

## 1. ENERGETSKA BILANCA KOD PROIZVODNJE ALUMINIJA

Uvaživši odstupanje od Faraday-evog zakona elektrolize, količina proizvodnje jedne ćelije odredi se s izrazom

$$p = \alpha \cdot I \cdot t \cdot \eta_s \quad (1.1.),$$

gdje su:

$p$  = proizvodnja aluminijske u tijeku  $t$  vremena, g

$\alpha$  = elektrokemijski ekvivalent za aluminij,  $0,3356 \text{ g/Ah} = 0,3356 \text{ kg/kAh}$

$I$  = jakost struje ćelije, A

$t$  = vrijeme elektrolize, h

$\eta_s$  = iskorištenje struje u odnosu na Faraday-ev zakon elektrolize, 1/100

Električna energija pak, koju potroši ćelija, slijedi iz izraza

$$W = u \cdot I \cdot t \quad (1.2.),$$

gdje su:

$W$  = istosmjerna električna energija, Wh

$u$  = prosječni ukupni napon ćelije, V

$I, t$  = kao i za relaciju (1.1.)

Stavljanjem  $u$  u odnos relaciju (1.2.) prema relaciji (1.1.), te skraćivanjem, dobiva se poznati izraz za utrošak električne energije po jedinici količine proizvedenog aluminijske:

$$w = (\text{kWh/kg}) = \frac{u}{0,3356 \cdot \eta_s} = \frac{2,98 \cdot u}{\eta_s} \quad (1.3.)$$

Iz prednje relacije (1.3.) je očigledno, da se specifična potrošnja električne energije može sniziti bilo sniženjem napona ćelije, bilo povećanjem iskorištenja struje.

### 1.1 ENERGIJA ZA ODVIJANJE REAKCIJA U ĆELIJI

Stanje toplinske ravnoteže ćelije moguće je izraziti jednadžbom

$$W_g = H_u + Q \quad (1.4.),$$

gdje su:

$W_g$  = Energija električkim putem dovedena ćeliji, koja učestvuje u toplinskoj bilanci

$H_u$  = Sumarna energija, koja se troši u ćeliji za odvijanje svih reakcija (kemijskih i elektrokemijskih) i za grijanje ulaznih sirovina i pomoćnih materijala

$Q$  = Energija koja se s ogrjevnih elemenata ćelije u obliku topline gubi u okolinu

Ako bi ulazni materijal u tehnološki proces dobivanja aluminijskog bio samo čista glinica uz inertne anode, tada bi se redukcija mogla izraziti reakcijom:

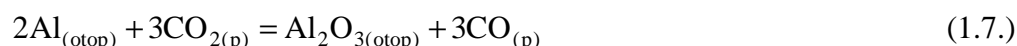


Tu je anodni produkt u plinovitom (p) stanju, dok se katodni nalazi u tekućoj (t) fazi.

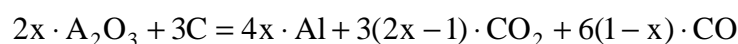
U ćeliji međutim, nemamo (barem za sada) inertne, već ugljene anode, koje tijekom procesa izgaraju razvijajući plinove CO i CO<sub>2</sub>. Pritom se primarnom smatra sljedeća reakcija:



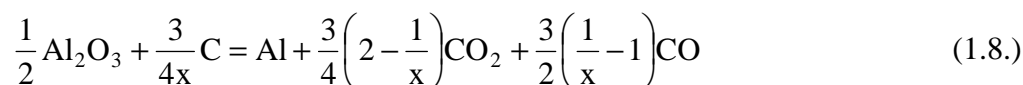
U praksi dolazi i do povratne reakcije, gdje se dio ukupno izlučenog aluminijskog reoksidira:



Ako s  $x$  označimo količinu aluminijskog raspoloživu na katodi nakon reoksidacijom izgubljenog dijela (1-x), moguće je<sup>1)</sup> umjesto relacija (1.6. i 1.7.) pisati izraz za globalnu reakciju u ćeliji:



pa dijeljenjem sa  $4x$ , imamo:



Očigledno je, da za  $x = 1$ , tj. za 100 % -tno iskorištenje struje, odnosno za proces bez reoksidacije aluminijskog, prednja relacija (1.8.) prelazi u izraz, koji je identičan relaciji (1.6.).

Koristeći termo-kemijske vrijednosti za reakciju (1.8.) kod temperature 1250 K (odnosno 977 °C), dolazi se do izraza<sup>1)</sup> za sumarnu energiju:

$$H_u (\text{J/mol Al}) = 477.240 + \frac{139.180}{x} \quad (1.9.)$$

odnosno uz 1 kWh/kg Al = 97.200 J/mol Al:

$$H_u (\text{kWh} / \text{kg Al}) = 4,91 + \frac{1,43}{x} \quad (1.9.a)$$

Prednji račun ispravno polazi od toga da su aktiviteti od Al, CO<sub>2</sub> i C jednaki jedinici, jer su aluminij i ugljik u čistim kondenziranim fazama, a gotovo čisti CO<sub>2</sub> kontaktira anodu kod oko 1 bar, pa su to njihova standardna stanja. Međutim pretpostavka, koja je također uključena u prednji račun, da je kemijski aktivitet  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ , svakako ne vrijedi za slučaj industrijske ćelije, jer elektrolit kod nje nije zasićen s glinicom. Aktivitet glinice se može izračunati ako se stupanj zasićenja elektrolita s glinicom,  $c_{\text{Al}_2\text{O}_3} / c_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*$ , potencira <sup>2)</sup> s brojem 2,77. Zato će kod ćelija s bočnim probijanjem kore i doziranjem glinice, za koje stupanj zasićenja ima tipičnu vrijednost od 50%, tj.  $\frac{c_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{c_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*} = 0,5$ , aktivitet glinice iznositi  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,5^{2,77} = 0,1466$ .

To znači da bi relaciju (1.9.) trebalo korigirati za iznos:

$$R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,31441 \cdot 1250 \cdot \ln 0,1466 = 19.555 \text{ J/mol.}$$

Prednja vrijednost uz iskorištenje struje od 90 %, odnosno uz  $x = 0,9$  predstavlja grešku relacije (1.9.) u iznosu od 3,1 % .

Kod ćelija s automatskim točkastim doziranjem glinice, stupanj zasićenja elektrolita s glinicom prosječno iznosi oko 20-30 % , a time i aktivitet glinice svega  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,25^{2,77} = 0,0215$  . Zato u tom slučaju korektivna vrijednost za relaciju (1.9.) iznosi  $R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,31441 \cdot 1250 \cdot \ln 0,0215 = 39.910 \text{ J/mol}$ , odnosno 6,3 % .

## 1.2 REVERZIBILNI NAPON RAZLAGANJA

Kao što smo već vidjeli, relacija (1.5.) predstavlja izraz za redukciju uz korištenje inertnih anoda. U tom slučaju promjena Gibbs-ove energije kod 1250 K za dekompoziciju  $\alpha$ -glinice iznosi <sup>3)</sup>  $\Delta G^0 = 640 \text{ kJ/mol}$ , pa vrijednost reverzibilnog napona slijedi iz izraza:

$$E^0 = \frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \quad (1.10.),$$

gdje su:

$E^0$  = reverzibilni napon dekompozicije glinice, V

$\Delta G^0$  = promjena Gibbs-ove energije dekompozicije glinice za standardno stanje, J/mol

$z$  = broj elektrona koji učestvuje u reakciji  
 $F$  = Faraday-eva konstanta = 96.484 C

Uvrštenjem odgovarajućih vrijednosti u (1.10.), imamo:

$$E^0 = \frac{640.000}{3 \cdot 96.484} = 2,211 \text{ V}$$

Kako se u ćeliji koriste ugljene anode, to je potrebno odrediti promjenu Gibbs-ove energije  $\Delta G^0$  za relaciju (1.8.):

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{CO}_2}^{\frac{3}{4} \left(2 - \frac{1}{x}\right)} \cdot p_{\text{CO}}^{\frac{3}{2} \left(\frac{1}{x} - 1\right)}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\frac{1}{2}}} = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K,$$

u kojoj je  $\Delta G = 0$ , dok je  $K$  konstanta ravnoteže relacije (1.8.).  $\Delta G^0$  predstavlja promjenu Gibbs-ove energije kada su sve komponente u standardnom stanju kod date temperature:

$$\Delta G^0 = \frac{3}{4} \left(2 - \frac{1}{x}\right) \cdot \Delta G_{\text{CO}_2}^0 + \frac{3}{2} \left(\frac{1}{x} - 1\right) \cdot \Delta G_{\text{CO}}^0 - \frac{1}{2} \Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 \quad (1.11.)$$

Koristeći kod 1250 K poznate vrijednosti <sup>3)</sup> pojedinačnih promjena Gibbs-ove energije, dobivamo:

$$\Delta G^0 = 378,45 - \frac{36,15}{x} \text{ kJ/mol}$$

Ako dobivenu vrijednost za  $\Delta G^0$  unesemo u izraz (1.10.), slijedi relacija poznata iz literature <sup>1,6,26)</sup>:

$$E^0 \approx 1,3075 - \frac{0,1249}{x} \quad (1.12.)$$

Prednji reverzibilni napon razlaganja ima također približnu vrijednost. Da bi se došlo do realne teoretske vrijednosti, trebalo bi pri proračunu u ravnotežnu konstantu  $K$  staviti ravnotežne vrijednosti za  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$  i  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Naprijed je učinjena greška od nešto ispod 3 %. Ipak, ako se uzme u obzir nesigurnost u procjeni vrijednosti za  $x$ , relacija (1.12.) može se smatrati korektnom pri proračunu reverzibilnog teoretskog napona razlaganja za danu vrijednost od  $x$ .

Uvrstivši vrijednost  $x = 0,9$  u izraz (1.12.), dobivamo reverzibilni napon  $E^0 = 1,169 \text{ V}$  za reakciju (1.8.), dok je reverzibilni napon za reakciju (1.5.) iznosio čak 2,211 V. Očigledan je dakle, depolarizirajući efekt ugljenih anoda u iznosu od 1,042 V kod temperature procesa od 1250 K.

### 1.3 STRUKTURA UTROŠKA ENERGIJE U ČELIJI

Iz izraza (1.9.a) za ukupnu energiju koja se u čeliji troši za odvijanje svih reakcija i za grijanje ulaznih komponenti, a uz pretpostavku, da je  $x = 0,9$  (reoksidacija = 10 %), slijedi iznos

$$H_u = 4,91 + 1,59 = 6,5 \text{ kWh/kg Al.}$$

Ako sada u izraz (1.10.) uvrstimo  $E^0 = 2,211 \text{ V}$  kao vrijednost reverzibilnog napona razlaganja prema relaciji (1.5.), dobivamo veličinu promjene Gibbs-ove energije za slučaj procesa pri inertnim anodama:

$$\Delta G^0 = 2,211 \cdot 3 \cdot 96\,484 = 639\,978,4 \text{ J/mol,}$$

odnosno, uz  $1 \text{ kWh/kg Al} = 97\,200 \text{ J/mol Al}$ ,

$$\Delta G^0 = 6,584 \text{ kWh/kg Al}$$

Usporedivši netom dobivenu vrijednost s ranije izračunatom  $H_u = 6,5 \text{ kWh/kg Al}$ , slijedi

$$H_u \approx \Delta G^0 \tag{1.13.}$$

Na jednom praktičnom primjeru iz literature pokazana je <sup>4)</sup> ispravnost tvrdnje iz izraza (1.13.), jer se tu doprinos topline čeliji od izlaznih plinova ( $\Delta H_{pl} = -0,152 \text{ kWh/kg}$ ) i uslijed izgaranja ugljika ( $\Delta H_C = -2,724 \text{ kWh/kg}$ ) praktički poništio s gubitkom energije za zagrijavanje ulaznih materijala ( $\Delta H_s = 0,743 \text{ kWh/kg}$ ) i porastom vezane energije uslijed reakcije dekompozicije glinice ( $T \cdot \Delta S = 2,068 \text{ kWh/kg}$ ). Razlika je bila svega  $-0,065 \text{ kWh/kg}$ , tj. oko 1 % .

Iz relacije (1.10.) imamo:

$$\Delta G^0 = E^0 \cdot z \cdot F \tag{1.14.}$$

Kako po definiciji umnožak  $z \cdot F$  predstavlja recipročnu vrijednost elektrokemijskog ekvivalenta, moguće je izraz (1.14.) pisati i kao:

$$\Delta G^0 = \frac{E^0}{\alpha} = \frac{2,211}{0,3356} = 6,588 \tag{1.15.},$$

podrazumijevajući energiju izraženu u kWh/kg, umjesto u J/mol.

Izraz (1.15.) predstavlja za praktične uvjete elektrolize "teoretski utrošak" ( $w_t$ ) električne energije za proizvodnju 1 kg aluminija, a iznosi oko 45-50 % ukupnog specifičnog utroška ( $w$ ) električne energije, danog formulom (1.3.), koju sada možemo pisati u obliku:

$$w = w_t + \frac{u_q + u_0}{\alpha \cdot \eta_s} \quad (1.16.),$$

gdje su:

$u_q$  = dio napona ćelije kojim se kompenzira toplina odavana u okolinu, a koja učestvuje u termičkoj bilanci ćelije

$u_0$  = omski pad napona na "neogrjevnim" dijelovima ćelije

Preuređenjem izraza (1.16.), imamo:

$$w = w_t + \frac{u_q + u_0}{\alpha \cdot \eta_s} \cdot \frac{I}{I}, \text{ odnosno}$$

$$w = w_t + \frac{u_q \cdot I}{\alpha \cdot \eta_s \cdot I} + \frac{u_0}{\alpha \cdot \eta_s}, \text{ i dalje:}$$

$$w = w_t + \frac{Q}{\alpha \cdot \eta_s \cdot I} + \frac{u_0}{\alpha \cdot \eta_s}, \text{ te konačno}$$

$$w = w_t + w_q + w_0 \quad (1.17.)$$

gdje su:

$w_q = \frac{Q}{\alpha \cdot \eta_s \cdot I} =$  energija koja učestvuje u toplinskoj bilanci ćelije i predaje se u okolinu. To je praktički i jedina količina energije koja je podložna regulaciji.

$w_0 = \frac{u_0}{\alpha \cdot \eta_s} =$  energija koja se gubi na "neogrjevnim" dijelovima ćelije bez učešća u toplinskoj bilanci ćelije. Njen iznos je oko 5-10 % od ukupnog utroška  $w$ .