

7. Качура А. В. Разработка математической модели вентильного реактивного двигателя на основе метода конечных элементов для систем точного позиционирования / А.В.Качура, А.М.Сьянов // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки). – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2015. – Вип. 1. – С.87-93.
8. Иванов-Смоленский А.В. Электромагнитные силы и преобразование энергии в электрических машинах: учеб. пособ. для вузов по спец. „Электромеханика” / А.В.Иванов-Смоленский. – М.: Высшая школа, 1989. – 312с.
9. Zienkiewicz O.C. Finite elements in the solution of field problems / O.C.Zienkiewicz, Y.K.Cheung // The Engineer. – 1965. – №24. – С.507-510.
10. Тиховод С.М. Метод ускоренного численного расчета переходных процессов в электрических цепях на основе аппроксимации решения алгебраическими полиномами / С.М.Тиховод, Т.М.Корнус, Д.Г.Паталах // Електротехніка та електроенергетика. – 2015. – №2. – С.48-54.
11. Silvester P. Finite element solution of homogeneous waveguide problems / P.Silvester // Alia Frequenza. – 1969. – №38. – С.313-317.

Поступила в редколлегию 24.04.2018.

УДК 621.35

DOI 10.31319/2519-2884.32.2018.170

ПРОЦЕНКО А.В., к.х.н., доцент
ТРИКИЛО А.И., к.т.н., доцент
МУСИЕНКО К.А., к.т.н., доцент
КОЛЫЧЕВ С.В., к.т.н., доцент
ТКАЛЕНКО Д.А.* , д.т.н., профессор

Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское
*Национальный технический университет Украины «КПИ», г. Киев

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ВЕРСИЯ О ПРИРОДЕ АНОДНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КРИОЛИТО-ГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ

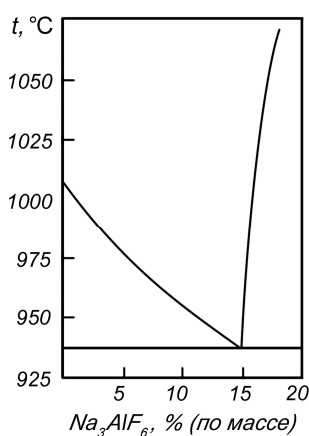
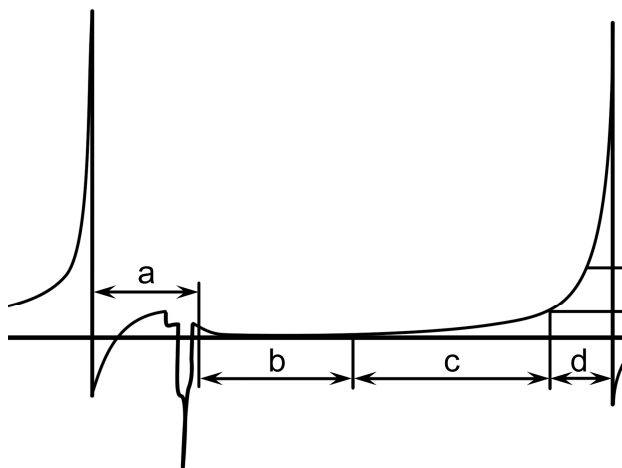


Рисунок 1 – Фрагмент диаграммы плавкости системы криолит-глинозем

Введение. Анодный эффект как аномальное явление в электрохимии впервые был обнаружен при электролитическом выделении алюминия из криолито-глиноземного расплава [1]. Этот эффект играет важную роль в процессе промышленного получения алюминия, поэтому исследованию его природы и причин появления уделялось достаточно большое внимание.

В настоящее время практически весь алюминий получают электролизом криолито-глиноземного расплава при температуре 950°C в гальваностатическом режиме [1-3]. Электролит представляет собой высокотемпературный раствор Al₂O₃ в Na₃AlF₆. Как следует из диаграммы плавкости системы Al₂O₃-Na₃AlF₆, фрагмент которой дан на рис.1, температура плавления эвтектики в такой системе составляет около 930°C. В сос-тав эвтек-

тической смеси входит 15 мас. % Al_2O_3 (26,6 мол. % или 4 моль/л). В промышленном электролите всегда присутствует также 2...3% фтористого кальция, который несколько снижает температуру плавления и, соответственно, потери алюминия. В указанном расплаве при температуре 950°C на катоде выделяется алюминий, а конечными продуктами анодного процесса являются моно- и диоксид углерода. Анодный процесс можно представлять как двухстадийный: 1) электрохимическое окисление присутствующих в расплаве ионов оксида O^{2-} и 2) химическое взаимодействие образующегося кислорода с материалом анода (графитом). Иногда анодный процесс представляют как прямое электрохимическое окисление графита с участием оксидных ионов. Плотность анодного тока в рабочем режиме $0,5 \dots 1,0 \text{ А/см}^2$, а напряжение на ванне – $4,0 \dots 5,0 \text{ В}$ [4, 5]. Однако несколько раз в сутки электролизеры самопроизвольно выходят из нормального технологического режима. При одной и той же токовой нагрузке напряжение на электролизере поднимается до 100 В и выше, вблизи поверхности графитового электрода наблюдается искрение, резко повышается локальная температура электролита (образуется слой плазмы). Часто наблюдается обволакивание электрода «газовой рубашкой», которая препятствует прямому контакту анода с электролитом. Такое нарушение нормального режима электролиза и было названо «анодным эффектом». Установлено, что анодный эффект возникает при снижении концентрации глинозема в электролите до 1...2 мас. % и устраняется введением в электролит новых порций глинозема [5]. Характер изменения напряжения на ванне в интервале времени между двумя анодными эффектами показан на рис.2, заимствованном из [6].



- a – после введения глинозема;
- b – начальный, нормальный период работы;
- c – постепенное нарастание напряжения;
- d – период анодного эффекта [6]

Рисунок 2 – Изменение во времени напряжения на электролизе для получения алюминия

являются ионы оксида. В других работах утверждается, что поверхностное натяжение изменяется в результате формирования на поверхности анода слоя графитовой пыли. Только относительно недавно была сформулирована вторая версия, в соответствии с которой повышение рабочего напряжения и искрение обусловлены образованием на поверхности графитового электрода малопроводящего слоя из неких фторидных соединений типа C_xF_y , которые обладают к тому же низкой смачиваемостью [3]. Из-за

О природе анодного эффекта имеются противоречивые мнения. Первая версия о причинах его происхождения была основана на представлениях об определяющем влиянии изменения поверхностного натяжения на границе расплава с графитовым электродом [1-4]. Предполагалось, что из-за изменения поверхностного натяжения снижается смачиваемость электрода расплавом, вокруг электрода формируется «газовая рубашка», что и приводит к резкому повышению рабочего напряжения и наблюдаемому искрению. Такая версия доминировала несколько десятилетий в нескольких вариантах. В одних работах отмечается, что поверхностное натяжение изменяется в результате снижения концентрации поверхностно-активных частиц, которыми

ухудшення смачиваемости графитового анода расплавом вблизи анода формируется прослойка из пузырьков оксидов углерода. Вследствие этого растет омическое сопротивление на границе электролит/анод, что и влечет за собой снижение тока (в потенциостатическом режиме) или резкое повышение напряжения (в гальваностатическом режиме).

Постановка задачи. В данной работе обсуждается новая версия, касающаяся причин появления анодного эффекта. Эта версия основывается на учете изменения состава прианодного слоя электролита и формирования вследствие этого на поверхности электрода слоя закристаллизовавшегося криолито-глиноземного расплава.

Результаты работы. Из материального баланса алюминиевого электролизера следует, что основной процесс в электролизере сводится к электролитическому разложению Al_2O_3 на алюминий и на кислород [5]. Поэтому со временем общее содержание глинозема в расплаве снижается. Помимо этого, при прохождении постоянного тока особенно ощутимые концентрационные изменения происходят в непосредственной близости к поверхности электродов (точнее, в диффузионных слоях электролита). Таким образом, при электролизе может существенно снижаться концентрация глинозема именно у поверхности анода. В принципе, если концентрация Al_2O_3 будет снижаться до некоторого предела, из-за обеднения расплава по Al_2O_3 при данной рабочей температуре становятся возможными кристаллизация расплава в соответствии с диаграммой плавкости (рис.1) и, как следствие, резкое повышение напряжения на ванне в результате формирования малопроводящего слоя застывшего электролита. Для обоснования

такой гипотезы о происхождении анодного эффекта в данной работе проведены оценочные расчеты с учетом того, что плотность анодного тока при электролизе составляет $0,5 \dots 1,0 \text{ А/см}^2$, а анодный эффект начинает проявляться соответственно при снижении содержания глинозема в объеме электролита до $1,0 \dots 2,0 \text{ мас. \%}$ [5], а также с учетом динамики нарастания напряжения на электролизной ванне в период между двумя анодными эффектами (рис.2).

Для проведения расчетов примем, что при плотности анодного тока $1,0 \text{ А/см}^2$ анодный эффект наступает при снижении содержания глинозема до $2,0 \text{ мас. \%}$. Сначала рассмотрим, насколько сильно может повыситься рабочее напряжение на ванне в результате снижения электропроводности криолито-глиноземного расплава при изменении содержания Al_2O_3 от 15 до $2,0\%$.

Следует иметь в виду, что при подобном снижении содержания глинозема после перехода через линию ликвидуса исходный расплав превращается в суспензию, в которой в качестве твердой фазы выступают частицы криолита. Данных по исследованию электропроводности криолито-глиноземных суспензий такого рода в литературе не найдено. Однако к настоящему времени построено несколько моделей проводимости гетерогенных сред, получены аналитические выражения, связывающие эффективную проводимость среды с проводимостями включений, их концентрацией в суспензии и формой зерен. Эффективная проводимость расплава, в котором однородно распределены частицы криолита, может быть оценена, например, с использованием модели Максвелла [7], который вывел уравнение для расчета эффективной проводимости χ смеси, состоящей из сфер с проводимостью χ_G , окруженных сплошной средой с проводимостью χ_L :

$$\chi/\chi_L = 1 - 3\phi / [(2 + \chi_G/\chi_L) / (1 - \chi_G/\chi_L) + \phi], \quad (1)$$

где ϕ – объемная доля фазы сфер, которая определяется отношением

$$\varphi = V_G / (V_G + V_L), \quad (2)$$

в котором, в свою очередь, V_G и V_L – объем сфер и среды соответственно.

Поскольку проводимость твердых частиц криолита χ_G в нашем случае близка к нулю и, следовательно, $\chi_G / \chi_L = 0$, уравнение (1) можно упростить до:

$$\chi / \chi_L = 1 - 3 / (2 / \varphi + 1). \quad (3)$$

Из соотношения компонентов в эвтектической смеси (рис.1) следует, что при содержании глинозема 2,0 мас. % в жидкой фазе в составе эвтектики находится 11,4 мас. % криолита. Представим себе, что остальной криолит (около 90%) находится в виде мелкодисперсной твердой фазы, распределенной среди эвтектики. Такой электролит, с другой стороны, можно представить как совокупность твердых частиц криолита, смоченных эвтектикой. Учтем, что оставшаяся эвтектика в количестве (2,0 + 11,4) мас. % сохраняет свою исходную электропроводность, а твердые частицы криолита можно рассматривать как неэлектропроводные частицы. Тогда в соответствии с уравнением (3) электропроводность образующегося композитного электролита должна быть примерно в 10 раз ниже электропроводности исходного криолито-глиноземного расплава.

Как следует из баланса напряжения, в начале электролиза падение напряжения в криолито-глиноземном электролите составляет 1,2 В (37% от общего напряжения на ванне 4,5 В) [5]. Из-за снижения электропроводности расплава в десять раз падение напряжения в электролите повысится до 12 В, и полное напряжением на ванне станет равным 15,3 В. Таким образом, за счет снижения электропроводности расплава при снижении содержания в нем глинозема до 2,0 мас. % не может произойти повышение рабочего напряжения на ванне до 100 вольт и выше. По нашему мнению, такое постепенное и не очень сильное повышение напряжения, вызываемое изменением содержания глинозема в объеме электролита от 15 до 2,0 мас. %, соответствует участку с на качественной диаграмме, изображенной на рис.2.

Как видно, резкое повышение напряжения на ванне, которым сопровождается анодный эффект, обусловлено иными причинами и явлениями. При рассмотрении такого рода причин целесообразно отдельно рассмотреть возможную роль концентрационных изменений в самом прианодном слое электролита. Действительно, известно, что при прохождении тока наиболее существенные концентрационные изменения имеют место именно в диффузионном слое [8].

При прохождении постоянного тока в диффузионном слое электролита концентрация электрохимически активных частиц, которыми в данном случае являются ионы оксида O^{2-} , может значительно отличаться от содержания этих ионов в объеме расплава. Именно в таком диффузионном слое формируются профили распределения концентрации в соответствии с уравнениями Фика. Для стационарного электролиза такие профили можно упрощенно представить в виде прямых (рис.3), которые в гальваностатическом режиме поляризации на всем протяжении электролиза сохраняют свой наклон в соответствии с выражением

$$i = nFD(C^0 - C^S) / \delta = const, \quad (4)$$

где C^0 и C^S – концентрации электрохимически активных частиц O^{2-} соответственно в объеме электролита и в непосредственной близости к поверхности электрода, а δ и D – толщина диффузионного слоя и коэффициент диффузии ионов O^{2-} . При выбранной плотности тока i значения C^0 и C^S различаются на $i\delta / nFD$:

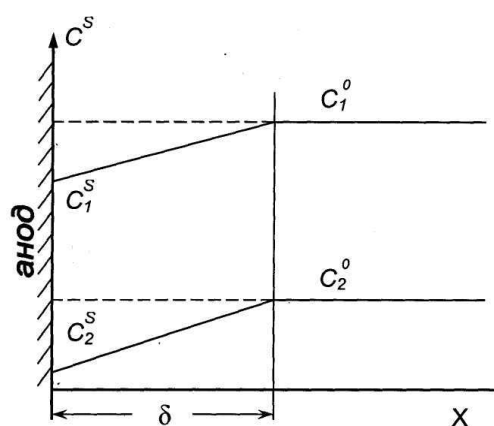


Рисунок 3 – Распределение глинозема (ионов оксида) вблизи поверхности графитового анода в условиях гальваностатической поляризации при нормальном режиме работы (C_1^S , C_1^0) и перед наступлением анодного эффекта (C_2^S , C_2^0)

$$C^S = C^0 - i\delta / nFD . \quad (5)$$

Если в уравнениях (4) и (5) значение n принять равным шести, C^S и C^0 можно относить и к мольным концентрациям глинозема.

В начале электролиза, когда C^0 имеет большие значения, относительный вклад величины $i\delta / nFD$ в C^S небольшой, и C_1^S не очень сильно отличается от C_1^0 (рис.3). Однако со временем, по мере снижения C^0 , когда $i\delta / nFD$ становится сравнимым с C^0 , величина C^S приближается к нулю. Это равносильно истощению приповерхностного слоя электролита по оксидным ионам (и по глинозему). В такой ситуации C^S становится во много раз более низкой по сравнению с C^0 (выполняется соотно-

шение $C_2^S \ll C_2^0$, рис.3). В этом случае можно рассматривать два варианта. Первый вариант – это кристаллизация расплава за счет того, что приэлектродный слой превращается в слой практически чистого криолита, температура плавления которого выше, чем рабочая температура электролизера. Второй вариант – в приэлектродном слое формируется слой из смеси, состоящей из частиц криолита, слабо смоченных небольшим количеством эвтектики. И в том, и в другом случаях вблизи поверхности анода образуется слой, обладающий высоким омическим сопротивлением, что приводит к появлению большого дополнительного падения напряжения на электролизере. Это очевидно для случая с закристаллизовавшимся слоем расплава. Можно показать, что большое падение напряжения должно локализоваться и в вязкой гетерогенной смеси, преимущественно состоящей из твердых частиц криолита и небольшого количества эвтектики. Действительно, в работе В.И.Шаповала [9] установлено, что на газовыделяющем электроде коэффициент массопереноса D / δ ионов оксида O^{2-} в расплавленных электролитах при 700°C составляет $1,9 \times 10^{-3}$ см/с. Рабочая температура криолито-глиноземного расплава 950°C , поэтому с учетом [9] для условий получения алюминия значение D / δ ионов оксида O^{2-} можно принять равным $3,2 \times 10^{-3}$ см/с. Несложно показать, что при таком значении D / δ выражение $i\delta / nFD$ в уравнении (5) по своему значению приближается к 0,5 моль/л, что эквивалентно 1,89 мас. % Al_2O_3 , и содержание глинозема в непосредственной близости к поверхности электрода составляет около 0,11 мас. %. Из диаграммы плавкости следует, что при таком содержании Al_2O_3 хорошо проводящей жидкой фазы (эвтектики) в расплаве будет находиться всего 0,6 мас. %. В соответствии с соотношениями Максвелла электропроводность получаемой в таких условиях гетерогенной фазы по меньшей мере на два порядка ниже электропроводности исходного криолито-глиноземного расплава. Таким образом, формирующаяся у поверхности электрода гетерогенная фаза при работе в гальваностатическом ре-

жиме может быть причиной резкого повышения напряжения на ванне. На рис.2 переход к описанной ситуации отвечает участку d. Он совпадает с началом резкого увеличения падения напряжения на ванне (до 100...120 В), которое в основном локализуется в сформированном твердом или весьма вязком (почти твердом) слое электролита. Он совпадает также с началом искрения вблизи поверхности анода, поскольку при создаваемых напряжениях на ванне могут происходить «пробои» такого слоя и наблюдаться электрические разряды (подобные тем, которые наблюдаются, например, при анодировании алюминия в процессе формирования на нем оксидного слоя). Если в период «анодного эффекта» в расплав ввести Al_2O_3 , его содержание увеличивается не только в общем объеме электролизера, но и в прианодном слое. При этом состав этого слоя изменяется, результатом чего является исчезновение ранее образованных малопротяженных фаз. Таким образом, благодаря внесению извне глинозема общее сопротивление электролизера уменьшается, и рабочее напряжение на ванне снижается до значений, характерных для нормальной работы электролизера (участок b на рис.2). Снижать вероятность появления анодного эффекта можно также, понижая плотность анодного тока (величина $i\delta / nFD$ уменьшается за счет числителя). Действительно, при снижении плотности тока до $0,5 \text{ A/cm}^2$ анодный эффект проявляется при меньшем содержании глинозема (около 1 мас. %) [5].

Если учесть, что коэффициент массопереноса D / δ в ионных расплавах составляет $3,2 \times 10^{-3} \text{ см/с}$, в соответствии с уравнением первого закона Фика на начальном этапе электролиза (после введения очередной порции глинозема и содержания его 10 мас. %) критическая плотность анодного тока должна составлять примерно $4,9 \text{ A/cm}^2$, то есть иметь намного большее значение, чем практически используемая плотность тока ($0,5 \dots 1,0 \text{ A/cm}^2$). Поэтому на начальном этапе электролиза анодный эффект не проявляется (участок b, рис.2).

Выводы.

1. Рассмотрена природа (механизм) анодного эффекта. Согласно первому механизму анодный эффект является следствием ухудшения смачиваемости анода расплавленным электролитом из-за уменьшения концентрации той или иной поверхностно активной составляющей, при этом выделяющиеся на аноде газы задерживаются у поверхности анода, окружают его, создавая «газовый чехол», и оттесняют электролит от анода, что и вызывает повышение напряжения (искрение).

2. Согласно второму механизму происходит перерождение поверхности анода в результате замены хемосорбированного на нем кислорода другими газообразными продуктами.

3. Рассмотренная версия о происхождении анодного эффекта не противоречит тому факту, что в период его проявления вокруг анода формируется газовая рубашка. Действительно, если в таких условиях вблизи поверхности электрода формируется очень вязкий слой гетерогенной смеси, которая находится на грани полной кристаллизации, образующиеся анодные газы отторгают его от поверхности. Определяющим при этом является не смачиваемость электрода расплавом, а консистенция приэлектродного слоя электролита.

4. Обосновываемая здесь версия полностью соответствует тому факту, что после введения в электролит дополнительного количества глинозема анодный эффект исчезает и технологический процесс нормализуется.

5. В отличие от других версий, она также поясняет не только скачкообразное повышение рабочего напряжения (собственно анодный эффект), но и постепенный рост

напряження (перед анодним ефектом на участку с, рис.2), который мы связываем с увеличением количества твердой фазы в гетерогенной системе после пересечения линии ликвидуса.

6. Полученные теоретические и практические результаты могут быть использованы в промышленности при устранении недопустимого анодного эффекта в случае электролиза в расплавленных электролитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thonstad J. On the anode effect in cryolyte-alumina melts / Thonstad J., Nordmo F., Vee K. // *Electrochimica Acta*, 1973, Vol. 18, pp. 27–32.
2. Стендер В.В. Прикладная электрохимия / В.В.Стендер. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1961. – 540с.
3. Кунтий О.І. Електроліз іонних розплавів. Виробництво магнію / О.І.Кунтий, Г.І.Зозуля. – Львів: Вид-во Львівського ун-ту. – 2006. – 208с.
4. Алаторцев А.В. Повышение эффективности электролиза алюминия с помощью математического моделирования / А.В.Алаторцев, Р.Н.Кузьмин, Н.П.Савенкова // *Прикладная физика*. – 2007. – № 4. – С.34-43.
5. Альфа-металл: справочные материалы: ГОСТ. Глава XVIII. Основы расчета алюминиевого электролизера. 2010 г. (Металлургия алюминия Троицкий И.А., Железнов В.А. мпт).
6. Томилов А.П. Прикладная электрохимия / Томилов А.П. – 3-е изд. – М.: Химия, 1984. – 480с.
7. Электропроводность электролитов-суспензий системы $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ / К.Б.Бакин, О.Н.Симакова, П.В.Поляков [и др.] // *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. – 2011. – 2 (4). – P.162-169.
8. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В.С.Кублановский, А.В.Городыский, В.Н.Белинский, Т.С.Глушак. – Киев: Наукова думка, 1978. – 210с.
9. Шаповал В.И. Диффузия ионов кислорода к платиновому аноду в расплавах KCl-LiCl / В.И.Шаповал, В.А.Василенко // *Украинский химический журнал*. – 1974. – Т. XL, вып. 8. – С.92-94.

Поступила в редколлегию 23.04.2018.

УДК 621.313.322

DOI 10.31319/2519-2884.32.2018.171

НІЗІМОВ В.Б., д.т.н., професор
КОЛИЧЕВ С.В., к.т.н., доцент
ДОНЧЕНКО А.П., зав. лабораторії
ХОМЕНКО В.І.*, викладач

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське
*Придніпровський державний металургійний коледж

ПІДВИЩЕННЯ ДИНАМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ СИНХРОННОГО ГЕНЕРАТОРА АВТОНОМНОЇ ГЕНЕРУЮЧОЇ УСТАНОВКИ

Вступ. На даний час у світовій енергетиці спостерігається зростання автономних генеруючих установок (АГУ) на базі синхронних генераторів (СГ), які є джерелом еле-