фтористых солей при электролизе алюминия при использовании фторированного глинозема

Состав электролита, по общему мнению, является определяющим фактором для ведения устойчивого технологического процесса при электролитическом получении алюминия. По этой причине масштабные исследования по определению оптимального состава электролита были начаты практически сразу после открытия промышленного способа получения алюминия из криолит-глиноземных составов. Наиболее известные работы были опубликованы, например Федотьевым П.П. в России в 1935 году [3]. И в последующем данной проблеме было посвящено достаточно большое количество работ Российских [4-13] и зарубежных исследователей [14-20].

По современным представлениям электролит должен обладать определенными физико-химическими свойствами:

- не содержать более электроположительных ионов металлов, чем Al^{+3} , т.к. их наличие приводит к совместному разряду и уменьшению выхода по току;
- хорошо растворять глинозем во избежание нерационального расходования глинозема и выпадения его в осадок;
- быстро образовывать достаточно прочную корку и гарниссаж, для обеспечения нормального теплового режима;
- иметь минимальную температуру плавления, для обеспечения минимального расхода энергии на плавление и электролиз;
- иметь в условиях электролиза плотность электролита как можно меньше плотности металла, для обеспечения расслоения металла и электролита;
- иметь повышенную электропроводность, для получения низкого расхода электроэнергии;
- иметь пониженную летучесть для уменьшения потерь фтора.

Физико-химические свойства электролита могут быть скорректированы различными добавками, которые должны при минимальном снижении растворимости глинозема и электропроводности:

- снизить температуру начала кристаллизации расплава;
- уменьшить плотность электролита, чтобы увеличить разность между плотностью электролита и металла;
- увеличить поверхностное натяжение на границе раздела металл-электролит, чтобы снизить скорость растворения металла.

Современное промышленное производство алюминия электролизом производится в криолит-глиноземном расплаве, основной его составляющей которого является криолит с химической формулой Na_3AlF_6 или $3 \cdot NaF \cdot AlF_3$. Составляющие электролита – фторид натрия (NaF), трифторид

алюминия (AlF_3), а также сода (Na_2CO_3) применяются для корректировки его состава, а именно криолитового отношения (КО), которое является одним из основным параметров, поддерживающих процесс электролиза в оптимальных пределах. В состав электролита также входят глинозем Al_2O_3 и добавки фтористого кальция CaF_2 , магния MgF_2 и лития LiF .

Работы по обоснованию оптимального состава электролита продолжаются до сегодняшнего дня. Это связано с особенностями сырьевых составляющих электролита, в первую очередь, наличием в них примесей, глинозема и фтора.

Одним из основных принципов получения оптимального состава электролита является выбор соотношения NaF и AlF_3 . Из диаграммы плавкости такой системы (рисунок 1) видно, что при содержании AlF_3 около 10 – 12 % электролит имеет минимальную температуру плавления, что позволяет вести технологический процесс при минимальных энергетических затратах в соответствии с рисунком 1.

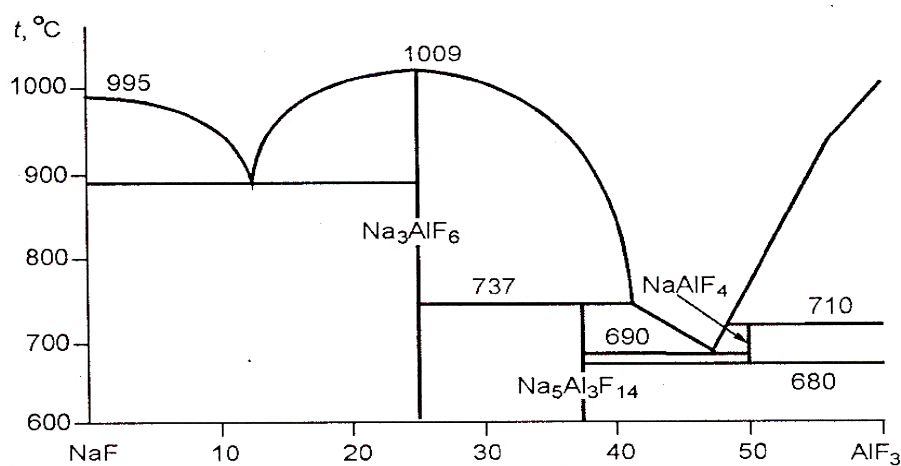


Рисунок 1 – Диаграмма плавкости системы $\text{NaF} - \text{AlF}_3$

Молярное отношение NaF к AlF_3 называют криолитовым отношением (КО). В такой шкале чистому криолиту $\text{Na}_3\text{AlF}_6 = 3 \cdot \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ соответствует $\text{КО} = 3.0$, а чистому хиолиту $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14} = 5 \cdot \text{NaF} \cdot 3\text{AlF}$ (криолит технический марок КА, КАэ, КП) и соответствует $\text{КО} = 1.67$

За рубежом используются выражения «CRYOLITE RATION» (CR) и «BATH RATIO» (BR), соотносящиеся с криолитовым отношением по формуле (1)

$$\text{КО} = \text{CR} = 2 \cdot \text{BR}, \quad (1)$$

Кислотность электролита также выражается в процентах «избыточного» AlF_3 относительно чистого криолита и обозначается как XsAlF_3 . Английское

написание – «Excess» AlF_3 in Bath, Wt. %) по формуле (2), (3)

$$XsAlF_3 = \frac{(1,5 \cdot BR)}{(1,5 \cdot (1 + BR)) \cdot 100 \cdot 0,85} , \quad (2)$$

$$XsAlF_3 = \frac{(0,75 \cdot KO)}{(1,5 \cdot (1 + 0,5 \cdot KO)) \cdot 100 \cdot 0,85} , \quad (3)$$

Криолитовое отношение по отношению к избыточному AlF_3 может быть рассчитано по формуле (4), (5)

$$KO = \frac{2 \cdot 0,6 \cdot (100 - X - XsAlF_3)}{(0,4 \cdot (100 - X - XsAlF_3) + XsAlF_3)} , \quad (4)$$

$$X = CaF_2 - Al_2O_3 - MgF_2 - LiF , \quad (5)$$

НкА₃ рассчитывает избыток AlF_3 по формуле (6)

$$XsAlF_3 = 120 - 1,2 \cdot CaF_2 - 1,2 \cdot Al_2O_3 - 1,2 \cdot MgF_2 - KO \cdot 40 +$$

$$+ KO \cdot 0,4 \cdot CaF_2 + KO \cdot 0,4 \cdot Al_2O_3 + KO \cdot 0,4 \cdot MgF_2 =$$

$$\frac{100 +}{2 \cdot 0,6 \cdot (100 - CaF_2 - Al_2O_3 - MgF_2) - 0,4 \cdot KO \cdot}$$

$$+ CaF_2 + Al_2O_3 + MgF_2 , \quad (6)$$

В процессе электролиза образуются также фториды различного состава, которые можно классифицировать как газообразные и твёрдые. Большинство этих фторидов улавливаются имеющимися системами газоочистки.

К газообразным фторидам относят те фториды, которые остаются газами при температуре окружающей среды, а именно HF , CF_4 , C_2F_6 и SiF_4 .

К твёрдым фторидам относятся Na_3AlF_6 , $Na_5Al_3F_{14}$, AlF_3 , CaF_2 . Они образуются в процессе испарения электролита, а также при их механическом увлечении при питании глинозёмом и с корки во время выделения газов электролизера (CO , CO_2).

Комплексное исследование образования фторидных выделений было проведено В. Вансайдлером на заводе Badiн компании Alcoa [18]. Было получено уравнение, связывающее общее выделение первичных фторидов с рабочими параметрами и свойствами сырья по формуле (7)

$$PF - 158,5 - 54 \cdot BR + 0,244 \cdot t + 3,77 \cdot h + 3,62 \cdot$$

$$CH_2O - 1,29 \cdot Al_2O_3 + 0,35 \cdot CaF_2 + 13,5 \cdot AE -$$

$$2,6 \cdot TR + 3,79 \cdot HFA + 9,64 \cdot H an, \quad (7)$$

где PF – общее первичное выделение фторидов, кг F/т Al;

t – температура, °C;

h – абсолютная влажность окружающего воздуха, кПа;

CH_2O – содержание влаги в глинозёме, %;

Al_2O_3, CaF_2 – содержание Al_2O_3 и CaF_2 в электролите, % масс.;

AE – наличие анодного эффекта;

TR – использование АПГ;

HFA – добавка фторидов.

Авторами были выделены следующие механизмы потерь фтора в процессе электролитического получения алюминия:

- непосредственный гидролиз электролита с образованием HF за счёт взаимодействия с влагой или углеводородами, добавляемых в электролит с глинозёмом, углеродом анода и воздухом из-под укрытий;

- испарение электролита, либо непосредственно в воздух, либо в пузырьки анодных газов;

- увлечение капелек электролита потоком воздуха или анодными газами;

- прямое фторирование анодного углерода, которое наблюдается только во время анодного эффекта;

- непосредственное увлечение газами пыли загружаемых фторидов.

По этим механизмам происходят и потери основного переменного компонента электролита – фтористого алюминия, от оптимального его содержания во многом зависят показатели процесса.

Наиболее распространенные составы электролитов промышленных алюминиевых электролизеров приведены в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 – Применяемые составы промышленных электролитов

Состав	Тради- ционный	Модифици- рованный	Кислый «пешине»
Криолитовое отношение	2,3 – 2,7	2,3 – 2,7	2,1 – 2,3
Избыток AlF_3 , %	3 – 7	5 – 7	8 – 12
Содержание CaF_2 , % (по массе)	4 – 7	4 – 7	5 – 8
Содержание MgF_2 , % (по массе)	3 – 6	1 – 5	фон
Содержание LiF , % (по массе)	фон	0 – 3	фон

Содержание Al_2O_3 , % (по массе)	1,5 – 6	1,5 – 6	1,5 – 3,5
Растворимость Al_2O_3 (предел), %	7	7	6
Температура электролита, °С	950 – 965	945 – 960	940 – 950
Перегрев электролита, °С	10 – 15	9 – 12	6 – 10

Наилучшие технико-экономические показатели были получены на «кислых» электролитах, впервые примененные фирмой «Пешине» (Франция). Применение такого состава, однако, требует применения ряда специальных мероприятий, к которым относятся применение хорошо растворимого глинозема «песчаного» типа, а также применение систем автоматизированного питания глиноземом (АПГ) и фтор алюминием (АПФ).

Работать на таком составе электролита – цель любого алюминиевого производства, в том числе и для АО «КЭЗ», для чего на заводе предпринимается ряд мероприятий направленных на обеспечение устойчивого технологического режима при КО 2.3 и ниже, что во многом определяется его обоснованным регулированием с помощью фтор алюминия.

Одним из обоснований данной положения является воздействие температуры и криолитового отношения на плавление и формирование параметров формы рабочего пространства (ФРП) – толщины гарниссажа и настyli, имеющих криолитовый модуль около 3,0, что выше оптимального криолитового отношения электролита при промышленной эксплуатации.

Расчетные изменения добавок AlF_3 с учетом изменения теплового состояния ванны и массы электролита (или ФРП) достаточно сложны и в каждом случае эффект может быть различен. Это связано с тем, что при таком способе расчета следует понимать тройную зависимость «состав электролита» – температура электролита» – «масса настyli и гарниссажа».

В теории предлагается схема их взаимодействия по формуле (8)

$$AlF_3 \rightarrow KO \downarrow \rightarrow T_l \downarrow \rightarrow T \uparrow \rightarrow Q \uparrow \rightarrow M \downarrow \rightarrow KO \uparrow \rightarrow \\ \rightarrow T_l \uparrow \rightarrow \Delta T \downarrow \rightarrow Q \downarrow \rightarrow M \uparrow, \quad (8)$$

где T_l – температура ликвидуса;

ΔT – температура перегрева электролита;

Q – тепловой поток в борт электролизера;

M – масса настyli.

По вышеизложенным причинам, общепризнано, что корректировка AlF_3 допустима только при определенных значениях температур, при которых состояние ванны может быть принято как близкое к оптимальному (равновесному) состоянию. При нарушениях равновесия теплового состояния в ту или иную сторону (холодный и особенно горячий ход), нарушаются условия стабильного существования гарниссажа и настyli (плавление / наплавление), что приводит к изменению материального баланса и состава электролита. В

таких условиях содержание AlF_3 значительно изменяется, что может привести к неправильным, а иногда и к неверным действиям по работе алгоритмов корректировки AlF_3 , принятых для условий близких к оптимальным.

При электролизе температура электролита принимается как функция только ее состава. Некоторые источники указывают на запаздывании отклика температуры от момента корректировки порядка восьми часов. Однако, в любом случае, соотношение NaF/AlF_3 будет являться единственным параметром, определяющим состав и, соответственно, температуру.

Фтористый алюминий – порошок белого или розоватого цвета получаемый искусственным путем. Имеет молекулярную массу 83,97, плотность 2,88 г/см³ (при 20°C), температура кипения 1270°C и возгоняется при плавлении.

Физико-химические составы криолита и фторида алюминия определяются соответствующими ГОСТам и приведены в соответствии с таблицей 2 [21,22].

Таблица 2 – Физико-химический состав фторида алюминия (ГОСТ 19181-78)

Наименование показателя	Сорт	
	высший	первый
Потери при прокаливании, %, не более	2,5	3,5
Массовая доля фтор алюминия (AlF_3), %, не менее	93	88
Массовая доля окиси алюминия (Al_2O_3), %, не более	4	7
Массовая доля суммы двуокиси кремния и окиси железа ($\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), %, не более	0,3	0,4
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,1	0,2
Массовая доля пятиокиси фосфора (P_2O_5), %, не более	0,05	0,05

Как видно, требованиями существующего ГОСТа предъявляются достаточно жесткие требования к промышленному фториду алюминия, особенно по содержанию примесей в нем.

При промышленной эксплуатации концентрация фтористого алюминия в электролите изменяется вследствие действия различных технологических факторов – добавки глинозема, изменения температуры и напряжения, проведении технологических операций и других факторов.

И.П. Васюниной дается следующее расчетное изменение содержания AlF_3 для ванн Содерберга, приведенное в соответствии с таблицей 3 [23].

Таблица 3 – Операции на электролизёре и изменение концентрации AlF_3

Операция	Значение
Замена анода	Колебания 0,5 %
Повышение напряжения	Колебания от 0,5 до 2 %

Анодный эффект	Колебания от 1,5 до 3 %
Перепитывание (осадок)	Колебания 0,2 %

Суммарные колебания фтористого алюминия, только за счет вмешательства в процесс могут достигать около 5 – 7 %, т.е. около одного кг на одну тонну алюминия.

Зарубежными исследователями установлено, что электролизёры с точечным питанием потребляют намного больше фторида алюминия по сравнению с балочным питанием по центру, когда глинозём предварительно просушивается между циклами питания.

Таким образом, для поддержания химического равновесия в электролите, необходимо его периодически анализировать и поддерживать оптимальный состав. Для нормальной работы электролизера фторид алюминия должен добавляться постоянно в зависимости от условий эксплуатации в соответствии с рисунком 2.

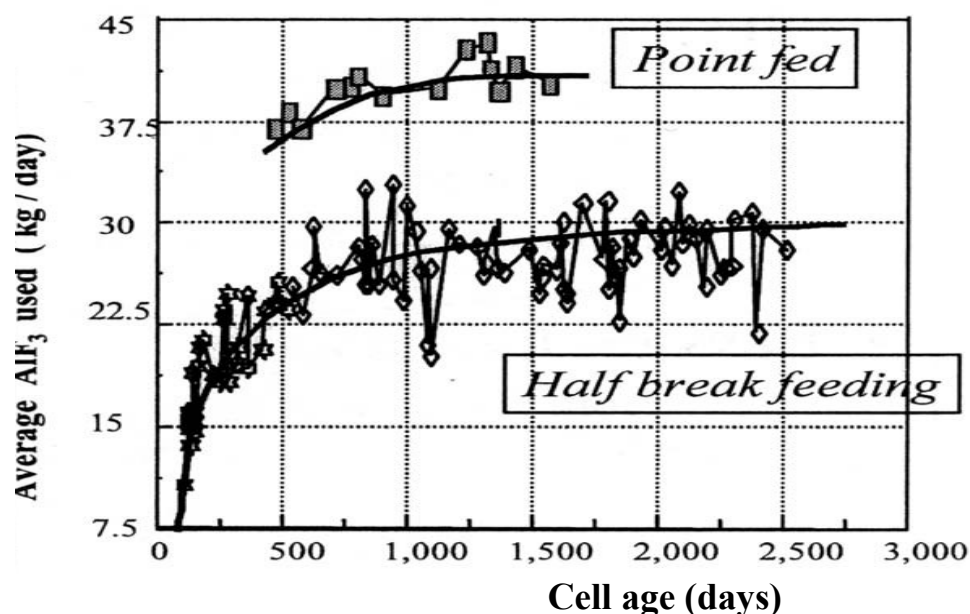


Рисунок 2 – Сравнение среднего расхода фторида алюминия при различных способах питания в зависимости от возраста электролизёра

1.2 Аналитический обзор по корректировке состава электролита фтористым алюминием

При освоении достаточно точных методов измерения температур ликвидуса и перегрева электролита, появилась возможность использовать их не только для контроля, но и для управления тепловым состоянием электролизера корректировкой состава электролита.

В этой связи, для оптимизации расхода фтористого алюминия, становится

актуальным определением основных факторов, влияющих на его расход и изыскание определяющих управляющих воздействий.

С этой целью выполнен аналитический и патентный обзор по оценке эффективности корректировки состава электролита фтористым алюминием. Патентный обзор выполнен по патентам Комитета по правам интеллектуальной собственности МЮ РК.

В 50 – 90 гг. корректировка с помощью AlF_3 производилась введением равными дозами без учета его динамических потребностей.

В более поздних патентах предлагается задание интервалов значений параметров как оценочных, в том числе КО (криолитового отношения), которое производится по эмпирически подобранному выражению [24].

В одном из патентов предусматривается разделение периодов времени работы электролизера от выливки до анодного эффекта и т.д. и соответственно различные дозы глинозема в эти периоды [25]. Поскольку анодный эффект сильно влияет и на расход фтористого алюминия (через температуру и возгон) возможно следует учитывать наличие анодного эффекта на корректировку времени дозирования питателями фтористого алюминия на КЭЗе.

Первое серьезное упоминание о корректировке фтористым алюминием для управления тепловым режимом и криолитового отношения появились в серии патентов «Пешине» (Франция) [26, 27].

В одном из них предлагается учитывать состояние электролизера по формированию на стенках ванны затвердевшего расплава, характеризуемого величиной В, называемого показателем развития корки [26]. Регулирование технологического режима производится МПР или добавлением AlF_3 . Это позволяет сократить число измерений содержания AlF_3 в электролите.

В другом патенте приоритет регулирования производится корректировкой AlF_3 и сопротивления электролизера [27]. Здесь предлагается во время заданного периода добавлять AlF_3 определяемого по формуле (9), (10)

$$Q_{\text{сумм}} = Q_{\text{инт}} - Q_{\text{зд}} - Q_{\text{т}} \quad (9)$$

где $Q_{\text{сумм}}$ – общее количество добавляемого AlF_3 за заданный период;
 $Q_{\text{инт}}$ – общие реальные потребности в трифториде; рассчитываемые по средним значениям за последние периоды работы (от 1 до 100 часов);
 $Q_{\text{зд}}$ – представляет собой (вариант)

$$Q_{\text{инт}} = Q_n + \lambda \cdot Q_{(n-1)} \quad (10)$$

где λ – коэффициент сглаживания,

Q_n – функция температуры электролита от заданной за период П,

$Q_{(n-1)}$ – то же за период П-1;

Q_{2l} – корректирующий член, учитывающий количество AlF_3 , поступающего с глиноземом;

Q_m – корректирующий член, представляющий функцию отклонения измеренной температуры электролита от заданной.

Оба вышеуказанных патента были рекомендованы для внедрения на электролизерах силой тока до 500 кА с избытком AlF_3 более 11 %, соответствующего КО менее 2,20.

Фактически на основе последнего патента, корректировка состава электролита с помощью AlF_3 производится и на нынешних заводах России и Казахстана.

Так, патентом РУСАЛа от 2006 года предусматривается поддержание измеренных значений температуры и перегрева электролита, а также избыток AlF_3 вблизи оптимальных значений [28]. Далее рассчитываются корректирующие добавки напряжения к уставке и добавки AlF_3 к базовой дозе, обеспечивающие приведение к требуемому состоянию. Эти добавки рассчитываются по математическим моделям, в которой, в частности, при расчете базовой дозы AlF_3 учитывается возраст электролизера и содержание фтора в поступающем глиноземе.

Базовая доза фторида алюминия рассчитывается по формуле (11)

$$B_F = \frac{(K_1 \cdot \ln(X) + K_2)}{Pel - A}, \quad (11)$$

где B_F – базовая доля фторида алюминия, кг/т;

K_1 и K_2 – коэффициенты, зависящие от конструкции;

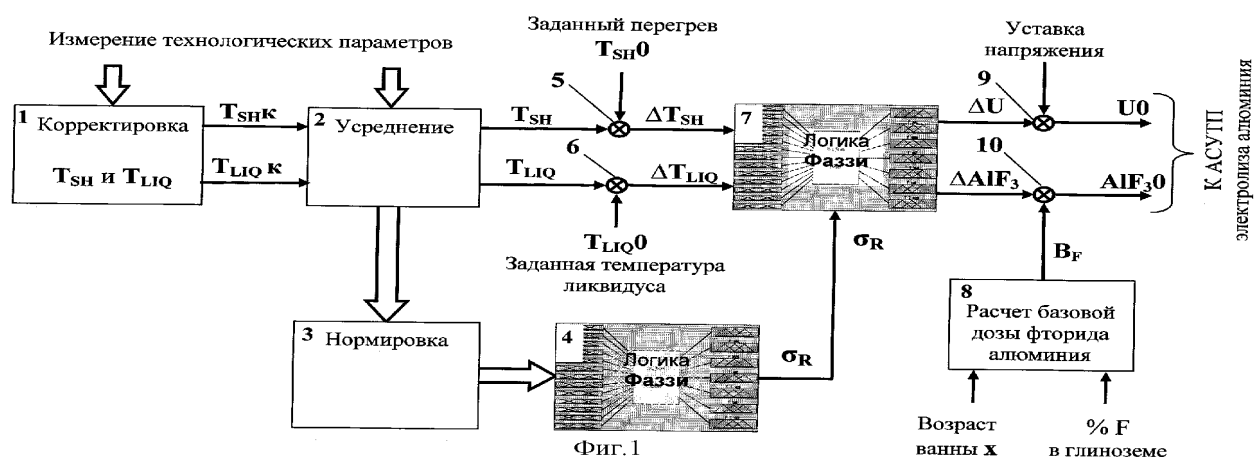
X – возраст электролизера, мес.;

A – количество подаваемого фторированного глинозема. Кг/т;

Pel – суточная производительность электролизера, т;

% F – содержание фтора во фторированном глиноземе, %.

Блок-схема управления по данному предложению дана в соответствии с рисунком 3.



1.3 Промышленные способы корректировки состава электролита с помощью фтористого алюминия

Как видно из проведенного обзора, для корректировки электролита возможно применение различных способов и параметров. Рассмотрим те из них, которые применяются на практике для расчета требуемой добавки AlF_3 .

1.3.1 Корректировка по криолитовому отношению.

Анализ состава электролита, как правило, производится по количеству избыточного фтор алюминия в электролите X_{AlF_3} по отношению к чистому криолиту. При криолитовом отношении менее 3,0 будет существовать избыток AlF_3 , который тем больше, чем меньше КО. Так, при КО 2.3 – 2.5 он составляет примерно 10 – 14 % (вес.) соответственно, при КО 2.2 – около 11 %.

Избыток AlF_3 (X_{AlF_3}) можно посчитать с учетом всех компонентов электролита по полной формуле (12)

$$X_{\text{AlF}_3} = \frac{(0,6-0,2 \cdot \text{КО}) \cdot (100 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{LiF} - \text{Al}_2\text{O}_3)}{(0,6 (1 + \frac{\text{КО}}{2}))}, \quad (12)$$

При электролизе соли лития и калия применяют достаточно редко, в силу их специфического воздействия на состав электролита. Поэтому избыток AlF_3 (X_{AlF_3}) достаточно посчитать по упрощенной формуле (13)

$$X_{\text{AlF}_3} = \frac{100 \cdot 0,876 \cdot (1,5 - \frac{\text{КО}}{2})}{(1,5 \cdot (1 + \frac{\text{КО}}{2}))}, \quad (13)$$

где 0,876 – процентное содержание фторсодержащих компонентов, устанавливается для конкретного состава электролита.

Масса избыточного количества AlF_3 в электролите также рассчитывается по формуле (14)

$$X_{\text{AlF}_3}(\text{масс}) = X_{\text{AlF}_3}(\%) \cdot M_{\text{эл}}, \quad (14)$$

где $M_{\text{эл}}$ – масса электролита, рассчитываемая как $M_{\text{эл}} = H_{\text{эл}} \cdot M_{1\text{смэл}}$;

$H_{\text{эл}}$ – текущий или плановый уровень электролита, см;

$M_{1\text{смэл}}$ – масса одного см электролита.

1.3.2 Простой способ корректировки.

При обычной корректировке применяется следующий алгоритм:

- определяется количество избыточного AlF_3 содержащегося в электролите при проведении последнего отбора проб КО и фтористых материалов;
- рассчитывается требуемый избыток AlF_3 для достижения цели по КО или по температуре, если корректировка производится по температуре;
- по разнице, с помощью корреляционного уравнения или корректирующей таблицы, рассчитывается избыток AlF_3 и его требуемое количество.

1.3.3 Усложненный способ корректировки.

Вариантом расчета AlF_3 , необходимого для корректировки, является вариант Волгоградского алюминиевого завода (ВГАЗ, Россия), в котором учитывается изменение не только КО, но и массы расплава и температуры электролита[29]. При этом общее количество отдаваемого фтор алюминия разделяется на несколько составляющих, в том числе:

- количество AlF_3 необходимое для поддержания КО (M_1);
- количество AlF_3 необходимое на корректировку КО к базовому значению (M_2). Расчет M_2 известен на КЭЗе как «Русский вариант»;
- количество AlF_3 необходимое при отличии текущей массы ($D_{мэ}$) и температуры (DM_T) электролита от базовой.

Общая масса AlF_3 для корректировки составит по формуле (15)

$$M_{кор} = \frac{((M_1) + (M_{21}) + (D_{мэ}) + (DM_1))}{K_{сырья}}, \quad (15)$$

где M_1 – нормативный расход AlF_3 необходимый для поддержания КО;

$K_{сырья}$ – константа сырья (содержание AlF_3 в отдаваемом сырье, дол.ед.

Количество AlF_3 в отдаваемом сырье указывается в сертификате на данный товар и обычно составляет 0,94 – 0,96, но может быть и меньше, особенно для сырья Полевского криолитового завода.

Каждая из составляющих формулы рассчитывается по отклонению от базового значения с введением соответствующих коэффициентов. Здесь отметим, что принимается коэффициент расхода AlF_3 на один градус изменения температуры электролита, составляющий около 0,35 кг/град.

1.3.4 Способ корректировки фирмы «Пешине».

Фирмой «Пешине» [27] предлагается во время заданного периода управления (корректировки) добавлять AlF_3 , в количестве по формуле (16)

$$Q_{сумм} = Q_{инт} - Q_{гл} + Q_m, \quad (16)$$

где $Q_{сумм}$ – общее количество добавляемого AlF_3 за заданный период;

$Q_{гл}$ – количество AlF_3 , поступающего с глиноземом;

Q_m – корректирующий член, представляющий обычно возрастающую функцию отклонения измеренной температуры электролита от заданной;

$Q_{инт}$ – общие реальные потребности в AlF_3 ; рассчитываемые по средним значениям добавлений за последние периоды работы (от 1 до 100 часов).

В одной из формул патента $Q_{инт}$ представляет собой вариант по формуле (17)

$$Q_{инт} = K \cdot Q_n + (1 - K) \cdot Q_{(n-1)}, \quad (17)$$

где K – коэффициент сглаживания;

Q_n – функция температуры электролита от заданной за период Π ;

$Q_{(n-1)}$ – то же за предыдущий период $\Pi-1$.

В данном варианте корректировки имеются следующие особенности:

- учитывается количество подаваемого глинозема. Это представляется нам правильным, поскольку с глиноземом подается 60 – 70 % от общего количества фтора, поступающего в электролизер;

- учитываются последние периоды работы (до 100 часов). Тем самым учитывается количество AlF_3 введенное в ванну за предыдущий период работы, дабы сохранить на требуемом уровне заданный (базовый, нормативный) уровень AlF_3 . Цифра 100 часов возможно объясняется периодичностью отбора проб на KO , которая по имеющейся информации составляет один раз в два – три дня, т.е. до 100 часов;

- коэффициент сглаживания K при определяемой функции температуры электролита от заданной за текущий и предыдущий периоды работы, скорее всего означает тренд (тенденцию) ее изменения. В таком случае, отслеживаются долговременные изменения в тепловом режиме в целом, а также снижаются погрешности измерения температуры, принятые по одному значению.

1.3.5 Способ корректировки фирмы «Алкан».

Фирма Алкан применяла методику корректировки, называемую ими стандартной, и предусматривающую корректировку состава как с помощью KO , так и с помощью температуры электролита.

Для расчета суточной добавки AlF_3 при корректировке KO предлагается следующее полуэмпирическое выражение по формуле (18)

$$A_i = A_o + 500 \cdot (R_i - R_t) + 200 \cdot (R_i - R_i - 1), \quad (18)$$

где A_i – суточная добавка AlF_3 ;

A_o – базовая суточная добавка AlF_3 , зависящая только от времени, прошедшего с момента пуска электролизера;

R_i – фактическое криолитовое отношение. Под R подразумевается массовое KO (Bath Ratio), равное $\frac{1}{2}$ от нашего KO (мольного);

R_t – заданное КО;
 R_{i-1} – фактическое криолитовое отношение, измеренное на сутки раньше.

Коэффициент корректировки по КО может быть рассчитан по формуле (19)

$$\frac{dR}{dA} = \frac{R \cdot (1 + R)}{M}, \quad (19)$$

где M – масса электролита, кг.

При испытаниях данного способа, коэффициент корректировки по КО составил $\frac{dR}{dA} = 0,0019 \pm 0,0005 \text{ кг}^{-1}$. Зависимость температуры электролита (T_3) от R на основании проведенного регрессионного анализа представляет собой по формуле (20)

$$T_3 = 173 \cdot R + 737 \quad (\text{коэффициент корреляции } r = 0,56), \quad (20)$$

Алгоритм управления суточной добавкой AlF_3 определяемой по разности между фактической и заданной температурой ванны рассчитывается по формуле (21)

$$A_i = A_o + 5 \cdot (T_i - RT) + 2 \cdot (T_i - T_{i-1}) \quad (21)$$

где A_i – суточная добавка AlF_3 ;

A_o – базовая суточная добавка AlF_3 , зависящая только от времени, прошедшего с момента пуска электролизера;

T_i, R_t – фактическая и заданная температура ванны;

T_{i-1} – фактическая температура ванны, измеренная на сутки раньше.

При испытаниях данного способа корректировки, температура электролита поддерживалась на уровне, близком к оптимальному, а КО свободно изменялось в пределах ожидаемого интервала. Данный алгоритм наиболее близок по «философии» применяемой на АО «КЭЗ».

При разработке алгоритма отмечается тот факт, при корректировке AlF_3 обеспечивается относительно быстрое воздействие на параметры регулирования. В течение трех суток коэффициенты корреляции между ними падают ниже предела значимости ($R = 0,34$) и остаются на низком уровне в течении длительных сроков. Исходя из этих данных, не рекомендуется учитывать регулируемые параметры на срок более трех суток.

По оценке специалистов фирмы «Алкан», оба метода корректировки как по КО, так и по температуре электролита абсолютно эквиваленты, однако регулирование по измеренной температуре позволяет уменьшить запаздывание

между измерением и корректирующим воздействием. Кроме этого, при непрерывном измерении температуры электролита появляется возможность полной автоматизации процесса электролиза.

1.3.6 Способ корректировки по базовой дозе.

РусАЛом предлагается рассчитывать равномерную подачу фтористого алюминия по базовой дозе, который рассчитывается по формуле (22)

$$BF = \frac{(K_1 \cdot L_n(X) + K_2)}{P_{el} - A \cdot \% F}, \quad (22)$$

где BF – базовая доля фторида алюминия, кг/т;

K_1 и K_2 – коэффициенты, зависящие от конструкции;

X – возраст электролизера, мес.;

A – количество подаваемого фторированного глинозема. Кг/т;

P_{el} – суточная производительность электролизера, т;

$\% F$ – содержание фтора во фторированном глиноземе, %.

В других источниках, формула расчета потерь AlF_3 , выглядит по формуле (23)

$$M_{AlF_3} = K \cdot (30,75 - \frac{20385}{T} - \frac{4,0705}{Age} - 0,517 \cdot CR_2), \quad (23)$$

где M_{AlF_3} – потери AlF_3 , по упрощенной модели;

Age – возраст электролизера;

K – коэффициент.

В последней формуле при расчете потерь фтор алюминия учитывается как температура электролита, так и КО. Также отмечается необходимость учета инерционного характера изменения КО при колебаниях дозы AlF_3 , связанного с плавлением настелей и возможного изменения состава электролита.

Отметим также, что при расчете базовой уставки и потерь фторалюминия в формулах РусАЛа учитывается возраст электролизера [30]. На наш взгляд, это принципиально неверно, поскольку пропитка футеровки фтор солями действительно происходит, но, в основном, за счет диффузии фтористого натрия, а фтористый алюминий в данном процессе практически не участвует. Кроме того, пропитка футеровки, как правило, заканчивается в основном после 12 месяцев эксплуатации, а сейчас, при применении специальных защитных материалов типа СБС, пропитка значительно уменьшена и заканчивается через 4 – 6 месяцев. По этой причине, учет возраста ванны верен по отношению к расходу фтора в электролизере, но не к расходу фтористого алюминия.

1.3.7 Способ корректировки по тренду.

Попытки учесть тренд (тенденцию) в расчете суточной дозировки AlF_3 за определенный период предпринял СУАЛ в нескольких вариантах.

В одном случае, задание на корректировку AlF_3 рассчитывается по тренду KO или температуры перегрева за определенный период по формуле (24), (25)

$$\text{Задание } (AlF_3) = \text{Норма (расчет)} + (K\text{Опредсказ} - K\text{Оцель}) \cdot \text{Норма}, \quad (24)$$

$$\text{Рекомендация} = \text{Базовая уставка} + \text{Изменение}, \quad (25)$$

где *Норма (расчет)* – тенденция по отданному сырью за период;

KОпредсказ – KO по тенденции за определенный период;

KОцель – целевое значение KO .

Рекомендация – рекомендуемая доза AlF_3 ;

Базовая уставка – сырья на восполнение потерь (3 – 4 кг);

Изменение – отфильтрованное значение базовой уставки с учетом тренда по расчетной температуре перегрева за определенный период.

Температура электролита измеряется, а температура ликвидуса и перегрев рассчитывается.

Как видно, в обоих методах, расчет суточного потребления AlF_3 учитывает количество отданного AlF_3 , KO и температуру за определенный период. Тенденция параметров рассматривается на основании трех значений параметров, как правило, составляющих шесть дней, т.е. время трех последних измерений KO , CaF_2 и MgF_2 .

Оба этих метода, несмотря на правильный подход к проблеме в целом, все же не учитывают всего многообразия процессов влияющих на изменение внутреннего состояния электролизера при корректировке электролита.

1.3.8 Корректировка по китайскому варианту для АО «КЭЗ».

При пуске Казахстанского электролизного завода китайской стороной был передан вариант корректировки состава, учитывающий отклонение криолитового отношения от заданного значения и массу электролита. Расчет базовой уставки производится по формуле (26)

$$AlF_3 = 3,4 \cdot \frac{(P \cdot (K1 - K2))}{(K2 \cdot (K1 + 2))}, \quad (26)$$

где P – масса электролита;

$K1$ и $K2$ – заданное и фактическое значение KO (массовое) или по западной терминологии $BR = \text{Bath Ratio}$, в отличие от привычного нам мольного KO (на западе $CR = \text{Criolite Ratio}$) $CR = 2 \cdot BR$, т.е. величина «нашего» мольного KO в два раза выше массового KO .

Судя по предлагаемой формуле, предлагается некий упрощенный компромиссный вариант учета корректировки как по отклонению KO от норматива, так и учет изменения массы электролита как функции состояния гарниссажей и настелей. При отклонениях технологического хода ванны от нормального, его состояние может быть учтено изменением цены одного см электролита, что делает корректировку более точной.

Выводы по главе 1.

Из проведенного обзора известных методов корректировки состава электролита можно сделать следующие выводы:

- в связи с появлением точных методов измерения температуры ликвидуса и перегрева электролита появилась возможность использования данных параметров для более точной корректировки состава электролита и приведения технологического состояния электролизера в желаемые диапазоны параметров;

- корректировка состава производится в основном по двум параметрам: температуре перегрева и криолитовому отношению (KO), которые оказывают наиболее существенное значение на состав. В отдельных случаях учитывается ранее отданное фтористое сырье и его потребление за несколько дней, а также количества отданного глинозема;

- изменение криолитового отношения производится изменением добавок фтористого алюминия. Для расчета корректирующих добавок в состав электролита широко используются математические модели и эмпирические формулы для их определения;

- применяется много разнообразных способов корректировки состава электролита, что требует экспериментального изучения данного вопроса для использования на конкретном типе электролизеров, а, в нашем случае, для электролизеров и технологических режимов применяемых на АО «КЭЗ».

2 Использование фтористого алюминия на промышленных электролизерах АО «КЭЗ»

2.1 Особенности применения фтористого алюминия на АО «КЭЗ»

При электролитическом способе получения алюминия, фтористый алюминий является одним из наиболее значащих сырьевых материалов, влияющих на себестоимость получаемого алюминия.

Цена фтористый алюминий является наибольшей для применяемых сырьевых материалов и превышает, например, в два раза стоимость анодов, в пять раз цену на глинозем, в 1,5 – 3,0 раза другие материалы.

Несмотря на сравнительно невысокий расход 15 – 25 кг на одну тонну получаемого алюминия, фтористый алюминий занимает третье место по вкладу сырьевых материалов в себестоимость алюминия, после глинозема (расход около 2000 кг на одну тонну) и обожженных анодов (расход около 500 кг на одну тонну). Структура производственной себестоимости товарного алюминия на электролизерах АО «КЭЗ» за март 2013 года приведена в соответствии с рисунком 4.

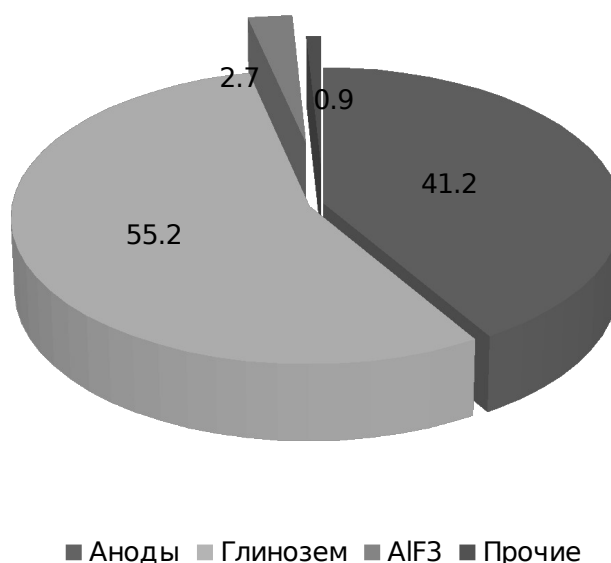


Рисунок 4 – Структура составляющих используемого сырья в себестоимости товарного алюминия, %

Промышленный цикл использования фторалюминия на АО «КЭЗ» приведен ниже и включает в себя следующие основные действия:

- доставку AlF_3 от поставщика (Китай) по железной дороге;
- распределение AlF_3 от склада до систем раздачи, в том числе в технологические силоса и бункера корпусных кранов;

- отдача AlF_3 непосредственно на электролизер различными способами:
- вручную с помощью специализированных машин
- автоматически с помощью механизмов автоматической подачи фтор солей (АПФ), установленных непосредственно на электролизере в соответствии с рисунком 5.

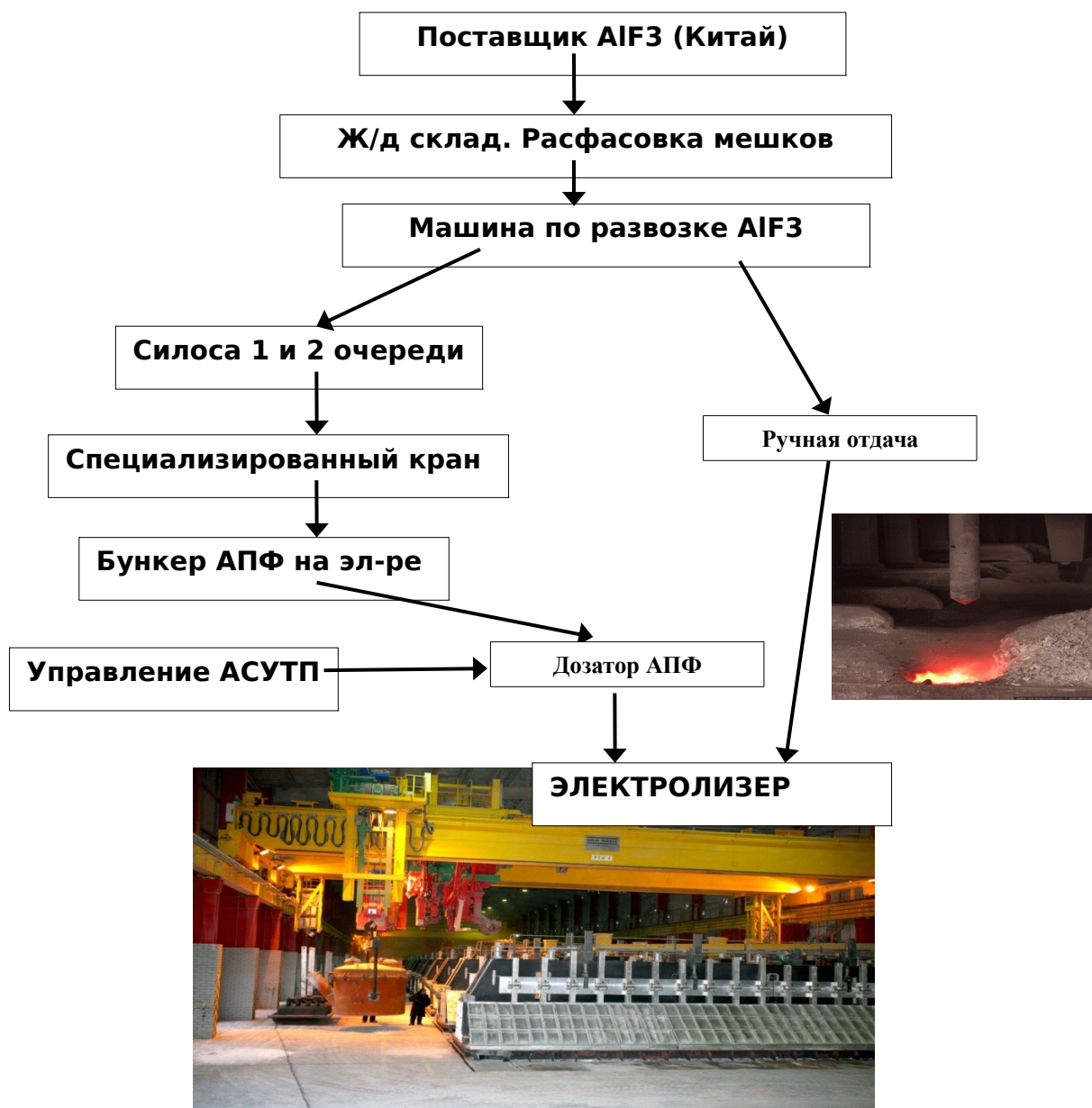


Рисунок 5 – Схема использования фтористого алюминия на АО «КЭЗ»

Автоматическая отдача фтористого алюминия в электролизер производится дозаторами механизмов АПФ. В настоящее время на КЭЗа применяются два типа электролизеров, конструкции которых различны. Электролизеры первой очереди оснащены одним механизмом АПФ, электролизеры второй очереди – двумя механизмами АПФ. Объем разовой

подачи каждого из дозаторов составляет 2,7 кг.

Фтористый алюминий отдается на ванны по заданию, выдаваемым старшим производственным мастером, который руководствуется результатами измерений температуры и специальной корректировочной таблицей. Заданная навеска распределяется и регулируется по механизмам АПФ, как правило, равномерно, с помощью системы АСУТП.

Несмотря на понимание необходимости снижения расхода фтористого алюминия, его потребление на заводе за последнее время растет, особенно на электролизерах второй очереди в соответствии с рисунком 6.

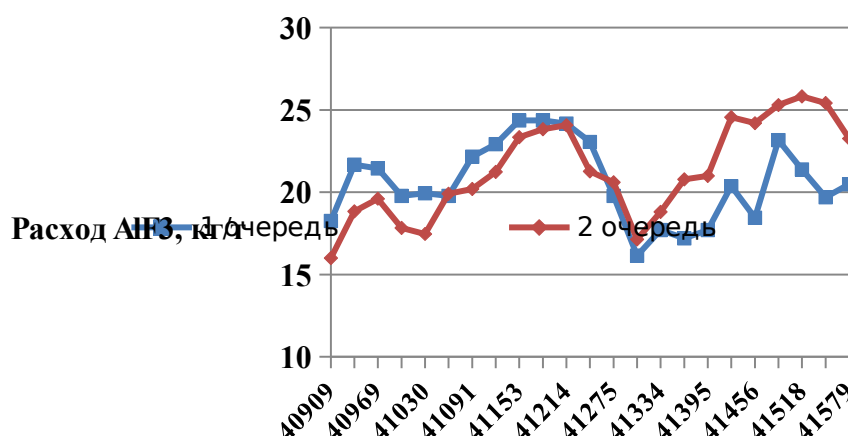


Рисунок 6 – Динамика изменения удельного расхода фтористого алюминия на электролизерах АО «КЭЗ»

Наиболее очевидным объяснением подобной динамики может быть факт «старения» эксплуатируемых электролизеров, массовая замена которых началась сравнительно недавно. Из практики известно, что «более старые» электролизеры имеют меньшую эффективность по всем показателям, по сравнению с «молодыми» ваннами. Однако при любых условиях эксплуатации всегда можно выявить резервы по минимизации избыточных потерь и более эффективному использованию поступающего фтористого алюминия. Оптимизация расхода фтористого алюминия при промышленном электролизе обусловлена не только экономическими, но и экологическими, социальными и другими проблемами его использования. В левой части рисунка приведены проблемы его использования, в правой части – поставленные цели и решения, способствующие их достижению. Для условий использования фтористого алюминия в электролизере можно выделить следующие основные факторы – технология, экология и социальные вопросы, экономика и организация производства. Рассмотрим каждую из позиций применительно к условиям АО «КЭЗ».

Экономика и организация производства. Важность проблемы обусловлена высокой стоимостью фтористого алюминия, наивысшей из применяемых

материалов, а также зависимостью его качества от поставщиков. В практике электролиза известны случаи, когда изменение технологии получения фторалюминия приводило к изменению его качественной структуры, снижающей сыпучесть – одно из основных его свойств, обеспечивающих стабильную работу дозаторов АПФ. Решение проблемы представляется в снижении общего потребления фтор алюминия и его поставки от одного поставщика, с периодической оценкой качества и устранением замеченных недостатков. Особенности применения фтористого алюминия на алюминиевых электролизерах в графическом виде показаны в соответствии с рисунком 7.

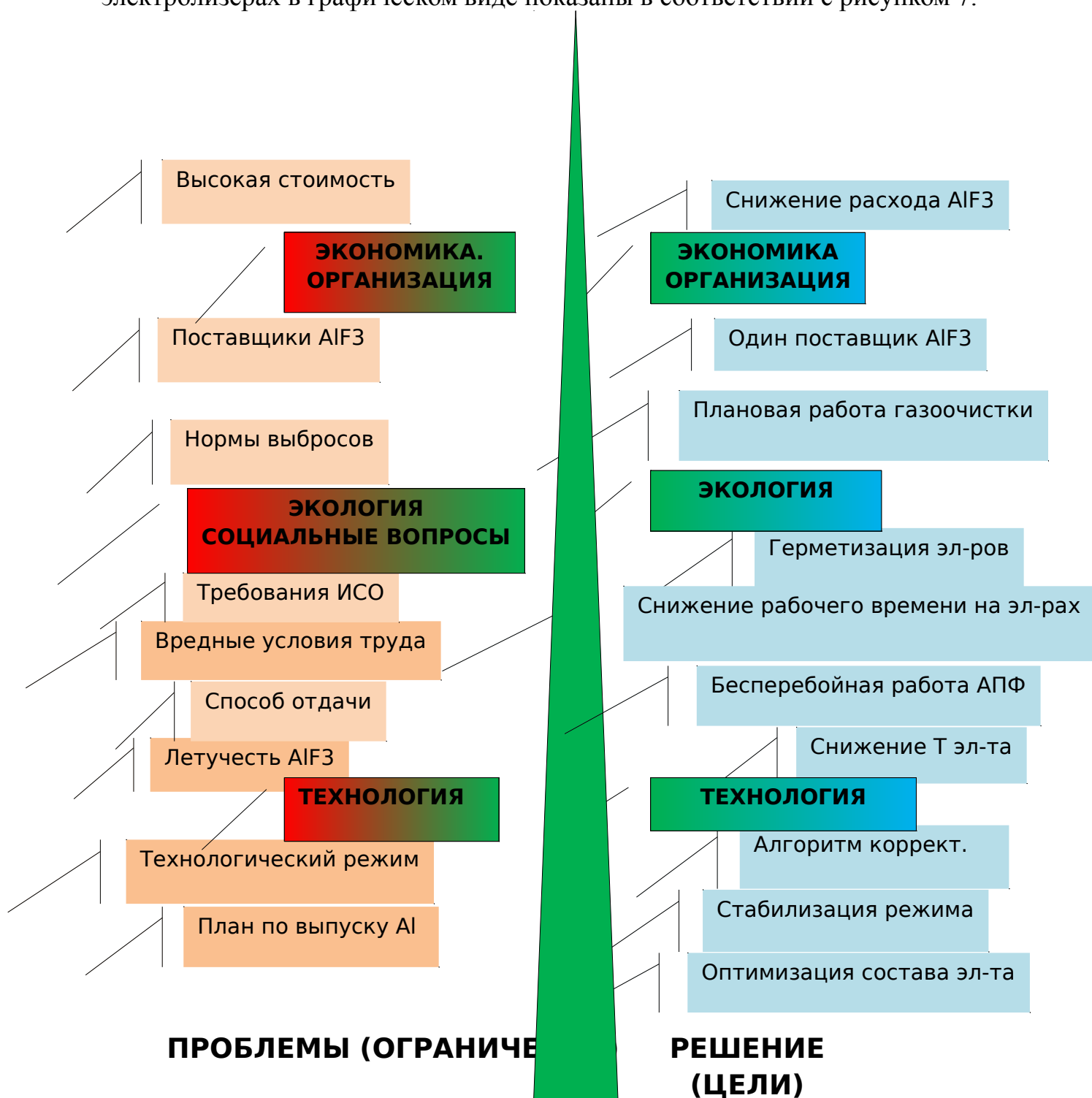


Рисунок 7 – Особенности применения фтористого алюминия

Экология и социальные вопросы. Фтористые соединения, применяемые при электролизе, в том числе и выделяемые в процессе эксплуатации являются вредными, что влияет на обслуживающий персонал и условия его работы. Обязательным условием производства на АО «КЭЗ» является его соответствие требованиям международных стандартов, законодательных и нормативных документов Республики Казахстан.

На Казахстанском электролизном заводе внедрены такие системы как ИСО 14001 «Система экологического менеджмента» и OHSAS 18001 «Система менеджмента профессионального здоровья и безопасности труда».

Руководство завода и цеха электролиза постоянно изыскивают технические и организационные резервы по возможности минимального нахождения персонала в атмосфере корпуса.

Применительно к выбросам фторидов в окружающую среду имеются соответствующие государственные нормативы по предельно допустимому количеству выбросов, что предъявляет повышенные требования к минимизации работы ванн с открытыми укрытиями, герметизации механических укрытий электролизеров, надежной работе газоочистных установок (ГОУ) и других устройств.

Технология. Собственно производство алюминия электролитическим способом, упрощенно называемое технологией электролиза является основным фактором, определяющим практически все показатели эффективности производства.

Влияние технологии на расход фтористого алюминия разнообразно и часто противоречиво, в силу комплексной взаимосвязи и многообразия процессов, происходящих в электролизере.

Наличие разноплановых требований можно рассматривать как своего рода ограничения при внедрении какого-либо технического мероприятия направленного, например, на увеличение выпуска алюминия-сырца или выполнения Республиканской программы «Энергоменеджмент-2020».

Можно выделить следующие определяющие факторы по влиянию технологии на эффективность использования фторалюминия – качество AlF_3 (сыпучесть и летучесть), способ отдачи (вручную, АПФ, количество дозаторов), параметры технологического режима электролиза и состав электролита.

Решение технологических проблем казалось бы производится обычным «набором» технических решений – бесперебойной и надежной работой обслуживающих механизмов (АПГ, АПФ) и системы АСУТП, оптимизацией параметров, важнейшие из которых состав и температура электролита, стабилизацией технологического режима.

Однако обеспечение эффективности данных решений и их правильное выполнение требуют применения обоснованных и специализированных решений применительно к каждому конкретному типу электролизеров.

Разработке конкретных практических решений для АО «КЭЗ», с учетом имеющихся особенностей использования фтористого алюминия, и будут

посвящены последующие разделы работы.

2.2 Составление методики суточного баланса фтористого алюминия

В результате протекания процессов испарения, гидролиза, взаимодействия с оксидами щелочных и других металлов в электролитах промышленных ванн всегда имеется убыль фтористого алюминия в количестве 15 – 25 кг/т, который необходимо восполнять для поддержания оптимального состава электролита.

Поддержание состава электролита и температурного режима электролиза обеспечивается за счет добавок свежего AlF_3 , периодического ввода свежего криолита (один кг/т Al) (преимущественно на пуске) и дробленого электролита.

Добавку свежего AlF_3 осуществляют автоматической подачей через дозаторы АПФ, встроенные в систему АПГ. Отдаваемое количество распределяется равномерно в течение расчетного периода дозирования.

Наиболее эффективным методом текущего контроля за расходом AlF_3 является составление его суточного баланса. В данной работе составлен расчетный баланс с учетом его фактического поступления (прихода) и потребления (расхода) в промышленном электролизере [31].

Для большинства статей представлены зависимости от исходных параметров, удобные для расчетов. Все обозначения, встречающиеся в приведенных зависимостях, даны в тексте, а также приведены ниже.

2.2.1 Основные обозначения.

В методике использованы индексы из букв, отражающие начальные буквы шифруемых слов, либо их химические символы:

П – приход; Р – расход; Д – доля; К – количество.

При этом значок, расположенный ниже уровня основного индекса, обозначает название вещества. Значки, расположенные выше уровня символа, обозначают зоны или материалы, из которых происходит поступление или выделение того или иного вещества.

Все обозначения расположены в порядке изложения текста:

$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{сум}}$ – суммарный приход фтористого алюминия, кг/сут;

$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{фа}}$ – приход AlF_3 с товарным фтористым алюминием, кг/сут;

$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{кс}}$ – приход фтористого алюминия с криолитом свежим, кг/сут;

$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{гл}}$ – приход фторалюминия с фторированным глиноземом, кг/сут;

$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{др}}$ – приход AlF_3 с дробленным электролитом после очистки, кг/сут;

$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{об}}$ – приход AlF_3 с обратным электролитом из электролизера, кг/сут;

$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{ан}}$ – приход AlF_3 с новыми обожженными анодами, кг/сут;

$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{п}}$ – приход фтористого алюминия с возвратной пылью, кг/сут;

$\text{Д}_{\text{фа}}^{\text{фа}}$ – доля AlF_3 в товарном фтористом алюминии, доли ед.;

$\text{Д}_{\text{фа}}^{\text{доз}}$ – доза AlF_3 в дозаторах за один цикл, кг. Проектное значение – 3,0 кг, на практике оно составляет около 2,7 кг;

$\text{п}_{\text{фа}}$ – количество срабатываний дозатора фтористого алюминия, шт.;

$\text{Д}_{\text{фа}}^{\text{кс}}$ – доля фтористого алюминия в криолите свежем, доли ед.;

$K_{кс}$ – количество криолита свежего, загружаемого в электролизер в сутки, кг;
 KO – криолитовое отношение электролита;
 $D_{ф}^{гл}$ – содержание фтора во фторированном глиноземе, %.;
 $p_{гл}$ – вес Al_2O_3 , подаваемого дозаторами за один цикл (норма $0,9 \cdot 5 = 4,5$), кг;
 $n_{гл}$ – количество циклов срабатываний дозаторов глинозема, шт.;
 $D_{фа}^{об}$ – доля фтористого алюминия в оборотном электролите, доли ед.;
 $D_{фа}^{др}$ – доля фтористого алюминия в дробленом оборотном электролите из отделения очистки огарков, доли ед.;
 $K_{об}$ – количество загружаемого оборотного электролита в сутки, кг;
 $K_{др}$ – количество дробленого оборотного электролита из отделения очистки огарков, загружаемого в электролизер в сутки, кг;
 $D_{фа}^{ан}$ – доля фторалюминия в новых обожженных анодах, доли ед.;
 $K_{ан}$ – масса обожженных анодов, расходуемых в сутки, кг;
 $D_{фа}^п$ – доля фтористого алюминия в возвратной пыли, доли ед.;
 $K_п$ – количество возвратной пыли, загружаемой в электролизер в сутки, кг;
 $R_{фа}^{сум}$ – суммарный расход фтористого алюминия, кг/сут;
 $R_{фа}^н$ – расход фтористого алюминия на нейтрализацию оксидов щелочных металлов в сырье, кг/сут;
 $R_{фа}^{п.г}$ – расход фтористого алюминия с пылью и газами, кг/сут;
 $R_{фа}^{ог}$ – расход фтористого алюминия с оборотом на огарках, кг/сут;
 $R_{фа}^{ан.эф}$ – расход фтористого алюминия при анодных эффектах, кг/сут;
 $R_{фа}^{мг}$ – расход AlF_3 при взаимодействии с добавкой MgO , кг/сут;
 $R_{фа}^{сода}$ – расход фтористого алюминия на нейтрализацию соды, кг/сут;
 $R_{фа}^{фут}$ – расход фтористого алюминия на пропитку футеровки, кг/сут;
 $R_{фа}^{тр}$ – транспортные и механические потери фторалюминия, кг/сут;
 $D_{н}^{гл}$ – доля Na_2O в глиноземе, доли ед.;
 $R_{гл}$ – расход Al_2O_3 на электролитическое получение алюминия, кг/сут;
 $V_{ал}$ – суточная производительность электролизера в сутки, т;
 $D_{ал}^{ал}$ и $D_{гл}^{гл}$ – доля Al и Al_2O_3 , соответственно, в жидком металле и глиноземе, доли ед.;
 $R_{фа}^{вл}$ – потери (расход) AlF_3 за счет гидролиза, кг/сут;
 $D_{H_2O}^{гл}$ – доля влаги в глиноземе, доли ед.;
 $D_{р}^{H_2O}$ – доля влаги, участвующей в реакции гидролиза, доли ед.;
 $D_{фа}^{ог}$ – доля фтористого алюминия в обороте на огарках, доли ед.;
 $K_{эл}^{ог}$ – масса оборотного электролита на один отработанный анод, кг;
 $\tau_{аэ}$ – длительность анодного эффекта, мин;
 $N_{аэ}$ – частота анодных эффектов, шт/сут;
 $D_{фа}^{пена}$ – доля фтористого алюминия в угольной пене, доли ед.;
 $K_{пена}$ – количество снятой угольной пены, кг/сут;
 $D_{мг}^{мг}$ – доля MgO в добавке, доли ед.;

K_{Mg} – кол-во добавки MgO , загруженной в течение суток, кг;

$K_{\text{сода}}$ – количество соды, загруженной в электролит в течение суток, кг;

$R_{\text{фут}}^{\text{фут}}$ – расход фтора на пропитку футеровки, кг/т Al .

2.2.2 Приходная часть баланса.

Источники прихода фторида алюминия включают:

- с товарным фтористым алюминием ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{фа}}$);
- с криолитом свежим ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{кс}}$);
- с фторированным глиноземом ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{г}}$);
- с дробленным оборотным электролитом из отделения очистки огарков ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{об}}$);
- с оборотным электролитом из электролизера ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{об}}$);
- с новыми обожженными анодами ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{ан}}$);
- с возвратной пылью ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{п}}$):

Приход фтористого алюминия в электролизер в сутки рассчитывается по формуле (27)

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{фа}}^{\text{сум}} = & \Pi_{\text{фа}}^{\text{фа}} + \Pi_{\text{фа}}^{\text{кс}} + \Pi_{\text{фа}}^{\text{г}} + \\ & + \Pi_{\text{фа}}^{\text{об}} + \Pi_{\text{фа}}^{\text{ан}} + \Pi_{\text{фа}}^{\text{п}}, \end{aligned} \quad (27)$$

2.2.2.1. Приход фтористого алюминия с товарным фтористым алюминием ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{фа}}$) рассчитываем из выражения по формуле (28)

$$\Pi_{\text{фа}}^{\text{фа}} = D_{\text{фа}}^{\text{фа}} \cdot D_{\text{доз}}^{\text{фа}} \cdot n_{\text{фа}}, \quad (28)$$

С учетом фактического содержания AlF_3 в дозаторах, равное 2,7 кг по формуле (29)

$$\Pi_{\text{фа}}^{\text{фа}} = 0,96 \cdot D_{\text{доз}}^{\text{фа}} \cdot n_{\text{фа}}, \quad (29)$$

2.2.2.2. Приход фтористого алюминия с криолитом свежим ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{кс}}$) по формуле (30)

$$\Pi_{\text{фа}}^{\text{кс}} = D_{\text{кс}}^{\text{фа}} \cdot K_{\text{кс}}, \quad (30)$$

Криолит свежий с КО от 1,7 до 3,0 состоит из смеси криолита $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ и хиолита $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$. Зная фактическое значение КО криолита свежего можно рассчитать $D_{\text{кс}}^{\text{фа}}$ по формуле (31)

$$D_{\text{кс}}^{\text{фа}} = \frac{2}{\text{КО} + 2}, \quad (31)$$

2.2.2.3. Приход фтористого алюминия с фторированным глиноземом ($\Pi_{\text{фа}}^{\text{г}}$)

рассчитываем из выражения по формуле (32)

$$П_{гфа} = 1,1 \cdot Д_{гф} \cdot р_{гл} \cdot п_{гл}, \quad (32)$$

где 1,1 – стехиометрический коэффициент при пересчете фтора на фтористый алюминий; в составе фторированного глинозема.

Эта статья преобладающая и составляет примерно 50 – 75 % от суммарного прихода. Поэтому точность ее определения весьма важна для составления достоверного суточного поступления AlF_3 и, в основном, зависит от частоты анализов содержания фтора в поступающем глиноземе.

2.2.2.4. Приход фтористого алюминия с твердым дробленным оборотным электролитом из отделения очистки огарков ($П^{дп}_{фа}$) по формуле (33)

$$П_{дрфа} = Д_{дрфа} \cdot К_{др}, \quad (33)$$

По составу оборотный электролит около анодов должен быть более кислым, чем остальной. Действительно, по данным ЦЗЛ-ОТК АО «КЭЗа» среднее значение криолитового отношения с огарка составляет 1,99, а среднее значение AlF_3 – 28,78 %, т.е. $Д^{дп}_{фа}$ можно принять равным 0,288.

Данная статья прихода составляет около 50 % от общего прихода фторалюминия и может варьироваться в достаточно широком диапазоне от 0 до 800 кг на ванну с сутки. Однако, в данном случае, фтористый алюминий находится в составе «дробленки» на анодах и практически не поступает в электролит, не влияя на текущий баланс фторалюминия в электролите. Кроме того, большая часть дробленого электролита, находящегося на поверхности анодов, удаляется из ванны при замене огарков и при определенных соотношениях полностью соответствует приходу «дробленки».

2.2.2.5. Приход фтористого алюминия с жидким оборотным электролитом из электролизера ($П^{об}_{фа}$) рассчитываем из выражения по формуле (34)

$$П_{обфа} = 2 \cdot К_{об} (КО+2), \quad (34)$$

2.2.2.6. Поступление фтористого алюминия с новыми обожженными анодами ($П^{ан}_{фа}$) рассчитываем из выражения по формуле (35)

$$П_{анфа} = Д_{анфа} \cdot К_{ан}, \quad (35)$$

где $К_{ан}$ – масса обожженных анодов, расходуемых в сутки, кг, по расчету по формуле (36)

$$К_{ан} = (P_a - P_{ог}) \cdot N_a \cdot Ц, \quad (36)$$

где P_a , $P_{ог}$ – вес угольной части анода и огарка, кг. По заводским данным принимаем $P_a = 915$ кг, $P_{ог} = 130$ кг, $N_a = 40$ – количество анодов, шт;

Π – средний цикл замены анодов, сут. На разных бригадах завода, в зависимости от качества анодов и общей технологической обстановки цикл замены составляет 28-29 сут.

$D_{фа}^{ан}$ принимаем согласно [1] равным 0,0019.

Расчетное $\Pi_{фа}^{ан}$ для различных условий составляет 2,02 – 2,16 кг/сут.

Как видно, доля этой статьи незначительна (менее одного процента от общего поступления в электролизер AlF_3 в сутки). Эту статью можно принять постоянной (2,1 кг/сут) без значительной погрешности составления баланса.

2.2.2.7. Поступление фтористого алюминия с возвратной пылью ($\Pi_{фа}^{п}$) рассчитывается из выражения по формуле (37)

$$\Pi_{фа}^{п} = D_{фа}^{п} \cdot K_{п}, \quad (37)$$

где $D_{фа}^{п}$ – доля фтористого алюминия в возвратной пыли, доли ед., расчетное значение которого по данным [32] составляет 0,127;

$K_{п}$ – количество возвратной пыли, загружаемой в эл-р в сутки, кг.

Тогда по формуле (38)

$$\Pi_{фа}^{п} = 0,126 \cdot K_{п}, \quad (38)$$

2.2.3. Расходная часть баланса.

Источники расхода фторида алюминия включают:

- нейтрализация Na_2O , содержащегося в глиноземе ($P_{фа}^{н}$);
- гидролиз, т.е. взаимодействие фтористого алюминия с влагой сырья с образованием газообразного HF ($P_{фа}^{н.з}$);
- испарение электролита преимущественно в виде $NaAlF_4$ при обнажении поверхности электролита, в основном при замене анодов ($P_{фа}^{н.з}$);
- увлечение электролита пузырьками газа;
- со снятой угольной пеной;
- потери при анодном эффекте, в том числе с углефторидами ($P_{фа}^{ан.эф}$);
- взаимодействие с солевой добавкой MgO ($P_{фа}^{мг}$) и содой ($P_{фа}^{сод}$);
- расход с коркой (оборот) на огарках ($P_{фа}^{ог}$);
- механические потери при транспортировке ($P_{фа}^{мр}$);
- на пропитку футеровки ($P_{фа}^{фут}$).

Суммарный расход фтористого алюминия в электролизере в сутки $P_{фа}^{сум}$ рассчитывается из выражения по формуле (39)

$$P_{фа}^{сум} = P_{фа}^{н} + P_{фа}^{п.г} + P_{фа}^{ог} + P_{фа}^{ан.эф} +$$

$$+P_{\text{мгфа}} + P_{\text{содафа}} + P_{\text{трфа}} + P_{\text{футфа}}, \quad (39)$$

Большинство вышеуказанных статей расхода поддаются расчету по аналитическим формулам и приведены ниже.

2.2.3.1 Расход фтористого алюминия на нейтрализацию оксидов щелочных металлов ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), содержащихся в сырье ($P_{\text{фа}}^{\text{н}}$).

Преобладающим источником оксидов щелочных металлов является глинозем, содержащий Na_2O и на порядок меньше K_2O по отношению к Na_2O . Как правило, в сертификате на глинозем дается только содержание Na_2O , и содержание K_2O входит как составная часть в вышеуказанный сертификатный показатель. Поэтому расход фтористого алюминия по этой статье рассчитывается на основании реакции взаимодействия Na_2O с AlF_3 по формуле (40), (41)



$$P_{\text{нфа}} = 0,9 \cdot D_{\text{глен}} \cdot P_{\text{гл}} \cdot V_{\text{ал}}, \quad (41)$$

где 0,9 – стехиометрический коэффициент расхода фтористого алюминия по отношению к Na_2O ;

$D_{\text{н}}^{\text{эл}}$ – доля Na_2O в глиноземе, доли ед.;

$P_{\text{эл}}$ – расход глинозема на получение Al , кг/сут, рассчитываемый по формуле (42)

$$P_{\text{гл}} = 1889 \cdot D_{\text{алал}} \cdot D_{\text{глг}}, \quad (42)$$

где 1889 – теоретический расход глинозема, кг/т Al ;

$D_{\text{ал}}^{\text{эл}}$ и $D_{\text{эл}}^{\text{эл}}$ – доля Al и Al_2O_3 , соответственно, в жидком металле и глиноземе, доли ед. Соотношением $D_{\text{ал}}^{\text{эл}}/D_{\text{эл}}^{\text{эл}}$ можно пренебречь в расчетах.

Тогда окончательное выражение для расчета $P_{\text{фа}}^{\text{н}}$ принимает вид по формуле (43), (44)

$$P_{\text{нфа}} = 1700 \cdot D_{\text{глен}} \cdot V_{\text{ал}}, \quad (43)$$

$$V_{\text{ал}} = 0,3358 \cdot I \cdot G \cdot 24, \quad (44)$$

где $V_{\text{ал}}$ – суточная производительность электролизера, т/сут;

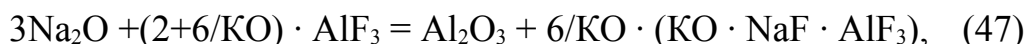
0,3358 – электрохимический эквивалент, г/А · ч;

I – сила тока, кА;

G – выход по току, %.

При нейтрализации Na_2O в глиноземе образуется дополнительное

количество электролита ($P_{\text{эл}}^{\text{н}}$), которое рассчитывается на основании промежуточных и суммарной реакций по формуле (45-47)



Тогда рассчитываем дополнительное количество базового электролита по формуле (48)

$$P_{\text{эл}}^{\text{н}} = 1,9 \cdot 1889 \cdot D_{\text{н}}^{\text{гл}} \cdot V_{\text{ал}} = 3589 \cdot D_{\text{н}}^{\text{гл}} \cdot V_{\text{ал}}, \quad (48)$$

где 1,9 – стехиометрический коэффициент образования электролита с фактическим КО по отношению к Na_2O по суммарной реакции.

Расход фтористого алюминия и образование дополнительного электролита при разных содержаниях Na_2O в глиноземе приведено в таблице 4 из расчета суточной производительности электролизера $V_{\text{ал}}$ равной 2,4 т.

Как видно, с увеличением содержания Na_2O в глиноземе заметно увеличивается и расход фторалюминия и образование дополнительного количества электролита. Следует подчеркнуть, что в некоторых опубликованных работах расход фтористого алюминия от нейтрализации Na_2O в глиноземе ошибочно оценивается на основании реакции по формуле (49) в соответствии с таблицей 4.



Таблица 4 – Расход фторалюминия и образование дополнительного электролита при нейтрализации оксидов щелочных металлов в глиноземе, кг/сут

Содержание Na_2O в глиноземе, %	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60
Доля Na_2O в глиноземе, доли ед.	0,003 0	0,003 5	0,004 0	0,004 5	0,005 0	0,005 5	0,006 0
Расход AlF_3 кг/сут	12,2	14,3	16,3	18,3	20,4	22,4	24,4
Образование дополнительного электролита, кг/сут	25,8	30,1	34,4	38,7	43,0	47,3	51,6

В этом случае, следует иметь в виду, что из участвующих в четырех молекул AlF_3 две молекулы AlF_3 идут на нейтрализацию оксидов щелочных металлов, а еще две идут на образование дополнительного количества электролита. Тогда, общий расход AlF_3 на нейтрализацию оксидов,

рассчитываемый по реакции завышен в два раза по сравнению с расходом по реакции, поскольку 2AlF_3 из свободного состояния переходит в связанное, а именно в криолит с образованием дополнительного электролита.

2.2.3.2 Расход фтористого алюминия с пылью и газами ($P_{фа}^{ng}$).

Эта статья расхода преобладает над остальными статьями расхода. Согласно опубликованным балансам по фтору [32, 33] на ее долю приходится более 60 % общего расхода, вследствие чего механизм образования потерь в виде газа и пыли требует наиболее тщательного анализа.

Образование и выделение твердых фторидов обусловлено летучестью электролита и уносом загружаемых фтористых солей, которые определяются, главным образом, упругостью пара.

Наиболее летучим является тетрафторалюминат натрия – NaAlF_4 .

При рабочей температуре электролиза доля NaAlF_4 составляет 90 % паров над электролитом в соответствии с таблицей 5 [34].

Таблица 5 – Суммарное давление пара расплавов системы NaF-AlF_3

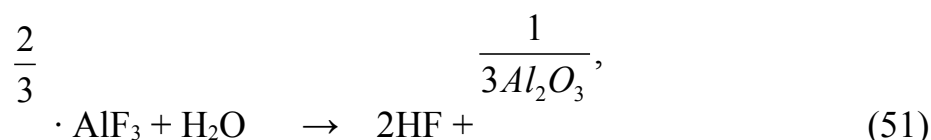
Состав	Давление пара при 1000°C, Па
$\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (NaAlF_4)	4579,9
$2,3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (базовый электролит КЭЗа)	1799,8
AlF_3	1059,9
$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	973,2
Промышленный электролит	466,6
$4\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$	278,6
NaF	77,3

Вторым по значимости источником пылевидных фторидов служит механический унос загружаемых фтористых солей и увлечение частичек электролита с его поверхности восходящими потоками анодных газов.

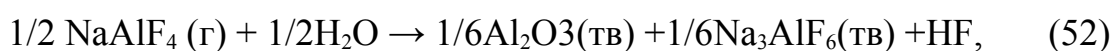
При выделении за счет летучести химический состав твердых фторидов отвечает составу возгонов, т.е. близок к смеси хиолита + фтористого алюминия, учитывая реакцию по формуле (50)



Во втором случае (механический унос) пылевидные частицы представлены фтористым алюминием, электролитом и криолитом. В отходящих газах из летучих фторидов доминирующее положение занимает фторид водорода (HF), который образуется преимущественно в результате взаимодействия фтористых солей с влагой отдаваемого сырья, в основном с влагой глинозема. Наиболее активно подвержен гидролизу фторид алюминия по формуле (51)



Эта реакция достаточно хорошо изучена. Она начинается свыше 350°C и при температуре электролиза протекает практически полностью [33]. Применение солевых добавок к электролиту и повышение концентрации глинозема снижают склонность к гидролизу фтористого алюминия [33, 35]. Второстепенным источником образования HF служит анод, в котором содержание водорода оценивается в 0,1 % [36]. Согласно [44] на долю водорода анода приходится около 8 % от общего количества образования HF. Следует отметить, что NaAlF₄ до протекания реакции может реагировать с влагой воздуха в пространстве под укрытиями электролизеров с обожженными анодами по реакции по формуле (52)

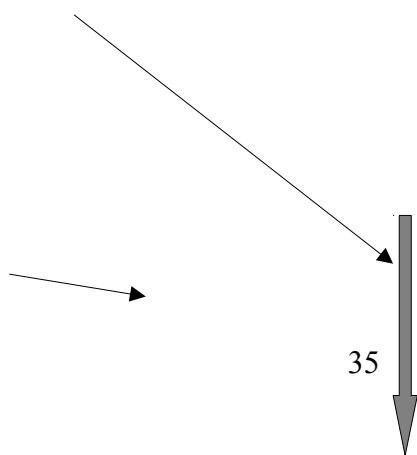


Эту реакцию называют «вторичное образование фтороводорода». Такое образование HF не приводит к дополнительным его потерям, а только изменяет соотношение газообразных и твердых фторидов, покидающих электролизер. Реакция может протекать с участием незначительной доли воды, растворенной в электролите.

Таким образом, выделение твердых и газообразных фторидов из электролизера ОА можно представить схемой, приведенной на рисунке 8.

Из анализа всех факторов и условий, определяющих расход AlF₃ с пылью и газами, а также из опубликованных работ по выделению фтора следует что каких-либо убедительных методов прямого расчета $P_{фа}^{n,2}$, особенно по удалению твердых фторидов, не существует. Все три пути удаления фторидов (испарение, унос пылевидного фторидного сырья, а также частичек электролита отходящими газами и гидролиз) не поддаются точному расчету в соответствии с рисунком 8.

Глинозем с адсорбированными фторидами и влагой



HF за счет растворенной H₂O



Вторичная реакция образования HF

Подсос воздуха через укрытие

Рисунок 8 – Схема выделений твердых и газообразных фторидов из электролизера

Для точного учета испарений в виде NaAlF_4 очень трудно учесть долю открытого поверхностей электролита при выполнении технологических операций. Уносы твердых фторидов (сырье, электролит) вообще не поддаются расчетам, т.к. невозможно оценить взаимосвязь многочисленных физико-механических свойств, таких как дисперсность материалов, склонность к сцеплению частичек, поверхностное натяжение электролита и прочих.

В отношении потерь AlF_3 за счет гидролиза, расчеты по реакции просты, но отсутствуют точные данные условий расчета по этой статье. Потери с влагой ($P_{\text{фа}}^{\text{вл}}$) составляют по формуле (53)

$$P_{\text{вл фа}} = 3,11 \cdot 1889 \cdot D_{\text{гл H}_2\text{O}} \cdot D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{р}} \cdot V_{\text{ал}}, \quad (53)$$

где 3,11 – стехиометрический коэффициент AlF_3 по отношению к H_2O ;

$D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{гл}}$ – доля влаги в глиноземе, поступающем из дозатора, доли ед.;

$D_{\text{р}}^{\text{H}_2\text{O}}$ – доля влаги, участвующей в реакции гидролиза, доли ед.;

В литературных источниках нет убедительных данных по доле влаги, участвующей в реакции гидролиза ($D_{\text{р}}^{\text{H}_2\text{O}}$) в условиях эксплуатации АПГ.

По данным [37] для электролизеров без АПГ с периодическим обрушением прогретой криолито-глиноземной корки примерно 10 % от общей влаги в глиноземе участвует в реакции. При работе с АПГ эта доля должна быть выше и, по нашей предварительной оценке, должна составлять около 15 – 20 %.

Если принять $D_{\text{р}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,15$ (15 %), а $D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{гл}} = 0,009$ (0,9 % ППП глинозема), при $V_{\text{ал}} = 2,4$ т/сут получаем $P_{\text{фа}}^{\text{вл}}$ равным 19,0 кг/сут или 7,9 кг/т Al .

Исходя из реакции, можно рассчитать количество образующегося HF по формуле аналогичной, только вместо стехиометрического коэффициента 3,11 принимаем коэффициент образования HF по отношению к H_2O , равным $2 \cdot 20/18 = 2,22$.

Тогда получаем 13,6 кг/сут HF за счет гидролиза по реакции, а с учетом поступления водорода с анодом, общее количество образующегося HF составляет $13,6/0,92 = 14,8$ кг/сут.

Для оценки, в целом, $P_{\text{фа}}^{\text{пг}}$ необходимы расчетные и инструментальные методы определения выбросов, в т.ч. HF и твердых фторидов, содержание в твердых фторидах Na , Al , F , определенные ранее [38,39,40].

Учитывая значимость этой статьи, помимо инструментальных методов определения выбросов, предлагаем оценить $P_{\text{фа}}^{\text{пг}}$ как разность между приходной и расходными статьями баланса по формуле (54)

$$P_{\text{пг фа}} = (P_{\text{фа фа}} + P_{\text{кс фа}} + P_{\text{гл фа}} + P_{\text{др фа}} + P_{\text{об фа}} + P_{\text{ан фа}} +$$

$$+ \text{П пфа}) - (\text{Р нфа} + \text{Р огфа} + \text{Р ан.эффа} + \text{Р мгфа} + \text{Р содафа} +$$

$$+ \text{Р футфа} + \text{Р трфа}), \quad (54)$$

С учетом того, что часть статей принята постоянной ($P_{фа}^{ан} = 2,1$; $P_{фа}^{мр} = 2,6$; $P_{фа}^{фут} = 2,4$ при эксплуатации электролизера от 3 месяцев до 1 года) выражение принимает вид по формуле (55)

$$\text{Р п.г фа} = (\text{П фа фа} + \text{Пкс фа} + \text{П глфа} + \text{П дрфа} + \text{П обфа} +$$

$$+ \text{П пфа}) - (\text{Р нфа} + \text{Р огфа} + \text{Р ан.эффа} + \text{Р мгфа} +$$

$$+ \text{Р содафа}) - 0,5 - 2,4), \quad (55)$$

Для ориентировочной оценки $P_{фа}^{н.г}$ можно использовать фактическое содержание фтора во фторированном глиноземе ($D_{ф}^{гл}$), принимая во внимание эффективность газоотсоса, газоочистки и другие параметры по формуле (56)

$$\text{Р п.г фа} = 1,1 \cdot D_{ф}^{гл} \cdot (\text{Р удгл} \cdot \text{Р плгл} \cdot \text{В Al}) \cdot (0,975 \cdot 0,994) =$$

$$= 1,1 \cdot D_{ф}^{гл} \cdot \text{Р удгл} \cdot \text{В Al}, \quad (56)$$

где $P_{гл}^{уд}$ – суточный удельный расход глинозема по формуле (57)

$$\text{Р удгл} = n_{гл} \cdot p_{гл} / \text{В Al} \quad \text{кг/тAl} \quad (57)$$

где $P_{гл}^{нл}$ – доля глинозема направляемая на сухую газоочистку – 0,976;

$n_{гл}$ – число срабатываний дозаторов АПГ, шт/сут.;

$p_{гл}$ – суммарный вес глинозема, подаваемого дозаторами, кг;

$D_{ф}^{гл}$ – содержание фтора во фторированном глиноземе, доли.ед.

2.2.3.3 Расход фтористого алюминия с корки электролита на огарках ($P_{фа}^{ог}$).

В огарках, транспортируемых в отделение очистки, пропитаны фторосолями в теле анода и в корке электролита, называемой «оборот с огарка». Очищенный от огарков твердый электролит возвращается для загрузки в электролизеры и называется обратный дробленый электролит.

В электролизере 40 анодов, заменяемых попарно через 28 – 29 сут. Замена анодов выполняется в двух вариантах:

- извлечение огарка анода без снятия сырья с него. По проекту масса

оборотного электролита на один отработанный анод принимается 200 кг [1].

- извлечение огарка анода со снятием сырья с него. В этом случае, можно принять, что количество оборота на один анод составит 30 – 50 кг.

Расчетная формула расхода с корки на огарках по формуле (58)

$$P_{ог\text{ фа}} = D_{ог\text{ фа}} \cdot K_{ог\text{ эл}} \cdot n_{ан}, \quad (58)$$

где $D_{ог\text{ фа}}$ – доля фтористого алюминия в корке на огарке, доли ед.;

$K_{ог\text{ эл}}$ – масса увозимого оборотного электролита на один анод, кг;

$n_{ан}$ – количество извлеченных анодов в сутки, шт.

По результатам химического анализа проб оборота с огарка, выполненный ЦЗЛ АО «КЭЗ», средний состав представляет собой: AlF_3 – 28,8 %, NaF – 29,0 %, Al_2O_3 – 36,0 %. Для такого состава КО электролита составляет – 1,99.

Тогда, для условий КЭЗа расчетная формула потерь с корки на огарках по формуле (59)

$$P_{ог\text{ фа}} = 0,288 \cdot K_{ог\text{ эл}} \cdot n_{ан}, \quad (59)$$

2.2.3.4. Расход фтористого алюминия при анодных эффектах ($P_{ан.эф\text{ фа}}$)

В балансовых расчетах за длительный период потери фтора при анодных эффектах оценивали по выбросу перфторуглеродов [38,39]. Для одного анодного эффекта потери фтора $P_{ан.эф\text{ ф}}$ рассчитываются из выражения по формуле (60)

$$P_{ан.эф\text{ фа}} = 0,2 \cdot \tau_{аэ}, \quad (60)$$

где 0,2 – кол-во фтора, теряемого в виде перфторуглеродов за 1 мин а.э;

$\tau_{аэ}$ – средняя длительность анодного эффекта, мин.

В соответствии со стехиометрическим соотношением, пересчета на фтористый алюминий, его потери за 1 анодный эффект по формуле (61)

$$P_{ан.эф\text{ ф}} = 0,2 \cdot 1,47 \cdot \tau_{аэ} = 0,294 \cdot \tau_{аэ}, \quad (61)$$

где 1,47 – стехиометрический коэффициент в пересчете с фтора на AlF_3 ;

0,294 – количество фтористого алюминия, теряемого в виде перфторуглеродов; кг/мин.

Тогда, из условия, что весь CF_4 образуется из AlF_3 , потери фтористого алюминия на анодные эффекты по формуле (62)

$$P_{ан.эф\text{ фа}} = 0,294 \cdot \tau_{аэ} \cdot N_{аэ}, \quad (62)$$

где $N_{\text{аэ}}$ – частота анодных эффектов, шт/сут.

Эта расчетная величина заметно занижена. При анодном эффекте температура электролита скачкообразно возрастает на 10-20 градусов и потери фтористого алюминия за счет испарения NaAlF_4 увеличиваются сверх расчетной величины. Очевидно, для их точной оценки следует уточнить количество перфторуглеродов, выделяющихся при анодном эффекте. Подобные работы выполняются специализированными организациями.

Исходя из практических данных, формулу потерь фторалюминия с анодными эффектами $P^{\text{ан.эф}}_{\text{фа}}$ можно представить выражением по формуле (63)

$$P^{\text{ан.эф}}_{\text{фа}} = 1.11 \cdot \tau_{\text{аэ}} \cdot N_{\text{аэ}}, \quad (63)$$

2.2.3.5 Расход фторалюминия с угольной пеной ($P^{\text{п}}_{\text{фа}}$) рассчитывается по формуле (64)

$$P^{\text{п}}_{\text{фа}} = D^{\text{пена}}_{\text{фа}} \cdot K^{\text{пена}}, \quad (64)$$

где $D^{\text{пена}}_{\text{фа}}$ – доля фтористого алюминия в пене, доли ед. По результатам анализов для КЭЗа $D^{\text{пена}}_{\text{фа}} = 0,30$

$K^{\text{пена}}$ – количество снятой угольной пены, кг/сут.

Тогда расчет данной статьи можно производить по формуле (65)

$$P^{\text{п}}_{\text{фа}} = 0,30 \cdot K^{\text{пена}}, \quad (65)$$

Для практических расчетов количество снятой пены оценивается по плановому показателю или по количеству заполненных емкостей (урны или ящики) и весу угольной пены в одной емкости.

2.2.3.6. Расход фтористого алюминия при взаимодействии с добавкой MgO в электролит ($P^{\text{мг}}_{\text{фа}}$).

MgO взаимодействует с фтористым алюминием по формуле (66), (67)



$$P^{\text{мг}}_{\text{фа}} = 1,4 \cdot D^{\text{мг}}_{\text{мг}} \cdot K^{\text{мг}}, \quad (67)$$

где 1,4 – стехиометрический коэффициент расхода AlF_3 к MgO ;

$D^{\text{мг}}_{\text{мг}}$ – доля MgO в добавке солей магния, доли ед.;

$K^{\text{мг}}$ – количество добавки, загруженной в электролит в течение суток, кг.

2.2.3.7. Расход фтористого алюминия на нейтрализацию соды ($P^{\text{сода}}_{\text{фа}}$).

В редких случаях, для корректировки КО в электролит загружают соду.

Расход фторалюминия по этой статье рассчитывается по формуле (68), (69)



$$P_{\text{сода фа}} = 0,53 \cdot K_{\text{сода}}, \quad (69)$$

где 0,53 – стехиометрический коэффициент расхода AlF_3 к соде;

$K_{\text{сода}}$ – количество соды, загруженной в электролит в течение суток, кг.

2.2.3.8. Расход фтористого алюминия на пропитку футеровки ($P_{\text{фут фа}}^{\text{фут}}$).

Известно, что процесс пропитки футеровки интенсивно протекает в первые три месяца пускового периода преимущественно с внедрением солей натрия (NaF , Na_3AlF_6), и электролит самопроизвольно закисляется. По этой причине в этот период фторалюминий не добавляют, а загружают преимущественно соду.

Из измерений теплового сопротивления центральной зоны катода во времени и фазового состава отработанной футеровки [40,41] можно заключить:

- в первые три послепусковых месяца поглощается футеровкой примерно 50 % фторсолей;

- насыщение футеровки фторсолями достигается уже через год после эксплуатации электролизера;

- в балансовых расчетах можно учитывать только период работы электролизера три месяца – один год (12 месяцев).

Согласно [32] расход общего фтора на пропитку футеровки ($P_{\text{фут ф}}^{\text{фут}}$) оценивается в 4,8 кг/тAl. Для оценки $P_{\text{фут фа}}^{\text{фут}}$ используем усредненный фазовый состав отработанной футеровки, представленной в работе [50]: Al_2O_3 – 26 %, Na_3AlF_6 – 13 %, NaF – 8 %, Na_2CO_3 – 6 %, CaF_2 – 3 %, остальное уголь и огнеупоры. Как видно, состав пропитки имеет резко щелочной характер ($\text{КО} = 6,2$). Исходя из представленного фазового состава футеровки получаем 5,2 % AlF_3 и 12,2 % общего фтора в отработанной футеровке. Тогда по формуле (70)

$$P_{\text{фут фа}} = 0,5 \cdot P_{\text{фут ф}} \cdot 5,2 / 12,2 = 0,5 \cdot 4,8 \cdot$$

$$5,2 / 12,2 = 1,0 \text{ кг/т Al}, \quad (70)$$

где 0,5 – доля фтора, идущего на пропитку футеровки после пускового периода;

$P_{\text{фут ф}}^{\text{фут}}$ – расход фтора на пропитку футеровки, равный 4,8 кг/тAl.

Тогда суточный расход фтористого алюминия на пропитку футеровки по формуле (71)

$$P_{\text{фут фа}} = 1,0 \cdot B_{\text{Al}} \text{ кг/сут}, \quad (71)$$

При V_{Al} равном проектному 2,4 т/сут $R_{фа}^{фут}$ составляет 2,4 кг/сут. Это менее 5 % от ожидаемого общего расхода фтористого алюминия.

2.2.3.9. Транспортные и механические потери ($R_{фа}^{тр}$).

$R_{фа}^{тр}$ включают не только потери при транспорте товарного фтористого алюминия, но и потери при возврате обратного электролита из отделения очистки огарков, потери при утилизации пыли в корпусах электролиза и т.д..

Как и в балансовых расчетах по фтору транспортные и механические потери принимаем 5 % от общего расхода $R_{фа}^{сум}$ или $R_{фа}^{тр}$ равным 0,05. При плановом значении расхода фтористого алюминия

$$R_{фа}^{пл} = 22 \text{ кг/тAl и } V_{Al} = 2,4 \text{ т/сут } R_{фа}^{тр}.$$

$$R_{фа}^{тр} = 0,005 \cdot 22 \cdot 2,3963 = 2,6 \text{ кг/сут.}$$

2.3 Сравнительные результаты расчетов суточного баланса фторалюминия для электролизеров АО «КЭЗ»

На основании имеющихся данных и результатов анализов, был составлен расчетный суточный баланс электролизеров АО «КЭЗ».

Исходные данные включали в себя 41 текущий параметр, в том числе содержание фтора в сырье и материалах, приход криолита и глинозема, замена анодов, обратное жидкое и твердое сырье и др. Результаты расчетов представлены в таблицах.6 -8.

Для удобства сравнения приведены результаты для вариантов расчета:

- при «средних фактических» значениях параметров;
- при «минимальных» значениях параметров;
- при «максимальных» значениях параметров.

Анализ статей баланса фторалюминия выявил следующее:

Суточный приход AlF_3 складывается в основном из 4-х статей:

- с фторированным глиноземом – 30 – 45 %, в среднем 41,8 %;
- с дробленным электролитом при засыпке устанавливаемых анодов 24 – 39 %, в среднем 24,4 %. В данном состоянии фтористый алюминий находится в незавершенном виде, не участвует в процессе электролиза и, в основном, выводится с оборотом на огарках анодов при их замене;
- со свежим фторалюминием, подаваемым через дозаторы АПФ – от 0 до 33 %, в среднем 22 %;
- с заливаемым жидким электролитом – от 0 до 15 %, около 10 %.

Суточный расход AlF_3 складывается в основном из трех статей:

- с отходящими газами и пылью – 31 – 47 % при работе газоочистки в проектном режиме, в т.ч. на гидролиз с влагой глинозема – 7 – 20 %. Данная

статья расхода в основном зависит от доли фтора во фторированном глиноземе и количестве срабатываний дозаторов глинозема;

- увозимый с огарками анодов – до 55 %, в среднем 45,5 %;
- на нейтрализацию оксидов щелочных металлов Na_2O и K_2O – 8 – 16 %.

На практике знание и применение суточного баланса AlF_3 позволяет:

- правильно учесть все изменения состава электролита (КО), возникающие в отдельные моменты (загрузки оборотного электролита, криолита, добавок, замена анодов, анодный эффект, съем пены и т.д.);
- оперативно реагировать на перечисленные скачки возмущений по составу и температуре электролита корректировкой расхода AlF_3 через АПФ;
- разработать алгоритмы автоматического управления АПФ с учетом имеющихся в заводской базе данных информации о количестве и качестве потребляемого сырья.

Данные мероприятия способствуют повышению технико-экономических показателей процесса электролиза за счет экономии фтористого алюминия и повышения производительности электролизера, а также снижению выделения вредных выбросов в соответствии с таблицей 6-8.

Таблица 6 – Баланс фтористого алюминия

Индекс	Статья	Формула расчета или факт, кг/сут
	Приход	
$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{фа}}$	С товарным фтористым алюминием	$2,88 \cdot n_{\text{фа}}$
$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{кс}}$	С криолитом свежим	$D_{\text{фа}}^{\text{кс}} \cdot K_{\text{кс}}$
$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{г}}$	С фторированным глиноземом	$1,1 \cdot D_{\text{ф}}^{\text{г}} \cdot P_{\text{г}}$
$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{др}}$	С дробленным оборотным электролитом	$0,288 \cdot K_{\text{др}}$
$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{об}}$	С оборотным электролитом из эл-ра	$2 \cdot K_{\text{об}} / (\text{КО}+2)$
$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{ан}}$	С обожженными анодами	2,1
$\text{П}_{\text{фа}}^{\text{п}}$	С возвратной пылью	$0,126 \cdot K_{\text{п}}$
	Расход	
$\text{Р}_{\text{фа}}^{\text{н}}$	На нейтрализацию оксидов щелочных металлов ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)	$1700 \cdot D_{\text{н}}^{\text{г}} \cdot V_{\text{Al}}$
$\text{Р}_{\text{фа}}^{\text{п.г}}$, в т.ч на	С пылью и отходящими газами	1. По фактическим замерам 2. Расчет по формуле
$\text{Р}_{\text{фа}}^{\text{вл}}$	На гидролиз	$5875 \cdot D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} \cdot D_{\text{р}}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{Al}}$
$\text{Р}_{\text{фа}}^{\text{ог}}$	С огарками анодов	$57,6 \cdot n_{\text{ан}}$
$\text{Р}_{\text{фа}}^{\text{ан.эф}}$	При анодных эффектах	$1,11 \cdot N_{\text{аз}} \cdot \tau_{\text{аз}}$
$\text{Р}_{\text{фа}}^{\text{пена}}$	С угольной пеной	$0,30 \cdot K_{\text{пена}}$
$\text{Р}_{\text{фа}}^{\text{Мг}}$	При взаимодействии с добавкой MgO	$1,4 \cdot D_{\text{Мг}}^{\text{Мг}} \cdot K_{\text{Мг}}$
$\text{Р}_{\text{фа}}^{\text{сода}}$	На нейтрализацию соды	$0,53 \cdot K_{\text{сода}}$
$\text{Р}_{\text{фа}}^{\text{фут}}$	На пропитку футеровки	$2,4^{2)}$

$P_{фа}^{тр}$	На транспортные и механические потери	2,6
Примечание: Формула расчета $P_{фа}^{пг} = (P_{фа}^{фа} + P_{фа}^{кс} + P_{фа}^{гл} + P_{фа}^{др} + P_{фа}^{об} + P_{фа}^{ан} + P_{фа}^{п}) - (P_{фа}^{н} + P_{фа}^{п.г} + P_{фа}^{ог} + P_{фа}^{ан.эф} + P_{фа}^{мг} + P_{фа}^{сода} + P_{фа}^{фут} + P_{фа}^{тр})$		

Таблица 7 – Суточный баланс фтористого алюминия

Обозн	статья	AlF ₃ , кг/сут			%
	приход	сред.	мин	мах	факт
$P_{фа}^{фа}$	С товарным фторалюминием	38.88	0.00	59.62	28.14
$P_{фа}^{кс}$	С криолитом свежим	0.00	0.00	18.60	0.0
$P_{фа}^{г}$	С фторированным глиноземом	74.01	33.66	96.53	53.6
$P_{фа}^{др}$	Просыпь дробленого эл-та	4.32	2.88	8.64	3.1
$P_{фа}^{об}$	С жидким оборотн. эл-том	18.8	9.6	46.5	13.6
$P_{фа}^{ан}$	С обожженными анодами	2.13	2.16	2.02	1.5

Продолжение таблицы 7

Обозн	статья	AlF ₃ , кг/сут	%	Обозн	статья
$P_{фа}^{п}$	С возвратной пылью	0.00	0.00	2.52	0.0
Расход					
$P_{фа}^{н}$	На нейтрализацию оксидов щелочных металлов (Na ₂ O+K ₂ O)	16.35	12.14	24.96	11.8
$P_{фа}^{п.г}$	С пылью и отходящими газами	76.37	34.73	99.60	55.3
$P_{фа}^{вл}$	На гидролиз	19.07	14.68	21.56	13.8
$P_{фа}^{ог}$	С огарками анодов	0.00	0.00	0.00	0.0
$P_{фа}^{ан.эф}$	При анодных эффектах	0.04	0.00	2.22	0.0
$P_{фа}^{пена}$	С угольной пеной	1.5	1.5	6	1.1
$P_{фа}^{мг}$	При взаимодействии с MgO	0	0	1.4	0.0
$P_{фа}^{сода}$	На нейтрализацию соды	0	0	5.3	0.0
$P_{фа}^{фут}$	На пропитку футеровки	2.42	2.42	2.42	1.8
$P_{фа}^{тр}$	На транспортные и мех. потери	2.6	2.6	2.6	1.9

Таблица 8 – Суточный баланс AlF₃ (просыпь дробленки без огарков), кг

Обозн.	Статья	AlF ₃ , кг/сут	AlF ₃ , кг/сут	AlF ₃ , кг/сут	%
	Приход	Сред.	Мин	Мах	Факт
$P_{фа}^{фа}$	С товарным фторалюминием	38.88	0.00	59.62	28.14
$P_{фа}^{кс}$	С криолитом свежим	0.00	0.00	18.60	0.0
$P_{фа}^{г}$	С фторированным глиноземом	74.01	33.66	96.53	53.6
$P_{фа}^{др}$	Просыпь дробленого эл-та	4.32	2.88	8.64	3.1

$P_{фа}^{об}$	С жидким обратным эл-том	18.8	9.6	46.5	13.6
$P_{фа}^{ан}$	С обожженными анодами	2.13	2.16	2.02	1.5
$P_{фа}^п$	С возвратной пылью	0.00	0.00	2.52	0.0
$P_{фа}^н$	На нейтрализацию оксидов щелочных металлов (Na_2O+K_2O)	16.35	12.14	24.96	11.8
$P_{фа,}^{п.г}$	С пылью и отходящими газами	76.37	34.73	99.60	55.3
$P_{фа}^{вл}$	На гидролиз	19.07	14.68	21.56	13.8
$P_{фа}^{ог}$	С огарками анодов	0.00	0.00	0.00	0.0
$P_{фа}^{ан.эф}$	При анодных эффектах	0.04	0.00	2.22	0.0
$P_{фа}^{пена}$	С угольной пеной	1.5	1.5	6	1.1
$P_{фа}^{Мг}$	При взаимодействии с MgO	0	0	1.4	0.0
$P_{фа}^{сода}$	На нейтрализацию соды	0	0	5.3	0.0
$P_{фа}^{фуг}$	На пропитку футеровки	2.42	2.42	2.42	1.8
$P_{фа}^{тр}$	На транспортные и механич. потери	2.6	2.6	2.6	1.9

2.4 Разработка математической модели оптимизации расхода фтористого алюминия при электролизе

Разработка методики и программы составления баланса фтористого алюминия стали основой для создания модели поведения фтористого алюминия при электролизе и решения задачи оптимизации его расхода с помощью числового математического моделирования.

Под математической моделью обычно понимают практическое и теоретическое исследование объекта, при котором изучается не сам объект, а вспомогательная система, описывающая с помощью математических зависимостей и закономерностей его изменение при заданных условиях, изменяемых в реальном диапазоне.

Эквивалентом объекта могут выступать не только сложные механизмы и агрегаты, но и физические процессы, происходящие в них.

В нашем случае объектом моделирования выбрано поведение фтористого алюминия в электролизере с выходной задачей расчета его расхода при изменении параметров качества и количества сырья, характеристик технологического режима и других параметров.

Разработанная числовая математическая модель оптимизации расхода фторалюминия в алюминиевом электролизере представлена на рисунке 9.

Для идентификации модели и определения основных управляющих воздействий были проведены соответствующие расчеты (таблица 9).

Было установлено, что помимо качества входного сырья (качество и количество фторированного глинозема – 55 %) значимыми факторами являются качество технологии (подача свежего фтористого алюминия – 56,5 %), а также количество оборота увозимого с огарками анодов (36,5 %). Регулированием

этих величин можно получить требуемую величину его поступления и потребления.

Разработанная модель позволяет решать следующие основные задачи:

- раздельный расчет составляющих баланса фтористого алюминия за произвольно выбранный период работы, в том числе прогноз;
- составление баланса фтористого алюминия с обратной связью, обеспечивающей снижение невязки расчетов менее 3 % при изменении параметров качества и количества поступающего и выходного сырья и материалов, характеристик технологического режима и других параметров;
- раздельное задание требуемого поступления и потребления фтористого алюминия при различных входных и выходных параметрах;
- задание на расчет подаваемого фтористого алюминия для обеспечения требуемого КО при различных технологических параметрах;
- расчет выбросов фтористых соединений с отходящими газами;
- накопление базы данных расчетов в электронном виде для их последующего анализа в соответствии с рисунком 9, таблицей 9.

**Заданное
КО**

Р

Печ

Рисунок 9 – Математическая модель оптимизации расхода фтористого алюминия в алюминиевом электролизере
 Таблица 9 – Влияние наиболее значимых параметров на суточный приход и расход AlF_3

	№	Наименование	Определяющий параметр диапазон изменени (ср., мин., мах.)				Расход: диапазон изменения (ср., мин, мах) / % от среднего)				
	п/п	Статья	Наименование	Ср.	Мин	Мах	Ср.	Мин	Мах	Мах-мин, кг	%
Приход	1	С дробленным обратным эл-том	Количество твердого дробленого электролита, кг/сут	600	200	800	175.97	57.60	230.4	172.8	55.5
	2	С фторированным глиноземом	Количество срабатываний дозаторов глинозема, шт/сут	1068	850	1300	74.01	33.66	96.53	62.87	23.3
	3	С товарным фторалюминием	Количество срабатываний дозатора AlF ₃ , шт/сут	16	0	23	41.47	0.00	59.62	59.62	13.1
	4	С жидким обратным электролитом	Количество жидкого обратного электролита, кг/сут	50	0	100	23.53	0.00	46.51	46.51	7.4
	Суммарно ПРИХОД (включая другие статьи)						317.11	93.42	456.2	362.78	100
Расход	1	С пылью и отходящими газами	Доля фтора во Al ₂ O ₃ , доли ед.	1.4	1.1	1.8	179.20	94.92	201.27	106.35	56.5
			Кол-во срабатываний дозаторов глинозема, шт/сут	1068	850	1300	179.20	80.68	237.86	157.18	56.5
			Эффект. газоотсоса и газоочистки	97.5 / 99.4							
	1.1	На гидролиз	Доля влаги в глиноземе, доли ед.	0.009	0.007	0.01	19.07	14.68	21.56	6.88	6.0
	2	С огарками анодов	Количество оборота, увозимого с огарком 1 анода, кг	200	138	300	115.2	79.49	172.8	93.31	36.3
			Кол-во замен. анодов, шт/сут	2	0	1	115.2	0	51.6	51.6	36.3
	3	На нейтрализацию оксидов Na ₂ O+K ₂ O	Доля Na ₂ O в глиноземе, %	0.04	0.03	0.06	16.35	12.14	24.96	12.82	5.2
	4	С угольной пеной	Количество снятой пены, кг/сут	5	5	20	1.5	1.5	6	4.5	0.5
	5	При анодн. эффек.	Количество ан. эффектов, шт/сут	2	0	1	0.04	0	2.2	2.2	0.5
	Суммарно РАСХОД (включая другие статьи)						317.31	99,34	455,56	356.22	100,1

		Итого НЕВЯЗКА ОТ ПРИХОДА, кг				0.20	5.92	-0.64		
		Итого НЕВЯЗКА ОТ ПРИХОДА, %				0.1	6.3	-0.1		

Модель включает в себя следующие основные элементы:

- блок входных исходных данных, в т.ч. характеристики качества и количества поступающего сырья;
- блок выходных данных о потреблении фтористого алюминия, в т.ч. характеристики качества выходных материалов и параметры технологического режима;
- расчетный блок составляющих поступления (семь процессов) и потребления (девять процессов) фтористого алюминия;
- накопитель базы данных в электронном виде, в формате электронных таблиц Excel или Access.

Модель предназначена для решения конкретной задачи расчета расхода фтористого алюминия при электролизе и его оптимизации заданием различных входных и выходных параметров. Задача оптимизации расхода фтористого алюминия решается изменением основных управляющих воздействий для достижения требуемой величины расхода при его приемлемом поступлении и потреблении.

Алгоритм решения данной задачи заключается в последовательном выполнении определенных процедур, а именно:

численный расчет составляющих поступления и потребления AlF_3 → сравнение с заданными величинами → корректировка определяющих параметров по обратной связи до достижения необходимого результата → составление протокола расчетов.

Особо следует отметить возможность применения модели для решения экологических задач, а именно для расчета выбросов фтористых соединений с отходящими газами.

3 Разработка практических решений по оптимизации состава электролита алюминиевых электролизеров

3.1 Оптимизация температурных характеристик электролита АО «КЭЗ»

3.1.1 Исследование плавкости электролита. В практике электролитического получения алюминия используют три вида температур, характеризующих тепловой режим и характеристики технологического режима – температуры электролита, ликвидуса электролита и его перегрева, рассчитываемого как разность между температурами электролита и ликвидуса.

Температуру электролита можно рассматривать как функцию теплового состояния электролизера, в которой основной приход тепла (около 90 %) определяется рабочим (греющим) напряжением, а переменная часть расхода тепла (10 – 20 %) зависит от утепления глиноземом анодного массива и пространства борт-анод, а также временем работы с открытой поверхностью электролита.

Формально температура ликвидуса электролита определяется только химическим составом электролита, который в наибольшей степени зависит от концентрации глинозема и содержания фторалюминия. На самом деле она представляет собой сложный параметр, зависящий не только от количественного состава, но и от соотношения входящих компонентов.

К настоящему времени накоплен большой материал по влиянию солевых добавок на температуру начала кристаллизации электролита.

Температуру ликвидуса электролита обычно определяют экспериментальным или расчетно-аналитическим методами. Наиболее простым является использование тройной диаграммы плавкости системы $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученной в лабораторных условиях.

На АО «КЭЗ» применяют специализированные приборы для измерения температуры ликвидуса электролита производства Heraeus (Бельгия) и SuperHeat Meter (Китай). Прибор Heraeus имеет меньшую погрешность измерений, поэтому результаты, полученные при его использовании можно считать более достоверными.

Совместно с Камзиным Ж.Ж. были обработаны результаты измерений температуры ликвидуса, выполненные SuperHeat Meter (502 шт) и Heraeus (639 шт). Для анализа были выбраны данные только за те дни, когда производился отбор проб электролита на содержание CaF_2 , MgF_2 , Al_2O_3 и KO .

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать температуру ликвидуса для электролитов электролизеров КЭЗа [42]. В разработанной модели расчета температуры ликвидуса был использован метод нелинейного регрессионного анализа

В качестве исходных данных было принято массовое содержание компонентов электролита в процентах от общего – глинозема (Al_2O_3),

фтористого алюминия (AlF_3), фтористых кальция (CaF_2) и магния (MgF_2).

Вследствие того что методики измерений и калибровки для приборов SuperHeat Meter и Heraeus были различны, результаты расчетов температуры ликвидуса были разделены.

По совокупности факторов (минимум дисперсии и стандартного отклонения), температура ликвидуса наиболее достоверно описывается следующими эмпирическими уравнениями:

- по данным измерений прибором Heraeus (Бельгия) по формуле (72)

$$\begin{aligned} T_{\text{лик}} = & 1010 - 140,06247 \cdot \text{CaF}_2 + 13,73727 \cdot (\text{CaF}_2)^2 - 1,00513 \cdot \\ & \cdot (\text{AlF}_3 \cdot \text{CaF}_2) + 18,90011 \cdot \text{AlF}_3 - 0,88156 \cdot (\text{AlF}_3)^2 - 0,09102 \cdot \\ & \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlF}_3) - 24,68225 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 4,91750 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^2 + \\ & + 801,25048 \cdot \text{MgF}_2 - 566,55756 \cdot (\text{MgF}_2)^2, \end{aligned} \quad (72)$$

По данным измерений SuperHeat Meter (Китай) по формуле (73)

$$\begin{aligned} T_{\text{лик}} = & 1010 - 42,58091 \cdot \text{CaF}_2 + 5,15131 \cdot (\text{CaF}_2)^2 - 1,78209 \cdot (\text{AlF}_3 \cdot \\ & \cdot \text{CaF}_2) + 22,48303 \cdot \text{AlF}_3 - 0,65083 \cdot (\text{AlF}_3)^2 - 2,20279 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \\ & \cdot \text{AlF}_3) + 13,42 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,13905 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^2 - 85,85622 \cdot \\ & \cdot \text{MgF}_2 + 54,52960 \cdot (\text{MgF}_2), \end{aligned} \quad (73)$$

По расчетам по вышеприведенным формулам, изменению температуры ликвидуса ($T_{\text{л}}$) на один градус соответствует изменение содержания:

- KO на 0,0136 (Heraeus) / 0,0135 (SuperHeat Meter);
- AlF_3 (избыток) на 0,2126 % (Heraeus) / 0,2112 % (SuperHeat Meter);
- Al_2O_3 на 0,0175 % (Heraeus) / 0,0157 % (SuperHeat Meter);
- CaF_2 на 0,0039 % (Heraeus) / 0,0004 % (SuperHeat Meter);
- MgF_2 на 0,0005 % (Heraeus) / 0,0047 % (SuperHeat Meter).

На наш взгляд, использование данных формул при корректировке температурных характеристик приведет к меньшей ошибке, чем их прямое инструментальное измерение. Погрешности измерений температур обоими методами будут примерно одинаковы (0,5-1,5 %), однако использование расчетных формул для определения температур ликвидуса позволяет

избавиться от дорогостоящих измерений и управлять технологическим процессом при отсутствии экспериментальных данных о температуре ликвидуса, в том числе и для корректировки состава электролита.

3.1.2 Разработка способа определения концентрации глинозема в электролите по температуре ликвидуса и его использование в АСУТП.

Поддержание концентрации глинозема в оптимальном диапазоне 1,5 – 2,0 % – приоритетная задача при ведении технологического процесса в современных системах АСУТП. Однако достаточно надежных способов ее оперативного определения в настоящее время не имеется.

Исходя из полученных эмпирических формул расчета температуры ликвидуса электролита, нами был предложен способ определения концентрации глинозема в электролите.

Способ основан на следующем. Температура ликвидуса (плавления) электролита T_l зависит от его состава и, в первую очередь, от концентрации глинозема в нем ($C_{Al_2O_3}$), криолитового отношения (КО), содержания фтористого кальция (C_{CaF_2}) и фтористого магния C_{MgF_2} . При постоянной заданной подаче фтористого алюминия в электролит, его криолитовое отношение изменяется незначительно. Содержание фтористого кальция (C_{CaF_2}) и фтористого магния (C_{MgF_2}) практически не изменяются в процессе эксплуатации и могут быть приняты по результатам предыдущих анализов производимых 1 раз в 1-2 недели. Таким образом, единственным переменным текущим параметром для температуры ликвидуса является концентрация глинозема, которая может быть определена по измеренной или расчетной температуре и составу электролита.

Решением квадратичного уравнения для концентрации глинозема $C_{Al_2O_3}$ в электролите, входящей составляющей частью в расчетную формулу температуры ликвидус была получена формула для электролизеров второй очереди по формуле (74)

$$C_{Al_2O_3} = K_1 - 0,814 \cdot \quad , \quad (74)$$

где K_1 и K_2 – коэффициенты уравнения.

K_1 является функцией только криолитового отношения КО (или избытка трифторида алюминия) и рассчитывается по формуле (75)

$$K_1 = 9,18 - 0,544 \cdot (\text{изб. } AlF_3), \quad (75)$$

где изб. AlF_3 – избыток трифторида алюминия, относительно чистого криолита, который рассчитывается по известной формуле.

В реальном диапазоне изменения криолитового отношения (КО) 2,15 – 2,5 для электролизеров КЭЗа коэффициент K_1 составляет 2 – 5 %. K_2 является функцией состава электролита и рассчитывается по формуле (76)

$$K_2 = -1010 + \frac{(1,642 \cdot C \text{ AlF}_3 - 27,73) 2}{12,08} + 2,15 \cdot C \text{ CaF}_2 +$$

$$+ 1,51 \cdot C \text{ CaF}_2 - 0,997 \cdot (C \text{ CaF}_2 \cdot C \text{ AlF}_3) + 4,08 \cdot C \text{ AlF}_3 + 0,453 \cdot$$

$$\cdot C \text{ AlF}_{32} - 130,96 \cdot C \text{ MgF}_2 + 93,18 \cdot C \text{ MgF}_{22}, \quad (76)$$

В реальном диапазоне изменения этих составляющих состава электролита величина K_2 изменяется от минус 955 до минус 935°C.

Погрешность определения концентрации глинозема по данной формуле не превышала 0,3 %, что практически находится на уровне погрешности определения концентрации глинозема химическим или иным способом.

На данное предложение «Способ оперативного определения концентрации глинозема в электролите алюминиевого электролизера» и получен патент на изобретение № 17186 от 16.08.2012 [43].

Технический эффект изобретения заключается в определении концентрации глинозема непосредственно при измерении температуры ликвидус, что может быть использовано на практике для оперативной корректировки параметров режима по алгоритму, блок-схема которого приведена на рисунке 10.

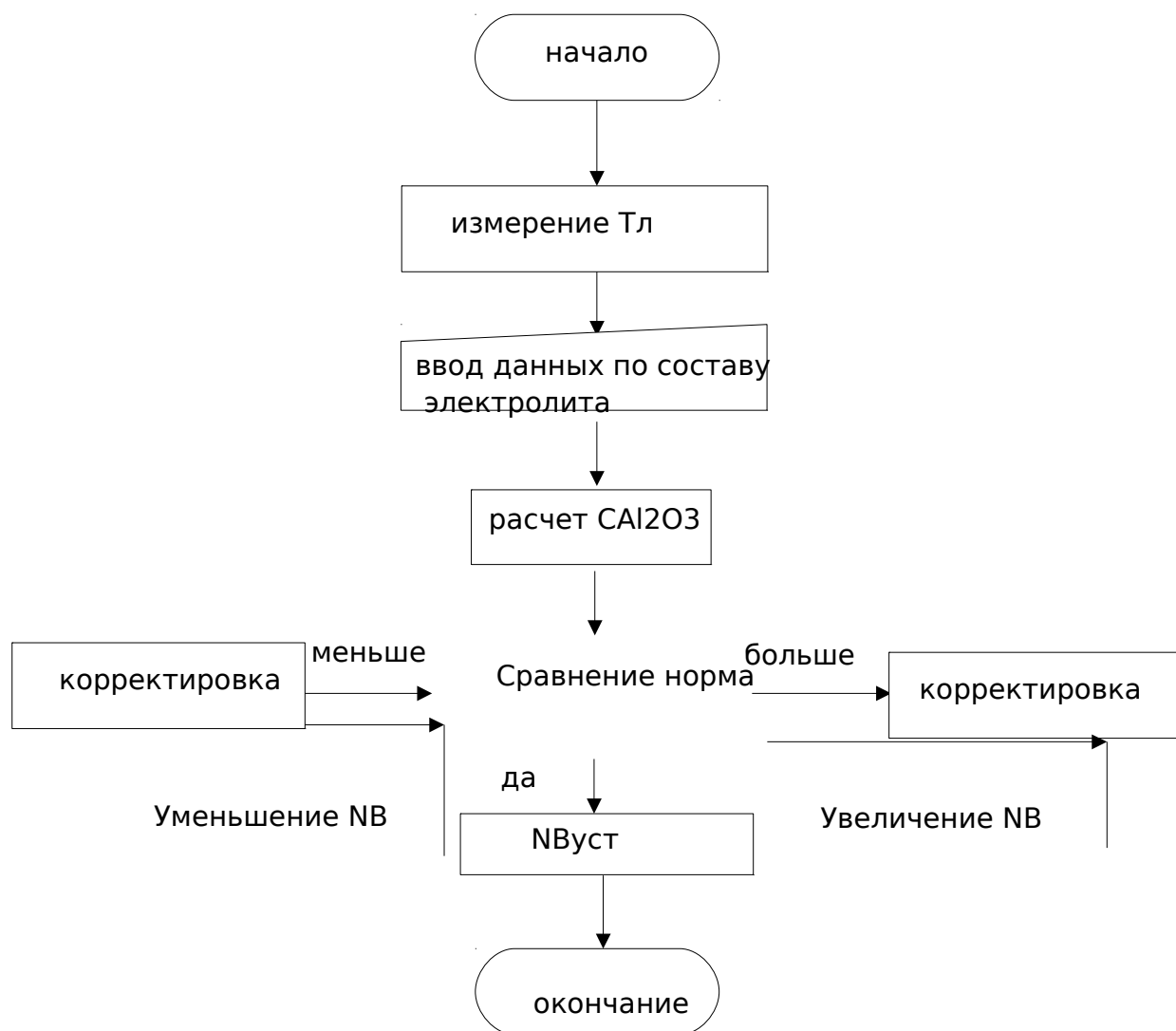


Рисунок 10 – Блок-схема управления технологическим режимом с использованием концентрации глинозема

Полученное значение концентрации глинозема в электролите сравнивается с заданным значением базовой уставки питания ($NB_{уст}$) и принимается решение об ее изменении. Анализ зависимости технико-экономических показателей от концентрации глинозема показал, что ее оптимальные значения находятся в интервале 1,7 – 1,8 %. При нормальной концентрации глинозема изменение $NB_{уст}$ не производится. При отклонении величины концентрации от нормы значение $NB_{уст}$ корректируется в соответствующую сторону. Экспериментально установлено, что при увеличении $NB_{уст}$ на одну секунду концентрация глинозема увеличивается примерно на 0,02 %.

Данная схема контроля и управления питанием глинозема (корректировка $NB_{уст}$ по расчетным значениям концентрации глинозема) была опробована на пяти электролизерах и с середины ноября (16 ноября 2010 года) была внедрена в масштабе две очереди (144 электролизера).

После внедрения данного способа на электролизерах второй очереди за счет корректировки $NB_{уст}$, в основном путем его увеличения, с использованием

расчетной формулы, удалось уменьшить и стабилизировать концентрацию глинозема на уровне 1,75 – 1,8 %, т.е. до уровня цели.

В результате внедрения данного мероприятия за сравнительный период в 10 месяцев концентрацию глинозема в электролите удалось снизить на 0,11. При этом основные технико-экономические показатели улучшились. Выход по току увеличился на 0,68 % за счет более эффективного использования глинозема. Среднее напряжение уменьшилось на 18 мВ за счет снижения падения напряжения в подине, а удельный расход электроэнергии постоянного тока снизился на 297,1 кВт · ч/т.

На основании полученных результатов был разработан «Регламент управления питанием глиноземом электролизеров (опытный)», который стал дополнением к существующему регламенту.

Таким образом, определение концентрации глинозема в электролите по предлагаемому способу и управление ею позволяет улучшить управляемость электролизера за счет внесения оперативных изменений в параметры питания глиноземом. Это позволяет поддерживать оптимальное содержание глинозема в электролите 1,7 – 2,0 %, что, в конечном счете, обеспечивает его более эффективное использование, уменьшая вероятность выпадения избыточного глинозема в осадок на подине.

3.1.3 Динамика изменения температуры электролита. На сегодняшний день на АО «КЭЗ» регулирование состава электролита производится по температуре электролита. В таких условиях особенно важным становится правильное ее определение и применение.

С этой целью, на двух действующих электролизерах № 309 и 815 были проведены непрерывные измерения температурных характеристик с помощью стационарной термопары типа хромель-алюмель, установленной в электролит, а также специализированным прибором для измерения температуры ликвидуса электролита SuperHeat Meter (Китай).

Измерений производились в течение 10 часов. Результаты измерений, приведенные на рисунке 11 (А, В), показали следующее:

- температура электролита в течение суток изменялась в значительных пределах 935 – 955°C. Колебания от среднего значения составили ± 5 °C (А);
- разница между измерениями температуры электролита за 20 минут также составляла около ± 5 °C (В);
- температура ликвидус электролита изменялась от 4 – 8°C до 16°C (А, В).

Во время измерений на ваннах проводились плановые операции по замене анодов и выливке металла, которые вносили существенные изменения в текущее значение температуры электролита. Для уточнения их влияния, были проведены специальные измерения температуры электролита до и после их выполнения, представленные в таблицах 10, 11.

По результатам измерений и наблюдений было установлено следующее:

- при замене анодов температура электролита уменьшалась на 4 – 13°C (в среднем на 3,4°C) примерно на время 2 – 4 часа;

- при выливке металла температура электролита как увеличивалась, так и уменьшалась до $\pm 8^{\circ}\text{C}$, в среднем оставаясь на прежнем уровне;

- при анодном эффекте температура электролита резко увеличивалась в течении 5 – 15 минут на $8 - 15^{\circ}\text{C}$ и возвращалась к прежнему значению за два – четыре часа после его возникновения. Соответственно, после возникновения анодного эффекта в интервале примерно менее 3 часов, измеряемая температура будет несколько завышена по отношению к среднесуточной. Технологами фирмы разработчиков электролизеров КЭЗа рекомендовалось повторное измерение температуры электролита в случае возникновения и менее двух часов после анодного эффекта.

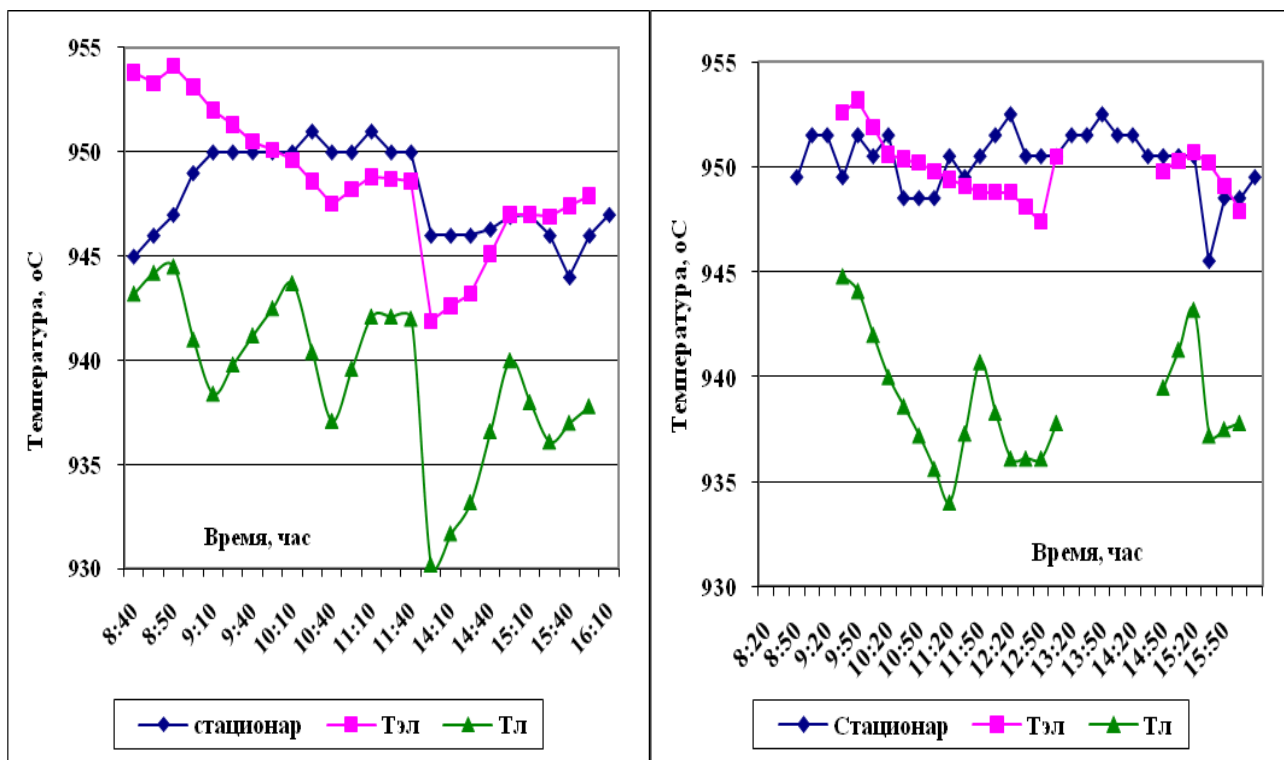
В процессе электролиза может производиться выполнение и других технологических операций:

- перетяжка анодной рамы практически не изменяет температуру электролита, вследствие автоматического поддержания напряжения;

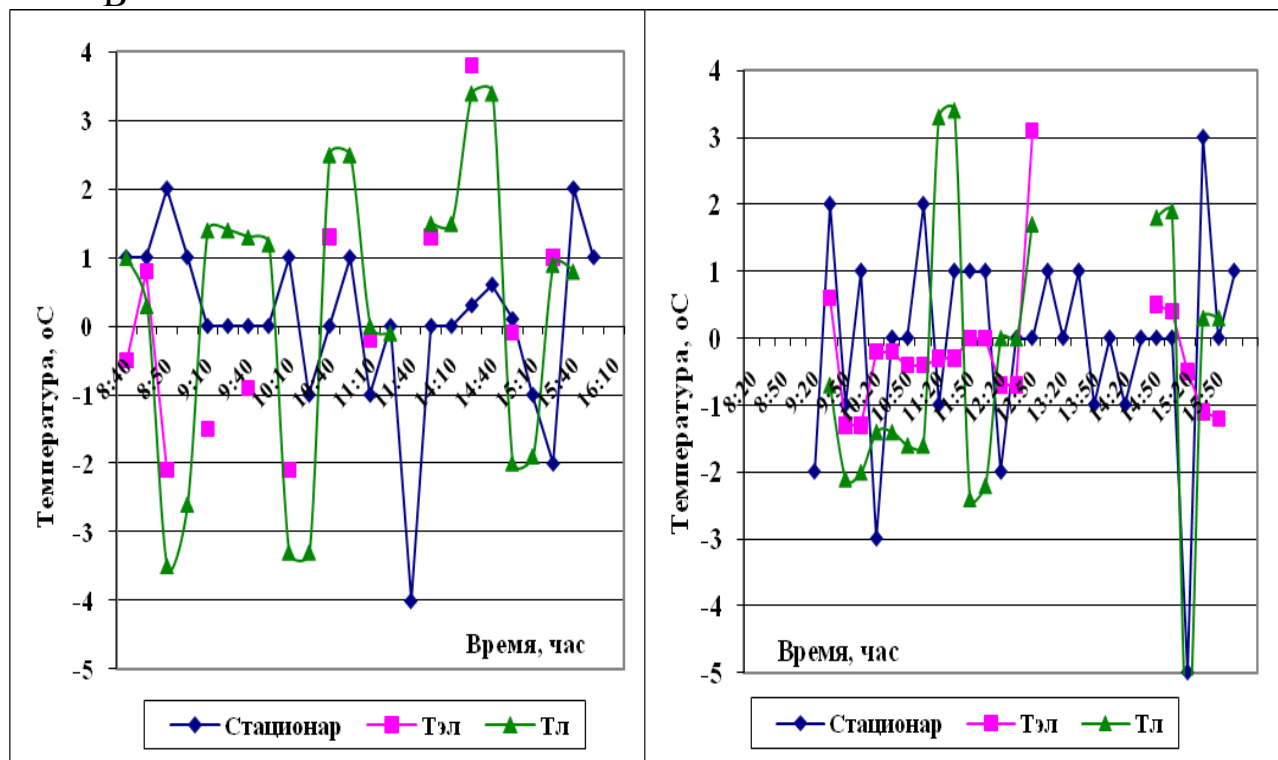
- при значительном отличии уровня электролита от норматива технологической инструкции, а именно 19 см, производится отливка или наплавление уровня электролита, в результате чего его фактический объем и температура изменяется в сторону ее увеличения или уменьшения.

При отливке электролита температура будет повышаться, а при наплавлении электролита уменьшаться. При этом объем электролита также изменяется, а навеска фтористого алюминия определенная по измеренной температуре, не будет соответствовать реально необходимому количеству. Оценить изменение данных величин не представляется возможным, вследствие неопределенности проведения данной операции по времени и количеству отливаемого / наплаваемого электролита в соответствии с рисунком 11, таблицей 10, 11.

А



В



Электролизер № 309

Электролизер № 815

Рисунок 11 – Изменение температуры электролита и перегрева (А) и разности температур (В) для электролизеров № 309 и № 815.

Таблица 10 – Температура электролита электролизеров первой очереди при выполнении технологических операций и в разное время суток

Выливка				Замена анодов				Сред	Ми н	Ма х	Δ	Ср - 9:00
№	до	пос- ле	Δ	до	пос- ле	пос- ле	Δ					
время изм.		9:00		17:00		1:00		Температура, °с				
801	956	959	3	967	959	957	-2	959,6	956	967	11	3,6
802	943	939	-4	939	942	939	-3	940,4	939	943	4	-2,6
803	940	943	3	942	940	940	0	941,0	940	943	3	1,0
804	945	948	3	952	945	946	1	947,2	945	952	7	2,2
805	954	957	3	957	954	954	0	955,2	954	957	3	1,2
806	941	940	-1	938	950	946	-4	943,0	938	950	12	2,0
807	936	944	8	943	939	936	-3	939,6	936	944	8	3,6
808	956	959	3	959	962	955	-7	958,2	955	962	7	2,2
809	967	968	1	957	968	966	-2	965,2	957	968	11	-1,8
810	954	950	-4	957	954	947	-7	952,4	947	957	10	-1,6
802	937	935	-2	940	941	947	6	940,0	935	947	12	3,0
803	938	943	5	943	947	956	9	945,4	938	956	18	7,4
804	945	940	-5	962	952	949	-3	949,6	940	962	22	4,6
805	953	956	3	963	964	969	5	961,0	953	969	16	8,0
806	946	946	0	947	953	950	-3	948,4	946	953	7	2,4
807	940	937	-3	941	952	941	-11	942,2	937	952	15	2,2
808	959	955	-4	965	964	957	-7	960,0	955	965	10	1,0
809	964	960	-4	960	971	962	-9	963,4	960	971	11	-0,6
810	952	946	-6	949	946	937	-9	946,0	937	952	15	-6,0
Ср	949,2	949,3	0,1	952,2	953,6	950,5	-3	950,9	946,2	957,0	10,8	1,7
Примечание: Δ – разность температур до и после проведения операции												

Таблица 11 – Температура электролита электролизеров второй очереди при выполнении технологических операций и в разное время суток

	выливка				замена анодов				ср	мин	мах	Δ	ср - 9:00
	№	до	пос- ле	Δ	до	пос- ле	пос- ле	Δ					
	время изм.		9:00		17:00		1:00		температура, °C				
20.12.2012	619	952	945	-7	948	944	960	-4	949,8	944	960	16	-2,2
	620	944	947	3	950	945	954	-5	948,0	944	954	10	4,0
	621	944	936	-8	940	933	957	-7	942,0	933	957	24	-2,0
	622	945	950	5	952	947	956	-5	950,0	945	956	11	5,0
	623	952	956	4	959	957	964	-2	957,6	952	964	12	5,6
	624	949	951	2	954	950	960	-4	952,8	949	960	11	3,8
	625	941	946	5	949	945	955	-4	947,2	941	955	14	6,2
	626	941	947	6	950	948	959	-2	949,0	941	959	18	8,0
	627	947	951	4	953	949	958	-4	951,6	947	958	11	4,6
	628	946	950	4	951	948	950	-3	949,0	946	951	5	3,0
21.12.2012	619	961	959	-2	956		965		960,3	956	965	9	-0,8
	620	950	948	-2	948		961		951,8	948	961	13	1,8
	621	956	954	-2	954		958		955,5	954	958	4	-0,5
	622	956	957	1	964		965		960,5	956	965	9	4,5
	623	962	957	-5	955		964		959,5	955	964	9	-2,5
	624	954	953	-1	952		956		953,8	952	956	4	-0,3
	625	953	950	-3	952		954		952,3	950	954	4	-0,8
	626	956	949	-7	950		957		953,0	949	957	8	-3,0
	627	957	956	-1	952		958		955,8	952	958	6	-1,3
	628	946	944	-2	947		952		947,3	944	952	8	1,3
	Ср	951	950,7	-0,1	952	947,7	958,1	-3,8	952,7	948,3	958	10	1,8

Проведение механизированной обработки продольной стороны также не может быть точно оценено. Экспериментальные измерения показывали уменьшение температуры от 5 до 20°C, в зависимости от места и степени обработки (четверть, половина стороны, несколько анодов и др.).

Как видно из приведенных примеров, реальные технологические воздействия на электролизер заметно изменяют температуру электролита, что изменяет и ее «характерное» среднее значение. В зависимости от воздействия температура может быть завышена или занижена относительно значения температуры измеренной утром.

Кроме вышеуказанных факторов, в электролизере присутствует и

неоднородность температурного поля по площади и объему электролита.

Проведены одновременные измерения температуры электролита в отдельных точках по сторонам и торцам на 3 электролизерах (всего 14 точек). Схема и результаты измерений представлены в соответствии с рисунком 12, таблицей 12.

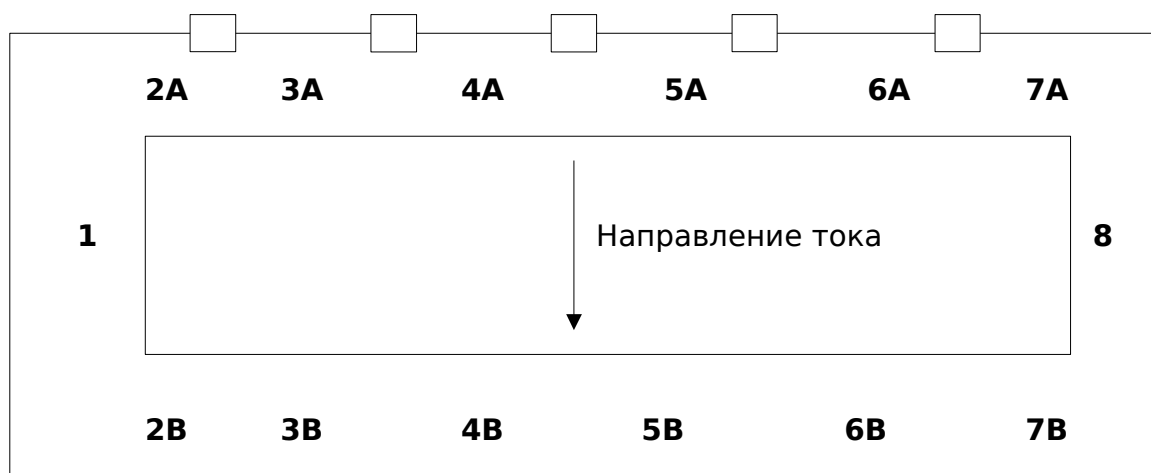


Рисунок 12 – Схема измерений температурного поля электролизера

Таблица 12 – Температура электролита в отдельных точках

№	сторона	точка измерения								размах т, °C
		1	2	3	4	5	6	7	8	
716	A	-	93 0	937	92 7	93 3	931	93 2	937	13
	B			935	93 1	94 0	940	93 3		
717	A	936	93 1	925	92 2	93 1	926	92 9	933	16
	B		93 1	932	93 4	93 8	933	-		
816	A	952	95 1	951	95 0	94 6	941	94 0	941	12
	B		94 0	941	94 0	94 2	942	94 0		
Разность 716 A-B			0	-7	-12	-7	-7	-		
Разность 717 A-B			-	2	-4	-7	-9	-1		
Разность 816 A-B			11	10	10	4	-1	0		

Установлено, что разность температур в отдельных точках значительно

отличается между собой. Даже для напротив стоящих анодов, расположенных в близких зонах по сторонам А и В, разность температур достигала 10 – 12°C. Максимальный размах значений составил 12 – 16°C.

Несмотря на возможные погрешности измерений, локальные перегревы и переохлаждения в отдельных зонах, температурное поле изначально неоднородно по объему, очевидно вследствие различной нагрузки по анодам, теплоотдачи по отдельным точкам, циркуляции металла. По этой причине ее среднее значение может заметно отличаться от значения температуры измеренной в одной точке, например в зоне выливного торца, значение которого применяется на КЭЗе для корректировки состава электролита.

Соответственно, внедрение контроля и регулирования только по температуре электролита требует тщательного подхода к обеспечению более точного и достоверного измерения температуры для корректировки.

Для АО «КЭЗ» можно рекомендовать более широкое использование измеренных или расчетных значений перегрева, построение динамики и анализа отклика предыдущих корректировок фтористым алюминием на температуру электролита и другие факторы.

Проведение такой работы требует более широкого применения системы АСУТП, написания соответствующих математических программ и других организационных мероприятий. Выполнение данной работы запланировано на ближайшее время, а при сегодняшнем положении можно внедрить более простые способы для более точного определения характерной температуры. Для проверки данного предложения на 20 электролизерах восьмой бригады (первая очередь) и шестой бригады (вторая очередь) в течение двух суток были проведены сравнительные измерения температуры трижды за сутки в 9:00 (по инструкции), а также в 17:00 и 1:00 (по нашему предложению). Изменение температуры в течение суток заметно различалась. Разница между максимальным и минимальным значениями доходила до 24°C и в среднем составила для обеих очередей плюс 10,5°C. Температура электролита в 9:00, в 17:00 и в 1:00 также заметно различалась между собой от – 6°C до +8°C, в среднем на 1,7°C для первой очереди и 1,8°C для второй очереди. При этом температура электролита на электролизерах первой очереди, по сравнению с электролизерами второй очереди, была ниже на 2°C.

Измерение температуры на разных очередях имеют свои особенности. Это связано с организацией выполнения плановых операций. Так на электролизерах второй очереди замена анодов проводится в утреннюю смену, а на первой очереди – в вечернюю смены. В результате утренние значения

температур для первой очереди несколько завышены, а для второй очереди занижены по сравнению с фактической средней температурой. Эти и другие факторы свидетельствуют о необходимости корректировки температуры электролита, измеренной утром, поскольку именно по ней определяется навеска фторалюминия для корректировки состава электролита. На основании проведенных измерений рекомендовано внесение изменений в технологическую инструкцию по обслуживанию электролизеров и операционные карты регламентирующие порядок измерения температуры, а именно проведение не менее двух измерений температуры в сутки. Корректировка состава электролита при этом также производится в утреннюю смену, но не менее чем по двум измерениям температуры, например по утренним и вечерним измерениям.

Таким образом, температура электролита в процессе электролиза является переменной величиной, изменяющейся в течение суток на 5 – 24°C. Температура неравномерна по объему электролита внутри ванны, вследствие анодных эффекты, замены анодов, технологических воздействий и др., что необходимо учитывать при ее использовании для управления технологическим режимом.

3.2 Разработка новых способов корректировки состава электролита фтористым алюминием

При расчетном удельном расходе около 15 – 20 кг/т, общая отдача AlF_3 на практике, больше на 10 – 15 % от нормативного расхода, за счет испарения, гидролиза, нейтрализации щелочи в глиноземе, анодных эффектах и других факторов, что приводит к необходимости его восполнения.

Оперативная корректировка состава электролита фтористым алюминием (AlF_3) является одним из важнейших управляющих воздействий по оптимизации температурных параметров и достижению высоких показателей электролиза. Возможной причиной увеличения температуры электролита и ликвидуса выше нормы является отклонение состава электролита от оптимального, в том числе ее прямая зависимость от содержания фтористого алюминия и наоборот. В соответствии с рисунком 13 приведена фактическая зависимость расхода AlF_3 от температуры электролита для электролизеров АО «КЭЗ».

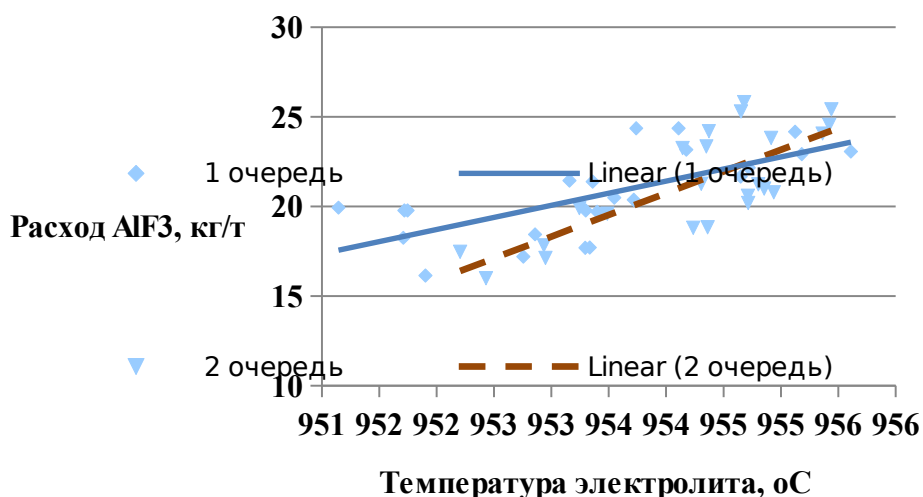


Рисунок 13 – Зависимость расхода фтористого алюминия от температуры электролита электролизеров АО «КЭЗ»

Как показали наши исследования, именно температура электролита, является определяющим управляющим параметром по снижению расхода фторалюминия, оптимизации которой следует уделить особое внимание.

На АО «КЭЗ», отдача AlF_3 в электролит производится дозаторами АПФ, по алгоритму системы АСУТП, распределяющим равномерно по времени заданную навеску до следующего его изменения, как правило, 1 раз в день. Требуемая суточная добавка (навеска) AlF_3 выбирается по измеренной температуре, в соответствии с заданием (таблица) на корректировку. Таблица на корректировку выдается руководством завода для каждой из очередей или бригад, и изменяется в соответствии с условиями эксплуатации ванн, например

летний / зимний период работы (± 3 кг), поступление глинозема со свойствами, отличающимися от обычных и др.

Мастерами-технологами, имеющими право на корректировку, вносятся изменения в измеренные значения расчетной навески, с учетом изменений в технологическом состоянии ванны, например проведение операций на ванне, возникновение анодного эффекта, сбой системы АПГ и других факторов.

Для используемого в настоящее время алгоритма корректировки состава электролита фтористым алюминием, введенного 23.08.2011 г., можно выделить следующие особенности:

- корректировка состава ведется в заданном диапазоне измеренных температур, определяемым таблицей на корректировку. В настоящее время данный диапазон температур составляет 947 – 960°C. Ввод данных по температурам для выбора уставки питателей АПФ производится вручную оператором АППА на системе АСУТП;

- в диапазоне температур ниже определенного значения (менее 946 – 947°C) навеска AlF_3 не отдается, а в диапазоне температур выше определенного значения (более 958 – 960°C) задается увеличенная навеска AlF_3 . В обоих случаях, управление уставкой рабочего напряжения не предусматривается;

- алгоритмически не учитываются отклонения измеренных температур от оптимальных (среднесуточных) значений, в том числе при особых условиях измерений (до и после замены анодов, анодных эффектов и др.).

Для минимизации действия указанных недостатков были предложены варианты корректировки состава электролита фтористым алюминием предусматривающие технологические и алгоритмические изменения.

В операционную карту (ОК) «Корректировка состава электролита» внесен ряд изменений, регламентирующий более эффективное применение корректировочной таблицы, в т.ч.:

- рекомендовано использовать для корректировки не менее двух измерений температур электролита в течение суток;
- ограничена разовая отдача сырья на один электролизер в течение смены;
- повышена ответственность за визуальный контроль состояния (провалы) корки по периферийной стороне ванны и последующих действий.

Как следовало из проведенного обзора, оптимизация расхода фтористого алюминия возможна применением различных алгоритмических воздействий на состав электролита, в зависимости от поставленных целей и степени использования имеющейся техники. Рассмотрим некоторые из них, реализуемых в существующих условиях АО «КЭЗ»

3.2.1 Разработка алгоритма и программы корректировки фтористым алюминием с учетом его баланса. Как показали балансовые расчеты фтористого алюминия, наиболее значимыми статьями прихода являются его поступление со свежим сырьем и с фторированным глиноземом. Для оценки данного положения, проанализированы параметры корректировки состава электролита на трех группах опытных электролизеров первой очереди.

В течение четырех месяцев испытывались девять электролизеров:

- 1 группа – с пониженным рабочим напряжением 4,05 – 4,08 В (№ 222, 734, 804), в отличие от общесерийного напряжения 4,06 – 4,12 В;
- 2 группа – с пониженным криолитовым отношением 2,16 – 2,20 (№№ 731, 736, 807), в отличие от общесерийного 2,18 – 2,25.;
- 3 группа – с пониженной концентрацией глинозема в электролите 1,6 – 2,0 % (№ 221, 129, 727), в отличие от общесерийной 1,8 – 2,5 %.

Расчет навески фтористого алюминия производился по существующей с 23.08.11 г. калибровочной таблице. Распределение навески фторалюминия по интервалам пять кг приведено в соответствии с таблицей 13, рисунком 14.

Таблица 13 – Распределение суточной навески AlF_3 за 4 месяца, %

Интервал	Номер электролизера									
	222	734	804	731	736	807	221	129	727	СРЕД
0	7,4	14,8	9,8	15,6	9,8	13,9	15,8	6,6	8,2	11,3
0 – 5	2,5	3,3	4,9	2,5	4,9	1,6	1,8	1,6	4,1	3,0
5 – 10	1,6	1,6	4,1	4,1	5,7	2,5	3,5	1,6	1,6	2,9
10 – 15	6,6	3,3	6,6	5,7	3,3	11,5	7,0	4,1	6,6	6,1
15 – 20	0,0	1,6	3,3	1,6	2,5	1,6	0,9	0,8	4,9	1,9
20 – 25	3,3	4,9	5,7	5,7	3,3	7,4	2,6	3,3	7,4	4,8
25 – 30	9,0	5,7	7,4	7,4	9,0	11,5	8,8	4,1	9,0	8,0
30 – 35	5,7	3,3	2,5	3,3	3,3	0,8	4,4	4,1	3,3	3,4
35 – 40	6,6	5,7	6,6	9,0	4,1	5,7	7,9	4,1	4,1	6,0
40 – 45	8,2	4,9	7,4	8,2	4,9	6,6	1,8	4,9	6,6	5,9
45 – 50	7,4	3,3	2,5	5,7	4,1	4,9	3,5	6,6	8,2	5,1
50 – 55	14,8	9,0	13,9	10,7	9,8	10,7	17,5	7,4	9,8	11,5
55 – 60	15,6	12,3	11,5	5,7	13,1	13,9	13,2	13,1	10,7	12,1
60 – 65	6,6	4,1	2,5	2,5	4,9	1,6	4,4	6,6	3,3	4,0
65 – 70	4,9	14,8	8,2	8,2	12,3	5,7	6,1	22,1	11,5	10,4
70 – 75	0,0	7,4	3,3	4,1	4,9	0,0	0,9	9,0	0,8	3,4



Рисунок 14 – Гистограмма распределения навески (среднее по 9 ваннам)

Наибольшая навеска приходится на интервал 50 – 60 кг (23,6 %), т.е. почти на верхней границе корректировки 72 кг, что соответствует температуре 955 – 960°C, а также в минимальной точке «0» кг (11.3 %) для температур 946°C и ниже.

При этом, в интервале 0 – 15 кг находится 23.8 %, в т.ч. в интервале 0-5 кг около 15 %, а в интервале 60 – 75 кг 17.8 %, в т.ч. в интервале 70 – 75 кг также около 15 %. Следовательно, на крайние диапазоны приходится около 41 % навески, а основная часть навески около 60 % находится в интервале 15 – 60 кг.

Динамика изменения суточной навески показала, что крайние диапазоны превышают среднее значение почти на 100 %. Их использование в течение 2 – 3 дней, требуют последующей корректировки навески до среднего значения за счет недостачи/перерасхода фтористого алюминия после длительного работы на крайних диапазонах, что вызывает дополнительную разбалансировку температурного режима от нормальной температуры.

В таблицах 14 и 15 приведены значения технологических параметров опытных электролизеров за период испытаний, а также суточное поступление свежего фтористого алюминия и с фторированным глиноземом, а также их суммарное количество. Расчет выполнен с учетом количества срабатываний дозаторов АПГ и содержания фтора в глиноземе.

В таблицах приняты следующие обозначения параметров:

- $U_{ср}$ – среднее напряжение, В;
- $N_{АПГ}$ – число срабатываний АПГ, шт;
- $T_{эл}$ – температура электролита, °C;
- $H_{ме}$ и $H_{эл}$ - уровень металла и электролита, см;
- Al_2O_3 – количество поступившего AlF_3 с глиноземом, кг/сут;
- AlF_3 – количество поступившего свежего AlF_3 , кг/сут;
- сумма – суммарное поступление AlF_3 с глиноземом и свежим фторалюминием, кг/сут;
- разность – разность со средним значением;
- N – параметры за отчетные сутки;
- $2N$ – средние параметры за текущие и предыдущие сутки;
- $3N$ – средние параметры за трое предыдущих суток включая текущие.

В соответствии с таблицей 14, 15 также приведены средние, минимальные и максимальные значения параметров, их размах (разность между максимальным и минимальным значениями) и дисперсия, как статистическая функция разброса значений.

Таблица 14 – Суточная навеска фтористого алюминия

Пара метр	№	U ср.	N апг	Тэл	Уровень		N				2N				3N			
					Н Al	Н эл	Al2O3	AlF3	сумма	разн	Al2O3	AlF3	сумма	разн	Al2O3	AlF3	сумма	разн
		В	шт.	оС	см	см	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг
Ср	222	4.092	1031	950.7	23.9	18.2	71.5	40.2	111.6	0.0	71.4	40.3	111.7	0.0	71.4	40.4	111.8	0.0
Мин		3.906	865	940.0	23.0	15.0	59.9	0.0	69.0	42.6	64.0	0.0	69.8	42.0	65.3	1.0	69.9	41.9
Мах		4.232	1136	963.0	25.0	24.0	78.7	69.0	144.3	32.7	76.6	67.5	139.1	27.4	76.0	66.0	137.6	25.8
Размах		0.326	271	23.0	2.0	9.0	18.8	69.0	75.3	102.3	12.5	67.5	69.4	69.4	10.7	65.0	67.7	67.7
Ср	734	4.091	1051	951.5	23.3	18.0	72.8	40.6	114.9	0.0	72.8	40.7	113.5	0.0	72.8	40.8	113.5	0.0
Мин		4.045	804	938.0	23.0	15.0	55.7	0.0	71.8	43.1	61.8	0.0	74.3	39.2	63.6	0.0	75.2	38.3
Мах		4.215	1203	965.0	24.0	21.0	83.4	75.0	145.2	30.3	81.9	73.5	144.3	30.8	81.0	73.0	143.0	29.5
Размах		0.170	399	27.0	1.0	6.0	27.7	75.0	73.4	103.2	20.1	73.5	70.0	70.0	17.4	73.0	67.8	67.8
Ср	804	4.095	1020	950.5	23.4	17.8	70.7	36.5	106.9	0.0	70.7	36.4	107.1	0.0	70.7	36.2	106.9	0.0
Мин		3.874	895	936.0	22.0	0.0	62.0	0.0	64.6	42.3	64.2	0.0	66.7	40.3	64.0	0.0	72.6	34.3
Мах		4.267	1133	965.0	24.0	24.0	78.5	75.0	148.7	41.8	76.3	73.5	145.7	38.6	75.4	72.0	144.1	37.2
Размах		0.393	238	29.0	2.0	24.0	16.5	75.0	84.1	106.7	12.1	73.5	78.9	78.9	11.4	72.0	71.6	71.6
Ср	731	4.063	1059	949.8	23.6	17.7	73.4	34.7	107.3	0.0	73.4	34.6	108.0	0.0	73.4	34.7	108.0	0.0
Мин		4.018	893	936.0	23.0	15.0	61.9	0.0	69.6	37.7	64.9	0.0	72.3	35.8	64.0	0.0	72.3	35.7
Мах		4.173	1206	962.0	24.0	22.0	83.6	72.0	144.3	37.0	83.2	72.0	143.1	35.0	83.1	72.0	142.5	34.5
Размах		0.156	313	26.0	1.0	7.0	21.7	72.0	74.7	102.3	18.3	72.0	70.8	70.8	19.1	72.0	70.2	70.2
Ср	736	4.060	1050	951.0	23.1	17.8	72.8	39.3	111.7	0.0	72.7	39.4	112.1	0.0	72.7	39.6	112.3	0.0
Мин		4.008	775	930.0	22.0	15.0	53.7	0.0	78.5	33.2	61.9	0.0	74.4	37.7	64.7	0.0	74.7	37.6
Мах		4.114	1196	964.0	24.0	21.0	82.9	75.0	148.2	36.4	80.6	73.5	145.4	33.2	79.9	73.0	143.9	31.6
Размах		0.107	421	34.0	2.0	6.0	29.2	75.0	69.7	106.2	18.7	73.5	70.9	70.9	15.2	73.0	69.2	69.2
Ср	807	4.071	1034	949.1	23.1	17.9	71.7	33.3	103.4	0.0	71.7	33.2	104.9	0.0	71.7	33.0	104.7	0.0
Мин		3.826	913	930.0	22.0	15.0	63.3	0.0	64.6	38.8	65.5	0.0	65.5	39.4	65.8	0.0	65.8	38.8
Мах		4.228	1209	963.0	24.0	23.0	83.8	69.0	140.4	37.0	81.9	67.5	139.7	34.9	80.6	66.0	136.3	31.6
Размах		0.402	296	33.0	2.0	8.0	20.5	69.0	75.8	98.4	16.4	67.5	74.3	74.3	14.8	66.0	70.5	70.5
Ср	221	4.099	928	950.0	23.2	18.3	64.3	35.6	99.8	0.0	64.0	35.8	99.8	0.0	64.1	35.9	100.0	0.0
Мин		3.895	759	937.0	22.0	15.0	52.6	0.0	60.8	39.0	35.3	0.0	59.6	40.2	47.7	0.0	65.5	34.6
Мах		4.236	1078	962.0	24.0	24.0	74.7	72.0	140.0	40.2	73.4	69.0	132.9	33.1	73.4	67.0	131.6	31.6
Размах		0.341	319	25.0	2.0	9.0	22.1	72.0	79.2	79.2	38.1	69.0	73.3	73.3	25.7	67.0	66.1	66.1
Ср	129	4.088	1026	953.5	23.8	18.0	71.1	48.3	119.8	0.0	71.0	48.3	119.3	0.0	71.0	48.4	119.4	0.0
Мин		3.906	835	941.0	22.0	15.0	57.9	0.0	69.2	50.6	62.5	0.0	70.8	48.6	64.4	0.0	74.4	45.0
Мах		4.261	1161	965.0	25.0	21.0	80.5	75.0	152.5	32.7	79.4	73.5	150.0	30.7	78.8	73.0	147.9	28.6
Размах		0.355	326	24.0	3.0	6.0	22.6	75.0	83.3	109.5	16.9	73.5	79.3	79.3	14.3	73.0	73.5	73.5
Ср	727	4.089	1065	950.4	23.8	17.8	73.8	37.5	112.4	0.0	73.8	37.5	111.3	0.0	73.8	37.6	111.4	0.0
Мин		4.041	857	940.0	22.0	15.0	59.4	0.0	74.2	38.2	63.8	0.0	75.8	35.6	65.2	1.0	76.7	34.7
Мах		4.207	1174	963.0	27.0	25.0	81.4	75.0	144.2	31.8	80.8	72.0	142.5	31.2	79.3	70.0	141.6	30.2

Таблица 15 – Суточная навеска фтористого алюминия (среднее по группам)

Пара метр	№	U ср., В	N апп, шт.	Тэл, оС	Уровень		N				2N				3N			
					Н Al	Н эл	Al ₂ O ₃	AlF ₃	сум- ма	разн	Al ₂ O ₃	AlF ₃	сумма	разн	Al ₂ O ₃	AlF ₃	сум- ма	разн
					см	см	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг	кг
Ср Мин Мах Размах Дисп	1 гр. низкое напр	4.093	1034	950.9	23.5	18.0	71.6	39.1	111.1	0.0	71.6	39.1	110.8	0.0	71.6	39.1	110.8	0.0
		3.942	855	938.0	22.7	10.0	59.2	0.0	68.5	42.6	63.3	0.0	70.3	40.5	64.3	0.3	72.6	38.2
		4.238	1157	964.3	24.3	23.0	80.2	73.0	146.1	34.9	78.3	71.5	143.0	32.3	77.5	70.3	141.6	30.8
		0.296	303	26.3	1.7	13.0	21.0	73.0	77.6	104.1	14.9	71.5	72.7	72.7	13.2	70.0	69.0	69.0
		0.001	3172	33.3	0.2	2.8	15.2	514	476.3	476.3	10.9	466	409.3	409	8.8	426	371.6	371
Ср Мин Мах Размах Дисп	2 гр. низкое КО	4.065	1048	950.0	23.3	17.8	72.6	35.8	107.5	0.0	72.6	35.7	108.3	0.0	72.6	35.7	108.3	0.0
		3.950	860	932.0	22.3	15.0	59.6	0.0	69.2	38.3	64.1	0.0	70.7	37.6	64.9	0.0	71.0	37.4
		4.172	1204	963.0	24.0	22.0	83.4	72.0	144.3	36.8	81.9	71.0	142.7	34.4	81.2	70.3	140.9	32.6
		0.221	343	31.0	1.7	7.0	23.8	72.0	75.1	102.3	17.8	71.0	72.0	72.0	16.3	70.3	70.0	70.0
		0.001	3587	36.4	0.2	2.0	17.2	530	491.2	491.2	13.1	473	412.5	412	11.1	423	365.3	365
Ср Мин Мах Размах Дисп	3 гр. низкая конц	4.092	1006	951.3	23.6	18.0	69.7	40.4	110.7	0.0	69.6	40.6	110.2	0.0	69.6	40.7	110.3	0.0
		3.947	817	939.3	22.0	15.0	56.6	0.0	68.1	42.6	53.8	0.0	68.7	41.4	59.1	0.3	72.2	38.1
		4.235	1138	963.3	25.3	23.3	78.8	74.0	145.6	34.9	77.8	71.5	141.8	31.7	77.2	70.0	140.4	30.1
		0.287	321	24.0	3.3	8.3	22.2	74.0	77.5	97.0	24.0	71.5	73.1	73.1	18.0	69.7	68.2	68.2
		0.001	3693	31.9	0.3	1.8	17.7	498	451.4	451.4	16.3	453	395.3	395	12.6	417	359.6	359
Ср Мин Мах Размах Дисп	все	4.083	1029	950.7	23.5	17.9	71.3	38.4	109.8	0.0	71.3	38.5	109.8	0.0	71.3	38.5	109.8	0.0
		3.946	844	936.4	22.3	13.3	58.5	0.0	68.2	41.6	60.4	0.0	69.9	39.8	62.8	0.2	71.9	37.9
		4.215	1166	963.6	24.6	22.8	80.8	73.0	145.3	35.6	79.3	71.3	142.5	32.8	78.6	70.2	141.0	31.2
		0.268	322	27.1	2.2	9.4	22.3	73.0	77.1	101.1	18.9	71.3	72.6	72.6	15.9	70.0	69.1	69.1
		0.001	3484	33.86	0.24	2.20	16.73	514	472.9	472	13.4	464	405.7	405	10.85	422	365.5	365

Анализ результатов показал следующее.

Приход фтористого алюминия с фторированным глиноземом:

- среднее значение составляет 71,3 кг и изменяется от 64,3 до 73,8 кг;

- минимальные значения по ваннам изменяются от 52,6 до 63,3 кг;

- максимальные значения по ваннам изменяются от 74,7 до 83,8 кг;
- размах значений изменяется от 16,5 до 29,2 кг (около 50 % от среднего).

Приход свежего фтористого алюминия:

- среднее значение составляет 38,4 кг и изменяется от 33,3 до 48,3 кг;
- минимальные значения по ваннам не изменяются и равны 0 кг;
- максимальные значения по ваннам изменяются от 69,0 до 75,0 кг;
- размах значений изменяется от 69 до 75 кг (200 % от среднего).

Суммарный приход свежего фторалюминия и фторированного глинозема:

- среднее значение составляет 109,8 кг и изменяется от 99,8 до 119,8 кг;
- минимальные значения по ваннам изменяются от 60,8 до 74,2 кг;
- максимальные значения по ваннам изменяются от 140,0 до 152,5 кг;
- размах значений изменяется от 69,7 до 84,1 кг (80 % от среднего).

Как видно из приведенных данных, количество фторалюминия поступающего со свежим фтористым алюминием изменяется в значительно больших пределах, чем его количество, поступающее с глиноземом. Это, видно, например, на графике динамики поступления указанных компонентов и их суммы, а также их отклонений от средних значений в соответствии с рисунком 15, 16.

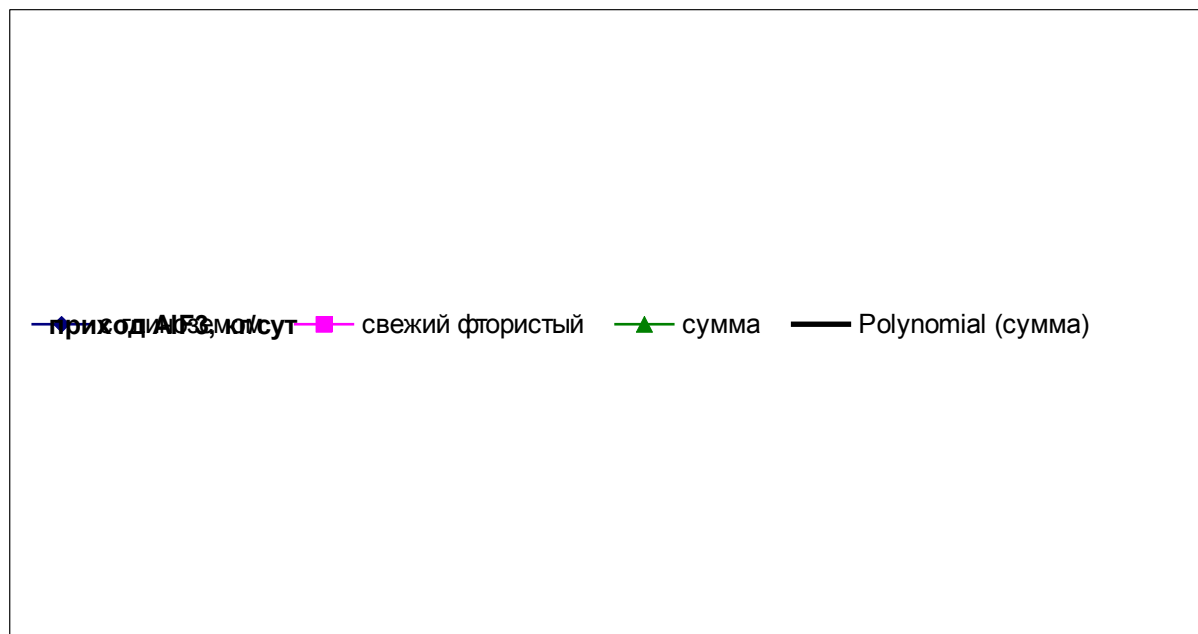


Рисунок 15 – Динамика изменения прихода фтористого алюминия

Фактически значительные колебания суммарного суточного поступления фтористого алюминия обусловлены, в основном, заметными изменениями суточной навески свежего фторида.

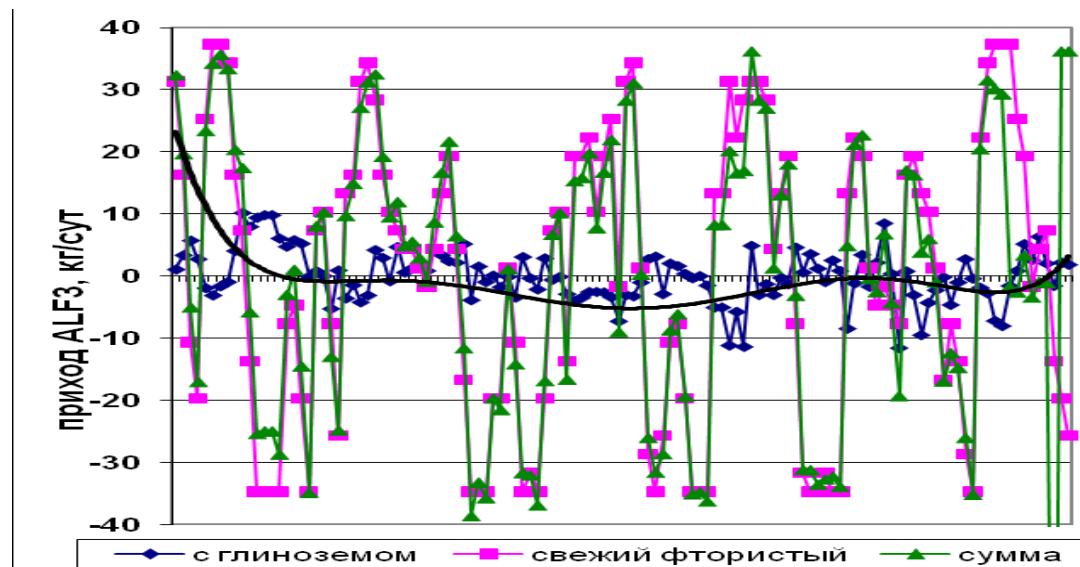


Рисунок 16 – Динамика изменений

отклонений от среднего прихода фтористого алюминия

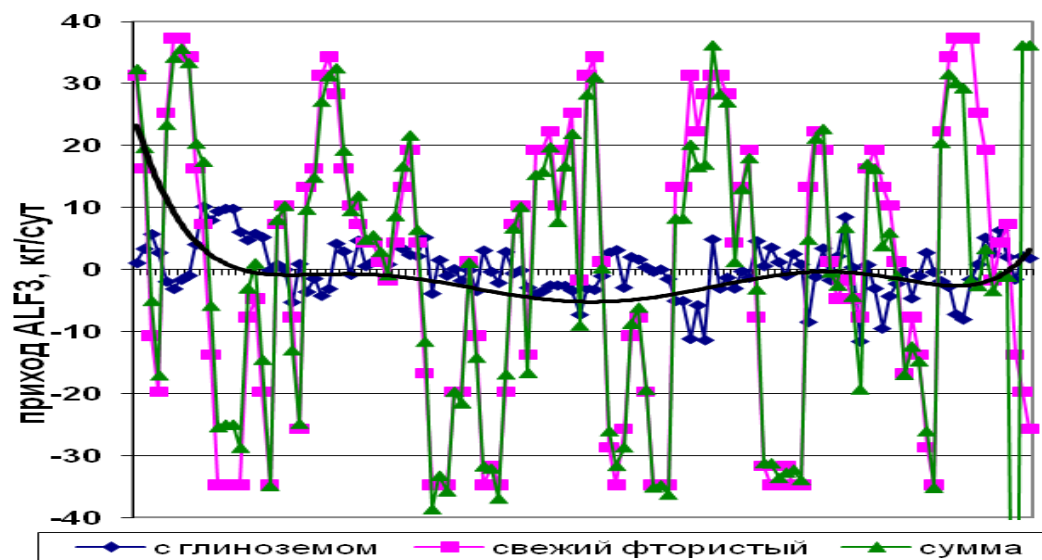
Для минимизации данного нежелательного эффекта многими фирмами для корректировки применяют тренды, то есть учет поступления фтористого алюминия за предыдущие двое – трое суток и, иногда, также делается прогноз его поступления в последующем. По многим источникам, трое суток является гарантией полного растворения максимальной дозы поступающего AlF_3 .

Для проверки влияния учета количества дней рассчитаны навески за текущий день, за 2 (2N) и 3 (3N) предыдущих дня, включая текущие сутки.

Результаты также приведены в таблицах 14 и 15 и на рисунке 17. В качестве примера приведено отклонение от средних значений навески при расчете за текущие сутки (N), за два дня (2N) и за три дня (3N) для ванны № 731.

Сравнение навески за один, два и три дня показывают на заметные их отличия. Для всех ванн при учете большего количества дней в расчете текущей навески снижается размах и дисперсия значений, что свидетельствует о более стабильной дозировке за длительный период. Так например, по всем ваннам размах значений составляет при учете N дней – 77,1 кг, при учете 2N дней – 72,6 кг, при учете 3N дней – 69,1 кг. При этом при учете двух дней (2N), минимальные значения навески увеличиваются на два – пять кг а максимальные значения снижаются также на два – пять

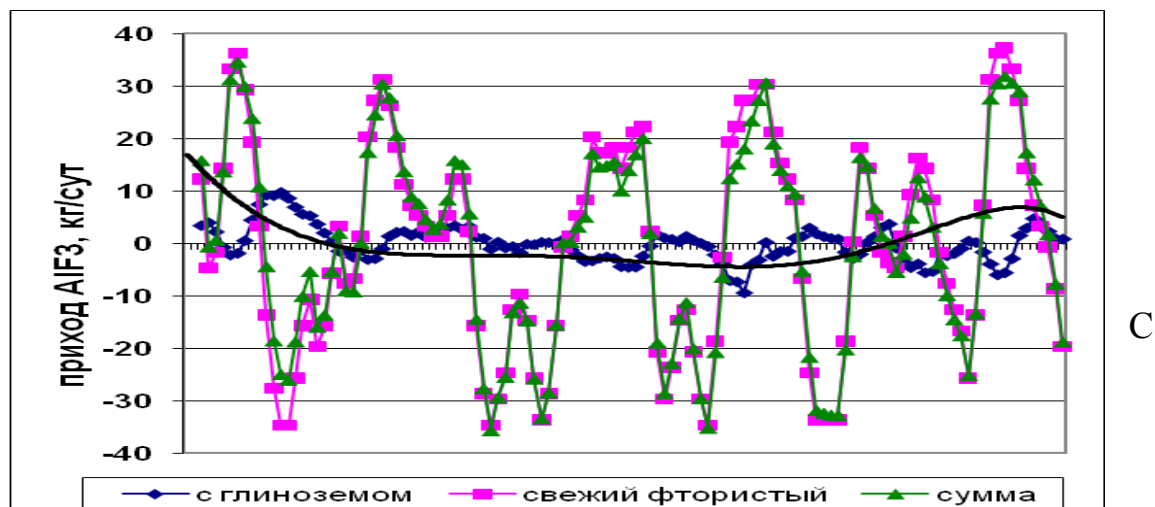
кг, что также подтверждает более стабильную дозировку. При учете трех дней (3N) подобные изменения действуют в том же направлении, но с меньшим значением от предыдущего значения 2N. Замечен важный факт, что средние значения навески при учете нескольких дней изменяются незначительно на один – два кг. Особенно это заметно при сравнении 2N и 3N. По среднему значению они практически не отличаются, а разница в максимальных, минимальных значениях и размахе составляет три – пять кг, за счет наличия крайних диапазонов в соответствии с рисунком 17.



A

приход ALF3, кг/сут свежий фтористый сумма Polynomial (сумма)

В



С

Рисунок 17 – Динамика отклонений от средних значений навески при расчете за: А – текущие сутки (N); В – за два дня (2N), С – за три дня (3N). Ванна № 731

Можно утверждать, что учет большего количества дней естественно приводит к лучшей дозировке навески, однако заметного снижения суммарного потребления фтористого алюминия и, соответственно, улучшения технологического

состояния практически не наблюдается.

На наш взгляд, это свидетельствует о некотором саморегулировании электролизера, в том числе и по требуемому количеству фтористого алюминия. Этот факт является следствием теплового саморегулирования электролизера и сопровождаемого изменением формы рабочего пространства с «распусканием» / наплавлением настыли и гарниссажа, имеющих большее криолитовое отношение и меньшее содержание фторалюминия. В таком случае, восполнение требуемого небольшого количества фторалюминия может происходить за счет подплавления гарниссажа и настыли.

Таким образом, полученные результаты показывают, что вполне допустимо применять только суточную корректировку электролита, но с более узким интервалом дозировки, во избежание резких скачков по навеске и дальнейших скачков по температуре электролита.

Для более точной корректировки состава электролита рекомендуется применять также следующие мероприятия:

- необходимо учитывать количество поступающего глинозема, но только при превышении его на $\pm 20\%$, что соответствует отклонению ± 200 срабатываний дозаторов АПГ в сутки от среднего значения. Т.е. при среднем значении около 1000 срабатываний АПГ, нормальным режимом может считаться интервал 800 – 1200 срабатываний в сутки;
- учитывать отклонение уровня электролита от нормального 18 – 19 см на ± 2 см, т.е. при уровнях электролита менее 16 см и более 21 см.

Использование этих мероприятий позволит еще более точно производить корректировку состава без применения дополнительных измерений и сложных программ расчета.

3.2.2 Разработка алгоритма корректировки состава электролита с пониженным расходом фтористого алюминия.

Потребление фтористого алюминия происходит непрерывно, как по технологической необходимости, так и вследствие потерь, и составляет, в среднем 45 ± 10 кг/сут. По этой причине, в отличие от существующего алгоритма, предлагается изменить крайние условия его добавки, а именно:

- отказаться от дней, когда он не добавляется вообще, т.е. от «О» кг, а в эти дни добавлять определенное количество 18 кг, соответствующее примерно $1/3$ расчетного суточного потребления;
- снизить максимальное количество отдаваемого свежего фторалюминия.

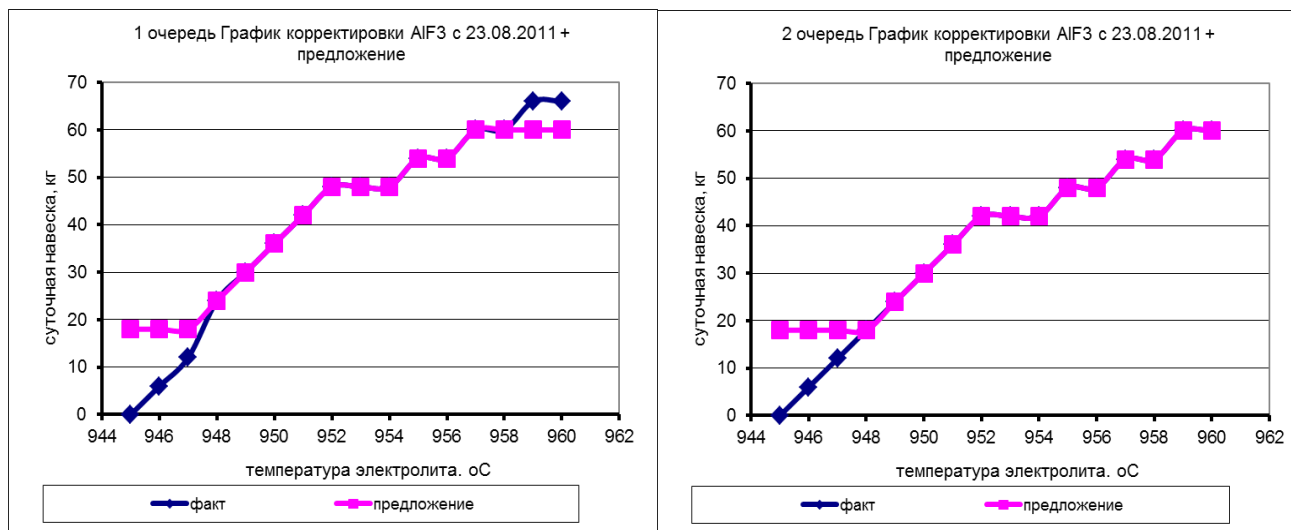
Корректировка, в предлагаемых вариантах производится в «старом» диапазоне температур $T_{эл} = 945 - 960^\circ\text{C}$, но в интервале крайних значений навески 18 – 60 кг, взамен 0 – 66 кг, с сохранением навески в основном диапазоне температур. Предлагаемая корректировочная таблица по данному предложению для ванн первой и второй очередей приведена в таблице 16 и на рисунке 18. Цветом выделены вносимые изменения.

Таблица 16 – Предлагаемая корректировочная таблица состава электролита фтористым алюминием для электролизеров

первой и второй очередей

1 очередь		2 очередь			
тэл, ос		Суточная навеска AlF_3 , кг			
		Факт	Предложение	Факт	Предложение
945	и <	0	18	0	18
946		6	18	6	18
947		12	18	12	18
948		24	24	18	18
949		30	30	24	24
950		36	36	30	30
951		42	42	36	36
952		48	48	42	42
953		48	48	42	42
954		48	48	42	42
955		54	54	48	48
956		54	54	48	48
957		60	60	54	54
958		60	60	54	54
959		66	60	60	60
960	и >	66	60	60	60

Графически предлагаемая калибровочная таблица:



1 очередь

2 очередь

Рисунок 18 – Существующие (факт) и предлагаемый алгоритмы корректировки

Преимуществом такого алгоритма корректировки является большая равномерность подачи фтористого алюминия при изменениях температуры, и, по этой причине, большая стабильность технологического режима.

3.2.3 Разработка алгоритма и программы корректировки фтористым алюминием с учетом выполнения технологических операций.

Данным предложением рекомендуется ввести следующие изменения.

Расчетную дозу фторалюминия производить по корректировочной температуре электролита, взамен дозировки по измеренной температуре. Этот термин, подразумевает ожидаемую среднюю температуру за определенный период, с учетом возможных изменений температурного режима в интервале последовательных корректировок. Как было показано, наиболее сильно воздействуют на температуру электролита (до 15°C) замена анодов, анодный эффект и отливка/наплавление электролита.

По этой причине, считаем целесообразным вносить корректирующие добавки в измеренную температуру электролита по следующему алгоритму.

1. Учет времени замены анодов.

Для его учета рекомендуется:

- при замене анодов менее чем за 6 часов до измерения, измеренная температура несколько занижена по отношению среднесуточной. Рекомендуется введение корректирующей добавки увеличивающей измеренную температуру на плюс 1°C ;

- при замене анодов, которая будет производиться после измерения температуры, измеренное значение температуры будет завышено по отношению к среднесуточной. Рекомендуется введение корректирующей добавки уменьшающей измеренную температуру на -1°C .

2. Учет времени возникновения анодных эффектов.

По проведенным измерениям, при возникновении анодного эффекта менее чем за три часа до измерения температуры, ее измеренное значение температуры будет несколько завышено по отношению к среднесуточной.

Для учета времени возникновения анодного эффекта рекомендуется введение корректирующей добавки уменьшающей измеренную температуру на -2°C , в случае возникновения анодного эффекта менее чем за три часа до измерения температуры. В случае планового возникновения анодного эффекта менее чем за три часа после измерения температуры, корректирующая добавка к температуре должна быть увеличена на 2°C .

3. Учет отливки/наплавления электролита:

Для учета данной операции при уровнях электролита более 22 см и менее 16 см рекомендуется:

- при отливке/ наплавлении электролита ДО измерения температуры менее, чем за шесть часов, рекомендуется введение корректирующей добавки уменьшающей/увеличивающей измеренную температуру на $+1^{\circ}\text{C}$;

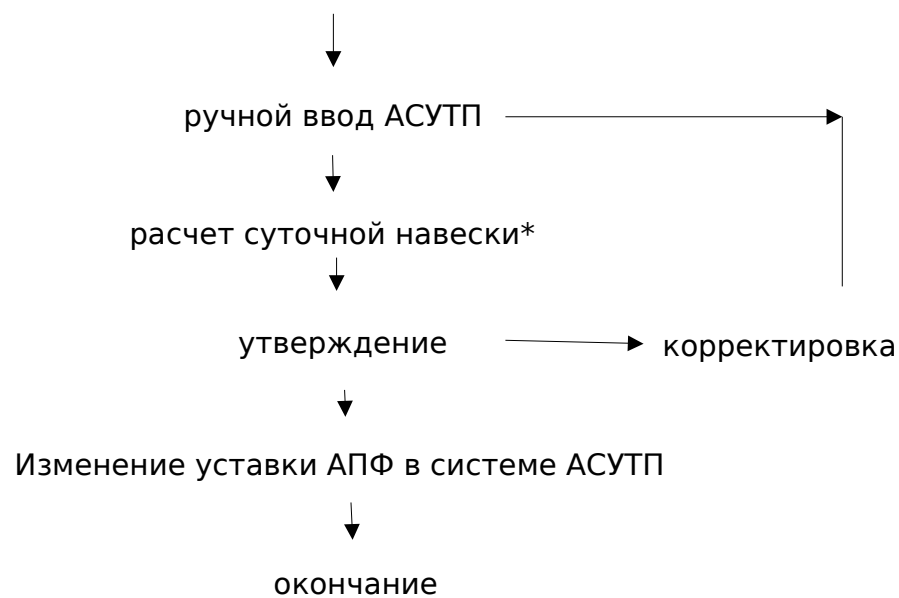
- при возможной отливке/наплавлении электролита после измерения температуры в течении текущих суток, рекомендуется введение корректирующей добавки увеличивающей/уменьшающей измеренную температуру на плюс 1°C .

Блок-схема корректировки состава по корректировочной температуре электролита по предлагаемому алгоритму приведена на рисунке 19.

Применение данного алгоритма позволяет более точно рассчитывать навеску фторалюминия в зависимости от реальной температуры электролита, что позволит стабилизировать тепловой режим и, в конечном счете, улучшить показатели технологического режима электролиза.

Реализация данного алгоритма возможна в виде программы корректировки, встроенной в алгоритмы АСУТП. На сегодняшний день это невозможно, вследствие «закрытости» применяемых алгоритмов АСУТП разработчиками. В связи с истечением срока контрактных обязательств с Китайской стороны, специалистами завода проводятся работы по изучению возможности корректировки заложенных алгоритмов. По завершению данной работы, данное предложение

будет реализовано в системе АСУТП в соответствии с рисунком 19.



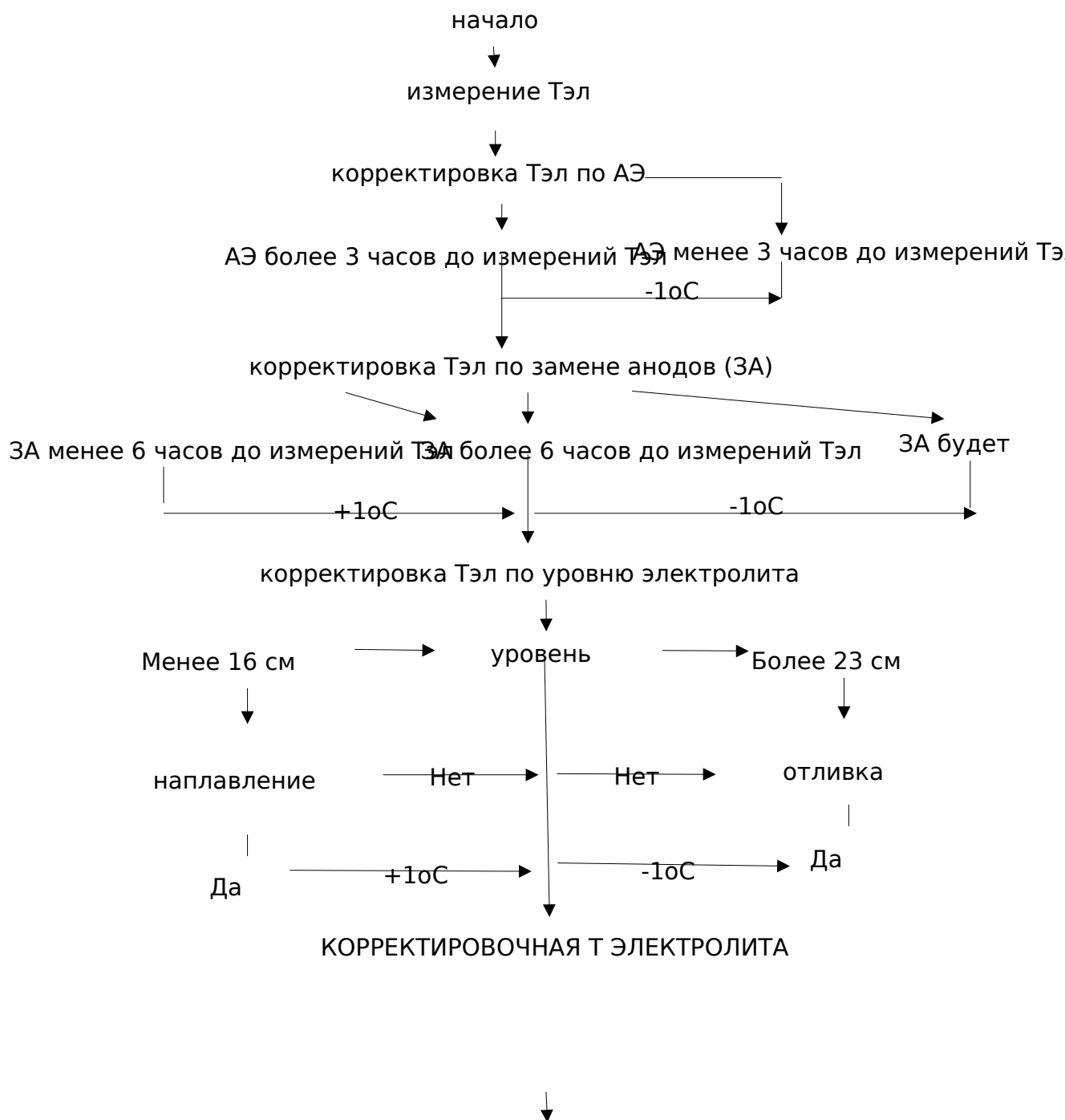


Рисунок 19 – Блок-схема управления по температуре электролита с учетом выполнения технологических операций

3.3 Техничко-экономическая оценка предложенных рекомендаций по корректировке состава электролита

В результате проведенной работы, за счет внедрения усовершенствованных алгоритмов корректировки фтористым алюминием, предполагается улучшение основных технико-экономических показателей (ТЭП) электролизеров АО «КЭЗ».

Улучшение ТЭП обеспечивается за счет стабилизации технологического режима электролиза со снижением расхода фтористого алюминия. Оптимизация режима также позволяет поднять рабочую силу тока на 0,5 – 1,0 кА, что увеличивает производительность электролизеров.

Расчет ожидаемого экономического эффекта произведен в соответствии с «Методикой по определению экономической эффективности использования новой техники, изобретений и рационализаторских предложений в цветной металлургии СССР».

Экономический эффект за расчетный период определяется по формуле (77)

$$\mathcal{E} = \Delta C \cdot P_{\Gamma} - E_{\text{н}} \cdot K, \quad (77)$$

где ΔC – изменение себестоимости алюминия-сырца, \$/т;

P_{Γ} – выпуск алюминия-сырца, тыс.т;

K – затраты на внедрение (дополнительные капвложения и НИР), д;

$E_{\text{н}}$ – нормативный коэффициент эффективности капвложений.

3.3.1 Исходные данные для расчета.

Для расчета эффективности предлагаемых мероприятий принято изменение основных технико-экономических показателей завода за период до и после внедрения. Изменения рассчитаны от условного базового уровня, за который приняты: технические показатели – за первое полугодие 2013 года, экономические показатели – за март 2013 года.

Расчет ожидаемой экономической эффективности выполнен при внедрении предложенных рекомендаций на всех электролизерах завода, т.е. на 288 электролизерах. Расчет произведен в долларах США.

Изменение основных ТЭП (+ увеличение – уменьшение) принято на основании расчетных и эмпирических данных:

- увеличение силы тока на 0,5 кА (по расчету);
- увеличение выхода по току на 0,22 % (по расчету) исходя из условия снижения температуры электролита на 1 – 3 градуса;
- снижение среднего напряжения на 3 – 5 мВ (по расчету);
- сокращение потребления электроэнергии на 2 – 3 % исходя из увеличения выхода по току и снижения напряжения;
- снижение удельного расхода фтористого алюминия на 1,5 кг/т (по эмпирическим данным);

- сокращение численности производственного персонала – нет.

Условно-постоянные расходы по заводу приняты по бюджету электролизного цеха за март 2013 год и составили 701,966 млн. тенге или 33694,38 \$/т, что составляет 14,1 % от общей себестоимости алюминия.

Суммарные затраты на внедрение новых алгоритмов корректировки составили 150,0 тыс. тенге (1,0 тыс. \$), в том числе – 100,0 тыс. тенге (0,67 тыс. \$) затраты на НИР и 50,0 тыс. тенге (0,333 тыс. \$) на приобретение дополнительного оборудования (термопары для измерения температуры).

Исходные данные для расчета экономической эффективности при внедрении новых алгоритмов корректировки приведены в соответствии с таблицей 17.

Таблица 17 – Исходные данные для расчета экономической эффективности

Наименование показателя	Обозн	Базовый вариант	Изменен
Сила тока, кА	I	325,0	плюс 0,5
Выход по току, %	η	92,43	плюс 0,22
Суточная производит. эл-ра, кг/сут	$P_{\text{эсут}}$	2421	плюс 10
Годовая производит. завода, т/год	$P_{\text{эгод}}$	251962	плюс 988,3
Среднее напряжение, В	U	4,105	минус 0,005
Удельный расход технологической электроэнергии п.т, кВт/ч · т	W	13226	минус 47,5
Удельный расход AlF_3 , кг/т	$P_{\text{фа}}$	23,2	минус 1,5
Кол-во установленных эл-ров, шт	n	288	–
Коэфф. использования эл-ов, доли.ед.	k	0,99	–
Условно постоянные расходы, \$/т	УПР	219,454	
Затраты на внедрение, тыс.\$, в т.ч:	З	–	1,0
- затраты на НИР	$З_1$	–	0,67
- дополнительные капвложения	$З_2$	–	0,33
Нормативный коэффициент эффективности капвложений	K_n	0,15	–

3.3.2 Расчет экономической эффективности. Экономический эффект при внедрении усовершенствованного алгоритма корректировки получен от снижения себестоимости первичного алюминия-сырца за счет:

- увеличения выпуска алюминия-сырца;
- снижения потребления электроэнергии;
- снижения расхода фтористого алюминия;
- уменьшения условно постоянных расходов.

Снижение себестоимости алюминия-сырца за счет увеличения выпуска алюминия

Увеличение суточного выпуска алюминия-сырца $\Delta P_{\text{лсут}}$ одного

электролизера за счет увеличения выхода по току и силы тока до (индекс 1) и после внедрения (индекс 2) составит по формуле (78), (79)

$$\Delta P_{1\text{сут}} = (0,3358 \cdot \eta_1 \cdot I_1 \cdot 24) - (0,3358 \cdot \eta_2 \cdot I_2 \cdot 24) \quad (78)$$

$$\begin{aligned} \Delta P_{1\text{сут}} = & (0,3358 \cdot 92,43 \cdot 325,0 \cdot 24) - \\ & - (0,3358 \cdot 92,65 \cdot 325,5 \cdot 24) = 9,49 \quad \text{кг.} \end{aligned} \quad (79)$$

где η_1 – выход по току, %;

I – сила тока, кА;

0,3358 – электрохимический эквивалент, г/А · ч;

Годовое увеличение выпуска алюминия-сырца $\Delta P_{1\text{год}}$ составит на один электролизер по формуле (80)

$$\Delta P_{1\text{год}} = 9,49 \cdot 365 = 3466 \text{ кг/год или } 3,466 \text{ т/год} \quad \text{д.} \quad (80)$$

Годовое увеличение выпуска-алюминия сырца $\Delta P_{3\text{год}}$ составит по заводу по формуле (81)

$$\Delta P_{3\text{год}} = 3,466 \cdot 0,99 \cdot 288 = 988,248 \text{ т/год.} \quad (81)$$

где 288 – количество установленных электролизеров на заводе, шт.;

0,99 – коэффициент использования оборудования, доли. ед.

Годовой экономический эффект от дополнительного выпуска алюминия-сырца составит по формуле (82)

$$\begin{aligned} \Pi &= \Delta P_{3\text{год}} \cdot \text{Ц} \cdot \text{К\$} = 988,248 \cdot 1877 = \\ &= 1854941,5 \$ = 1,855 \text{ млн. \$} \end{aligned} \quad (82)$$

где Ц – 1877 – цена алюминия-сырца (на Лондонской бирже металлов на 31.03.2012 года), \$/т.

Годовое снижение себестоимости получения первичного алюминия при увеличении его выпуска по формуле (83)

$$C_1 = \Pi / P_1 = 1854941,496 / 251962 = 7,36 \$/\text{т.} \quad (83)$$

где P_1 – годовая производительность завода до внедрения, т.

Снижение себестоимости алюминия-сырца за счет снижения потребления

электроэнергии.

Снижение удельного расхода электроэнергии $\Delta W_{уд}$ по формуле (84), (85)

$$\Delta W_{уд} = (2978,2 \cdot U_2 / \eta_2 - 2978,2 \cdot U_1 / \eta_1), \quad (84)$$

$$\Delta W_{уд} = \left(2978,2 \cdot \frac{4,100}{92,65} - 2978,2 \cdot \frac{4,105}{92,43} \right) = 47,8 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}. \quad (85)$$

Годовой экономический эффект от сокращения потребления электроэнергии $\Delta W_{год}$ составит по формуле (86), (87)

$$\Delta W_{год} = P_{2г} \cdot \Delta W_{уд} \cdot Ц_{э}, \quad (86)$$

$$\Delta W_{год} = 252951 \cdot 47,8 \cdot 0,0205 = 247987,6 \$ = 0,248 \text{ млн.}$. \quad (87)$$

где $P_{2г}$ – годовой выпуск алюминия сырца после внедрения, т/год;
 $\Delta W_{уд}$ – снижение уд. расхода технологической электроэнергии, кВт · ч/т;

$Ц_{э}$ – цена электроэнергии равная 3,09 тг/кВт · ч или 0,0205 \$/кВт · ч (на 31.03.2013 г.)

Годовое снижение себестоимости получения первичного алюминия при снижении потребления электроэнергии составит по формуле (88)

$$C_2 = \Delta W_{год} / P_{г} = 247987,6 / 251962 = 0,984 \$/\text{т}. \quad (88)$$

Снижение себестоимости алюминия-сырца за счет снижения потребления фтористого алюминия

Снижение удельного расхода фторалюминия $\Delta P_{фа}$ по формуле (89)

$$\Delta P_{фа} = \Delta P_{1фа} - \Delta P_{2фа} = 23,2 - 21,7 = 1,5 \text{ кг/т}. \quad (89)$$

Годовой экономический эффект от сокращения потребления фтористого алюминия $\Delta P_{фа}$ составит по формуле (90), (91)

$$\Delta P_{фа} = P_{2г} \cdot \Delta P_{фа} \cdot Ц_{фа}, \quad (90)$$

$$\Delta P_{фа} = 252951 \cdot 1,5 \cdot 1518,8 = 576274,466 \$ = 0,576 \text{ млн.}$. \quad (91)$$

где $P_{2г}$ – годовой выпуск алюминия сырца после внедрения, т/год;

$Ц_{э}$ – цена фторалюминия 228823 тг/т или 1518,8 \$/т (на 31.03.2013 г.)

Годовое снижение себестоимости получения первичного алюминия при снижении потребления фтористого алюминия составит по формуле (92)

$$C_3 = \Delta P_{\text{фа}} / P_{\text{г}} = 576274,466 / 251962 = 2,287 \text{ \$/т.} \quad (92)$$

Снижение себестоимости алюминия-сырца за счет уменьшения условно постоянных расходов (УПР).

Снижение УПР при внедрении новых алгоритмов корректировки электролита происходит за счет снижения эксплуатационных расходов цеха.

Снижение эксплуатационных расходов по цеху $\Delta \text{ЭР}$ при внедрении новых алгоритмов корректировки принимаем 1,0 % от общей УПР по формуле (93)

$$C_4 = \Delta \text{ЭР} = \text{УПР} \cdot 0,001 = 219,454 \cdot 0,001 = 0,219 \text{ \$/т.} \quad (93)$$

Общее годовое снижение себестоимости составит по заводу по формуле (94)

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + C_4 = 7,36 + 0,984 + 2,287 + 0,219 = 10,85 \text{ \$/т.} \quad (94)$$

Расчетный годовой экономический эффект $\text{Э}_{\text{фа}}$ по заводу с учетом затрат составит по формуле (95)

$$\text{Э}_{\text{фа}} = C \cdot P_{\text{г}} - E_{\text{н}} \cdot K = 10,85 \cdot 252951 - 1000 \cdot 0,15 =$$

$$= 2744518,35 - 150,0 = 2744368,35 = 27,443 \text{ млн. \$/год.} \quad (95)$$

Заключение

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований:

- на промышленных электролизерах АО «КЭЗ» изучены особенности поведения фтористого алюминия при электролитическом получении алюминия при применении фторированного глинозема и разработаны практические рекомендации по эффективности его использования;

- на основе проведенного аналитического обзора определены основные направления зарубежных исследователей в данном направлении и примененные в данной работе, из которых можно выделить следующие:

- а) возможность использования температуры ликвидуса и перегрева электролита для более точной корректировки состава электролита;

- б) корректировка состава производится в основном по температуре перегрева и криолитовому отношению (КО);

- в) для расчета корректирующих добавок состава электролита широко используются математические модели и эмпирические формулы;

- разработана методика составления суточного баланса поступления/потребления фторалюминия на электролизерах АО «КЭЗ» с использованием фактических данных и проведены сравнительные расчеты;

- полученные результаты позволили правильно учитывать изменения состава электролита, возникающие в отдельные моменты работы электролизера, оперативно реагировать на изменение состава, разработать алгоритмы автоматического управления АПФ с учетом имеющихся в заводской базе данных информации;

- разработана числовая математическая модель оптимизации расхода фторалюминия в алюминиевом электролизере. Модель предназначена для решения конкретной задачи расчета расхода фтористого алюминия при электролизе и его оптимизации заданием переменных значений входных и выходных параметров;

- алгоритм решения данной задачи заключается в последовательном выполнении определенных процедур, а именно: численный расчет составляющих поступления и потребления AlF_3 → сравнение с заданными величинами → корректировка определяющих параметров по обратной связи до достижения необходимого результата → составление протокола расчетов;

- с помощью специализированных приборов, проведены измерения температурных характеристик (температура ликвидуса $T_{лик}$ и температуры электролита $T_{эл}$) на промышленных электролизерах АО «КЭЗ»;

- по результатам исследований получена эмпирическая формула расчета температуры ликвидуса для двух типов измерительных приборов:

- а) при использовании данных измерений прибором «Heraeus»

$$\begin{aligned} \text{Тлик} = & 1010 - 140,06247 \cdot \text{CaF}_2 + 13,73727 \cdot (\text{CaF}_2)^2 - 1,00513 \cdot (\text{AlF}_3 \cdot \\ & \cdot \text{CaF}_2) + +18,90011 \cdot \text{AlF}_3 - 0,88156 \cdot (\text{AlF}_3)^2 - 0,091 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \\ & \cdot \text{AlF}_3) - 24,68225 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 4,91750 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^2 + 801,25048 \cdot \\ & \cdot \text{MgF}_2 - 566,55756 \cdot (\text{MgF}_2)^2, \end{aligned}$$

б) при использовании данных измерений прибором «SuperHeat Meter»

$$\begin{aligned} \text{Тлик} = & 1010 - 42,58091 \cdot \text{CaF}_2 + 5,15131 \cdot (\text{CaF}_2)^2 - 1,78209 \cdot (\text{AlF}_3 \cdot \\ & \cdot \text{CaF}_2) + +22,48303 \cdot \text{AlF}_3 - 0,65083 \cdot (\text{AlF}_3)^2 - 2,20279 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \\ & \cdot \text{AlF}_3) + +13,42 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,13905 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^2 - \\ & - 85,85622 \cdot \text{MgF}_2 + 54,52960 \cdot (\text{MgF}_2)^2. \end{aligned}$$

Использование данных формул пригодно для корректировки температурных характеристик в отсутствие прямого инструментального измерения. Расчетные формулы внесены в заводскую систему АСУТП и используются для оперативного контроля и управления процессом.

Исходя из полученных эмпирических формул расчета температуры ликвидуса электролита, был предложен способ определения концентрации глинозема в электролите. На способ получен инновационный патент № 17186 от 16.08.2012 г.;

- проведены инструментальные измерения температурных характеристик электролита при различных технологических условиях;

Одновременные измерения температуры электролита в отдельных точках по сторонам и торцам показали заметную неоднородность температурного поля по объему электролита с размахом значений температур 12 – 16°C;

- измерения температуры в разное время (три – пять раз в сутки) также показали значительные ее изменения в течение суток, связанные как с изменением концентрации глинозема, так и с выполнением технологических операций и других возмущений. Основные возмущения вносят замена анодов (охлаждение на 3 – 5°C) и анодный эффект (нагрев на 5 – 15°C);

Для улучшения качества управления технологическим режимом изменение температуры электролита необходимо учитывать при ее использовании для корректировки. На основании проведенных измерений

рекомендовано внесение изменений в технологическую инструкцию по обслуживанию электролизеров и операционные карты регламентирующие порядок измерения температуры, а именно проведение не менее двух измерений температуры в сутки;

- для минимизации влияния возмущающих факторов и других нежелательных воздействий на процесс электролиза были предложены варианты корректировки состава электролита фтористым алюминием предусматривающие его технологические и алгоритмические изменения.

- в ОК «Корректировка состава электролита» внесен ряд изменений, регламентирующий использование корректировочной таблицы, в т.ч.:

а) рекомендовано использовать для корректировки не менее двух измерений температур электролита в течение суток;

б) ограничена разовая отдача сырья на один электролизер в течение смены;

в) повышена ответственность за состояние (провалы) корки по периферийной стороне ванны и последующих действий;

- проведены четырехмесячные испытания на девяти опытных электролизерах с различными параметрами. Анализ результатов показал, что необходимости в учете потребления фтористого алюминия за предыдущие двое и трое суток нет. Вполне допустимо применять только корректировку электролита по суточным измерениям, но с исключением резких скачков режима. Например, необходимы изменения в навеску при 20 % отклонении от номинального значения количества срабатываний дозаторов АПГ, т.е. поступления фтористого алюминия с фторированным глиноземом;

- разработаны алгоритмические изменения в таблицы корректировки состава с помощью фтористого алюминия, реализуемых в существующих условиях АО «КЭЗ», в том числе:

а) с использованием данных суточного баланса фторалюминия, в основном за счет учета поступления фтористого алюминия и отклонения уровня электролита от требований ТИ;

б) с пониженным расходом фторалюминия, за счет сужения диапазона регулирования, в т.ч. отказ от «0» суточной добавки и снижения максимальное количество отдаваемого сырья;

в) корректировка по корректировочной температуре, составляющей $\pm 1 - 2^{\circ}\text{C}$ от измеренного утреннего значения. Характерная температура учитывает выполнение технологических операций по времени измерения и проведения операций, основными из которых являются замена анодов, выливка и отливка / наплавление электролита. Реализация данного алгоритма возможна автоматически в системе АСУТП;

- за счет внедрения усовершенствованных алгоритмов корректировки фтористым алюминием, предполагается улучшение основных технико-экономических показателей (ТЭП) электролизеров АО «КЭЗ». Расчетный ожидаемый годовой экономический эффект составил в целом по заводу 27,443 млн. \$/год.

Список использованной литературы

- 1 Ибрагимов А.Т., Пак Р.В. Электрометаллургия алюминия. Казахстанский электролизный завод. – Павлодар, 2009. – 261 с.
- 2 Ибрагимов А.Т., Пак Р.В. Технология производства алюминия на электролизерах АО «Казахстанский электролизный завод» – Павлодар, 2012. – 288 с.
- 3 Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. – М., "Металлургия", 1971. – 560 с.
- 4 Федотьев П.П. Электролиз в металлургии. – Л.: ОНТИ, 1935.
- 5 Машовец В.П., Электрометаллургия алюминия, – Л.: ОНТИ, 1937.
- 6 Баймаков Ю.В. Электролиз в металлургии. т.2, – М.: Metallurgizdat, 1944.
- 7 Антипин П.Ф. и др. Электрохимия расплавленных солей. Л.: ОНТИ, 1947.
- 8 Абрамов Г.А. и др., Теоретические основы электрометаллургии алюминия /Абрамов Г.А., Ветюков М.М. , Гупало Г.И. , Кострюков А.А., Ложкин Л.Н./ – М.: Metallurgizdat, 1953. – 206 с.
- 9 Беляев А.И. Электрометаллургия алюминия. – М., Metallurgizdat, 1953.
- 10 Беляев А.И. Электролит алюминиевых ванн. – М., Metallurgizdat, 1961. – 199 с.
- 11 Антипин Л.Н., Важенин С.Ф. Электрохимия расплавленных солей. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1964.
- 12 Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. - М.: Металлургия, 1966. – 560 с.
- 13 Беляев А.И. Физическая химия расплавленных солей. - М.: Metallurgizdat, 1967. – 300 с.
- 14 Прюво. Лекции по теории электролиза алюминия. – Л.: Проектмонтажалюминий, 1934.
- 15 Dewing E.W. Liquidus curves for aluminium cell electrolyte // Electrochemical society. - 1970, Vol. 117, № 6. - P.780-781.
- 16 Grotheim K. Aluminium electrolysis / K. Grjotheim [and others] // Dusseldorf: Aluminium-Verlag. – 1983. – P.687.
- 17 Crjotheim K. Kwande H. Introduction to Aluminium Electrolysos Metals // Aluminium Verlag. - 1993.
- 18 Wahnsiedler W.E., Danchik R.S., Haupin W.E., Backenstose D.L., Colpitts J.W. Factors Affecting Fluoride Evolution for Hall-Héroutlt Smeting Cells. – Light Metals, 1978, Vol. 2. – p. 407-424.
- 19 Haupin W., Kvande H. Mathematical Model of Fluoride Evolution from Hall-Héroutlt Cells. – Light Metals, 1993. – p. 257 - 263.
- 20 Patterson E.C., Hyland M.M., Kielland V. и Welch B.J. Understanding the Effects of the Hydrogen Content of Anodes on Hydrogen Fluorides Emissions from Aluminium Cells. – Light Metals, 2001. – p. 365 – 370.
- 21 ГОСТ 10561-80 Криолит искусственный технический. Технические условия.

- 22 ГОСТ 19181-78 Алюминий фтористый технический. Технические условия.
- 23 Васюнина И.П.. Потери фторсолей и возможности их уменьшения. Курс лекции на VII Высших алюминиевых курсах. - Красноярск, 2008 г.
- 24 Способ эксплуатации алюминиевого электролизера. Заявка РФ № 97121971 от 26.11.1997, КрАЗ, РФ
- 25 Способ управления процессом электролитического получения алюминия. Патент РФ № 2175030 от 08.06.2000.
- 26 Способ регулирования электролизера. Патент Франции № 2280716 от 27.02.2002.
- 27 Способ регулирования электролизера, Патент Франции № 2280717 от 27.02.2002.
- 28 Способ управления теплоэнергетическим режимом электролизера для получения алюминия. Патент РФ № 2326188 от 20.06.2006.
- 29 Испаров В.И., Бестолченков А.В., Ларин В.В.и др. Опыт перехода электролизного цеха ОАО «Волгоградский алюминий» на технологию «кислых» электролитов с разработкой и внедрением автоматизированной системы поддержания заданного состава электролита. – Вестник ОАО «Волгоградский алюминий». – Волгоград, 2004, с.33-39.
- 30 Манн В.Х., Юрков В.В., Пискажова Т.В. Стабилизация криолитового отношения и температуры электролита алюминиевого электролизера. – Новый состав электролита. - Техничко-экономический вестник ОАО «КрАЗ», Красноярск, - № 12, 1999. с.8-13.
- 31 Батраченко А.А., Ибраев И.К.. Баланс фтористого алюминия электролизеров АО «КЭЗ». Доклад на VI международной научной конференции молодых ученых «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане», Алматы, 2012.
- 32 Буркат В.С., Друкарев В.А. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия – С-Петербург, 2005, -275 с.
- 33 Друкарев В.А., Лазаренко Т.Н., Осовик В.М. Исследование гидролиза электролита алюминиевых электролизеров. «Цветные металлы», 1978, № 7, с.44-46.
- 34 Kwande H. Thermodynamics of the System NaF-AlF₃-Al₂O₃-Al. Studies by VapourPressure Measurements/ Trondheim, Norway. – Universitet in Trondheim – 1979.
- 35 Richards N.E. Alumina in Smelting. The 20th International Course in Process Metallurgy of Aluminium. –Trondheim, 2001.
- 36 Patterson E.C., Hyland M.M., V.Kiellard, Welch B.Y. Undestending the Effects of the Hydrogen Content of Anodes on Hydrogen Flyorides Emissions from Aluminium Cells - Light Metals, 2001, p.365 – 370.
- 37 Сенин В.Н., Сираев Н.С. Разработка методических указаний нормирования расхода глинозема при электролитическом производстве алюминия. Отчет ВАМИ по договору с РусАЛом – С-Петербург, 2001 г.
- 38 Буркат В.С., Друкарев В.А. Расчетно-инструментальный метод определения выбросов фтористых солей в атмосферу» Цветные металлы», 1988, №1, с.38-40.

- 39 Методика расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при электролитическом производстве алюминия, производстве анодной массы и регенерации фтористых солей – С-Пб., 2004, С. 27.
- 40 Солье М., Ойя Х.. Катоды в алюминиевом электролизере –
Алюминиум Ферляг, Красноярск – 1996 г.- 405 с.
- 41 Семенов В.С. Автореферат диссертации на соискание канд.технич.наук. – Ленинград, 1976 г.
- 42 Камзин Ж.Ж., Батраченко А.А., Скворцов А.П. Формула расчета температуры ликвидуса электролита алюминиевых электролизеров АО «КЭЗ» // Наука и техника Казахстана, Вып. № 1. – 2012 г.
- 43 Камзин Ж.Ж., Батраченко А.А. Способ оперативного определения концентрации глинозема в электролите алюминиевого электролизера / Инновационный патент № 17186 от 16.08.2012 г.

На правах рукописи

Батраченко Андрей Алексеевич

**Оптимизация расхода фтористого алюминия при электролитическом
получения алюминия на АО «КЭЗ»**

6M070900 - Metallurgy

Реферат
диссертации на соискание академической
степени магистра Metallurgy

Республика Казахстан

Павлодар, 2014

Работа выполнена в Инновационном Евразийском университете

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Ибраев И.К.

Официальный оппонент:

доктор технических наук,
доцент ПГУ
Быков П.О.

Секретарь государственной
аттестационной комиссии

Толынбекова Л.Б

Общая характеристика работы. АО «Казахстанский электролизный завод» – первенец алюминиевой промышленности Казахстана является одним из передовых предприятий мировой промышленности [1].

На АО «КЭЗ» предусматривает использование наиболее эффективных конструкций и технологий (Китай), позволяющих эксплуатировать электролизеры с высокими технико-экономическими показателями [2].

Тем не менее, повышение технико-экономических показателей (ТЭП) электролизного производства является актуальным вопросом во все времена и решается путем изучения и внедрения новых технических решений, как правило, имеющих свои особенности для каждой конструкции электролизера.

Актуальность проблемы. На АО «КЭЗ» применяется фторированный глинозем, который заметно влияет на технологические параметры режима электролиза алюминия. Одним из основных факторов такого влияния является поступление и повышение базового содержания фтора в электролите. Фторсодержащие компоненты электролита, в основном криолит и фтористый алюминий по-разному реагируют на такое воздействие.

Особенностью регулирования технологического режима на АО «КЭЗ» является то, что оно производится по температуре электролита и температуре перегрева электролита с помощью добавок фтористого алюминия, изменяющие температурные характеристики технологического режима.

Изучение поведения фтористого алюминия в таких условиях является не только актуальным, но и необходимым, поскольку его расход является одной из значимых статей себестоимости получаемого алюминия, а оптимизация его использования является одним из наиболее эффективных подходов к повышению технических и экономических показателей процесса.

Цель работы. На основе изучения температурного поля алюминиевых электролизеров и исследования поведения фтористого алюминия при электролизе, разработать мероприятия по оптимизации состава электролита и эффективному использованию фтор алюминия, способствующие повышению технико-экономических (ТЭП) электролиза. Работа проведена на промышленных электролизерах для получения алюминия АО «КЭЗ» на силу тока 322 – 325 кА.

Научная новизна полученных результатов. В работе:

- на промышленных электролизерах обоснованы физические процессы, происходящие с фтористым алюминием при электролитическом получении алюминия при использовании фторированного глинозема;
- методами математической статистики установлена взаимосвязь расхода фтор алюминия от свойств фторированного глинозема, в том числе от содержания окиси щелочных металлов и содержания фтора в нем;
- впервые разработана методика составления суточного баланса

применения фтористого алюминия при электролизе алюминия.

- разработана математическая модель оптимизации расхода фтористого алюминия в зависимости от качества и количества входного сырья, технологических параметров электролиза и других факторов

- получена эмпирическая зависимость температуры ликвидус электролита от его состава для электролизеров АО «КЭЗ».

- впервые предложен и опробован способ определения концентрации глинозема по измеренной температуре ликвидус. На способ определения получен патент на изобретение.

Практическая ценность работы. На промышленных электролизерах показаны особенности поступления и потребления фтористого алюминия при применении фторированного глинозема.

Проведена комплексная оценка взаимосвязи расхода фтористого алюминия при применении фторированного глинозема с технологическими и техническими показателями электролизеров АО «КЭЗ» на силу тока 322 кА.

Получены конкретные зависимости расхода фтористого алюминия от качества, применяемого фторированного глинозема, в том числе от содержания окиси щелочных металлов и содержания фтора в глиноземе.

Расширена нормативно-техническая база завода за счет разработки и использования методики составления суточного баланса фтор алюминия.

На основе изучения температурных характеристик электролита внесены изменения в операционные карты электролизеров, регламентирующие порядок измерения температуры электролита и эффективному использованию фтористого алюминия.

Разработаны и рекомендованы к внедрению алгоритмы корректировки состава электролита фтористым алюминием с помощью систем управления питателями фтор солей (АПФ) с учетом его суточного баланса и выполнения технологических операций.

Разработан, опробован и внедрен в системе АСУТП способ определения концентрации глинозема по измеренной температуре ликвидус.

Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения предложений по работе составил 27,443 млн долл, за счет повышения производительности и снижения потребления электроэнергии электролизеров АО «КЭЗ».

Апробация практических результатов. Материалы работы докладывались и обсуждались на: VI международной научной конференции молодых ученых «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане» (Алматы, 2012 г.), курсах целевого назначения по повышению уровня знаний специалистов АО «КЭЗ» (2013 г.), совещании технических специалистов АО «КЭЗ» (Павлодар, 2014 г.), заседании кафедры ТОО «Инновационного Евразийского университета (Павлодар, 2014 г.).

Объём диссертации – 80 страниц.

Структура диссертации:

- Введение
- 1 Влияние фтористых солей на состав электролита и технологический режим электролиза алюминия
 - 1.1 Поведение фтористых солей при электролизе алюминия при использовании фторированного глинозема
 - 1.2 Аналитический обзор по корректировке состава электролита фтористым алюминием
 - 1.3 Промышленные способы корректировки состава электролита с помощью фтористого алюминия
- 2 Использование фтористого алюминия на промышленных электролизерах АО «КЭЗ»
 - 2.1 Особенности применения фтористого алюминия на АО «КЭЗ»
 - 2.2 Составление методики суточного баланса фтористого алюминия
 - 2.3 Сравнительные результаты расчетов суточного баланса фтор алюминия для электролизеров АО «КЭЗ»
 - 2.4 Разработка математической модели оптимизации расхода фтористого алюминия при электролизе
- 3 Разработка практических решений по оптимизации состава электролита алюминиевых электролизеров
 - 3.1 Оптимизация температурных характеристик электролита АО «КЭЗ»
 - 3.2 Разработка новых способов корректировки состава электролита фтористым алюминием
 - 3.3 Технико-экономическая оценка предложенных рекомендаций по корректировке состава электролита
- Заключение
- Список использованной литературы

Количество:

Таблиц – 17;
Рисунков – 19;
Формул – 95.

Перечень ключевых слов:

Фтористые соли - соединения CaF_2 , MgF_2 , LiF , входящие в состав электролита и влияющие на его свойства.

Криолит – основной компонент электролита с химической формулой Na_3AlF_6 или $3 \cdot \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.

Электролит - криолит-глиноземный расплав, в котором происходит промышленное производство алюминия электролизом

Глинозём - Al_2O_3 , основное сырьё для производства алюминия методом электролиза

Криолитовое отношение - молярное отношение NaF к AlF_3 , является одним из основных параметров, поддерживающих процесс электролиза в оптимальных пределах.

Фтористый алюминий (фторалюминий) - порошок белого или розоватого цвета получаемый искусственным путем. Имеет молекулярную массу 83,97, плотность 2,88 г/см³ (при 20°C), температура кипения 1270°C и возгоняется при плавлении.

Ликвидус – температура перегрева

Анодный эффект – рост напряжения на электролизёре

АПП - система автоматической подачи глинозёма в электролизёры

Список использованной литературы

- 1 Ибрагимов А.Т., Пак Р.В. Электрометаллургия алюминия. Казахстанский электролизный завод. – Павлодар, 2009. – 261 с.
- 2 Ибрагимов А.Т., Пак Р.В. Технология производства алюминия на электролизерах АО «Казахстанский электролизный завод» – Павлодар, 2012. – 288 с.
- 3 Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. – М., "Металлургия", 1971. – 560 с.
- 4 Федотьев П.П. Электролиз в металлургии. – Л.: ОНТИ, 1935.
- 5 Машовец В.П., Электрометаллургия алюминия, – Л.: ОНТИ, 1937.
- 6 Баймаков Ю.В. Электролиз в металлургии. т.2, – М.: Металлургиздат, 1944.
- 7 Антипин П.Ф. и др. Электрохимия расплавленных солей. Л.: ОНТИ, 1947.
- 8 Абрамов Г.А. и др., Теоретические основы электрометаллургии алюминия /Абрамов Г.А., Ветюков М.М. , Гупало Г.И. , Кострюков А.А., Ложкин Л.Н./ – М.: Металлургиздат, 1953. – 206 с.
- 9 Беляев А.И. Электрометаллургия алюминия. – М., Металлургиздат, 1953.
- 10 Беляев А.И. Электролит алюминиевых ванн. – М., Металлургиздат, 1961. – 199 с.
- 11 Антипин Л.Н., Важенин С.Ф. Электрохимия расплавленных солей. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1964.
- 12 Баймаков Ю.В., Ветюков М.М. Электролиз расплавленных солей. - М.: Металлургия, 1966. – 560 с.
- 13 Беляев А.И. Физическая химия расплавленных солей. - М.: Металлургиздат, 1967. – 300 с.
- 14 Прюво. Лекции по теории электролиза алюминия. – Л.: Проектмонтажалюминий, 1934.
- 15 Dewing E.W. Liquidus curves for aluminium cell electrolyte // Electrochemical society. - 1970, Vol. 117, № 6. - P.780-781.
- 16 Grotheim K. Aluminium electrolysis / K. Grjotheim [and others] // Dusseldorf: Aluminium-Verlag. – 1983. – P.687.

- 17 Crjotheim K. Kwande H. Introduction to Aluminium Electrolysis Metals // Aluminium Verlag. - 1993.
- 18 Wahnsiedler W.E., Danchik R.S., Haupin W.E., Backenstose D.L., Colpitts J.W. Factors Affecting Fluoride Evolution for Hall-Héroult Smelting Cells. – Light Metals, 1978, Vol. 2. – p. 407-424.
- 19 Haupin W., Kwande H. Mathematical Model of Fluoride Evolution from Hall-Héroult Cells. – Light Metals, 1993. – p. 257 - 263.
- 20 Patterson E.C., Hyland M.M., Kielland V. и Welch B.J. Understanding the Effects of the Hydrogen Content of Anodes on Hydrogen Fluorides Emissions from Aluminium Cells. – Light Metals, 2001. – p. 365 – 370.
- 21 ГОСТ 10561-80 Криолит искусственный технический. Технические условия.
- 22 ГОСТ 19181-78 Алюминий фтористый технический. Технические условия.
- 23 Васюнина И.П.. Потери фторсолей и возможности их уменьшения. Курс лекции на VII Высших алюминиевых курсах. - Красноярск, 2008 г.
- 24 Способ эксплуатации алюминиевого электролизера. Заявка РФ № 97121971 от 26.11.1997, КрАЗ, РФ
- 25 Способ управления процессом электролитического получения алюминия. Патент РФ № 2175030 от 08.06.2000.
- 26 Способ регулирования электролизера. Патент Франции № 2280716 от 27.02.2002.
- 27 Способ регулирования электролизера, Патент Франции № 2280717 от 27.02.2002.
- 28 Способ управления теплоэнергетическим режимом электролизера для получения алюминия. Патент РФ № 2326188 от 20.06.2006.
- 29 Испаров В.И., Бестолченков А.В., Ларин В.В. и др. Опыт перехода электролизного цеха ОАО «Волгоградский алюминий» на технологию «кислых» электролитов с разработкой и внедрением автоматизированной системы поддержания заданного состава электролита. – Вестник ОАО «Волгоградский алюминий». – Волгоград, 2004, с.33-39.
- 30 Манн В.Х., Юрков В.В., Пискажова Т.В. Стабилизация криолитового отношения и температуры электролита алюминиевого электролизера. – Новый состав электролита. - Техничко-экономический вестник ОАО «КрАЗ», Красноярск, - № 12, 1999. с.8-13.
- 31 Батраченко А.А., Ибраев И.К.. Баланс фтористого алюминия электролизеров АО «КЭЗ». Доклад на VI международной научной конференции молодых ученых «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане», Алматы, 2012.
- 32 Буркат В.С., Друкарев В.А. Сокращение выбросов в атмосферу при производстве алюминия – С-Петербург, 2005, -275 с.
- 33 Друкарев В.А., Лазаренко Т.Н., Осовик В.М. Исследование гидролиза электролита алюминиевых электролизеров. «Цветные металлы», 1978, № 7, с.44-46.
- 34 Kwande H. Thermodynamics of the System NaF-AlF₃-Al₂O₃-Al. Studies by Vapour Pressure Measurements/ Trondheim, Norway. – Universitet in Trondheim –

- 1979.
- 35 Richards N.E. Alumina in Smelting. The 20th International Course in Process Metallurgy of Aluminium. –Trondheim, 2001.
 - 36 Patterson E.C., Hyland M.M., V.Kiellard, Welch B.Y. Understanding the Effects of the Hydrogen Content of Anodes on Hydrogen Fluorides Emissions from Aluminium Cells - Light Metals, 2001, p.365 – 370.
 - 37 Сенин В.Н., Сираев Н.С. Разработка методических указаний нормирования расхода глинозема при электролитическом производстве алюминия. Отчет ВАМИ по договору с РусАЛом – С-Петербург, 2001 г.
 - 38 Буркат В.С., Друкарев В.А. Расчетно-инструментальный метод определения выбросов фтористых солей в атмосферу» Цветные металлы», 1988, №1, с.38-40.
 - 39 Методика расчета выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при электролитическом производстве алюминия, производстве анодной массы и регенерации фтористых солей – С-Пб., 2004, С. 27.
 - 40 Солье М., Ойя Х.. Катоды в алюминиевом электролизере –
Алюминий Ферляг, Красноярск – 1996 г.- 405 с.
 - 41 Семенов В.С. Автореферат диссертации на соискание канд.технич.наук. – Ленинград, 1976 г.
 - 42 Камзин Ж.Ж., Батраченко А.А., Скворцов А.П. Формула расчета температуры ликвидуса электролита алюминиевых электролизеров АО «КЭЗ» // Наука и техника Казахстана, Вып. № 1. – 2012 г.
 - 43 Камзин Ж.Ж., Батраченко А.А. Способ оперативного определения концентрации глинозема в электролите алюминиевого электролизера / Инновационный патент № 17186 от 16.08.2012 г.