

Identifikacija in avtomatizacija procesa elektrolize aluminija

Anton VERDENIK univ.dipl.inž
 TALUM d.d.
 Tovarniška c.10 2325 Kidričevo, SI-Slovenija
 toni.verdenik@talum.si

Identification and the development of aluminium reduction cell process control

abstract: Electrochemical process of reduction alumina (Al₂O₃) to aluminium (Al) is complex. With help of identification it is possible to improve theoretical knowledge and define hardware and software architecture of process control system. Reliable real time process control system is the key for successful operation of modern aluminium smelter and enabled many older technologies to remain competitive.

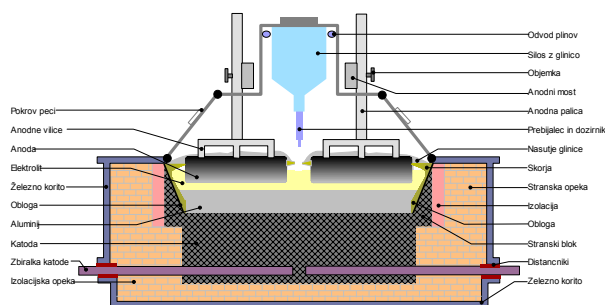
1 Uvod

Nadzor procesa elektrolize primarnega aluminija pred 40 leti, ko še ni bilo računalnikov je bil na videz enostaven. Izkušeni operaterji so ukrepali na osnovi opazovanja plamena, ki je gorel iz elektrolizne celice (EC). Danes so moderne EC vodene s večnivojskimi procesnimi sistemi, ki omogočajo zanesljivo vodenje, nadzor in organizacijo procesa. Za snovanje sistema vodenja je potrebno poznavanje procesa. Identifikacijski postopki so učinkovit način pridobivanja znanja o kompleksnem realnem sistemu.

2 Tehnologija pridobivanja aluminija

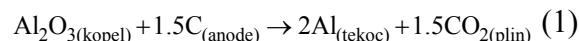
Aluminij ima posebno mesto med metalurškimi izdelki, saj ga je možno pridobivati izredno čistega (99,8%), kar mu omogoča široko uporabo. Da pridobimo iz rude (boksit) aluminij sta potrebni dve energijsko intenzivni fazi in sicer predelava rude v glinico (Al₂O₃) po Bayerjevem postopku, ter elektroliza glinice v aluminij po Hall-Heroult-ovem postopku v EC. Na sliki 1 je prikazan prerez moderne EC s predpečeno anodo. EC je vgrajena v jekleno korito, ki je znotraj obzidano s izolacijsko opeko, ki

zmanjšuje toplotne izgube. Anode iz grafitnega materiala, pritrjene na fleksibilnem anodnem mostu so potopljene v tekoči zelo agresiven elektrolit temperature okoli 1000C ki učinkovito topi glinico in ima dobro električno prevodnost.



Slika 1: Prez modrne elektrolizne celice

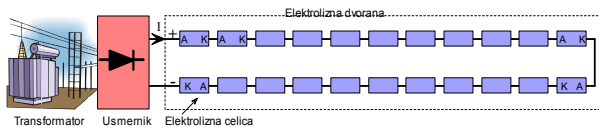
Katodo predstavlja blok iz posebnih grafitnih materialov. Električni tok, ki teče skozi EC v elektrolitu povzroči kemično reakcijo (1) razkroja molekule Al₂O₃ na aluminij, ki se nabira na katodi in kisik, ki reagira z anodo v CO₂.



Na vrhu celice je skorja iz strjenega elektrolita. Nad koritom s katodo je pokrita nadgradnja, znotraj katere je nameščen silos za glinico, ki se dozira v elektrolit s posebnim prebijalno–dozirnim sistemom. Prebijalec prebije skorjo, dozirnik pa vsuje v celico glinico. Plini, ki se nabirajo v pokritem delu se odvajajo iz celice v čistilno napravo.

V elektrolizno dvorano je nameščeno več sto EC, ki so povezane s sistemom tokovodnikov tako, da je katoda predhodne celice povezana na anodo naslednje celice (slika 2). Napajalno - usmerniški sistem zagotavlja napajanje EC s konstantnim enosmernim električnim tokom. Jakost toka je pogojena s tehnologijo in znaša 40 – 360 kA Napetost na posamezni celici je v

normalnem obratovanju tipično 4,2V. Enosmerna napetost na sponkah elektrolizne dvorane je med 700 – 1000V odvisno od števila zaporedno vezanih EC. Posledica velikih tokov so močna enosmerne magnetne polja, ki povzročajo specifične motnje v procesu.



Slika 2: Elektrolizna dvorana

3 Model procesa in njegova uporaba

Za potrebe računalniškega vodenja procesa je smiselno identificirati dogajanje v EC z meritvami in analizo tistih spremenljivk, ki jih lahko meri procesni računalnik. Pri izbiri procesnih spremenljivk je potrebno upoštevati številne tehnične omejitve, ki jih predstavljajo visoka temperatura znotraj celice (1000C), agresivnost elektrolita, močna enosmerna magnetna polja in zahteve po visoki zanesljivosti in natančnosti sistema za vodenje procesa. Vse te omejitve ne omogočajo uporabe potopnih senzorjev za kontinuirano meritev temperature elektrolita, koncentracije Al₂O₃ v elektrolitu, padcev napetosti znotraj celice, razdalje med anodo in katodo (ACD), itd.

Neglede na omejitve pa je možno učinkovito strategijo vodenja zasnovati le na opazovanju napetosti elektrolizne celice[1]. Spremembe napetosti EC, tok elektrolize, ter delovne operacije, ki se izvajajo na celici so vhodni podatki za algoritem, ki skrbi za vzdrževanje procesu primerne medelktrodne razmika in optimalno doziranje surovin.

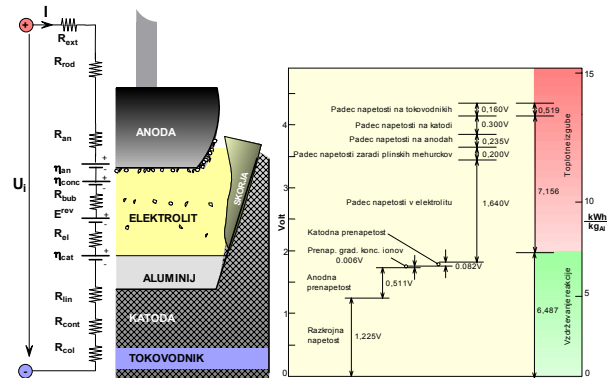
3.1 Analiza napetosti elektrolizne celice

Padec napetosti (2) na "sponkah" EC, je vsota polarizacijske napetosti, ki je potrebna za razkroj molekule Al₂O₃, reverzibilnih napetosti, ki so posledica kemičnih reakcij na elektrodah in padeca napetosti zaradi ohmskih izgub [2].

$$U_i = E^{rev} + \sum \eta^{rev} + \sum R \cdot I \quad (2)$$

Analiza posameznih padcev napetosti in vzroki nastanka so opisani v navedeni literaturi. Na sliki

3 je prikazana struktura EC s pripadajočimi upornostmi in napetostmi, ter tabela z napetostno bilanco in specifično porabo energije.



Slika 3: Napetostna bilanca EC

3.2 Odvisnost napetosti EC od %Al₂O₃

Komponente napetosti, ki v delovnem območju največ prispevajo k skupni napetosti in so odvisne od koncentracije Al₂O₃ v elektrolitu:

Razkrojna napetost (3)

$$E^{rev} = E^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \left(\frac{\%Al_2O_3}{\%Al_2O_3(sat)} \right)^{1.5} \quad (3)$$

$E^0 = 1.189V$ pri 1240K, T je temperatura, %Al₂O₃ je odstotek glinice v elektrolitu, R je plinska konstanta, ki znaša 8.3144 (J/(K.mol))

Anodna prenapetost je podana z empirično formulo (4):

$$\eta_{an} = a + b \cdot \log(i) \quad (4)$$

a je konstanta, ki ima vrednost 0.4V – 0.6V, b je konstanta, ki ima vrednost 0.17V – 0.27 V/dekado, i je gostota toka

Specifična prevodnost elektrolita (5):

$$\ln \kappa_0 = 1.977 - 0.0200(\%Al_2O_3) - 0.0131(\%AlF_3) - 0.0060(\%CaF_2) - 0.0106(\%MgF_2) - 0.0019(\%KF) + 0.0121(\%LiF) - \frac{12043}{T} \quad (5)$$

κ_0 je specifična prevodnost v $\Omega^{-1}cm^{-1}$, T je temperatura v Kelvinih, ostalo so koncentracije posameznih sestavin elektrolita.

Sprememba polarizacijskih napetosti v odvisnosti od spremembe Al₂O₃ je podana z (6):

$$\frac{d|E^{rev}|}{d \log(\%Al_2O_3)} + \frac{d\eta_{an}}{d \log(\%Al_2O_3)} = -0.20 \quad (6)$$

Sprememba specifične prevodnosti elektrolita pa je formulirana z (7)

$$\frac{d \ln(\kappa)}{d(\%Al_2O_3)} = -0.02 \quad (7)$$

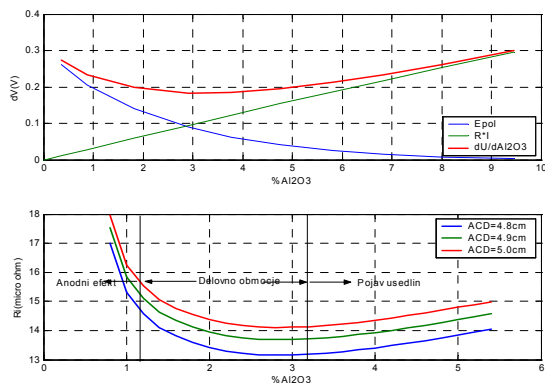
Skupni vpliv spremembe Al_2O_3 na spremembe napetosti EC je prikazan na sliki 4a.

3.3 Upornost elektrolizne celice

Tok elektrolize niha iz različnih razlogov in povzroča po enačbi (2) spremembe napetosti, ki pa niso posledica spremembe $\%Al_2O_3$. Zato temelji strategija vodenja EC opazovanju upornosti. Navidezna upornost, imenovana tudi pseudoupornost se izračuna po enačbi (8):

$$R_i = \frac{(U_i - E)}{I} \quad (8)$$

U_i je napetost na sponkah elektrolizne celice, E je konstanta (1,65V), ki predstavlja ekstrapolirano napetost elektrolizne celice pri toku $I=0$, I je tok elektrolize. Upornost EC se spreminja tudi s spreminjanjem razdalje med anodo in katodo (ACD). Rezultirajoči vpliv spremembe $\%Al_2O_3$ pri različnih ACD je prikazan na sliki 4b kot družina krivulj.

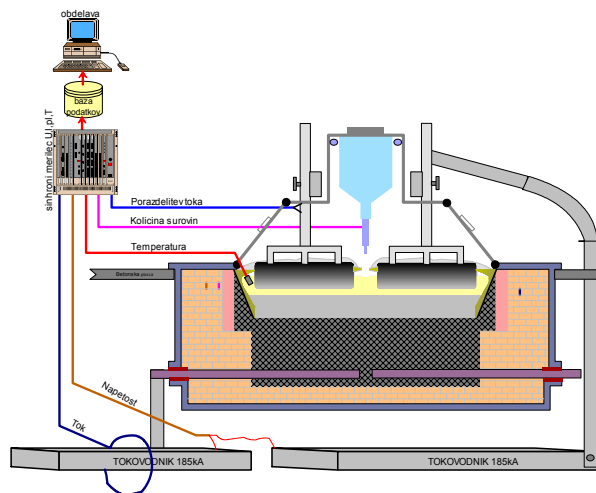


Slika 4 a,b: Vpliv spremembe $\%Al_2O_3$ na dV in družina krivulj $R(\%Al_2O_3, ACD)$

4 Meritve značilnih odzivov

Z meritvami odzivov procesnih veličin želim kvalitativno in kvantitativno identificirati proces. Meritve bodo izvedene z namenskim

računalniško podprtim merilnim sistemom (slika 5), ki sinhrono zajema napetost, tok, razdelitev toka skozi anode, doziranje Al_2O_3 in temperaturo elektrolita.



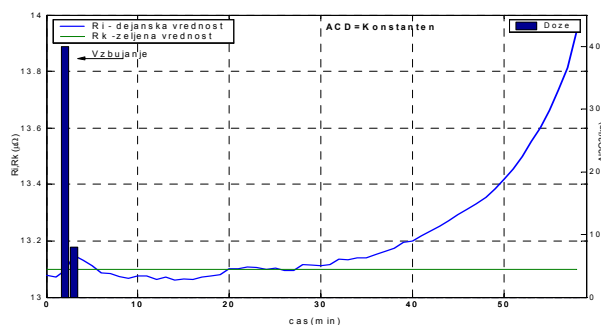
Slika 5: Princip meritev procesnih vrednosti

Izmerjeni podatki se vpisujejo v podatkovno bazo in offline obdelajo. V času trajanja meritev je potrebno izločiti krmilno regulacijski sistem tako, da le ta ne vpliva na merilne rezultate.

4.1 Rezultati meritev

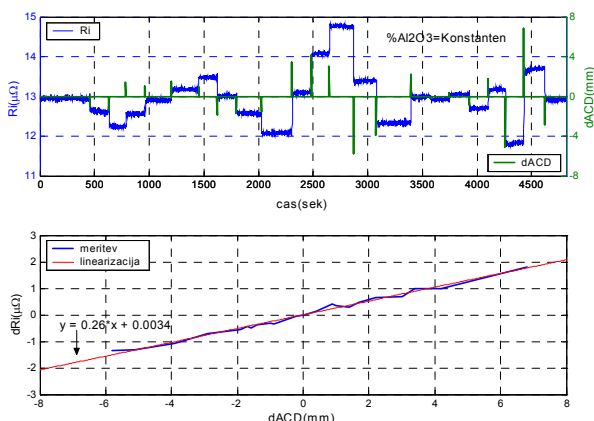
Podani so nekateri značilni odzivi med normalnim delovanjem in meritve motenj, ki jih povzročajo delovne operacije in pojavi.

S povečanjem $\%Al_2O_3$ v elektrolitu pri konstantnem ACD se upornost EC zmanjša, ko ni doziranja se koncentracija Al_2O_3 zmanjšuje, zato upornost narašča. Sprememba upornosti po spremembi doziranja Al_2O_3 ima zakasnitev, to je čas ki je potreben, da se Al_2O_3 raztopi v elektrolitu (slika 6).



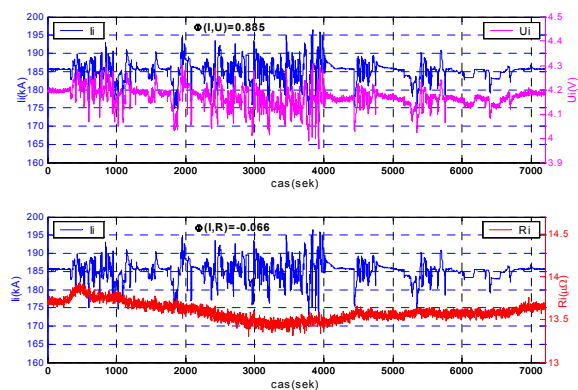
Slika 6: Odvisnost upornosti od Al_2O_3

Na sliki 7a je odziv na spremembe ACD pri konstantnem doziranju Al₂O₃ in pripadajoča karakteristika. Sprememba upornosti je linearna za majhne spremembe razmika med anodo in katodo (<1mm). Dober približek je linearizacija karakteristike (slika 7b).



Slika 7 a,b: Odvisnost upornosti od ACD

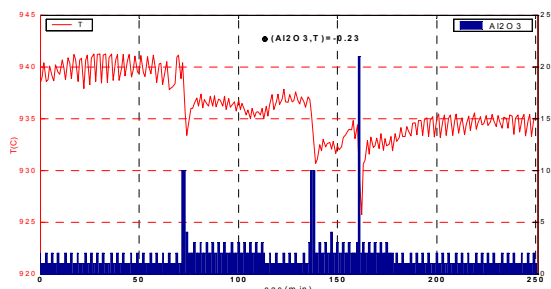
Korelacijski koeficienti med rezultati meritev toka, napetosti in upornosti (slika 8) dokazujejo, da so spremembe napetost EC v korelaciji s spremembami toka, spremembe upornosti pa bistveno manj, kar upravičuje odločitev, da se za vodenje izbere opazovanje upornosti EC.



Slika 8: Korelacija toka, napetosti in upornosti

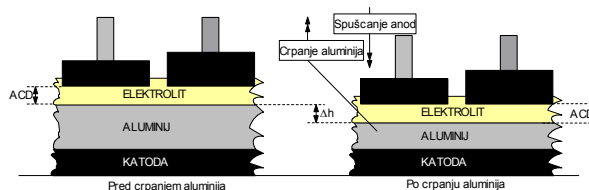
S povečanjem intenzivnosti doziranja Al₂O₃ temperatura pade in obratno (Slika 9). Pri enakomernem doziranju niha temperatura za 2C. V primeru neenakomernega doziranja (odziv na hipno povečanje Al₂O₃) temperatura pade tudi

za 10C. Za vzdrževanje konstantne temperature je potrebno enakomerno dozirati Al₂O₃ v majhnih količinah (1-3kg). To zagotavlja stabilno delovanje in omogoča bolj natančno regulacijo upornosti. Takšen način doziranja (point feeding) ima večina modernih tehnologij.



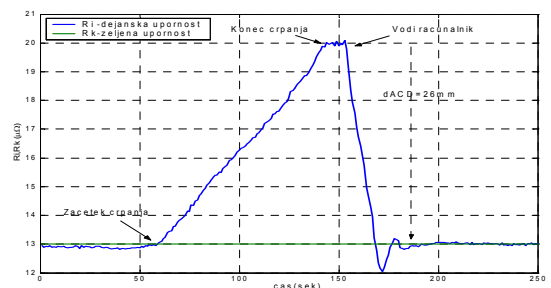
Slika 9: Korelacija temperature in Al₂O₃

Periodično je potrebno iz EC črpati proizvedeni metal. Situacija pred in po črpanju je prikazana na sliki 10, meritev pa na sliki 11.



Slika 10 – procedura črpanja

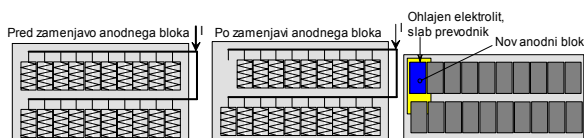
V opazovanem primeru je bilo v 80 sekundah izčrpano 1950kg aluminija. Zaradi zmanjšanja nivoja metala se poveča razdalja med anodo in katodo za 26mm kar ima za posledico je dvig upornosti za 7μΩ. Regulacija mora ves čas črpanja vzdrževati konstantni ACD.



Slika 11: Črpanje aluminija

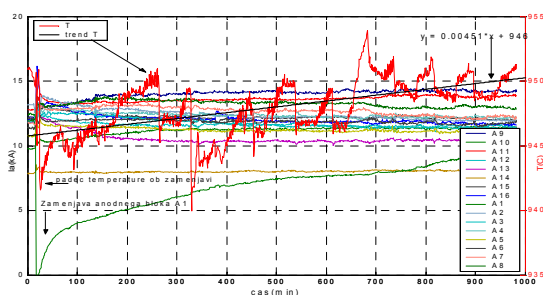
Posledica elektrokemične reakcije (1) je odgogevanje anode. Ko doseže anodni blok minimalno dopustno velikost ga je potrebno

zamenjati. Na sliki 12 je prikazano ekvivalentno električno vezje pred in po zamenjavi anodnega bloka. Kljub temu, da se zamenja le eden izmed 16 anodnih blokov je to večja motenja v procesu.



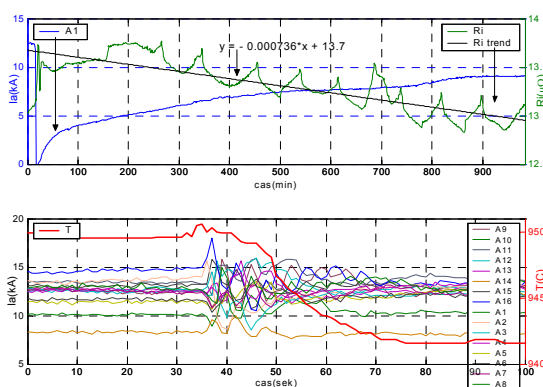
slika 12 – Zamenjava anodnega bloka

Poruši se temperaturno ravnovesje, saj hladen anodni blok odvzame elektrolitu toplotno energijo, da se segreje iz temperature okolice na delovno temperaturo, kar povzroči padec temperature za 10C. Ker novovgrajeni anodni blok slabo prevaja električni tok se spremeni porazdelitev toka skozi anode (slika 13).



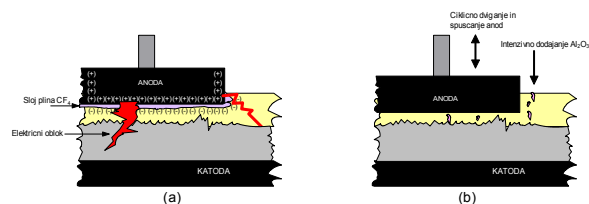
Slika 13: Menjava anode, tok anod, temperatura

Na mestu zamenjave pride do 'zamrznitve' elektrolita, ki je hladen slab prevodnik. Ker tudi sosednje anode slabše prevajajo, morajo ostale prevzeti večji delež toka, kar se navzven kaže kot nihanje upornosti ali nestabilnost (slika 14b). Razmere po menjavi anodnega bloka se stabilizirajo okoli 16 ur (slika 14a).



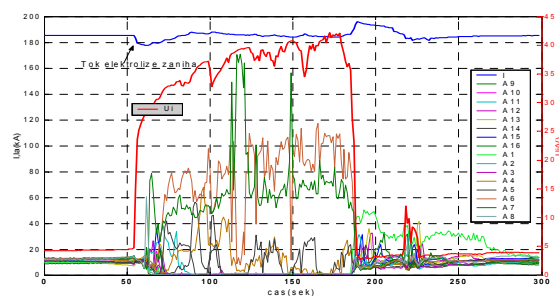
Slika 14 a, b: Menjava anode, R, nestabilnost

Anodni efekt (AE) je specifičen pojav do katerega pride, ko je koncentracija $Al_2O_3 < 1.5\%$. Zaradi pomanjkanja Al_2O_3 na površini anode pride do povečanja anodne napetosti, kar ima za posledico nastanek fluorovih spojin, ki se kot plinski mehurčki nabirajo na anodi in poslabšujejo stik med anodo in elektrolitom. Električni tok steče preko obloka, ki je posledica prebojev plinske bariere (Slika 15 a).



Slika 15 a,b : Pojav in obdelava AE

AE nastopi, ko napetost hitro (ms) naraste za več 10V (slika 16). V opazovanjem primeru večina toka teče skozi anode 5, 6 in 7 ostale pa slabše prevajajo. Možno je sklepati, da se pod temi anodami pojavi električni oblok. AE povzroči nihanje celotnega toka elektrolize, saj napajalni vir ne more slediti hitri dinamiki sprememb upornosti. Sorazmerno z napetostjo se poveča moč, kar ima za posledico dvig temperature, ki je bil pri opazovanem AE za 30C. AE se odpravi z intenzivnim dodajanjem Al_2O_3 , ter cikličnimi dvigi in spusti anod.



Slika 16: Anodni efekt

5 Smernice za snovanje sistema vodenja

Glede na rezultate identifikacijskega postopka je možno postaviti nekatere temeljne smernice za oblikovanje sistema za vodenje procesa.

Vsaka EC je individualna enota v kateri poteka proces neodvisno od drugih enot zato mora biti individualno vodena. To pomeni da naj

ima vsaka EC svoj procesni računalnik, ki je lahko samostojna enota ali pa del distribuiranega sistema na procesnem nivoju.

Meritvi napetosti in toka morata potekati sinhrono, saj pride v nasprotnem primeru do napak pri izračunu upornosti zaradi faznih razlik. Ker imajo pojavi in delovne operacije različno dinamiko, mora biti perioda vzorčenja toka in napetosti fleksibilna. Hitro vzorčenje (sekunde) je potrebno za črpanje in anodni efekt. Za ugotavljanje potreb po doziranju Al_2O_3 so potrebni daljši intervali (minute) v katerih pride do dovolj velikih spremembe merilnih signalov. Sistem mora biti sposoben meriti napetosti 0..100V, vendar zelo natančno ($\pm 0.8mV$) v delovnem območju 2-6V.

Algoritem procesnega računalnika mora s pomočjo meritve upornosti zagotavljati optimalno količino Al_2O_3 , ter vzdrževati procesu primerni ACD (slika 4b).

Elektroliza aluminija je občutljiv proces na prekinitev električne energije ali izpade doziranja Al_2O_3 . Sistem za vodenje mora imeti vgrajene algoritme za prepoznavanje napak meritev in neobvladljivih stanj procesa, ter ukrepanje na tak način, da kljub napaki ostane proces konsistenten.

Vse EC v dvorani je potrebno voditi kolektivno, zato morajo biti vsi procesni računalniki povezani s centralnim sistemom za vodenje, ki omogoča celovit nadzor in vodenje procesa.

Ključni elementi sistema morajo biti redundantni. Računalniška mreža mora biti dobro zaščitena. Vsa oprema, ki je nameščena v elektrolizni dvorani mora zanesljivo delovati v težkih pogojih kot so velike temperaturne razlike,

prah, plini, enosmerna magnetna polja in velike napetostne razlike.

Nasliki 17 je blok shema sistema z dvonivojsko arhitekturo za vodenje elektrolize aluminija. Na procesnem nivoju ima vsaka EC svoj procesni računalnik, ki je povezan z industrijsko mrežo na redundanten komunikator. Na nadzornem nivoju je redundantni client/server računalniški sistem, ki omogoča nadzor in vodenje procesa v realnem času, ter povezave z drugimi sistemi.

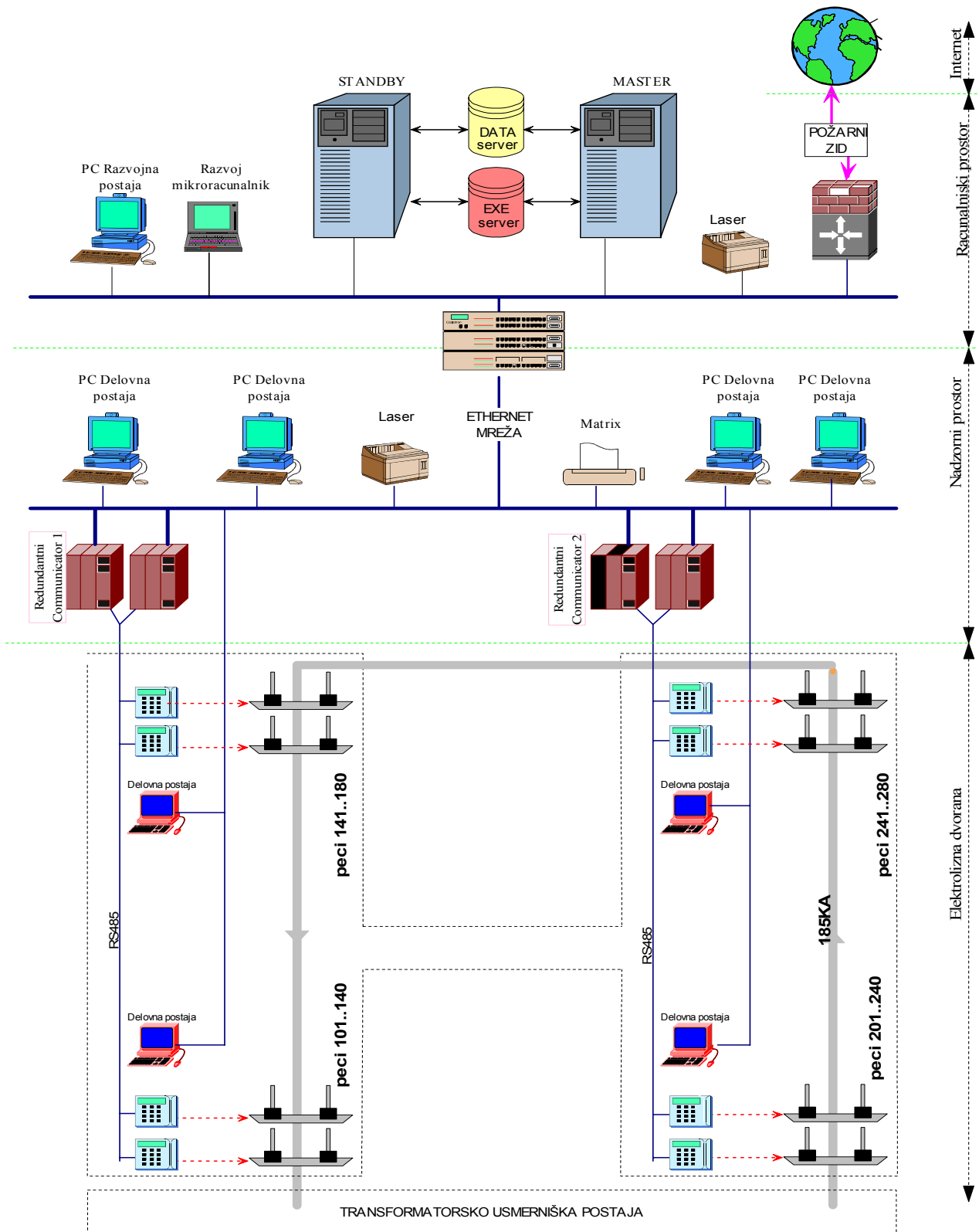
6 Zaključek

Teoretična analiza in meritve kažejo, da je opazovani dinamičen, stohastičen, nelinearen in ima porazdeljene parametre. Številne tehnične omejitve, odzivnost v realnem času in potreba po visoki zanesljivosti zahtevajo specifičen pristop za snovanje celovitega sistema za vodenje. Kompleksnost sistema se drastično poveča z upoštevanjem dejstva, da je potrebno vse celice v elektrolizi (več 100) voditi kolektivno, kot celovit sistem.

Literatura

- [1] Grjotheim, Welch: *Aluminium Smelter Technologies*, Aluminium Verlag, Dusseldorf, Germany 1982
- [2] Thonstad : *Cell Voltage. Anode Effect*, the 17th International Course on Process Metallurgy of Aluminium, Trondheim, Norway 1998.
- [3] G. Bearne : *The Development of Aluminium Reduction Cell Process Control*, JOM May 1999.

Debeljković: Osnovi teorije identifikacija objekata i procesa, Mašinski fakultete, Beograd 1987.



Slika 17 – Sistem za vodenje elektrolize