

*(Опубликовано: Дворников Н. А. Математическое моделирование физико-химических процессов при разработке новых технологий получения алюминия. "Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности" ответств. ред. А.Н. Платэ ,Москва 2002, Типография МИФИ. стр. 248-253)*

УДК 621.793

## **Математическое моделирование физико-химических процессов при разработке новых технологий получения алюминия**

Н.А. Дворников

Институт теплофизики СО РАН, email: [lab2-1@itp.nsc.ru](mailto:lab2-1@itp.nsc.ru)

Математическое моделирование физико-химических процессов является важным инструментом для прогнозирования поведения физико-химических систем в условиях нестандартных технологических режимов, в частности при разработке новых или совершенствовании известных технологий получения алюминия. Автором разработан комплекс программ, позволяющих проводить расчеты химических (кинетика и химическое равновесие) [1,2], и тепловых процессов [2,3]. Одним из мощных методов анализа поведения многофазных реагирующих систем, требующих минимальной информации о физико-химических свойствах реагирующих веществ, является метод расчета химического равновесия системы, [1]. В настоящей работе, на основе расчета химического равновесия многофазных систем, рассмотрены некоторые альтернативные электролизу методы получения алюминия [4-6]. Метод карботермического восстановления окиси алюминия в дуговой плазме [4,5] давно привлекает внимание промышленников возможностью прямого восстановления алюминия. Несмотря на то, что первые заводы карботермического восстановления алюминия появились более ста лет назад, основным способом восстановления алюминия является электролизное производство. По мнению авторов [5], метод электротермического восстановления перспективнее электролизного, поскольку он базируется на переработке алюмосиликатного сырья, которого значительно больше, чем бокситов, требует меньших затрат на подготовку сырья, расходует значительно меньше электроэнергии и электродов. В то же время способ электротермического восстановления обладает и рядом недостатков, которые сдерживают его широкое применение. К ним можно отнести высокую чувствительность метода к однородности соотношения окислов и восстановителя, к равномерности прогрева и подачи шихты и ее электрической проводимости, предельному содержанию окиси алюминия в алюмосиликатах. При нарушении этих условий наблюдается повышенное образование карбида алюминия, жидких шлаков, нарушение динамики шихты и продуктов восстановления, [5]. Кроме этого, необходимость добавок окислов кремния или железа для предотвращения образования карбида алюминия, в стандартной технологии карботермического восстановления алюминия из окисла, требует дополнительных технологий отделения алюминия от других компонентов получаемого сплава при необходимости получения чистого алюминия. Оценки показывают, что при взаимодействии окиси алюминия с углеродом, с образованием окиси углерода и алюминия, минимальный расход подводимой

энергии не может быть меньше 24,9 Мдж на 1 килограмм получаемого алюминия и 20,1 Мдж при окислении углерода до CO<sub>2</sub>. Согласно [4], в реальных процессах электролизного восстановления алюминия затрачивается 14-16 квт·ч (50,4-64,8 Мдж) электроэнергии на килограмм производимого алюминия.

Проведенные расчеты зависимости выхода веществ, содержащих алюминий от подвода тепла при начальном содержании в смеси 3 атомов углерода на молекулу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены на рис.1. Видно, что при высокотемпературном карботермическом восстановлении алюминия из окиси, полное восстановление происходит при подводе 45 Мдж на килограмм производимого алюминия, поскольку часть энергии затрачивается на нагрев смеси, фазовые переходы и образование промежуточных продуктов.

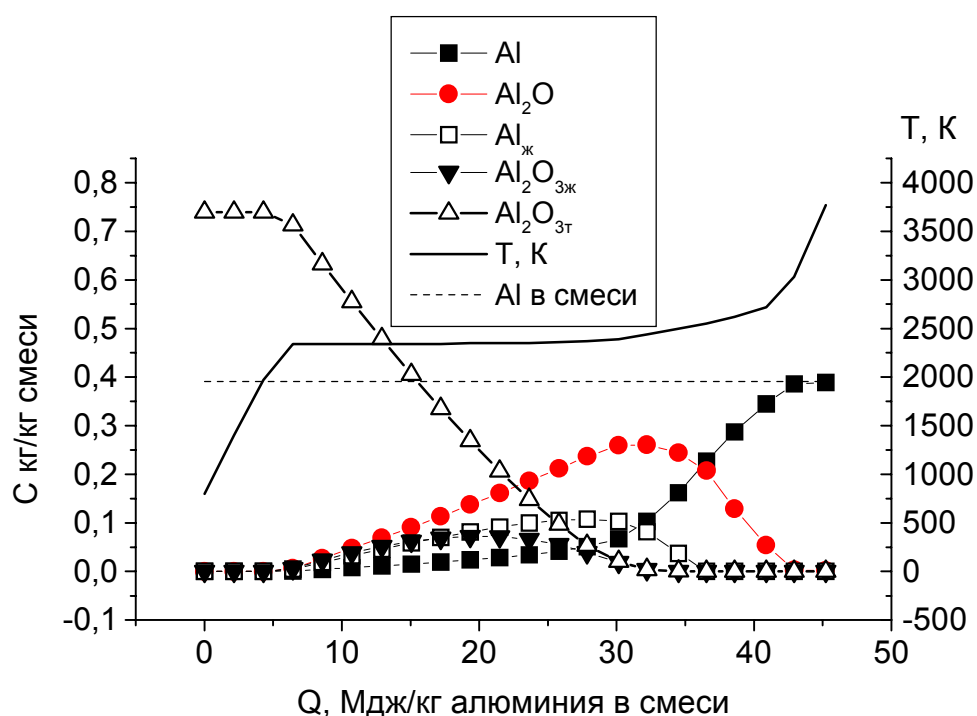


Рис.1. Массовая доля веществ, содержащих алюминий в продуктах карботермического восстановления окиси алюминия.

На рисунке не нанесена кривая концентрации карбида алюминия (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>), поскольку при указанном соотношении углерода и окиси алюминия максимальное содержание карбида алюминия 1,2% от всей смеси, при энергоподводе 32,7 Мдж/ кг атомов алюминия в смеси и температуре 2450 К. В реальности из-за неоднородности распределения реагентов локальные концентрации могут значительно отличаться от средних, что должно приводить к усиленному карбидообразованию.

На рис.2 показано влияние массовой доли углерода в исходной смеси на выход карбида алюминия, а также газообразного и жидкого алюминия при температуре в смеси окиси алюминия и углерода 2400 К. Из рисунка видно, что с увеличением массовой доли углерода идет рост выхода карбида алюминия. Следует отметить, что при концентрациях углерода более 15,0% (эта концентрация соответствует реакции  $2Al_2O_3 + 3C = 4Al + 3CO_2$ , однако в расчетах

во всем диапазоне концентраций углерода окиси углерода на пять порядков больше, чем двуокиси) в системе остается значительное количество непрореагировавшего углерода, что приводит к реакциям алюминия с углеродом с образованием карбида алюминия. Кроме этого, при указанной температуре, во всем диапазоне концентраций углерода остается значительное количество невосстановленной окиси алюминия.

Поскольку создание полностью однородной системы углерод-окись алюминия требует глубокого измельчения реагентов и тщательного перемешивания, представляет интерес процесс восстановления окиси алюминия газообразными восстановителями, использование которых позволяет создать более однородные условия контакта окиси алюминия с восстановителем.

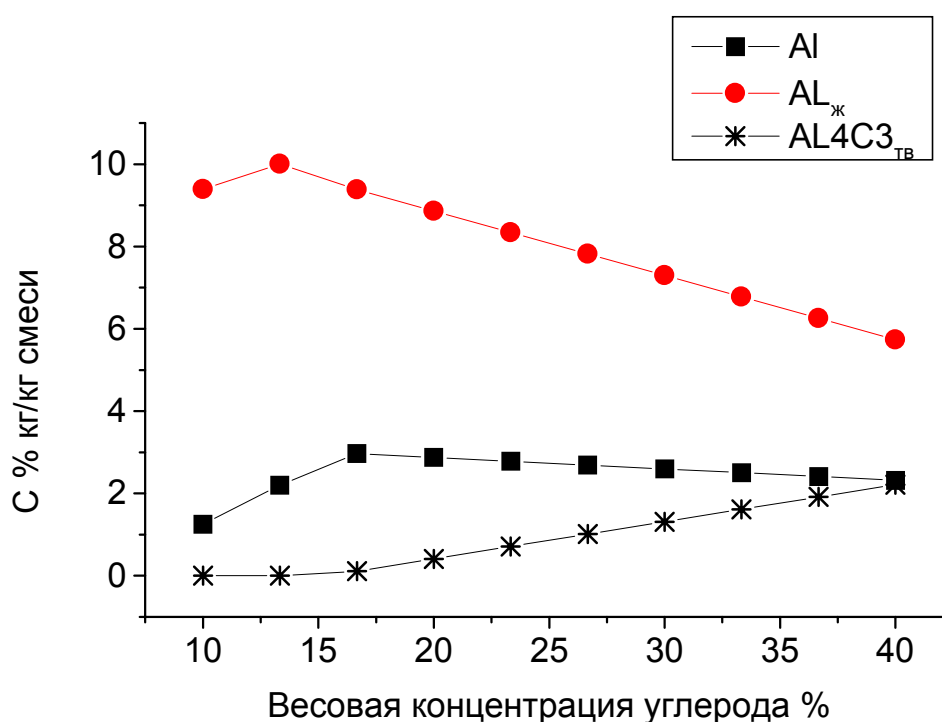


Рис.2. Выход карбида алюминия и алюминия в зависимости от массовой доли углерода в смеси углерод-окись алюминия при температуре 2400К.

Интересные результаты по восстановлению алюминия водородной плазмой получены экспериментально в работе [6]. В настоящей работе было проведено моделирование процесса восстановления алюминия водородом. Равновесные расчеты восстановления алюминия водородом в смеси 6 молекул водорода на молекулу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показывают, что при 3000 К восстанавливается не более 3,5% алюминия, содержащегося в окислах, рис.3, тогда как при восстановлении углеродом при этих температурах восстанавливался практически весь алюминий. Однако, из экспериментальных результатов работы [6] можно сделать вывод, что плазменная активация водорода в качестве восстановителя приводит к восстановлению до 60% алюминия из окиси, что указывает на существенную неравновесность процесса восстановления из-за образования радикалов в плазме. Хотя восстановление алюминия водородом и не приводит к образованию карбидов, но процесс требует больших затрат энергии - по экспериментальным данным [6] процесс восстановления требует

226 Мдж на килограмм восстановленного алюминия, что значительно превышает расходы энергии на электролиз окиси алюминия. Кроме этого, требуется значительное количество водорода для проведения процесса восстановления.

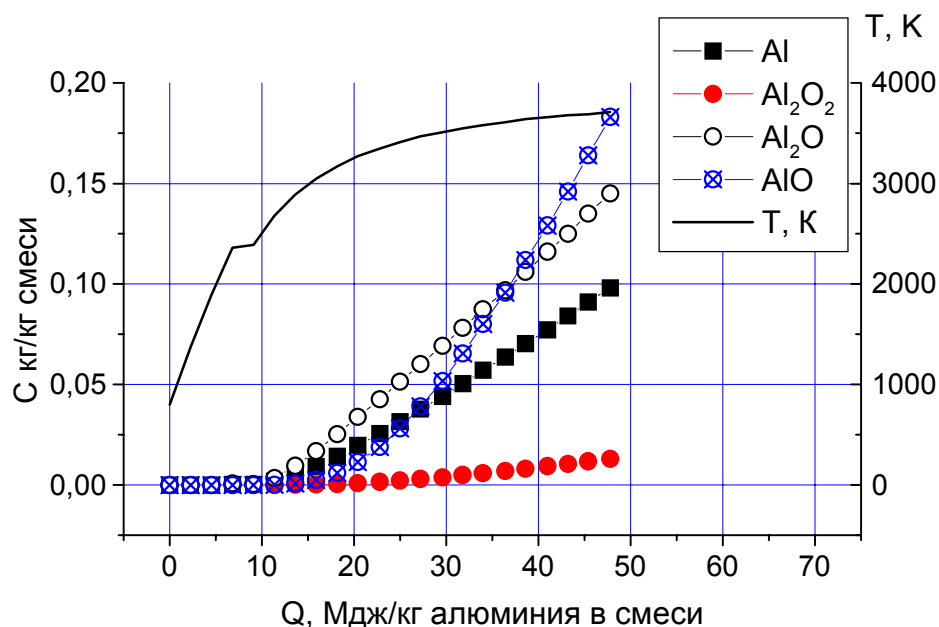


Рис.3. Выход некоторых веществ, содержащих алюминий, при восстановлении алюминия водородом.

Возможным более эффективным вариантом, по сравнению с восстановлением алюминия водородом, был бы процесс восстановления активированным в плазме природным газом. Расчеты показывают, что в этом случае расходы энергии близки к расходу при карботермическом восстановлении, а равновесный выход алюминия приближается к 100%, рис.4.

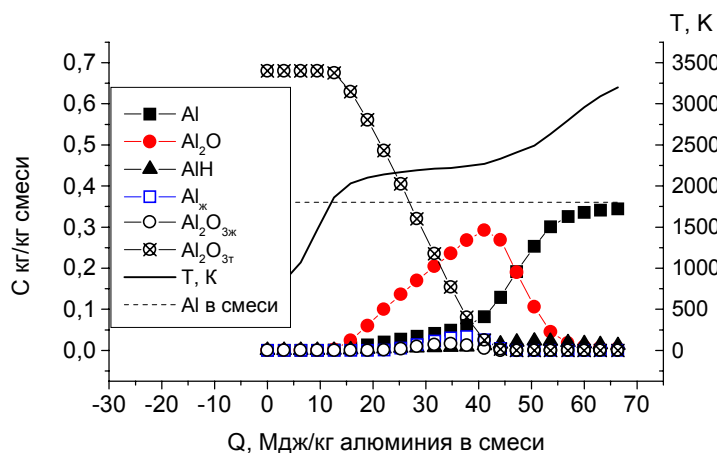


Рис.4. Массовая доля некоторых веществ, содержащих алюминий, в продуктах восстановления окиси алюминия метаном.

При этом, в отличие от электролиза, в качестве расходуемого углеродосодержащего материала используется не углеродный анод, а природный газ. Кроме этого, отсутствуют потери энергии на омический нагрев расплава.

1. Дворников Н.А. Равновесное и кинетическое моделирование пиролиза и окисления углеводородов при высоких давлениях // Физика горения и взрыва.- 1999.- №3.- С.20-28.
2. Дворников Н. А. Моделирование тепломассообменных и химических процессов в пристенных и струйных течениях // Автореф. дисс. д.т.н, спец. теплофизика и теоретическая теплотехника.- Новосибирск: 2001.- 39 с.
3. Дворников Н.А.. Метод моделирования радиационно – конвективного теплообмена в печах. // IV Минский международный форум. Тепломассообмен ММФ 2000.- Т.2.- с.11-15, Минск: 2000.
4. Шейн Я.П., Гудима Н.В. Краткий справочник металлурга по цветным металлам.- М.: Металлургия, 1964.- 412 с.
5. Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Фирсанова Л.А. Электрометаллургия алюминия. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1953.- 720 с.
6. Любочко В. А., Маликов В. В., Парфенов О. Г., Белоусова Н. В. Восстановление оксида алюминия в неравновесной водородной плазме // Инж.-физ. ж.- 2000.- Т.73.- № 3.- С. 580-584.