

4. ISKORIŠTENJE STRUJE

Iako je specifični utrošak električne energije pri proizvodnji aluminijske najmjerodavniji podatak o performansama Hall-Heroultovih ćelija, ipak je iskorištenje struje onaj parametar, koji predominantno okupira pažnju i rad kako poslužitelja u tehnološkom procesu, tako i znanstvenih radnika iz ove djelatnosti. Razloga za to je više. Prije svega, suglasno relaciji (1.3.), iskorištenje struje je uz napon ćelije još jedini promjenljivi faktor u specifičnom utrošku energije. Dalje, iskorištenje struje koje u sadašnjoj svjetskoj proizvodnji aluminijske u prosjeku jedva dostiže iznos od 90 % , predstavlja dosta široko područje za daljnja istraživanja i unapređenja. Osim toga, mnogo povoljniji odnos "efekti/troškovi" moguće je ostvariti unapređujući iskorištenje struje, nego snižavajući napon ćelije.

Prema Faraday-evom zakonu elektrolize 1 kAh elektriciteta treba da izluči 0,3356 kg aluminijske, odnosno da 2,98 kAh proizvedu 1 kg aluminijske. Odnos stvarno proizvedene količine aluminijske prema upravo navedenoj, definira veličinu iskorištenja struje. Taj odnos je danas dosta niži od 1,0 , odnosno od 100 % , iako je u zadnje vrijeme učinjen drastičan napredak, posebno zahvaljujući uvođenju sistema automatskog točkastog doziranja glinice u elektrolit, jer se tu koristi okolnost, da se kod veoma niskih koncentracija glinice ostvaruje znatno veće iskorištenje struje ⁸⁾.

Odstupanje od Faraday-evog zakona je posljedica raznih vrsta gubitaka već proizvedenog aluminijske, od kojih je najizraženiji gubitak zbog ponovnog međusobnog reagiranja anodnih i katodnih produkata, što rezultira u **reoksidaciji aluminijske**.

Ostali uzroci gubitaka aluminijske su pod normalnim okolnostima od manjeg značaja, ali u određenim uvjetima mogu da se jako eksponiraju. Tu spada i slučaj **elektronskog vođenja** u elektrolitu, odnosno fizičko kratkospajanje između elektroda, što je najčešće uzrokovano talasanjem sloja metala u koritu uslijed djelovanja elektromagnetskih sila.

Zajedničko izlučivanje na katodi aluminijske s drugim elementima, kao što su Na, Ca, Mg, Li, Fe, Si, P i dr., snižava iskorištenje struje.

Gubitak iskorištenja struje predstavlja i **formiranje Al-karbida** (Al_4C_3) uslijed reakcije aluminijske s ugljenom oblogom ćelije. Ta se reakcija brzo blokira, jer Al-karbid oformi zaštitni sloj, čime se onemogućava daljnji kontakt aluminijske s ugljikom. Međutim, problem nastaje kada nakon izlivanja iz ćelije redovne količine aluminijske, otkriveni Al-karbid dođe u kontakt s elektrolitom, u kojem će se otopiti i eventualno oksidirati sa CO_2 . Ponovnim obnavljanjem sloja metala, proizvest će se nova količina Al-karbida, čime se nastavlja gubljenje aluminijske i erozija ugljene obloge. Zato je veoma značajno, da skrutnuti elektrolit na stranicama korita obuhvati barem onaj promjenljivi dio bočne površine sloja tekućeg aluminijske.

Ugljena obloga novih ćelija apsorbira natrij iz metalnog sloja. **Reakcija aluminijske s Na-fluoridom** u elektrolitu održava ravnotežu aktivitetu natrija u aluminijsku. Obloga ćelije se zasićuje s natrijem u početnoj fazi života katode, ali dok se to događa, iskorištenje struje je nisko.

4.1. OTAPANJE METALA U ELEKTROLITU

U sistemima metal-rastaljena sol halogenih elemenata, elektrolit s većom vjerojatnošću sadrži otopljen, nego koloidno dispergirani metal ⁹⁾. Pritom se pod pojmom "otapanja" metala podrazumijeva formiranje diskretnih subvalentnih iona, iona s "uhvaćenim" elektronima, neutralnih atoma metala, ili pak neke od kombinacija navedenog. U slučaju skrućivanja sistema metal-rastaljena sol, otopljeni metal se precipitira kao takav.

Otopljeni metal u kriolitnim taljevinama sadrži ⁶⁾ subvalentne ione aluminijske i natrijske:



ili formira kompleksne ione od prednjih čestica. Isto tako, moguće je i formiranje iona Al^+ u sprezi s disocijacijom kompleksnih iona AlF_6^{3-} :



Kada se međutim, komadić aluminijske doda u čisti i prozirni rastaljeni kriolit, iz ubačenog metala se šire struje zamagljenog (mutnog) izgleda, koje uskoro kompletno zamute cijeli kriolit ⁶⁾. Tu pojavu su mnogi smatrali dokazom da u elektrolitu postoji koloidno dispergirani aluminij. Osim toga, istovremeno sa zamućivanjem elektrolita zapaženo je i stvaranje mjehurića plina, koji su izgarali proizvodeći žuti plamen ako je eksperiment vršen na otvorenom zraku. Žuti plamen međutim ne dokazuje nužno da plin sadrži pare natrijske, jer je i skromno prisustvo natrijskih soli dovoljno da proizvede žutu boju. Zato se smatra da je vodik glavni sastojak u mjehurima plina, koji nastaju uslijed reakcije između metala i vlage:



gdje se pojavljuje negativna promjena Gibbs-ove energije, što zapravo i potvrđuje navedenu pretpostavku.

Prisustvo otopljenog metala u kriolitnoj taljevini dovodi do elektrokemijskih fenomena, koji dokazuju da barem dio otopljenog metala ima ionski karakter. Tako je npr. moguće ostvariti elektrolizu kod vrlo niske gustoće struje, uz napone znatno niže od napona dekompozicije glinice. Jedno od objašnjenja može da bude to, da se otopljeni metal u katodnom dijelu, reoksidira na anodi.

Ionske čestice otopljenog metala mogu doprinijeti povećanju ionske električne vodljivosti taljevine. Međutim, kako je koncentracija otopljenog aluminijske u kriolitu niska, to je i njegov doprinos ionskoj vodljivosti elektrolita ograničen na dosta malen iznos.

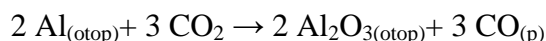
Što se tiče disperzije aluminijske u elektrolitu, razumno je tvrditi, da do toga dolazi. Međutim, nije uopće jasno, da li takve dispergirane čestice aluminijske ulaze pod pojam "otopljenog" metala i da li se pojava metalne magle može objasniti tom disperzijom. Disperzija može da nastane uslijed strujanja tekućih faza, a ta strujanja opet mogu i da onemoguće nestanak te disperzije. Zato je kod eksperimentiranja s topivošću metala nužno isključiti strujanja.

U industrijskoj ćeliji metalna disperzija može da nastupi zbog više uzroka:

- uslijed turbulencije granične površine metal-elektrolit izazvane elektro-magnetskim silama,
- uslijed lokalne superzasićenosti otopljenog metala izazvane gradijentom koncentracije ili temperature, a
- uslijed prekomjerne obogaćenosti s NaF na katodnoj površini, može da dođe do zajedničkog izlučivanja natrija i aluminijskih. Mjehuri natrija mogu da reagiraju s taljevinom, pa da dođe do formiranja dispergiranog slobodnog aluminijskih. Uzorci elektrolita iz ćelije vrlo često sadrže globule aluminijskih raznih veličina, tipično oko 1 mm u promjeru.

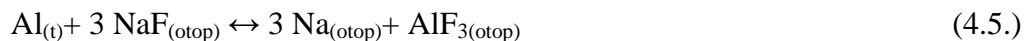
4.2. REOKSIDACIJA ALUMINIJA

Osnovnom reakcijom reoksidacije aluminijskih smatra se relacija (1.7.):



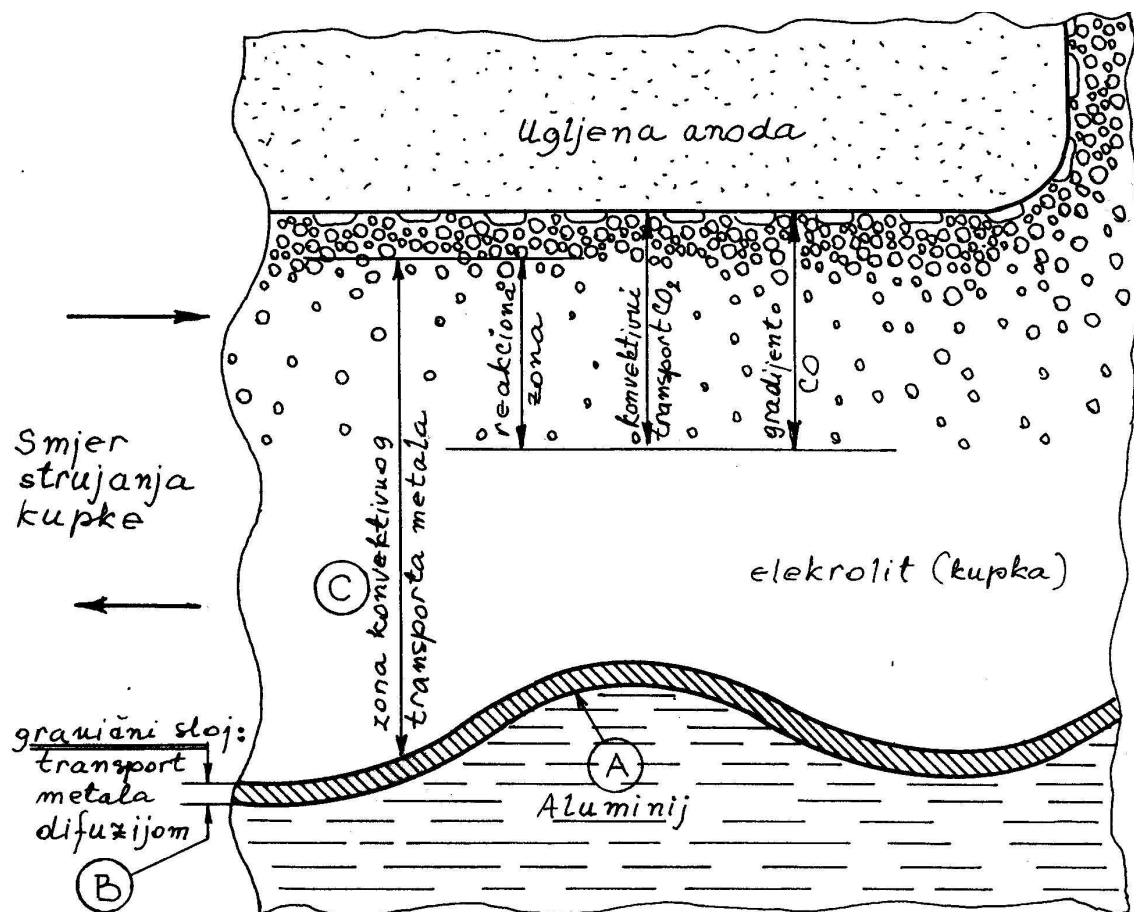
Da bi došlo do reoksidacije, barem jedan od elektrodnih produkata mora biti otopljen u elektrolitu. Istražujući topivost aluminijskih u elektrolitu, odavno je zapaženo formiranje **metalne magle** ili fino dispergiranih čestica aluminijskih, što potječu uglavnom iz katodnog prostora. Ta magla ustvari nije istinski otopljen metal, pa te čestice mogu konvekcijom biti prenesene u unutrašnjost ćelije, povećavajući količinu metala raspoloživog za reoksidaciju. Izvještava se ⁶⁾ da su mjerenja topivosti metala u elektrolitu dala vrijednosti od 0,05-0,3 % (mas.) od ukupne količine elektrolita. Topivost je opadala s povećavanjem kiselosti elektrolita, a rasla je s povisivanjem temperature i snižavanjem koncentracije glinice.

Termodinamički se može pokazati ¹⁰⁾, da će se aktiviteti Na i AlF generirati, odnosno aluminij otapati, u elektrolitu preko sljedeće ravnoteže:



Dominacija reakcije (4.5.) nad (4.6.) reakcijom (mnogo veća konstanta ravnoteže) može da objasni formiranje i strukturu metalne magle. Obje reakcije se odvijaju u graničnom sloju elektrolita na međi s metalom. Tijekom elektrolize struja se do katode prenosi s ionima natrija, što dovodi do visoke koncentracije NaF u graničnom sloju elektrolita. Tako će koncentracija otopljenog metala, prema relaciji (4.5.), tu biti mnogo veća nego u preostaloj masi elektrolita. Međutim, konvektivni transport sadržaja graničnog sloja elektrolita i njegovo miješanje s ostalom masom elektrolita, mora dovesti do snižavanja odnosa NaF/AlF₃. To će automatski reducirati količinu otopljenog natrija i forsirati odvijanje reakcije (4.5.) u lijevo, precipitirajući aluminij u formi fino dispergiranih čestica. Kako se elektrolit i dalje miješa,

dispergirani se aluminij može polako otapati, pa će se metalna magla opet redispergirati s katode.



Sl. 4.1. Zone reoksidacije aluminija

Prema slici 4.1., čestice aluminija pomoću difuzije prolaze kroz zonu B na graničnoj površini aluminij/elektrolit. Tako dopijevaju u zonu C, odakle ih konvektivna strujanja odvođe prema anodnom prostoru. Mješurice CO_2 , također konvekcijom, odlaze međutim iz anodnog prostora, pri čemu se dešava otapanje CO_2 u elektrolitu. Čestice CO_2 se okupljaju u prostoru između anode i katode formirajući tako regijon za kemijske reakcije. Kako je topivost CO_2 mnogo niža od topivosti aluminija, vrlo je vjerojatno da se ponovna kemijska spajanja odvijaju u sloju koji obavlja svaki plinski mješur. To daje efekt povišenja brzine otapanja CO_2 . Nakon kemijske reakcije dolazi u elektrolitu do otapanja i transporta proizvedenog metalnog oksida, a isto tako i u mješurima CO_2 proizvedenog CO . Zato što CO ulazi u mješur CO_2 , aktivitet CO_2 se smanjuje.

Kao što je vidljivo na slici 4.1. granični prostor plin/elektrolit je veoma veliki. On zavisi od veličine mješure, koji su u funkciji međufazne površinske napetosti, a ova opet ovisi od koncentracije glinice u elektrolitu. Kod veće koncentracije, mješure plina zauzimaju veći prostor. Iz toga slijedi, da bez obzira na svoju nisku topivost, otopljeni CO_2 vjerojatno igra važnu ulogu u mehanizmu reoksidacije.

Mnogobrojna istraživanja mehanizma reoksidacije aluminija, nisu dovela do jednoznačnih mišljenja o fazi koja bi određivala brzinu reakcije. Rezultati sežu od regulacije masenog transfera pa do reakcije između plinovitog CO₂ i otopljenog metala. Ipak, može se zaključiti, da se reoksidacija metala može smanjiti snižavanjem točke zasićenja topivosti metala. U praksi se to ostvaruje povećavanjem kiselosti elektrolita i snižavanjem temperature procesa, a ovo potonje se uglavnom ostvaruje dodavanjem CaF₂.

4.3. MATEMATIČKO MODELIRANJE PROCESA REOKSIDACIJE ALUMINIJA

Od kraja 70-tih godina do danas u svijetu je razvijeno nekoliko matematičkih modela, koji opisuju proces reoksidacije aluminija. Svi koriste klasične jednadžbe za maseni transport, ali se međusobno razlikuju u postupku određivanja brzina transporta masa ili u pretpostavljenoj fazi koja određuje brzinu cijelog procesa.

U **Robl-ovom modelu** ¹¹⁾ strujanje elektrolita se računa kao strujanje unutar kanala pod djelovanjem elektromagnetskih sila i sila uslijed razlike gustoća, dok se za strujanje metalnog (alumijskog) sloja uzimaju u obzir samo elektromagnetske sile. Iskorištenje struje se računa za četiri područja strujanja:

- a) područje ispod anode gdje elektrolit i metal struje u suprotnim smjerovima,
- b) područje gdje elektrolit i metal struje u istom smjeru
- c) centralni dio međupolnog razmaka,
- d) periferni kanal oko anode

Pretpostavljeno je:

- 1) Otopljeni ili dispergirani metal se transportira s površine metalnog sloja, a CO₂ od anodne površine, pomoću difuzije i konvekcije.
- 2) Na svakoj graničnoj površini postoji tanki granični sloj debljine δ_{Al} i δ_{CO_2} gdje se transport obavlja samo difuzijom.
- 3) Izmiješani otopljeni metal i plin CO₂ međusobno reagiraju proizvodeći metalni oksid i plin CO.

Upotrebom raznih hidrodinamičkih proračuna uz korištenje kompjutorske iteracije, došlo se do konačnog izraza za iskorištenje struje:

$$\eta_s (\%) = 100 - (100 / r_0) \cdot \sum_1^4 r_{mi} \cdot A_i \quad (4.7.),$$

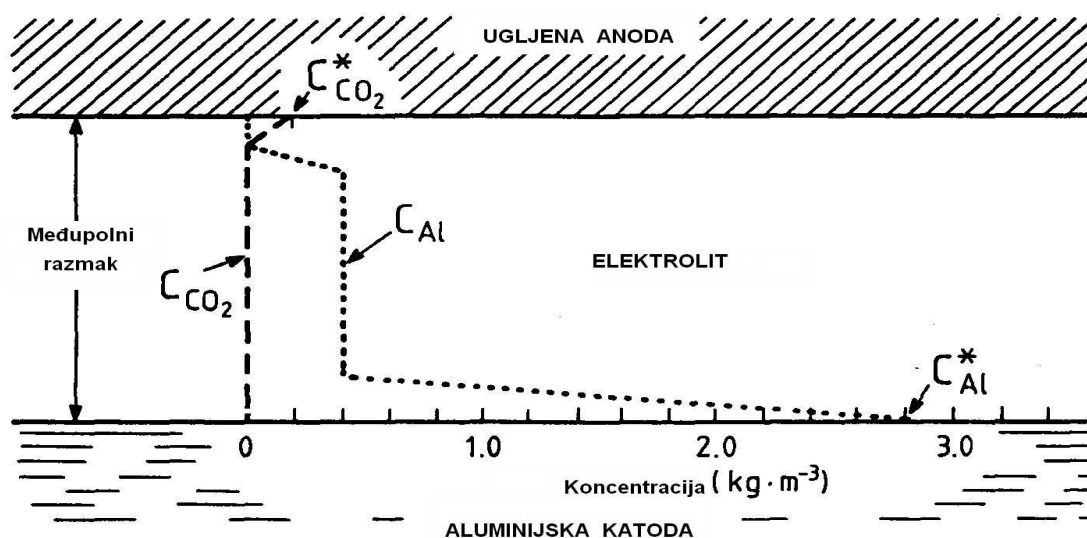
gdje su:

$$r_{mi} = \text{brzina prijenosa aluminija po jedinici površine za svako od 4 područja,} \\ \text{kg/(m}^2 \cdot \text{s)}$$

A_i = površina odgovarajućeg područja u ćeliji, m^2
 r_0 = teoretska brzina proizvodnje aluminija u ćeliji prema Faraday-evom zakonu, kg/s

Upotrebom ovog modela računato je iskorištenje struje u funkciji, posebno međupolnog razmaka, temperature kupke i koncentracije glinice u elektrolitu. Za svaku od tih funkcija uzimane su različite pretpostavke, a dobiveni rezultati su se dobro slagali s realnim stanjem. Međutim, mnoga svojstva elektrolita i faktori potrebni za ove proračune nisu bili precizno poznati, pa su morali biti procijenjeni. Model pokazuje, da vrtloženje metala i relativno gibanje kupke i metala imaju jaki utjecaj na brzinu otapanja aluminija u elektrolitu. Manje brzine metala i manja razlika strujanja metala i elektrolita reduciraju otapanje metala i time povećavaju iskorištenje struje.

Lillebuen-ov model ¹²⁾ pretpostavlja općeprihvaćeni stav, da je konvektivni transport kroz elektrolit toliko brz, da u elektrolitu ne postoji koncentracijski gradijent, pa se smatra, da se cjelokupni gradijent koncentracije za maseni transport (Sl.4.2.) nalazi u dva stacionarna filma, jednom u metalu na granici s elektrolitom i drugom na graničnoj površini elektrolit-mjehuri plina ispred anode.



Sl. 4.2. Shematski prikaz raspodjele koncentracija otopljenih Al i CO_2

Nadalje, pretpostavlja se da se kemijske reakcije, pomoću kojih se dolazi do čestica metala u elektrolitu, odvijaju vrlo brzo, pa se reakcija reoksidacije između otopljenih reaktanata u elektrolitu odvija gotovo trenutačno. Na osnovu toga, pretpostavljene su sljedeće jednačbe za brzine otapanja (prijenosa) metala i CO_2 :

$$r_{Al} = A_{Al} \cdot k_{Al} \cdot \left(1 + \frac{k_{CO_2} \cdot C_{CO_2}}{k_{Al} \cdot C_{Al}^*} \right) \cdot (C_{Al}^* - C_{Al}) \quad (4.8.)$$

$$r_{\text{CO}_2} = A_{\text{CO}_2} \cdot k_{\text{CO}_2} \cdot \left(1 + \frac{k_{\text{Al}} \cdot C_{\text{Al}}}{k_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{CO}_2}^*} \right) \cdot (C_{\text{CO}_2}^* - C_{\text{CO}_2}) \quad (4.9.)$$

gdje su:

- r = brzina otapanja
- A = granična površina
- k = koeficijent masenog transporta
- C = koncentracija otopljenih čestica u elektrolitu
- C^* = koncentracija zasićenja (termo-dinamička topivost)

Navedene pretpostavke modela impliciraju, da iz $C_{\text{Al}} > 0$ slijedi da je $C_{\text{CO}_2} = 0$, te obratno, iz $C_{\text{CO}_2} > 0$ slijedi da je $C_{\text{Al}} = 0$.

Stavljanjem u odnos relacija (4.8.) i (4.9.) i zadovoljavajući stehiometrijske zakone reakcije reoksidacije, te procjenjujući da je $A_{\text{Al}}/A_{\text{CO}_2} = 0,1$, odnosno da je $k_{\text{Al}}/k_{\text{CO}_2} = 1$, dobilo se za stacionarne uvjete, da je $r_{\text{Al}}/r_{\text{CO}_2} = 2/3$.

Ovo je svakako nesiguran rezultat. Zato je vrlo važno precizno odrediti koeficijent difuziviteta otopljenog CO_2 . Ovdje su prihvaćene vrijednosti za difuzivitete metala i CO_2 : $D_{\text{Al}} = 3 \cdot 10^{-8}$ i $D_{\text{CO}_2} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$.

Nadalje, unošenjem vrijednosti $C_{\text{Al}}^* = 1 \cdot 10^{-4}$ i $C_{\text{CO}_2}^* = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ u prednji račun stacionarnog stanja, te pretpostavljajući da je u elektrolitu otopljena konačna količina aluminija $C_{\text{Al}} = f \cdot C_{\text{Al}}^*$, dobiva se vrijednost $f = 0,113$. To znači da u elektrolitu ima oko $1,13 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ otopljenog aluminija.

Kako je prema relaciji (4.9.) dovoljan vrlo malen porast koncentracije otopljenog aluminija da dođe do suštinskog povećanja brzine otapanja CO_2 , to se pretpostavlja, da fizičko otapanje metala iz katode predstavlja korak (fazu), koji određuje brzinu reoksidacije. Zato slijedi:

$$r = r_{\text{Al}} = A_{\text{Al}} \cdot k_{\text{Al}} \cdot C_{\text{Al}}^* \cdot (1-f) \approx 0,887 A_{\text{Al}} \cdot k_{\text{Al}} \cdot C_{\text{Al}}^* \quad (4.10.)$$

Koristeći izraze:

$$N_{\text{Sh}} = \frac{k_{\text{Al}} \cdot 2l}{D_{\text{Al}}} = 0,023 N_{\text{Re}}^{0,83} \cdot N_{\text{Sc}}^{0,33}$$

$$N_{\text{Re}} = \frac{\rho \cdot v_L \cdot 2l}{\mu} \quad ; \quad N_{\text{Sc}} = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{\text{Al}}}$$

i u njima vrijednosti za:

- gustoću elektrolita, $\rho = 2050 \text{ kg/m}^3$
- viskozitet elektrolita, $\mu = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- difuzivitet otopljenog metala, $D_{\text{Al}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$,

dobiva se konačni izraz za koeficijent masenog prijenosa:

$$k_{\text{Al}} = 1,54 \cdot 10^{-4} \cdot v_{\text{L}}^{0,83} \cdot l^{-0,17} \quad (4.11.)$$

gdje su:

- v_{L} = relativna ("površinska") brzina metala prema elektrolitu, m/s
- l = međupolni razmak, m

Uvrštenjem izraza (4.11.) u (4.10.), dobiva se izraz za brzinu reoksidacije:

$$r = 1,366 \cdot 10^{-4} \cdot A_{\text{Al}} \cdot v_{\text{L}}^{0,83} \cdot l^{-0,17} \cdot C_{\text{Al}}^* \quad (4.12.)$$

Polazeći od definicije iskorištenja struje:

$$\eta_s = \left(1 - \frac{r}{r_0} \right) \quad (4.13.)$$

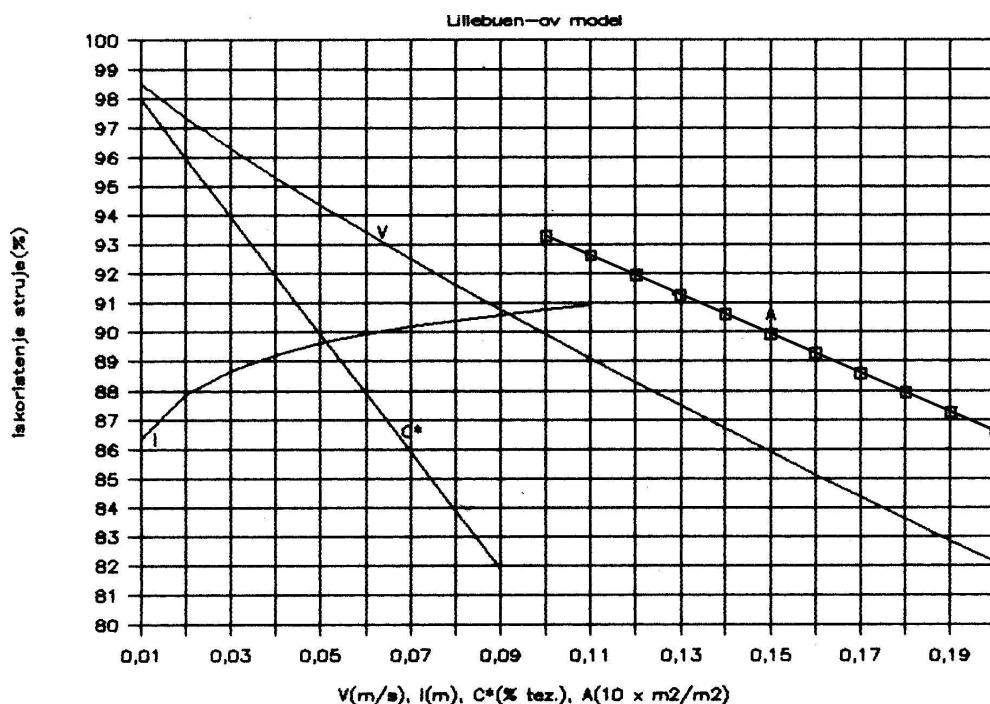
te uvrštenjem (4.12.) u (4.13.), dobiva se i konačna relacija za iskorištenje struje:

$$\eta_s = 1 - \frac{1,366 \cdot 10^{-4} \cdot A_{\text{Al}} \cdot v_{\text{L}}^{0,83} \cdot l^{-0,17} \cdot C_{\text{Al}}^*}{r_0} \quad (4.14.)$$

pomoću koje se mogu predviđati promjene iskorištenja struje u funkciji metalne površine, brzine metala, međupolnog razmaka, te koncentracije zasićenja topivosti metala u elektrolitu, kao što je pokazano na Sl.4.3., gdje se za $v_{\text{L}} = 0,1 \text{ m/s}$; $A_{\text{Al}} = 1,5$ anodne površine; $l = 0,06 \text{ m}$ i za $C_{\text{Al}}^* = 0,05 \text{ \% (mas.)}$ dobije da je $\eta_s \approx 90 \text{ \%}$.

Isto tako je moguće predviđanje ovisnosti iskorištenja struje od temperature elektrolita ako znamo odnos između topivosti aluminijske (C_{Al}^*) i temperature, a uz pretpostavku konstantnosti ostalih parametara.

Dok je Robl-ov model dobro prezentirao konvektivni transport, ali u isto vrijeme i previše pojednostavnio transport kroz granične slojeve, dotle ovaj Lillebuen-ov model dobro tretira transport kroz granične slojeve, ali ignorira konvektivni transport. S druge strane, ovaj model je problematičan u pogledu definiranja brzine. Moralo bi se raditi o srednjoj brzini cijele mase elektrolita u odnosu na metalnu površinu, jer su brzine aluminijske i elektrolita jednake na zajedničkoj graničnoj površini, pa bi njihove relativne brzine trebale biti nula.



Sl. 4.3. Zavisnosti iskorištenja struje od površine metala (A_{Al}), brzine strujanja (V_L), međupolnog razmaka (l), te topivosti aluminija u elektrolitu (C_{Al}^*)

Evans-ov model ¹³⁾ pretpostavlja, da površinska napetost na granici aluminija i elektrolita igra glavnu ulogu u procesu transporta čestica metala i njihovoj reoksidaciji. Koristi se ¹⁴⁾ jednačba za maseni transport otopljenih čestica, da bi se došlo do konačne relacije za brzinu masenog transporta do anode:

$$r = r_{Al} = \left(\frac{D_{Al} \cdot \rho_e}{\sigma_{Al}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot C_{Al}^* \cdot k^{\frac{3}{4}} \quad (4.15.)$$

gdje su:

- D_{Al} = koeficijent difuziviteta aluminija,
- ρ_e = gustoća elektrolita,
- σ_{Al} = površinska napetost aluminija,
- k = kinetička energija turbulencije,

Polazeći od elektromagnetske Laplace-ove sile u metalu, pa preko s njom izazvane brzine strujanja metalnog sloja, dolazi se putem tzv. $k - \epsilon$ modela ¹⁵⁾ do, uprosječene po cijeloj površini ćelije, kinetičke energije turbulencije k . U ovom se modelu za računanje brzine strujanja elektrolita razmatraju samo elektromagnetske sile, dok se sile nastale uslijed plinskih mjehura zanemaruju. I pored toga, proračuni iskorištenja struje putem ovog modela dobro se slažu s podacima iz industrijske prakse.

Posebna poteškoća u svim navedenim matematičkim modelima je nepoznavanje topivosti zasićenja metala na graničnoj površini. I Robl-ov i Evans-ov model uključuju hidrodinamički model; Robl-ov da dobije tražene vektore strujanja metala i elektrolita, a Evans-ov da dođe do turbulentne kinetičke energije na graničnoj površini metal-elektrolit. Sva tri modela predviđaju, da se iskorištenje struje poboljšava sa snižavanjem topivosti metala u elektrolitu. To se ostvaruje nižim kriolitnim odnosom i nižom temperaturom elektrolita. Ako se tome dodaju i male brzine strujanja metalnog sloja i elektrolita, to će rezultirati i u niskoj topivosti glinice u elektrolitu, pa je tada neophodno raspolagati sa sistemom automatskog točkastog doziranja glinice. Kao krajnju vrijednost iskorištenja struje svi ovi modeli predviđaju iznos od 98 % pod optimalnim uvjetima, što izgleda razumno uz stabilno elektromagnetsko stanje ćelije, uz dobru kontrolu doziranja glinice, dobar nadzor temperature kupke i međupolnog razmaka, te uz kvalitetne sirovine.

4.4. UTJECAJ TEHNOLOŠKIH PARAMETARA NA ISKORIŠTENJE STRUJE

Od posebnog je interesa poznavanje utjecaja pojedinih tehnoloških parametara na iskorištenje struje u industrijskim ćelijama. O tome ima malo objavljenih radova, što je vjerojatno, dijelom posljedica prisutnih teškoća i kompleksnosti kod takvih istraživanja, a dijelom težnje pojedinih firmi, da sačuvaju poslovnu tajnu. Laboratorijske pak studije iskorištenja struje, daju uvid u mehanizam reoksidacije, te pokazuju utjecaj nekih parametara na te reakcije. Međutim, raspoloživi podaci o tome su djelomično kontradiktorni, tako da je nemoguće izvlačiti čvrste zaključke. Osim toga, potreban je oprez pri korištenju tih podataka, jer se laboratorijski uvjeti razlikuju od onih u samoj ćeliji, u kojoj na iskorištenje struje, u principu, djeluju: temperatura, gustoća struje, međupolni razmak, sastav elektrolita i konstrukcija ćelije. Bilo je dosta pokušaja, da se utjecaji tih parametara generaliziraju u jednoj relaciji ¹⁶⁾. Međutim, te empirijske jednadžbe su eventualno korisne samo za ograničene dosege uvjeta koje tretiraju, jer ne sadrže sve zavisne varijable.

Ipak, relacija ¹⁷⁾:

$$\eta_s = K \frac{1}{j \cdot d} \quad (4.16.)$$

gdje su:

K = konstanta, ovisna od temperature procesa i sastava elektrolita,
 j = geometrijska sredina anodne i katodne gustoće struje, $j = \sqrt{j_a \cdot j_k}$
 d = međupolni razmak,

pokazuje izvjesno, ali samo ograničeno, slaganje s podacima iz prakse.

Industrijska ćelija, pored toga što se od laboratorijske razlikuje po veličini, obliku i operativnom postupku, ona je suštinski specifična i po svojoj karakteristici toplinske samoregulacije. Naime, ako se iz nekog razloga iskorištenje struje smanji, količina topline za odavanje u okolinu se automatski povećava; poraste temperatura pa, se tali dio skrutnutog elektrolita koji opasuje tekuće faze u ćeliji. Variranje i bilo kojeg drugog parametra koji utječe

na toplinsku ravnotežu, prouzrokuje slične promjene u ćeliji. Nadalje, budući da postoji termička ravnoteža između rastaljene kupke i kore skrutnute kupke, bilo koja promjena sastava elektrolita koja mijenja temperaturu primarne kristalizacije, također će promijeniti i temperaturu kupke u istom smislu. To se mora imati u vidu kada se analiziraju podaci dobiveni pod izotermičkim uvjetima u laboratorijskim ćelijama.

Da bi se dobili vjerodostojni podaci u industrijskim uvjetima, potrebno je voditi eksperiment na relativno velikom broju ćelija i kroz prilično dug period vremena. U takvoj realnosti odstupanja u vrijednostima iskorištenja struje između pojedinih ćelija mogu da budu vrlo velika; čak veća ¹⁸⁾ od 10 %.

S porastom **temperature** elektrolita iskorištenje struje izrazito jako opada. To se tumači time što se s porastom temperature, uslijed taljenja krute faze elektrolita, povećava katodna površina i snižava sloj tekućeg metala u ćeliji, a to poboljšava uvjete za odvijanje reoksidacije aluminija. Kada se govori o kvantitativnoj zavisnosti iskorištenja struje od temperature elektrolita, nailazi se na velika odstupanja u vrijednostima. Većina podataka ¹⁹⁾ se kreće unutar granica od 0,1-0,25 % iskorištenja struje po 1 °C temperature. Srednja vrijednost je oko 0,19 % , što odgovara porastu iskorištenja za 1 % , ako temperatura elektrolita opadne za 5-6 °C. Međutim, navedene vrijednosti imaju realan smisao samo ako se promjene temperature elektrolita dešavaju uslijed promjene sadržaja AlF_3 uz praktički konstantni sadržaj ostalih sastojaka.

Očigledno je dakle, da na nivo iskorištenja struje veoma utječe **sastav elektrolita**. To se posebno odnosi na njegove komponente AlF_3 , LiF i Al_2O_3 . Postoji dobra suglasnost ¹⁹⁾ raznih autora, da je za povećanje iskorištenja struje od 1 % potrebno povisiti sadržaj AlF_3 u elektrolitu za 1,7-2,0 % .

Laboratorijske studije raznih autora su pokazale, da se s dodatkom LiF u kupku, praktički uopće ne povećava iskorištenje struje ukoliko je temperatura elektrolita zadržavana na istom nivou. Znači, da su oni, koji su dodavanjem LiF elektrolitu ostvarili pozitivne efekte za iskorištenje struje, ustvari to postigli snižavanjem temperature elektrolita uslijed povećanja sadržaja LiF . S druge strane, zamjenom u elektrolitu 5 % AlF_3 s 2 % LiF , ostvaren je ²⁰⁾ kod konstantne temperature pad iskorištenja struje čak za gotovo 4 % . Iz toga se može izvući zaključak, da je prednost od upotrebe LiF u suvremenim ćelijama, pod velikim znakom pitanja.

U posljednje vrijeme naročito se mnogo istražuje utjecaj koncentracije glinice u elektrolitu na iskorištenje struje. Pritom se dolazi do zaključka, da starije studije koje govore o porastu iskorištenja struje s porastom koncentracije glinice, treba preispitati. Međutim, ujedno se osporavaju i rezultati novijih istraživanja koja dokazuju ⁸⁾ vrlo visok porast iskorištenja struje sa snižavanjem koncentracije glinice (+2% iskorištenja za -1% Al_2O_3). Tako se izlaže ²⁰⁾, da porast koncentracije glinice ipak povećava iskorištenje struje, ali za svega +0,38% po 1% Al_2O_3 . Dakle, za realno poimanje i kvantificiranje ove međuzavisnosti, potrebna su daljnja istraživanja.

Jakost struje, odnosno **gustoća struje** u ćeliji, predstavlja osnovni termički regulacijski parametar tehnološkog procesa. Protuteža povećanju jakosti struje može biti smanjenje međupolnog razmaka ili povećanje aktivne katodne površine taljenjem dijela bočno skrutnutog elektrolita. Zato je utjecaj jakosti struje na iskorištenje struje, u pravilu maskiran istovremenom promjenom više varijabli, pa istraživanja na industrijskom nivou nisu dokazala

međuzavisnost iskorištenja struje i gustoće struje. Općenito se teži reduciranju katodne površine do granica omeđenih vertikalnim projekcijama anoda, a teži se i snižavanju gustoće struje u cilju boljeg iskorištenja električne energije.

Promjena **međupolnog razmaka** također utječe na toplinsku ravnotežu ćelije. Budući da se skoro pola vrijednosti napona ćelije (1,5-2,0 V), kao pad napona u kupki, nalazi u međupolnom razmaku, opravdano je istraživanje ovisnosti iskorištenja struje od tog razmaka između gornje površine tekućeg metala i donje površine anode. Krivulja koja pokazuje porast iskorištenja struje u funkciji međupolnog razmaka je tipična krivulja zasićenja (kao na Sl. 4.3.). Međutim, autori se međusobno spore o njenim kvantitativnim iznosima, a posebno o lokaciji pregiba, nakon kojeg slijedi neznatan porast iskorištenja struje. Apscisa tog pregiba upravo predstavlja vrijednost optimalnog međupolnog razmaka. U zavisnosti od konstrukcije ćelije i karakteristika tehnološkog procesa, ta vrijednost iznosi 4-6 cm. Rad s međupolnim razmakom drugačijim od optimalnog, nije dobar bez obzira na smjer odstupanja, jer povišeni međupolni razmak praktički ne doprinosi iskorištenju struje, a povećava utrošak energije, koji za slučaj ograničeno raspoložive električne snage za cijeli tehnološki proces, prouzrokuje snižavanje proizvodnog kapaciteta (snižavanje jakosti struje i/ili iskopčanje iz pogona jednog broja ćelija). S druge pak strane, premalen međupolni razmak jako snižava iskorištenje struje i dovodi ćeliju u električki nestabilne uvjete (kratka spajanja između anode i katode). Uglavnom se za normalne pogonske uvjete koristi izraz:

$$\eta_s = 1 - \frac{k}{d}$$

u kojem konstanta **k** poprima vrijednost koja je u funkciji konstrukcijskih i tehnoloških rješenja na ćeliji. Tako mnogi za operativne pogonske potrebe uzimaju vrijednost $k = 0,6$ za slučaj ćelija s bočnim probijanjem i doziranjem glinice, a vrijednost $k = 0,3$ za ćelije sa centralnim točkastim probijanjem i doziranjem.

Konstrukcijska rješenja ćelije spomenuta su već ranije pri razmatranju utjecaja međupolnog razmaka na iskorištenje struje. Kod suvremenih konstrukcijskih rješenja u ćelijama se nalazi relativno miran sloj tekućeg aluminijskog metal-elektrolita s deformacijama površine manjim od 2 cm visine, što inducira male brzine na graničnoj površini metal-elektrolita. Nadalje, sistem automatskog točkastog doziranja glinice osigurava optimalnu srednju koncentraciju glinice u elektrolitu, kao i praktički stalan međupolni razmak. Ovladano je i s pojavom anodnog efekta, a način zamjene anoda je jako unapređen. Sve to zajedno uvjetuje, da najsuvremenije ćelije ostvaruju iskorištenje struje kroz dulje vrijeme u prosjeku oko 94-95 % , a daljnjim usavršavanjem tehnološkog procesa očekuje se ostvarenje²²⁾ od čak 96-97 %.

Kod tog nivoa iskorištenja struje prognoziranog za blisku sutrašnjicu može se postaviti pitanje, neće li se time doseći granica, kod koje kemijsko otapanje aluminijskog metal-elektrolita više ne opredjeljuje brzinu reoksidacije aluminijskog metal-elektrolita. Nisu li za preostalih 3-4 % gubitka iskorištenja struje odgovorni upravo magnetsko-hidrodinamički efekti, koji svojim podržavanjem strujanja elektrolita i tekućeg metala u ćeliji, omogućuju direktni fizički kontakt između tzv. metalne magle i anode, odnosno anodnih plinova.