

MIROSLAV JAKOVLJEVIĆ, dipl. inž., direktor Fabrike za proizvodnju aluminijuma u Kombinat aluminijuma — Titograd

661.862.22—541.13:669.712.3

Usavršavanje konstrukcije ćelije i unapređenje tehnološkog procesa proizvodnje aluminijuma elektrolizom glinice rezultiralo je u snižavanju specifičnog utroška električne energije, ali je i znatno utjecalo na fleksibilnost tehnologije u smislu njene veće osjetljivosti na oscilacije u dovodu energije ćeliji.

Pokazan je dostignuti stepen iskorištenja energije, analizirana toplinska ravnoteža ćelije i prikazane posljedice po tehnološki proces koje nastaju pri kraćim prekidima u dovodu energije.

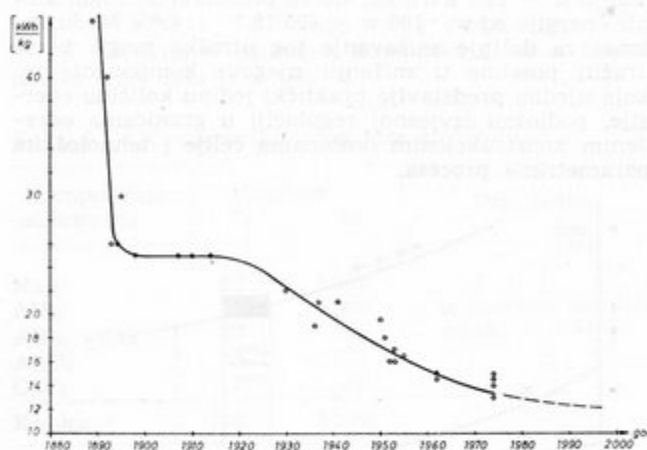
UVOD

Postrojenja za proizvodnju aluminijuma elektrolizom glinice (Al_2O_3) u rastaljenom kriolitu (Na_3AlF_6) predstavljaju vrlo specifične potrošače električne energije, kako s obzirom na njihovu veličinu, tako i sa gledišta njihovih karakteristika. Prije svega, riječ je o krupnim potrošačima, koje karakterizira vrlo veliko vrijeme korištenja maksimalne električne snage od oko 95% i vrlo velika neelastičnost u napajanju s električnom energijom. Takve karakteristike ovih potrošača uslove su veoma različite ocijene o njihovoj podobnosti za elektroenergetski sistem. U stvari, riječ je o krupnim potrošačima, kojima se ne mogu prilagoditi slabi, regionalni elektroenergetski sistemi, čije su proizvodne mogućnosti i karakteristike dosta skromne (protočne hidroelektrane, bez termoizvora). Međutim, vrlo jaki sistemi sa velikim udjelom termoenergetskih kapaciteta prosto vape za potrošačima kakvi su fabrike aluminijuma, jer bi im isti omogućavali daleko racionalnije korištenje ugrađenih proizvodnih kapaciteta, a time povećali i ekonomičnost proizvodnje električne energije. Slabi, pak, elektroenergetski sistemi očekuju napore takvih potrošača u smislu eventualnih dnevnih ili sezonskih redukcija potrošnje električne energije. Takva očekivanja ne samo što su nespojiva sa savremenim nivoom procesa proizvodnje aluminijuma i organizacije rada već u krajnjoj liniji dovode do negativnih efekata; dovode do povećanja utroška električne energije po jedinici proizvodnje aluminijuma. Zato treba istaći da nema ekonomičnijeg korištenja električne energije prilikom proizvodnje aluminijuma od onoga koji se dobija pri potpunom prilagođavanju elektroenergetskog izvora karakteristikama tehnološkog procesa. Međutim, drugo je pitanje da li je sistem u stanju da to ostvari.

RAZVOJ SPECIFIČNOG UTROŠKA ELEKTRIČNE ENERGIJE

Prvi počeci industrijske proizvodnje aluminijuma datiraju od prije cca 100 godina. Zanimljivo je istaći da se osnovi procesa, kao ni medijum u kojem se obavlja elektroliza glinice, do dana današnjega nisu promijenili. Razvoj tehnološkog procesa išao je putem usavršavanja konstrukcije elektrolitičke ćelije, uvođenjem automatske regulacije pojedinih tehnoloških parametara, mehaniziranjem radnih operacija posluživanja ćelija, te osavremenjavanjem organizacije rada.

Na sl. 1. prikazan je razvoj specifičnog utroška električne energije od samog početka industrije aluminijuma do danas. Naročito veliki napor na snižavanju



Sl. 1 — Razvoj specifičnog utroška električne energije kod proizvodnje aluminijuma elektrolizom glinice

vanju specifičnog utroška činjeni su u zadnje 2 — 3 decenije, tako da se danas ocjenjuje da je ovaj tehnološki proces dostigao gotovo krajnji stupanj tehničke usavršenosti.

Ukupan specifični utrošak električne energije (w) moguće je raščlaniti na tri osnovne komponente [1]:

$$w = w_t + w_q + w_o, \text{ odnosno}$$

$$w = \frac{C}{\alpha} + \frac{q}{i \cdot \alpha \cdot \eta} + \frac{\Delta u}{\alpha \cdot \eta} \quad (1)$$

gdje su:

w_t — minimalni teoretski utrošak — kWh/kg

C — koeficijent, zavisan od izlazne temperature anodnih plinova i molarnog odnosa CO i CO_2 [2].

$\alpha = 0,3354$ kg/kAh predstavlja elektrokemijski ekvivalent aluminijuma.

w_q — energija, koja se u obliku topline gubi iz ćelije, ne računajući pritom konstrukcione elemente ćelije, čije zagrijavanje ili hlađenje u toku procesa ne utječe na toplinsku ravnotežu ćelije.

i — anodna gustoća struje — A/cm²

η — iskorištenje struje u odnosu na Faradayev zakon elektrolize — %/100

q — toplina koja se gubi iz ćelije u jedinici vremena, preračunata na jedinicu anodne površine — W/cm²

w_o — energije izgubljena na neogrjevnim dijelovima ćelije, na kojima se ostvaruje pad napona Δu [V].

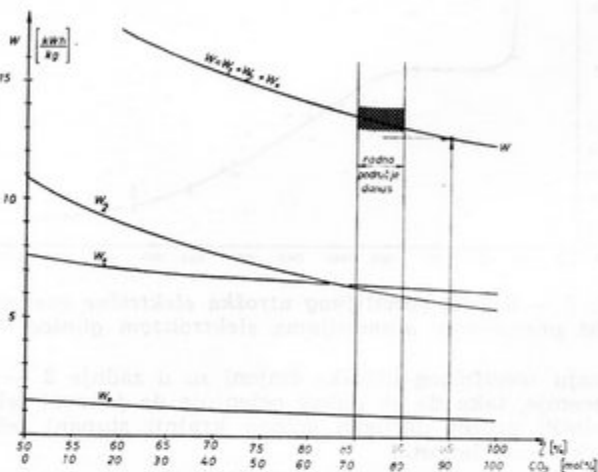
Iz sl. 2. se vidi da najveće promjene, s promjenom sastava plinova (iskorištenja struje), doživljava komponenta w_q specifičnog utroška energije. Treba reći, međutim, da današnje ostvarivano područje iskorištenja struje od 85 — 90% predstavlja veoma visoko dostižne, koje teško da će se daljnjim razvojem znatnije povećati; posebno teško s obzirom na rezultate najnovijih istraživanja [3], po kojima kroz ćeliju teče jedna struja granične gustoće od 37 mA/cm², koja ne

Adresa autora: Miroslav Jakovljević, dipl. inž., direktor Fabrike za proizvodnju aluminijuma — Titograd.

Članak primljen: 15. X 1974.

troši niti izlučuje nikakvu supstancu i koja, prema tome, može da teče beskonačno dugo ne mijenjajući sastav kupke (elektrolita).

Može se ustvrditi da po osnovu usavršavanja tehnološkog procesa u užem smislu riječi, s obzirom na vjerojatnu graničnu vrijednost iskorištenja struje od 94 — 95%, vrijednost specifičnog utroška električne energije (sl. 2) kod današnjih čelija će iznositi najmanje $w = 12,7 \text{ kWh/kg}$, što će predstavljati iskorištenje energije od $w_1 \cdot 100/w = 625/12,7 = 49\%$. Međutim, šanse za daljnje snižavanje tog utroška mogle bi se tražiti posebno u sniženju njegove komponente w_q koja ujedno predstavlja praktički jedinu količinu energije, podložnu izvjesnoj regulaciji u granicama određenim konstrukcionim osobinama čelije i tehnološkim parametrima procesa.



Sl. 2 — Zavisnost komponenta (w_1 , w_q , w_o) specifičnog utroška električne energije (w) od sastava anodnih plinova

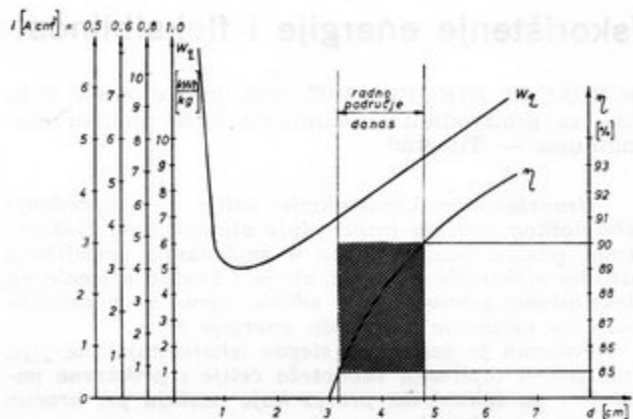
Polazeći od činjenice da specifični gubici q topline u okolni prostor predstavljaju Jouleovu toplinu koja nastaje na ukupnom ogrjevnom otporu cijele čelije, moguće je pisati:

$$q = i^2 \cdot r_q = i^2 \cdot (d \cdot \rho + r_g) \quad (2)$$

gdje nam r , predstavlja vrijednost ogrijevnog otpora čelije za svaki kvadratni centimetar poprečnog presjeka strujnog puta, a koji se može rastaviti na dio u kupki ($d \cdot \rho$) i dio na elektrodama (r_g). Međupolni razmak je označen sa d [cm], dok ρ [$\Omega \text{ cm}$] predstavlja specifični otpor kupke.

Ako relaciju (2), kao i vrijednosti $\rho = 0,5 \Omega \text{ cm}$, $r_g = 0,4 \Omega \text{ cm}^2$ i $\eta = 1 - 0,48/d$, koje odgovaraju tipu čelije Kombinata aluminijuma iz Titograda, uvrstimo u izraz za w_q iz jednadžbe (1), dobijamo dijagram (sl. 3) za w_q u funkciji međupolnog razmaka.

Vidljivo je iz sl. 3. da je izvjesnim sniženjem međupolnog razmaka moguće sniziti toplinu w_q koja se predaje okolini (jasno, uz pojačanu termičku izolaciju čelije), iako se time povećava nepoželjna energija reoksidacije. To sigurno nije pravi put za sniženje specifičnog utroška električne energije budući je utvrđeno [1] da to dovodi do nestabilnosti tehnološkog procesa i do negativnih ekonomskih efekata proizvodnje. Jedini ispravan način za sniženje w_q je snižavanje anodne gustoće struje. Međutim, i taj put ima svoje ekonomske limite, koji uvijek zahtijevaju primjenu tzv. ekonomske gustoće struje. Na bazi cijena opreme i termoizolacionog materijala za čelije iz 1967. godine pokazano je [4] da kod cijene električne energije od $0,15 \text{ din/kWh}$ ekonomska anodna gustoća iznosi $0,525 \text{ A/cm}^2$. Međutim, uz današnje, višestruko veće i po strukturi drugačije, cijene opreme i termoizolacionog materijala



Sl. 3 — Zavisnost specifičnog utroška električne energije w_q od međupolnog razmaka (d)

za čelije, kao i uz maksimalnu cijenu energije od $0,15 \text{ din/kWh}$, koja se u svijetu smatra izrazito visokom za proizvodnju aluminijuma, dade se pokazati da ekonomska anodna gustoća struje kod konstruiranja novih čelija neće tako skoro doseći vrijednost od $0,6 \text{ A/cm}^2$. To ujedno znači, s obzirom na to da savremene čelije imaju gustoću struje u granicama od $0,70 - 0,75 \text{ A/cm}^2$, da zamjetnije sniženje niti utroška w_q ne možemo očekivati u skorijoj budućnosti.

Što se pak tiče komponente w_o specifičnog utroška električne energije na neogrjevnim dijelovima čelije, koja nakon već obilatih skraćivanja (i proširivanja) strujnih staza savremenih čelija iznosi $w_o = 0,8 \text{ kWh/kg}$, — također se ne može očekivati neko značajnije daljnje sniženje.

Iz svega rečenog proizlazi da uzevši u obzir oba osnova za smanjenje specifičnog utroška električne energije, usavršenje tehnološkog procesa i konstrukcije čelija, isti neće tako skoro pasti ispod vrijednosti od $12,0 \text{ kWh/kg}$, odnosno da iskorištenje energije neće prijeći vrijednost od 52% .

TOPLINSKA RAVNOTEŽA ČELIJE

Pod stabilnim hodom elektrolitičkog procesa za proizvodnju aluminijuma podrazumijeva se nenarušena toplinska ravnoteža čelija kroz duži period vremena. Kako parametri tehnološkog procesa tokom radnog vremena imaju tendenciju dosta brzog i čestog mijenjanja, potrebno je kontinuirano podešavati izvjesne tehnološke veličine, kako bi se osiguralo pri propisanoj temperaturi procesa izjednačenje dovedene energije čeliji s onom, koja iz nje u raznim vidovima izlazi.

U međupolnom prostoru čelije generira se sva energija potrebna za razlaganje glinice i kompenzaciju toplinske energije, koja se gubi u okolni prostor na ogrijevnim elementima čelije u obliku toplinskih tokova, čija stacionarnost znači stabilnost toplinske ravnoteže čelije. Kako, na žalost, svi pokušaji da se raznim solnim dodacima snizi električki otpor kupke nisu dali pozitivnih rezultata, a s obzirom na tehnološku neophodnost rada sa međupolnim razmakom od $4 - 5 \text{ cm}$ (radi postizanja visokog iskorištenja struje), slijedi nužnost odvođenja iz čelije jedne količine topline, određene omskim padovima napona u međupolnom razmaku i na dijelovima elektroda. To znači da se usavršavanjem čelije ne teži ostvarenju njene idealne (totalne) toplinske izolacije.

Iz relacije (2) moguće je izvesti jednadžbu toplinske ravnoteže čelije:

$$i = \sqrt{q \cdot \rho^{-1}} \quad (3)$$

Kod propisanih tehnoloških parametara procesa veličina q ima konstantnu vrijednost. Zbog toga, eventualna promjena jakosti (gustoće) struje može da bude kompenzirana promjenom vrijednosti ogrijevnog otpora r_q ćelije. Ako je, recimo, smanjenje jakosti struje nastalo iz razloga energetskog deficita, onda je očigledno da kompenzacija tog smanjenja sa r_q vodi ka povišenju napona ćelije, odnosno zadržavanju istog dovoda energije ćeliji, što je neprihvatljivo s obzirom na uzrok sniženju jakosti struje.

Preostaje, dakle, da se u slučaju energetskog deficita i potrebe za sniženjem vrijednosti veličine i , ipak intervenira snižavanjem vrijednosti veličine q , odnosno mijenjanjem tehnoloških parametara procesa. Odmah treba reći da praktički opseg takve regulacije iznosi [1] svega oko 4,5% vrijednosti od q , odnosno oko 2,1% vrijednosti od i , što bazira na mogućem sniženju visine metala u ćeliji za cca 5 cm. Međutim, moguće mijenjanje tehnoloških parametara zbog promijenjenog dovoda energije ćeliji treba shvatiti samo kao principijelnu mogućnost, za čiju realizaciju treba više mjeseci eksperimentiranja, usklađivanja i uhadovanja, pažeći da se dobra namjera ne izrodi u negativne efekte. Prema tome, treba konstatirati da ne postoje mogućnosti za adaptaciju tehnoloških parametara u okvirima satnih, dnevnih, pa čak ni mjesečnih promjena dovoda energije.

Tabl. 1 — Akumulirana toplina u ćeliji

Materijal	Količina [kg]	Prosje. temp. [°C]	Specif. toplina [kcal/kg°C]	Akumulirana toplina Q_c [Mcal]
Anode	4 500	600	0,392	1 058
Tečni elektrolit	2 500	950	0,444	1 055
Kruti elektrolit	4 500	650	0,318	930
Tečni aluminijum	6 000	950	0,259	1 476
Katodna obloga:				
— Vatrostalni mater.	20 000	750	0,200	3 000
— Čelični vodiči	7 700	900	0,110	762
— Ugljeni blokovi dna	8 250	930	0,439	3 368
— Katodna masa	6 800	600	0,392	1 599
— Ugljeni vijenci	1 900	450	0,370	316
Ukupno	62 150	—	—	13 564

POSLEDICE POREMEĆAJA TOPLINSKE RAVNOTEŽE ĆELIJE

Da bismo analizirali stanje koje nastaje pri kratkotrajnim prekidima u dovodu energije ćelijama, poslužiti ćemo se podacima elektrolize Kombinata aluminijuma iz Titograda, kod koje poznate veličine imaju slijedeće vrijednosti:

$$i = 0,72 \text{ A/cm}^2, q = 1,3 \text{ W/cm}^2, r_q = 2,5 \text{ } \Omega \text{ cm}^2, \\ \eta = 89 - 90\%, w = 13,5 \text{ kWh/kg}$$

Toplina Q_c sadržana u ćeliji pri normalnom radu data je u tabl. 1.

Satno odavana energija u okolni prostor iznosi:

$$Q = 0,86 \cdot q \cdot S = 0,86 \cdot 1,3 \cdot 115 500 = 129 129 \text{ kcal/h.}$$

Slijedi vremenska konstanta ćelije:

$$T = \frac{Q_c}{Q} = \frac{13.564.000}{129.129} = 105,0 \text{ h}$$

Smatrajući ćeliju za homogeno tijelo, moguće je za razna vremenska trajanja prekida dovoda energije ćeliji, po relaciji $\Delta\theta = \Delta\theta_m \cdot e^{-t/T}$ izračunati padove temperature ($\Delta\theta$) ćelije:

Trajanje prekida:	t	0	1	2	3	4	[h]
Temperatura kupke:	θ	950	941,5	932,2	923,2	914,3	[°C]
Pad temperature:	$\Delta\theta$	0	8,5	17,8	26,8	35,7	[°C]

U normalnim uslovima kompozicija tečne kupke (elektrolita) data je u tabl. 2.

Tabl. 2 — Kompozicija tečne faze elektrolita

Komponente elektrolita	Količine %	kg	Primjedbe
NaF	52	1 299	
AlF ₃	37	866	u sastavu kriolita
AlF ₃ , višak	37	60	višak: + 6,94%
Al ₂ O ₃	5	125	—
CaF ₂	6	150	—
Kupka	100	2 500	—

Na osnovu krivulje na sl. 4, koja predstavlja dijagram stanja Na₃AlF₆ — AlF₃ uz 5% Al₂O₃ i 6% CaF₂, mogu se za razne temperature padove u kupki dobiti vrijednosti njene kiselosti (višak AlF₃), odnosno promjene količina krute i tečne faze, što je dato u tabl. 3.

Posljedice prekida dovoda energije ćeliji manifestiraju se u povećanju količine krute i smanjenju tečne faze kupke.

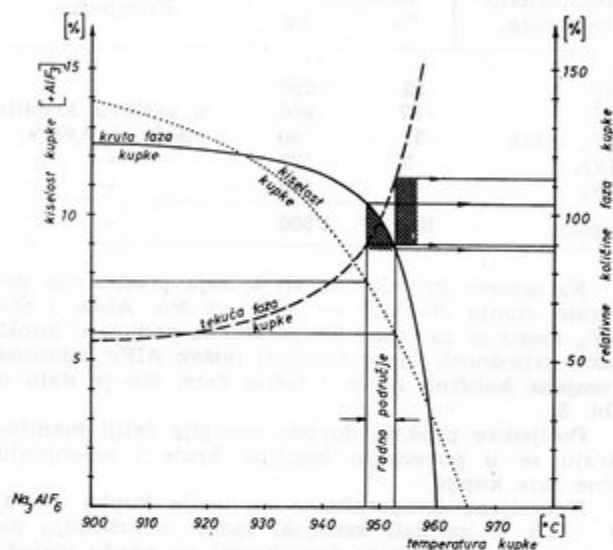
Dozvoljene temperature oscilacije kupke (sl. 4) od $\pm 2,5$ °C za dati kemijski sastav obezbeđuju da oscilacije količina obiju faza kupke ne pređu vrijednosti od $\pm 10\%$ nominalnih količina. Opasnosti od probijanja tih okvira su mnogostruke. Povećanje bočnih nagiba prijeti da blokira anode i onemogućuje svako njihovo buduće pokretanje. Ista masa tečnog metala će se podignuti na viši nivo i pojačati hlađenje već rashlađene ćelije. Širenje nagiba pod anodu prijeti da nakon prestanka perioda redukcije energije onemogućuje jednoliku raspodjelu struje, čime se poremećuje magnetska ravnoteža ćelije i izazivaju se nesavladiva gibanja u metalu i kupki, zbog čega iskorištenje struje pada sve do nule. Nagibi duboko pod anodom kasnijim dovodom energije izazivaju pregrijavanje preostale tečne faze kupke, iako je ćelija u cjelini ohlađena, pa to može da dovede do stvaranja velikih muljnih naslaga nerazložene gline na dnu ćelije. S obzirom na veoma bliske specifične težine tečne kupke i tečnog aluminijuma, zahlađivanje prijeti da dovede do tzv. tačke inverzije, kada kupka i metal počinju da međusobno mijenjaju položaj u ćeliji.

Navedene i ostale posljedice zahlađenja ćelije indiciraju tzv. veoma bolesnu ćeliju, kod koje praktički prestaje proizvodnja, iako joj je dovod energije viši od normalnoga.

Poznato je da je proces u elektrolizi veoma automatiziran i mehaniziran, što znači da se odvija uz veoma malen broj radne snage (cca 20 — 25 ćelija na jednog radnika). Međutim, bolesne ćelije se isključuju iz nadzora automatike i zahtjevaju više od jednog kvalificiranog radnika — elektrolizera po ćeliji za svoj individualni tretman i eventualno saniranje, a što nikako nije moguće osigurati s obzirom na broj postojećeg kvalificiranog osoblja. Općenito se smatra, da broj veoma bolesnih ćelija u iznosu od 5% ukupno instaliranih predstavlja granicu, nakon koje treba sve oboljele ćelije isključivati iz pogona (po-

Tabl. 3 — Promjene sastava i količine tečne faze elektrolita

Komponente elektrolita	°C	950	940	930	920	900	Primjedba	
A + AlF ₃	%	+6,94	+9,8	+11,6	+12,7	+13,9	višak prema kriolitu	
B AlF ₃	kg	866	612	517	472	432	u tečnom kriolitu	
C = 1,5 B NaF	kg	1 299	918	776	708	648	u tečnom kriolitu	
D = B + C Na ₃ AlF ₆	kg	2 165	1 530	1 293	1 180	1 080	tečni kriolit	
Δ ₁	2 165 — D	kg	0	635	875	985	1 085	novoskrutnuti kriolit
Δ ₂	Δ ₁ /4 500	%	0	+14,1	+19,4	+21,9	+24,1	porast krute faze
Δ ₃	Δ ₁ /2 500	%	0	-25,4	-35,0	-39,4	-43,4	smanjenje tečne faze



Sl. 4 — Zavisnost promjene količina krute i tečne faze kupke na bazi dijagrama stanja Na₃AlF₆ — AlF₃ uz 5% Al₂O₃ i 6% CaF₂

novni remont), kako bi se izbjeglo zanemarivanje i slabljenje tehnološkog nadzora nad preostalim ćelijama u radu.

Kada se svemu navedenom doda da je ćeliju nakon zahlađivanja moguće dovesti u normalno stanje toplinske ravnoteže samo uz pojačan dovod električne energije i kada se zna da ćelija u periodu tzv. bolesti ima veoma nisko iskorištenje struje, onda je jasno da dnevni prekidi dovoda energije elektrolizi kao praksa, predstavljaju čistu besmislicu, kako sa energetskeg aspekta, tako isto i sa aspekta potrebe za stalnom intenzifikacijom proizvodnih kapaciteta fabrika aluminijuma.

ZAKLJUČAK

1) Zbog karaktera tehnološkog procesa proizvodnje aluminijuma elektrolizom glinice, kao i visokog stupnja usavršenosti konstrukcije ćelije, današnje iskorištenje električne energije od 49 — 50% kod te proizvodnje predstavlja već gornju granicu, koja teško da će u bliskoj budućnosti doseći vrijednost od 52 — 53%.

2) Fabrika aluminijuma (elektroliza) svojim visokim korištenjem maksimalne električne snage (95% vremena) predstavlja idealnog potrošača za jake elektroenergetske sisteme, koji raspolazu velikim udjelom termoenergije u svojoj proizvodnji, jer se time potpuno koriste njihovi tehnički kapaciteti i samim tim povećava ekonomičnost proizvodnje električne energije.

3) Proces elektrolize glinice predstavlja veoma krut tehnološki proces, veoma osjetljiv na promjene u dovodu električne energije. Čak kratkotrajni prekidi dovoda energije mogu elektrolizu za dulje vrijeme onnesposobiti za rad sa visokim iskorištenjem energije, odnosno trajno parcijalno (nasilno iskapčanje pojedinih ćelija) ili potpuno uništiti zbog nemogućnosti „izliječenja“ tehnološkog procesa, upropaštenog zahlađivanjem elektrolita u ćelijama.

Svaka oscilacija dovoda energije elektrolizi sa gledišta racionalnijeg korištenja električne energije, predstavlja potpun propašaj, jer danas ostvarivana relativno visoka iskorištenja električne energije u savremenim elektrolizama nisu samo rezultat visoko razvijene konstrukcije ćelije, već su velikim dijelom posljedica ostvarenog visokog nivoa vremenski veoma stabilnog tehnološkog procesa, nadziranog i upravljanog sa najsavremenijim elektronskim uređajima, te posluživanog iskusnim osobljem i visokom mehanizacijom.

LITERATURA

- [1] Jakovljević, M., Hem. ind. 28 (3) 113 (1974).
- [2] Spravočnik metallurga po cvjetnim metallam. Proizvodstvo aluminija, „METALLURGIJA“, Moskva, 1971, str. 408.
- [3] Barat, P. J. and Coursier, J., Current Efficiency in the Electrolytic Production of Aluminium; Proceedings of the Second International Symposium of ICSOBA, Vol. IV, Budapest, 1971, p. 115
- [4] Jakovljević, M., Hem. ind. 22 (2) 38 (1968).

RESUMÉ

LE RENDEMENT DE L'ENERGIE ET LA FLEXIBILITE DU PROCEDE PAR ELECTROLYSE DE L'ALUMINE

Miroslav Jakovljević, L'usine pour la production d'aluminium, Titograd

L'amélioration de la construction de la cuve et le perfectionnement du procédé technologique de la production de l'aluminium par électrolyse de l'alumine s'est manifesté dans la diminution de la consommation spécifique de l'énergie électrique, mais il a influence d'une manière importante la flexibilité de la technologie dans le sens de sa sensibilité plus grande aux oscillations dans l'alimentation de la cuve en énergie.

On a montré le degré atteint du rendement de l'énergie, on a analysé l'équilibre thermique de la cuve et on a montré les conséquences pour le procédé technologique qui résultent des coupures plus courtes dans l'alimentation en énergie.

Važniji pojmovi (Key Words): Aluminium production · Electrolysis of alumina · Amelioration of proces · Diminution of the consumption specific of energy electric · Analysis of the equilibrium thermic