

Alternativni načini proizvodnje aluminija

Hirš, Ana-Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:074155>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Ana-Marija Hirš

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Ana-Marija Hirš

Alternativni načini proizvodnje aluminija

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv.prof.dr.sc. Natalija Dolić

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. prof.dr.sc. Ankica Rađenović, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - predsjednica
2. izv.prof.dr.sc. Natalija Dolić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - član
3. prof.dr.sc. Damir Hršak, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - član
4. izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - zamjenski član

Sisak, rujan 2017.

Zahvala

Prije svega zahvaljujem svojoj voditeljici izv.prof.dr.sc. Nataliji Dolić na požrtvornosti, energiji i vremenu koje je uložila u ovaj rad motivirajući mene da također dam sve od sebe. Zahvaljujem svojim roditeljima na bezgraničnoj podršci i pomoći, suprugu Janu, bratu Mihaelu, sestri Brigiti i svojoj baki na uslugama dadilje te šogoru Stefanu na tehničkoj podršci u vezi pisanja ovog rada. Zahvaljujem i svima onima koji su svojim savjetima pridonijeli ovom radu.

SAŽETAK

U ovom radu dan je pregled alternativnih načina i procesa proizvodnje aluminija. Hall Héroultov proces elektrolitičke redukcije glinice razvijen je krajem 19. stoljeća te je još uvijek jedini industrijski proces za proizvodnju aluminija. Svrstan je među energetske najintenzivnije procese i najveće proizvođače CO₂. Čak 1 % od ukupne svjetske električne energije troši se na ovaj proces koji ukupnoj svjetskoj emisiji stakleničkih plinova pridonosi s 2,5 %. Kao alternativni procesi predloženi su procesi: direktna karbotermijska redukcija glinice, karbotermijska redukcija pod vakuumom i inertnim plinom, indirektna karbotermijska redukcija te redukcija kaolinita. Svaki od ovih procesa pokazuje izrazit potencijal smanjenja potrošnje energije i emisije štetnih plinova. Međutim, javljaju se određeni problemi koji sprječavaju njihovo uvođenje u industriju (mali izvadak aluminija i previsok udio karbida u aluminiju). Zamjenom Hall Héroultovih ugljičnih anoda inertnim anodama, uvođenjem moćivih katoda te multipolarnih ćelija troškovi Hall Héroultovog procesa znatno bi se smanjili, a proces bi postao prihvatljiviji za okoliš.

Ključne riječi: *aluminij, Hall Héroultov proces, alternativni načini proizvodnje aluminija, prednosti i nedostaci*

ALTERNATIVE METHODS OF ALUMINIUM PRODUCTION

SUMMARY

This paper gives an overview of alternative methods and processes for aluminium production. The Hall-Héroult process for the electrolytic reduction of alumina was developed at the end of the 19th century and is still currently the only industrial process for the production of aluminium. Today this process is ranked among the most energy and CO₂ intensive industrial processes. About 1 % of the globally produced electric energy is consumed by this process which produces 2.5 % of the World's anthropogenetic greenhouse gases. Proposed alternative processes include: direct carbothermic reduction of alumina, carbothermic reduction under vacuum or inert gas conditions, indirect carbothermic reduction and kaolinite reduction. Every one of those processes shows distinct potential to reduce energy consumption and greenhouse gas emissions. However, there are certain problems that hinder their implementation in industry (low yield and very high carbon content in the product). By replacing Hall Héroult carbon anodes with inert anodes, wetted cathodes and multipolar cells costs of Hall Héroult process would decrease considerably and process would become more environmentally friendly.

Key words: *aluminium, Hall Héroult process, alternative methods of aluminium production, advantages and disadvantages*

SADRŽAJ:

1.	UVOD	1
2.	ALUMINIJ I NJEGOVA PROIZVODNJA	2
2.1.	Aluminij	2
2.2.	Bayerov postupak	3
2.3.	Hall Heroultov proces	5
3.	ALTERNATIVNI NAČINI I PROCESI PROIZVODNJE ALUMINIJA	7
4.	ALTERNATIVNI DIZAJNI ELEKTRODA I ČELIJA ZA HALL HEROULTOV PROCES	8
4.1.	Inertne anode	8
4.1.1.	Keramika	10
4.1.2.	Metali	10
4.1.3.	Kermeti	11
4.1.4.	Prednosti inertnih anoda	11
4.2.	Močive katode	11
4.3.	Multipolarne ćelije	12
4.4.	Vertikalne elektrode	14
4.5.	Suhe ćelije	14
5.	ALTERNATIVNI PROCESI REDUKCIJE	14
5.1.	Direktna karbometrijska redukcija	14
5.1.1.	Povijest karbometrijskih procesa	14
5.1.2.	Proces direktne karbometrijske redukcije	15
5.1.3.	Usporedba s današnjom tehnologijom	18
5.2.	Indirektna karbometrijska redukcija	18
5.2.1.	Karboklorinacija	19
5.2.2.	Karbosulfidizacija	21
5.2.3.	Karbonitridizacija	22
5.3.	Karbotermijska redukcija pod vakumom	23
5.4.	Karbotermijska redukcija metanom	24
5.5.	Redukcija kaolinita	24
6.	USPOREDBA POSTUPAKA ZA DOBIVANJE ALUMINIJA	26
7.	ZAKLJUČAK	28
8.	LITERATURA	29
	ŽIVOTOPIS	31

1. UVOD

Proizvodnja primarnog aluminijskog smatra se jednom od najjačih i najskupljih industrija dvadesetog stoljeća. Industrija aluminijskog troši oko 1 % ukupne svjetske električne energije i pripada među najveće proizvođače CO₂. Osim CO₂, pri procesima proizvodnje aluminijskog nastaju enormne količine otpadnih tvari koje smanjuju učinkovitost procesa. S ekonomskog i sociološkog gledišta ova je industrija jedan od najvažnijih sektora za cijeli svijet. Da bi tako i dalje ostalo potrebno je uvesti promjene koje bi aluminijsku industriju učinile energetske učinkovitijom i ekološki prihvatljivijom.

Hall Heroultov proces elektrolize glinice je jedini proces proizvodnje aluminijskog koji je danas tehnički izvediv i profitabilan. Taj proces nikako nije bezopasan po okoliš, vrlo je energetske intenzivan te jako brzo crpi prirodne resurse u svrhu proizvodnje ogromne količine električne energije potrebne za proces.

Još sredinom prošlog stoljeća direktna karbotermijska redukcija prepoznata je kao potencijalna alternativa Hall Heroultovom procesu. Osim što bi bio manje štetan za okoliš reducirajući emisije stakleničkih plinova za barem 30 %, ovaj proces povećao bi i produktivnost uvodeći nove dizajne reaktora.

Poznato je da je proizvodnja ugljičnih anoda skup i dugotrajan postupak i da kao takav predstavlja značajan trošak Hall Heroultovom procesu zbog čega je nastao koncept inertne anode. Za razliku od aktualnih ugljičnih anoda koje zahtijevaju zamjenu svakih 20 do 30 dana, inertna anoda bi trajala jednako dugo kao i elektrolitička ćelija.

S obzirom da zahtjevi za proizvodnjom aluminijskog iz godine u godinu rastu jasno je da će i emisije CO₂ te potrebna količina energije također rasti. Iz tog razloga se javlja značajna potreba za uvođenjem novih tehnologija proizvodnje aluminijskog koje bi bile energetske učinkovitije i kod kojih bi se smanjila ili čak eliminirala emisija CO₂.

Najvažniji faktori koji su i glavni pokretači istraživanja i razvijanja novih procesa proizvodnje aluminijskog su slijedeći: zahtjevi za smanjenjem potrošnje električne energije, reduciranje kapitalnih troškova i bolja zaštita okoliša u pogledu redukcije emisija CO₂ i ostalih štetnih plinova.

Razna istraživanja otkrila su široki spektar energetske učinkovitijih tehnologija primjenjivih u proizvodnji aluminijskog, ali još niti jedna nije zadovoljila današnje zahtjeve proizvodnje. Do danas se samo još provode istraživanja i testiranja raznih alternativnih tehnologija s nadom u uspješnu komercijalizaciju. To se može postići samo kroz radikalne promjene tehnologija i nove poslovne strategije koje bi omogućile industriji aluminijskog da zadrži konkurentnost i održivost na tržištu.

2. ALUMINIJ I NJEGOVA PROIZVODNJA

2.1. Aluminij

Aluminij zauzima ukupno treće mjesto (nakon kisika i silicija) po zastupljenosti u Zemljinoj kori s udjelom od približno 8 %, a od metala je najzastupljeniji. Unatoč činjenici da je u upotrebi tek nešto više od stoljeća, aluminij je već sada drugi, nakon čelika, najviše upotrebljavani metalni materijal u svijetu [1, 2]. Aluminij je lagan, plastičan, dugotrajan metal visoke čvrstoće i otpornosti na koroziju te dobre toplinske i električne provodnosti, slika 1a. Zbog navedenih svojstava nalazi primjenu u širokom spektru proizvoda u gotovo svim područjima modernog života, kao što su: građevinarstvo, transport, ambalažna industrija, elektro sektor, domaćinstvo, itd [1, 3]. Aluminij je „zeleni“ metal jer se može lako reciklirati. Recikliranjem (oporabom) aluminijskog otpada troši se samo oko 6 % od ukupne energije potrebne za dobivanje primarnog aluminija [4]. Potražnja za ovim metalom raste iz godine u godinu zbog njegove vrijednosti i izuzetne svestranosti [5]. Najveći proizvođač primarnog aluminija u svijetu je Kina s oko 31,6 mil. t što je otprilike 50 % od ukupne svjetske proizvodnje koja je u 2016. godini iznosila 58,9 mil. t [6].

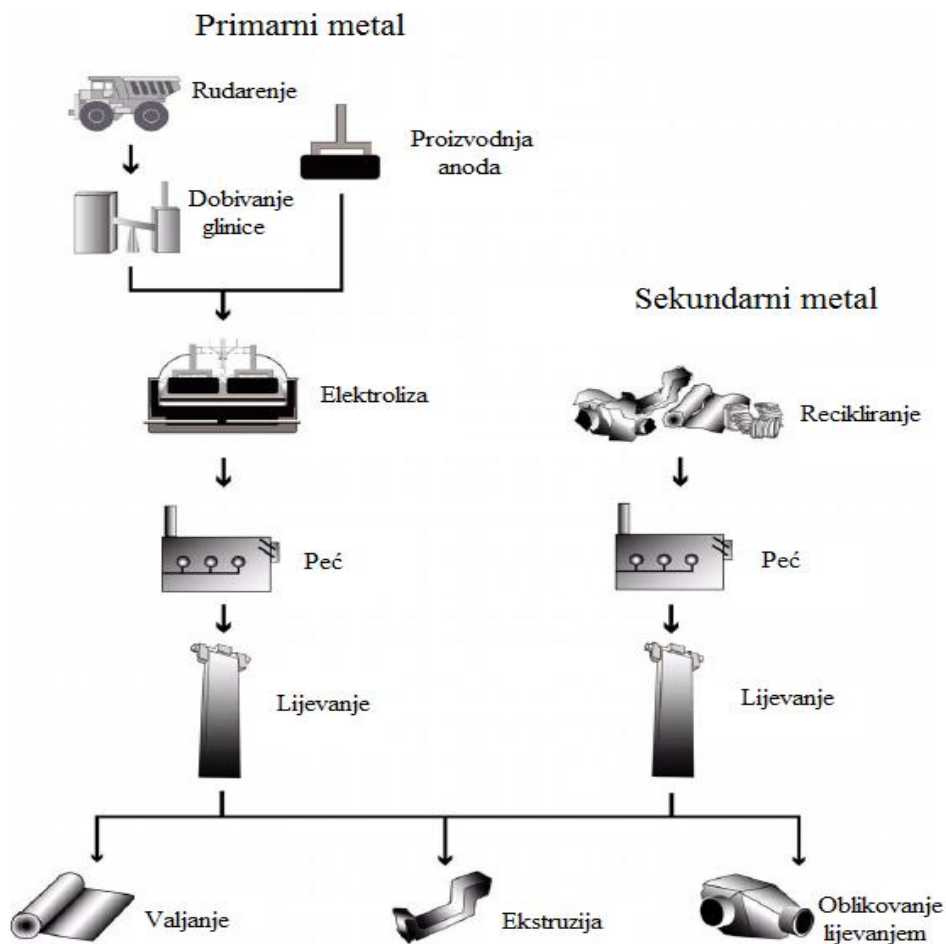
Aluminij je toliko svestran da ljudi u njemu kuhaju, nose ga, jedu i piju. Najveće količine aluminija ljudi unose oralnim putem, a dnevni unos varira između 10 do 100 mg. Većina unesenog aluminija se urinarno izlučuje. Prosječna vrijednost aluminija u ljudskom tijelu je 65 mg. Kostir sadrže oko polovice ukupne količine aluminija, a oko četvrtine se nalazi u plućima [2]. Pretjerano izlaganje aluminiju povećava rizik nastanka neuroloških bolesti kao što su autizam, Alzheimerova i Parkinsonova bolest [7].

U prirodi je zbog izrazitog afiniteta prema kisiku prisutan isključivo u obliku spojeva - minerala. Najčešći minerali koji sadrže aluminij su alumosilikati. Ne postoji mnogo prirodnih minerala aluminija koji ne sadrže silicij. Rude aluminija u prirodi sadrže također i minerale drugih metala. Najvažnija ruda aluminija je boksit, slika 1b, te se uglavnom iz njega danas proizvode glinica i aluminij. Boksit je polikomponentna sirovina s udjelom glinice od 40 - 60 % [2]. Osim minerala aluminija, boksit sadrži i minerale željeza, silicija i titana te mnoge nečistoće od kojih je jedna berilij. Minerali natrija, kalija i galija, organske supstance i određene količine sumpora također se nalaze u sastavu boksita. Aluminij se u boksitima pojavljuje u obliku aluminijevih hidroksidnih minerala (gibsit, bemit i dijaspor) [2, 5].



Slika 1. a) aluminij [8]; b) boksit [9]

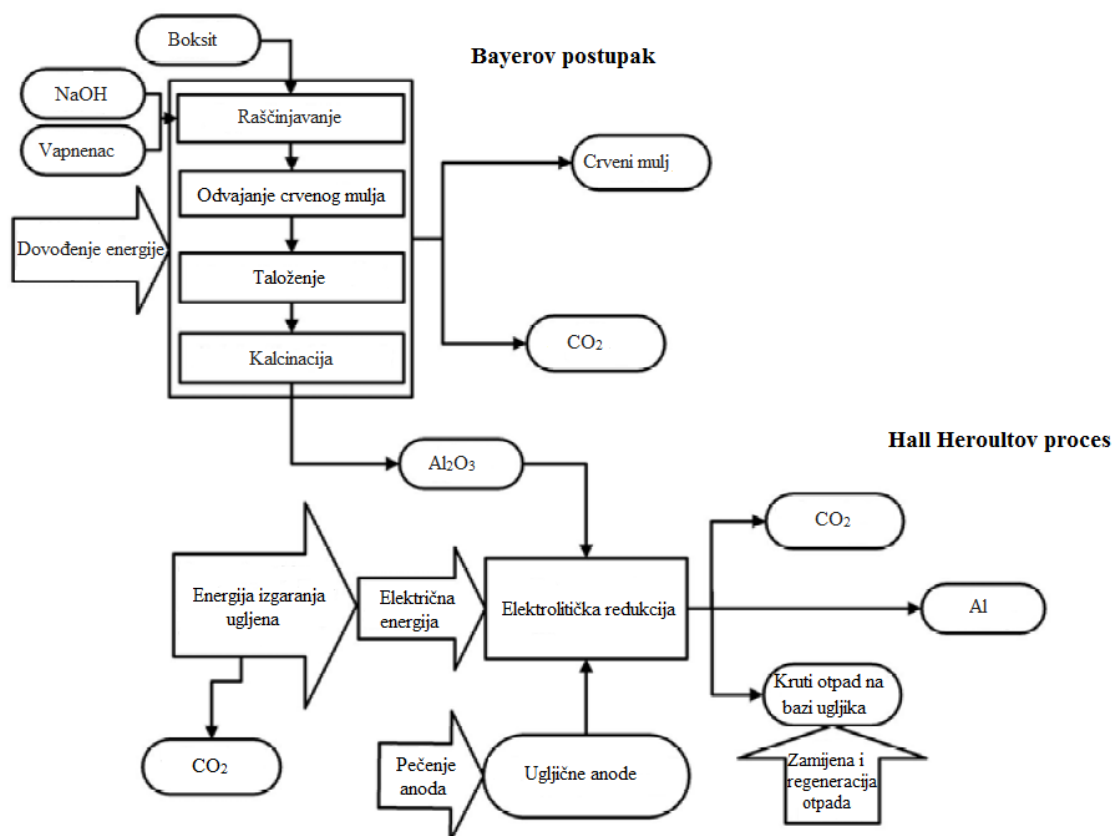
Danas se primarni aluminij najvećim dijelom proizvodi iz boksitne rude koja se najprije prevodi u glinicu, a zatim se postupkom elektrolize dobiva aluminij. Sekundarni aluminij dobiva se iz recikliranog aluminijskog otpada. Primarni i sekundarni aluminij lijevaju se u ingote, blokove, šipke, ploče i trake, zatim se valjanjem, ekstruzijom, oblikovanjem lijevanjem (proizvodnja odljevaka) ili nekim drugim postupkom oblikuje u gotove proizvode. Slika 2 prikazuje glavne operacije procesa proizvodnje aluminija i njegovih proizvoda [4].



Slika 2. Dijagram toka industrijske proizvodnje aluminija i aluminijskih proizvoda [4]

2.2. Bayerov postupak

U Bayerovom postupku koji prethodi elektrolitičkom procesu proizvodnje aluminija boksit se prevodi u glinicu nakon čega se dobivena glinica Hall Heroultovim procesom reducira do primarnog aluminija [10] što je prikazano na slici 3.



Slika 3. Prikaz Bayerovog i Hall Heroultovog procesa [1]

Bayerov postupak je danas osnovni i prevladavajući način proizvodnje glinice čijom se primjenom u svijetu proizvodi 90 % glinice. Razvio ga je austrijski kemičar Carl Josef Bayer potkraj 19. stoljeća. Razvojem znanosti i tehnike Bayerov se postupak tijekom vremena mijenjao dostigavši visoki tehnički nivo, no princip je ostao nepromijenjen [5].

Boksit koji se koristi u Bayerovom postupku zahtijeva minimalnu obradu prije dolaska u postrojenje (sušenje, drobljenje, mljevenje). Sam proces sastoji se od sljedećih faza [11]:

1. raščinjavanje,
2. odvajanje crvenog mulja i taloženje,
3. kalcinacija.

U prvoj se fazi boksit točno određenog omjera gipsita, bemita i dijaspora u autoklavima raščinjava s vrućom otopinom natrijevog hidroksida pri povišenom tlaku i temperaturi koja ovisi o mineraloškom sastavu boksita (150 - 250 °C). Pri tome nastaje otopina natrijevog aluminata i netopivi ostatak tzv. crveni mulj sastavljen od oksida željeza, aluminija, titana, silicija, natrija, kalija, vanadija i galija ovisno o sastavu polazne boksitne rude. Glavne komponente crvenog mulja su Fe₂O₃, kiseli metatitanat, permutit i neotopljeni aluminijevi oksihidrati [1, 5]. Velika količina energije potrebna za Bayerov postupak povezuje se upravo s nastankom crvenog mulja koji sadrži navedene okside. Crveni mulj klasificiran je kao neopasan otpad, međutim njegovo odlaganje predstavlja problem jer je praškaste strukture, visoke bazičnosti i nastaje u velikim količinama (na svaki kilogram glinice proizvede se kilogram crvenog mulja) [1].

U slijedećem koraku crveni mulj se razdvaja od otopine natrijevog aluminata postupkom taloženja. Otopina natrijevog aluminata se zatim filtrira i hladi te se miješa s povratnim Al(OH)_3 kako bi se ubrzao proces taloženja aluminijevog hidroksida [11].

Posljednja faza Bayerovog postupka uključuje proces kalcinacije aluminijevog hidroksida koji se izvodi zagrijavanjem na temperaturama od 900 - 1300 °C s ciljem uklanjanja vode i dobivanja nehigroskopskog oksida aluminija - glinice (Al_2O_3). Bayerovim postupkom dobiva se glinica visoke kvalitete prikladna za elektrolitičko dobivanje aluminija Hall Heroultovim procesom [5, 11].

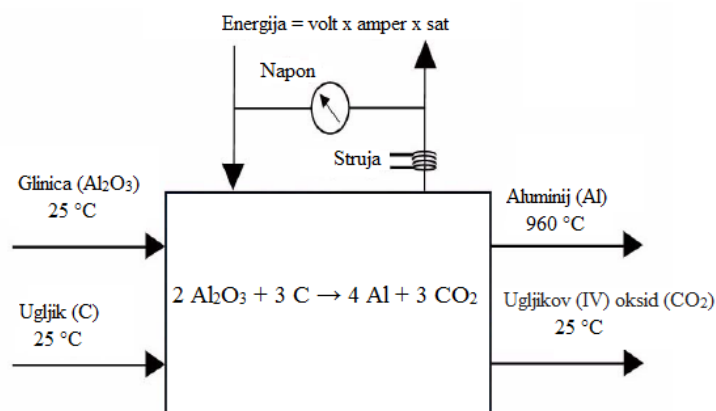
Proizvodnja primarnog aluminija zahtjeva oko 5,9 kg rudnog materijala iz kojeg se dobiva 5,1 kg boksita. Ta se količina boksita prevede u 1,93 kg glinice koja zatim reagira s 0,45 kg ugljika (u obliku anoda) da bi se na kraju dobio 1,0 kg aluminija [4].

2.3. Hall Heroultov proces

Aluminij se danas industrijski proizvodi iz glinice Hall Heroultovim procesom koji je nazvan prema svojim izumiteljima koji su ga 1886. godine, radeći odvojeno neovisno jedan od drugog, razvili i patentirali. Naime, to je proces elektrolize glinice otopljene u elektrolitu koji se sastoji od rastaljenog kriolita (Na_3AlF_6) i aluminijevog fluorida te dodatka drugih soli koje se dodaju radi poboljšanja procesa elektrolize (CaF_2 , LiF i dr.) [2, 5].

Na slici 4 prikazana je shema idealne Hall Heroultove ćelije. Reaktanti (glinica i ugljik) ulaze u ćeliju pri 25 °C, nusprodukt ugljikov (IV) oksid napušta ćeliju također pri 25 °C, dok rastaljeni aluminij kao glavni produkt iz ćelije izlazi pri radnoj temperaturi od 960 °C. Ovaj proces se odvija reakcijom (1) i vrijedi za idealne uvjete kada nema reverzibilnih reakcija niti pratećih reakcija koje dodatno troše anodni ugljik ili gubitaka topline.

Elektrolitička redukcija visokokvalitetne glinice provodi se pri temperaturi $\approx 960^\circ\text{C}$. Postupak elektrolize provodi se u elektrolitičkoj ćeliji u kojoj se nalaze pečene trošive ugljične anode uronjene u elektrolit. Elektrolitičkim pražnjenjem oksidni ioni iz rastaljene glinice se izlučuju na anodi u obliku oksida koji dalje reagira s ugljičnim anodama te ih postepeno troši stvarajući plin ugljikov (IV) oksid. Ulogu katode u ćeliji ima ugljično dno ćelije na kojem se izdvaja aluminij [1, 2].



Slika 4. Blok dijagram idealne Hall Heroultove ćelije [12]

Postoje dvije izvedbe anoda koje su danas u upotrebi. Pečene ugljične anode u upotrebi su u većini postrojenja za proizvodnju aluminija. Pogodne su jer je ugljik dobar vodič struje, a osim toga otporan je i na korozivno djelovanje elektrolita. Sirovine za izradu tih anoda su smolni i naftni (petrol) koks koji čine kostur anode, a kao vezivo koristi se smola katrana kamenog ugljena [2, 5].

Osim ugljičnih anoda u upotrebi su i Soderbergove anode koje imaju nešto drukčiji princip rada. Za izradu se koriste isti materijali kao i kod pečenih ugljičnih anoda. Od te se smjese proizvodi Soderbergova anodna pasta koja se redovno dodaje na vrhu Soderbergove anode. Anoda se peče uslijed topline procesa, pečeni dio se troši u procesu elektrolize, a dodatak nove paste zamjenjuje potrošeni dio. Veliki problem upotrebe ovih anoda predstavljaju emisije policikličkih aromatskih ugljikovodici (eng. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH) koji su kancerogeni. U pogonima koji koriste Soderbergove anode zabilježeni su mnogi slučajevi oboljelih od raka mjehura i pluća čija se pojava povezuje upravo s PAH emisijama. Obzirom da se ovakva postrojenja ne mogu nositi s današnjih ograničenjima emisija u zrak (razni fluoridi i prašina), mnoga su zatvorena, a Soderbergove anode se sve više zamjenjuju pečenim ugljičnim anodama [2].

Temeljne osnove Hall Heroultovog procesa ostale su nepromijenjene još od njegovog otkrića. Promjenama je bio podvrgnut oblik ugljične anode. Osim toga, u posljednjih je sto godina došlo do značajnih poboljšanja procesa kao što su povećanje veličine ćelije, bolja automatizacija i kontrola te poboljšana kontrola emisija plinova.

Hall Heroultov proces može se prikazati kroz dvije ukupne reakcije:



Rastaljeni aluminij u ovom procesu skuplja se na dnu ćelije, a iz kupke se razvijaju plinovi CO i CO₂. U Hall Heroultovom procesu razvijaju se također i staklenički plinovi perfluorougljici (eng. *perfluorocarbon*, PFC) CF₄ i C₂F₆ nastali pojavom anodnog efekta [10].

Do anodnog efekta dolazi kada koncentracija glinice u elektrolitu padne ispod određene granične vrijednosti (2,0 - 4,0 mas. %). Anodni efekt uzrokuje visoki napon u ćeliji (viši od 30 - 40 V umjesto normalnih 4 - 4,5 V) što dovodi do nakupljanja plina ispod anoda. Tada se sastav anodnog plina naglo mijenja iz CO₂ u CO, CF₄ i C₂F₆. Ti plinovi uzrokuju globalno zatopljenje, a u atmosferi se zadržavaju desetke tisuća godina [2].

S obzirom da Hall Heroultov proces troši oko 1% ukupne električne energije u svijetu i proizvodi oko 2,5 % ukupne svjetske emisije CO₂, svrstan je među industrijske procese koji troše najviše energije i proizvode velike količine CO₂ [3]. Na svaki proizvedeni kilogram aluminija utroši se oko 0,5 kg ugljika u obliku anode [3, 10].

U usporedi s većinom metalurških procesa (npr. dobivanje magnezija, čelika), Hall Heroultov proces ima relativno velike kapitalne troškove, nisku produktivnost i zahtijeva velike količine energije zbog čega se i provode mnoga istraživanja s ciljem razvijanja alternativnih načina proizvodnje aluminija. U tablici 1 su radi usporedbe prikazane i vrijednosti emisija CO₂ za različite procese dobivanja aluminija, magnezija i čelika.

Tablica 1. Potrebna procesna energija i emisija CO₂ za procese dobivanja aluminija, magnezija i čelika [13]

	Aluminij	Magnezij	Čelik
Procesna energija (kWh/kg)	56,0	Elektroliza: 43,6 Pidgeon proces: 102,0	6,4
Emisija (kg CO ₂ /kg)	22,0	Elektroliza: 6,9 Pidgeon proces: 37,0	2,3

3. ALTERNATIVNI NAČINI I PROCESI PROIZVODNJE ALUMINIJA

Zbog spomenutih nedostataka Hall Heroultovog procesa, danas se aktivno traga za novim boljim načinima i procesima proizvodnje aluminija. U tablici 2. dan je pregled alternativnih načina i procesa koji pokazuju potencijal da zamijene Bayerov i Hall Heroultov proces.

Tablica 2. Pregled alternativnih načina i procesa proizvodnje aluminija [11, 12]

Alternativni dizajni elektroda i ćelija	Alternativni postupci redukcije
Inertne anode	Direktna karbotermijska redukcija
Močive katode	Indirektna karbotermijska redukcija
Multipolarne ćelije	Karbotermijska redukcija pod vakuumom
Vertikalne elektrode	Karbotermijska redukcija metanom
Suhe ćelije	Redukcija kaolinita

Općenito bi provođenje ovakvih procesa omogućilo velike uštede energije, smanjenje emisija CO₂ i drugih štetnih plinova, povećanje učinkovitosti te smanjenje kapitalnih troškova u odnosu na Hall Heroultov proces. Svaka od ovih alternativa ima razne prednosti u usporedbi s današnjim procesom. Međutim, svaki od ovih načina i postupaka naišao je na određene prepreke koje zasad sprječavaju njihovu implementaciju u industrijskim uvjetima o čemu će biti riječi u daljnjem tekstu.

4. ALTERNATIVNI DIZAJNI ELEKTRODA I ČELIJA ZA HALL HEROULTOV PROCES

Hall Heroultov proces najčešće se provodi pomoću ugljičnih trošivih anoda. Tijekom procesa, pri reakciji s elektrolitom anode se oksidiraju i troše stvarajući pritom velike količine ugljikovog (IV) oksida. Zbog trošenja ovakvih anoda potrebno ih je konstantno zamjenjivati novima. Pečenje ugljičnih anoda dodatan je trošak Hall Heroultovog procesa. Osim toga, korištenjem ugljičnih anoda u Hall Heroultovom procesu može doći i do anodnog efekta što za posljedicu ima dodatno oslobađanje CO₂ i drugih štetnih plinova. Zbog navedenih nedostataka upotrebe ugljičnih anoda provode se istraživanja s ciljem zamjene takvih anoda inertnim anodama. Inertne anode također se troše, ali mnogo sporije od ugljičnih te je njihov vijek trajanja jednak kao i za elektrolitičku čeliju (desetak godina) što bi isključilo dodatne troškove stalne zamjene i pečenja novih anoda. Upotrebom inertnih anoda eliminiralo bi se i stvaranje CO₂ i drugih štetnih plinova, jer bi se pri procesima s tim anodama oslobađao samo kisik. Očite prednosti inertnih anoda pobudile su interes za istraživanje materijala koji bi bili pogodni za izradu takvih anoda. Osim inertnih anoda pokušavaju se uvesti u upotrebu i neke druge izvedbe elektroda i čelija.

Proizvodnja ugljičnih anoda je energetski intenzivan proces te njezin trošak predstavlja 15 % od ukupnog troška proizvodnje aluminija. Proizvodnja anode zahtjeva 444 kWh/t. Za proizvodnju 1 t aluminija potroši se 560 kg anoda [11, 14].

4.1. Inertne anode

Koncept inertne anode predložio je Charles Martin Hall još 1886. godine koji je pokušao upotrijebiti bakrene anode u Hall Heroultovom procesu. Međutim bakar se brzo otapa u elektrolitu stoga opcija bakrenih anoda nije zaživjela [2].

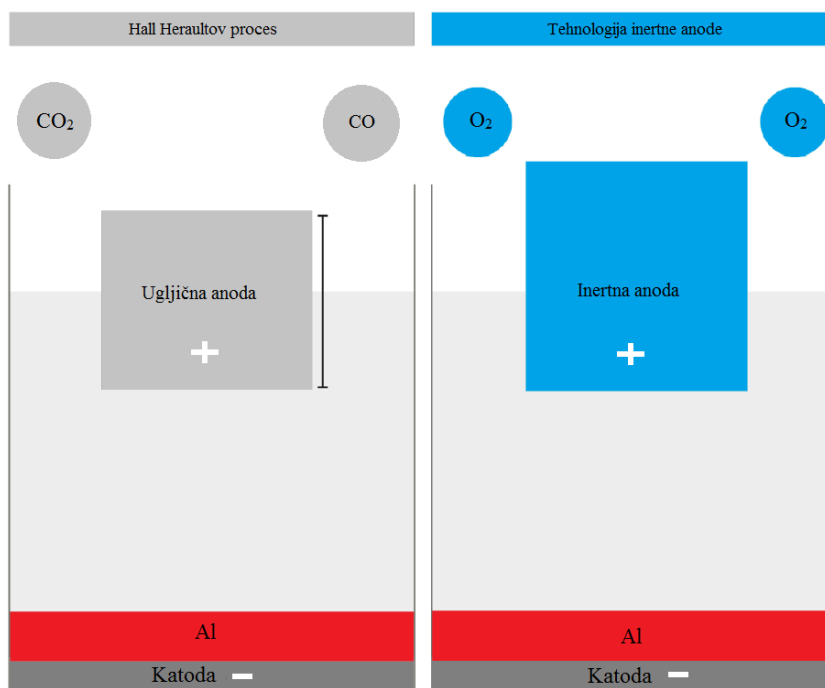
Inertne anode su anode bez ugljika, dimenzijski stabilne, sporo se troše i kako sam naziv govori, kemijski su inertne [15, 16]. Pri korištenju inertnih anoda razvija se kisik prema reakciji (3), u usporedbi s Hall Heroultovim procesom u kojem reakcijom s ugljikom iz anoda nastaju CO i/ili CO₂ (reakcije (1) i (2)), slika 5:



Kao što smo već ranije istaknuli, osim CO₂, tijekom potrošnje ugljične anode nastaju i drugi nepoželjni štetni plinovi: perfluorouglijci CF₄ i C₂F₆, nastali uslijed anodnog efekta te sumporni spojevi SO₂, COS i H₂S. Proizvodnjom 1 kg aluminija razvije se oko 1,5 kg CO₂. Razvijanje kisika umjesto CO₂ na anodi samo je jedna od prednosti inertnih anodi u odnosu na ugljične [2, 15].

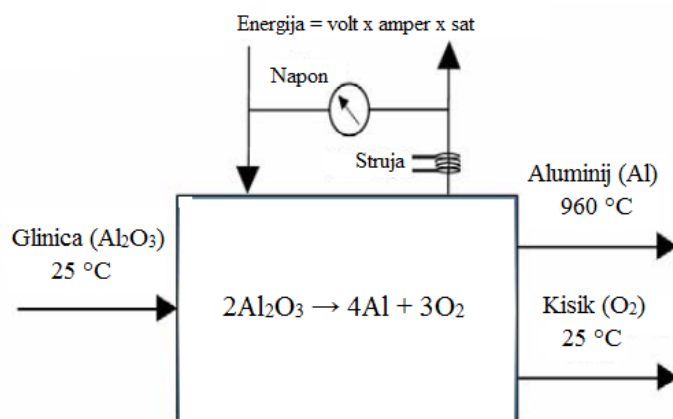
Osim što bi upotreba ovakvih anoda bila manje štetna za okoliš, također bi smanjila potrošnju sirovina za proizvodnju anoda jer Hall Heroultov proces zahtijeva stalnu proizvodnju novih anoda radi zamjene starih potrošenih anoda [12, 15]. No, ni inertne anode nisu zapravo u potpunosti netrošive. Općepoznato je da svaki materijal ima ograničenu topljivost u korozivnoj kriolitnoj talini, tako da potpuno inertna anoda nikada u praksi ne bi našla primjenu. Ono što se zapravo traži je anoda koja se sporo troši. Procjenjuje se da bi brzina trošenja ovakvih anoda bila oko 10 mm godišnje što bi omogućilo izjednačavanje trajanja

anode i elektrolitičke ćelije. Tako ne bi postojala potreba za zamjenom anoda što bi uvelike smanjilo troškove [2].



Slika 5. Usporedba Hall Heraultove ćelije s tehnologijom inertne anode [11]

Na slici 6 dan je blok dijagram procesa elektrolize u Hall Heraultovoj ćeliji u kojoj se koriste inertne anode. Glinica ulazi u ćeliju pri 25 °C, kisik koji je nastao kao nusprodukt napušta ćeliju također pri 25 °C, dok rastaljeni aluminij kao glavni produkt iz ćelije izlazi pri radnoj temperaturi od 960 °C. Ova reakcija se uzima za idealne uvjete kada nema reverzibilnih reakcija, pratećih reakcija niti gubitaka topline [10].



Slika 6. Blok dijagram za Hall Heraultovu ćeliju s inertnom anodom [12]

Mnoge tvrtke i istraživačke institucije vezane za proizvodnju aluminija veoma su zainteresirane za ovu temu, a ključni izazov je pronaći materijal koji posjeduje točno određena svojstva. Tvrtke Rusal i ALCOA testirale su inertne anode u industrijskim uvjetima, međutim projekti nisu zadovoljili tehničke ciljeve te su i financijski neprihvatljivi. Naime, materijal koji bi se koristio za izradu inertne anode morao bi imati izvrsnu električnu

provodnost, biti mehanički stabilan i otporan na toplinske šokove pri radnoj temperaturi (800 - 1000 °C). Ako dolazi do značajnijih reakcija s kriolitom, otapanja i korozije inertne anode djelovanjem agresivnog elektrolita, materijal nikako ne ispunjava uvjete za korištenje kao inertna elektroda. Dakle, traži se materijal koji je otporan na djelovanje fluoridnog elektrolita i čistog kisika. Istraživanja su se usredotočila na tri materijala koji su inertni u ekstremnim uvjetima ćelije: keramika, metali i kermet (kompozit sačinjen od *keramike* i *metala*) [11, 12].

4.1.1. Keramika

Keramika je privukla pažnju kao potencijalni materijal za inertne anode zahvaljujući otpornosti na djelovanje čistog kisika u radnim uvjetima, visokoj točki taljenja i znatnoj elektrokemijskoj stabilnosti. S druge strane, keramika je slab vodič elektriciteta te bi njezino korištenje kao inertne elektrode dovelo do velikog pada napona praćeno s nepoželjnim porastom temperature. Keramika je jako topiva u elektrolitu pa se njezina elektroliza, kao plemenitijeg oksida odvija istovremeno s elektrolizom glinice te tako kontaminira proizvedeni aluminij. U prilog joj ne idu ni slaba otpornost na toplinske šokove niti nezadovoljavajuća mehanička čvrstoća. U laboratoriju je uspješno testirana, no u industrijskim uvjetima izvedba i primjena keramičke inertne anode onemogućene su njezinim slabim termomehaničkim svojstvima [17].

Kositrov (IV) oksid bio je razmatran kao potencijalni materijal za ovu vrstu anode zbog velike električne provodljivosti. Kositrov (IV) oksid premazan je slojem $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ radi dodatnog poboljšanja provodnosti. Međutim, ne zadovoljava uvjete za upotrebu zbog prevelike topljivosti u elektrolitu. U tom slučaju bi se kositrov (IV) oksid, kao plemenitiji metal od aluminijskog, izlučivao istovremeno zagađujući aluminij. Iako bi bilo moguće odvojiti kositar iz aluminijskog troškovi takvog zahvata bili bi preveliki. Stoga je ovaj materijal odbačen kao opcija za inertne anode [15, 17].

Neke druge keramike koje sadržavaju ferite, spinele i perovskite također su testirane kao inertne anode. Unatoč premazivanju s pokušajem povećanja provodnosti, nisu zadovoljile uvjete za upotrebu. Također su podbacile i zbog visoke topljivosti u elektrolitu što nadalje uzrokuje kontaminaciju aluminijskog nepoželjnim metalima [17].

Tvrtka INFINIUM razvija inertne anode obložene cijevima od cirkonijskog dioksida. Cijevi služe i kao barijera između dobivenog metala na katodi i plina nastalog na anodi čime sprječavaju povratak reakcije i smanjuju nastajanje štetnih pratećih produkata. INFINIUM je ovu tehnologiju isprobao za proizvodnju magnezija i titana, a sada radi na istoj tehnologiji ali u svrhu proizvodnje aluminijskog [11].

4.1.2. Metali

Metali u ulozi inertnih anoda nadmoćniji su od današnjih ugljičnih elektroda u pogledu električnih i termomehaničkih svojstava. Ističu se visokom električnom provodnosti, izuzetnom otpornošću na toplinske šokove i mehaničkom čvrstoćom, a osim toga su dostupni i jednostavno ih je dobiti [17]. Njihov nedostatak je neotpornost na vruću oksidirajuću atmosferu. Metalni oksidi su djelomično topivi u kriolitu i otporni su na vruću oksidirajuću atmosferu, ali imaju slabiju električnu provodnost od metala. U otopini reduciraju i onečišćuju metalni aluminij. Njihova topivost u elektrolitu značajno se može smanjiti ako se elektrolit zasiti glinicom [12].

Kemijska i elektrokemijska stabilnost potječu od površinskog sloja koji sadrži glinicu. Taj je sloj dovoljno debeo da zaštiti metal od djelovanja elektrolita i kisika. S druge strane mora biti

dovoljno tanak da struja može teći uz minimalan otpor. „Metalne anode“ u suštini su kermeti s nešto drugačijom strukturom [17].

Primjer metalne elektrode je aluminijska bronca. Sloj glinice stvara se na površini i štiti elektrodu od djelovanja elektrolita. Taj sloj ima sposobnost regeneracije. Ukoliko se potroši ili ošteti može se ponovno stvoriti reakcijom aluminija iz legure s kisikom koji se oslobađa na anodi. Površinski sloj nema ulogu kao zaštitni premaz već kao reakcijski sloj. Ukoliko taj sloj počne reagirati s elektrolitom neće doći do onečišćenja proizvedenog metala glinicom koja se otapa u elektrolitu [17].

Testirane su metalne anode i anode od legura Ni-Fe-Cu i Ni-Fe [15].

Na Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge u laboratoriju testirane su anode načinjene od raznih bakreno-aluminijskih legura. U najboljem slučaju proizvedeni aluminij je sadržavao vrlo male količine bakra, a bilo je i slučajeva kad je anoda podbacila te je aluminij bio jako onečišćen bakrom. U ovim eksperimentima elektrolit nije bio zasićen glinicom [17].

4.1.3. Kermeti

Kermeti su kompozitni materijali koji se sastoje od metalne i keramičke faze, stoga posjeduju i kombinaciju njihovih svojstava, kako povoljnih tako i nepovoljnih. U upotrebi za inertne anode kermeti se sastoje od metalne disperzije koja se nalazi unutar keramičkog matriksa. Keramička faza pridonosi svojom kemijskom inertnošću, a metalna faza materijalu omogućava dobru električnu provodnost i žilavost. Zbog prisutnosti keramičke faze ovi materijali su topivi u Hall Heroultovoj kupci s posljedicom onečišćavanja aluminijskog produkta. Termomehanički problemi koji potječu od keramičke faze također dolaze do izražaja. Unatoč tome što metalna disperzija poboljšava električnu provodnost kermeta, zbog prisutnosti keramičke faze njihova je provodnost manja nego kod ugljične anode. Pri povišenim temperaturama kod kontakta anode i ugljičnog bloka može doći do karbotermijske redukcije keramičke faze. Trajnost ovakve inertne anode je vrlo upitna.

ALCOA je razvila inertnu anodu sa keramičkim matriksom od nikal ferita i bakrenom metalnom disperzijom te je uspješno testirala u laboratorijskim i industrijskim uvjetima. Međutim, svi pokušaji korištenja kermeta za inertne anode doveli su do zaključka da pomoću takve anode nije moguće proizvesti aluminij zadovoljavajuće čistoće [17].

4.1.4. Prednosti inertnih anoda

U odnosu na konvencionalne, inertne anode imaju slijedeće prednosti [11]:

- ušteda energije 3 - 4 %,
- kapitalni troškovi proizvodnje ovakvih anoda smanjili bi se za 10- 30 % uzevši u obzir da nema potrebe za njihovom zamjenom,
- ne proizvode stakleničke plinove, nego kisik,
- povećanje učinkovitosti zbog eliminiranja pojave anodnog efekta.

4.2. Moćive katode

Ugljičnu katodu kod Hall Heroultovog procesa rastaljeni aluminij ne moći [12]. Približavanjem anode prema katodi dolazi do pojave velikih valova zbog magnetohidrodinamičkih sila [11]. Zbog toka struje u bazenu rastaljenog aluminija stvaraju se

magnetska polja uzrokujući valove na površini metal - elektrolit što može uzrokovati kratke spojeve na anodi. Kako bi se spriječio taj problem i dopustio manji razmak između anode i katode (veća ušteda energije), neophodan je materijal kojeg će aluminij smjeti močiti [5]. Izraz „močenje“ odnosi se na poboljšani električni kontakt između rastaljenog aluminijskog i ugljične katode [11].

Taj zahtjev ispunjavaju inertne, odnosno močive katode. Te katode, osim prema aluminiju, moraju biti inertne i prema elektrolitu. Obzirom na agresivnu prirodu rastaljenog kriolita i rastaljenog aluminijskog izbor materijala je dosta ograničen [5].

Kao dobar materijal za močive katode pokazao se titanov diborid (TiB_2) kao čisti ili u obliku kompozita. To je izdržljiv materijal otporan na koroziju koji može podnijeti visoke temperature unutar ćelije. Kao takav, osigurava dulje trajanje ćelije ublažavajući trošenja uzrokovana djelovanjem elektrolita. Dizajn ovakve elektrode omogućava smanjivanje udaljenosti između anode i katode (eng. *anode cathode distance*, ACD) što za posljedicu ima značajno smanjenje troškova [11, 12]. Za upotrebu titanovog diborida kao materijala za močive katode zahtjeva se velika čistoća, a povrhu toga je i skup materijal. Zato su skorašnja istraživanja usredotočena na razvijanje poboljšanih TiB_2 kompozita [5, 11].

Američka tvrtka Kaiser Aluminium još je ranih šezdesetih godina prošlog stoljeća testirala močive katode u probnom industrijskom pogonu, međutim materijali tog vremena nisu mogli izdržati radne uvjete ćelije. Početkom stoljeća tvrtka Reynolds Aluminium provela je slična istraživanja [11].

U usporedbi s aktualnim katodama, močive katode imaju slijedeće prednosti:

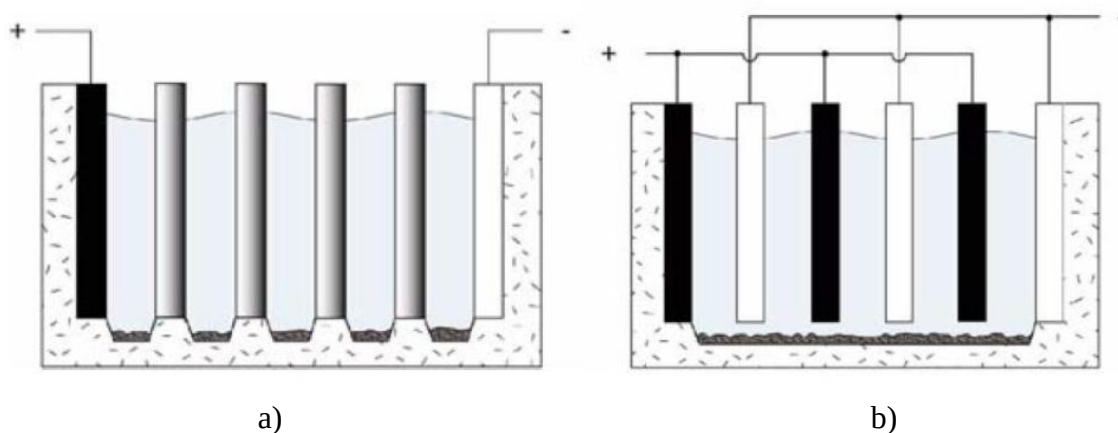
- smanjenjem razmaka između anode i katode potrošnja energije smanjuje se oko 20 %,
- sprječavanjem kontaminacije katoda kemikalijama iz elektrolita i smanjenjem količine neotopljene glinice produžuje se vijek ćelije,
- smanjenje količine toksičnog otpada kakav nastaje kod ugljičnih katoda.

4.3. Multipolarne ćelije

Hall Heroultova ćelija sastoji se od jedne elektrode postavljene horizontalno (ugljično dno ćelije) i više međusobno paralelnih anoda. I kod katode i kod anoda površinski je aktivna samo jedna površina što ovaj proces čini skupim. Postavljanjem više elektroda u jedan reaktor povećala bi se produktivnost procesa. Takve multipolarne ćelije također bi omogućile i bolju kontrolu toplinskih gubitaka [12]. Ovakve ćelije zahtijevaju stabilan razmak među elektrodama, stoga se kod njih koriste inertne anode. Multipolarne ćelije mogu proizvesti aluminij pri nižim temperaturama (oko 700 °C) i manjoj gustoći struje nego Hall Heroultove ćelije. Dodatne pogodnosti dolaze s upotrebom inertne anode koje uključuju eliminaciju štetnih plinova. Bolja energetska učinkovitost kod ovog tipa ćelija postignuta je većom električnom provodnošću i manjim razmakom između anode i katode [11]. Multipolarne ćelije zahtijevaju upotrebu inertnih anoda i močivih katoda [12].

Moguća su dva različita dizajna multipolarnih ćelija, slika 7. Jedna varijanta ima anodnu površinu na jednoj strani, katodnu površinu na drugoj strani ćelije, a između njih se nalazi više bipolarnih elektroda, slika 7a. Kod bipolarnih elektroda jedna površina je anodna, a suprotna površina je katodna. Kod druge varijante odvojeni parovi elektroda uronjeni su u istu ćeliju, slika 7b [12]. Problem uvođenja multipolarnih ćelija u upotrebu predstavlja manjak pogodnih materijala za anode, katode i elektrolit. Odvajanje rastaljenog metala i skupljanje plinovitih produkata nastalih uslijed reakcija predstavlja problem u dizajniranju ovih ćelija

[11]. Pomoću ovih ćelija dobivao bi se aluminij postupkom elektrolize aluminijevih spojeva kao što su npr. aluminijev klorid, aluminijev sulfid i glinica [18].



Slika 7. Multipolarna ćelija [11]

a) s bipolarnim elektrodama između anode (crna) i katode (bijela)

b) s više parova anoda i katoda

ALCOA je 1976. godine provela testiranje multipolarnih ćelija u industrijskom postrojenju. Testirali su varijantu s bipolarnim elektrodama kao na slici 7a. Kao elektrolit korišten je aluminijev klorid. Postignuta je visoka učinkovitost i pokazalo se da je veća nego kod Hall Heroultovog procesa. Trajanje elektroda procijenjeno je na oko tri godine. Međutim projekt se s vremenom ugasio zbog visokih troškova procesa, reaktora i ukupnih troškova održavanja. Dodatan trošak činila je potreba za prevođenjem glinice u bezvodni aluminijev klorid [11, 12].

Ova metoda elektrolize pokazala je sljedeće prednosti u odnosu na Hall Heroultov proces:

- znatno niže temperature procesa,
- velika gustoća struje,
- nema trošenja ugljičnih anoda, a time ni emisija štetnih plinova,
- postrojenja su manja.

Veće iskorištenje električne energije posljedica je veće električne provodnosti elektrolita i smanjenog razmaka među elektrodama [12].

Tvrtka Northwest Aluminium testirala je drugu varijantu dizajna multipolarnih ćelija (više neovisnih parova elektroda) u kombinaciji s močivim katodama u vertikalnom položaju uronjenih u fluoridnu elektrolitičku ćeliju. I u ovom slučaju temperatura procesa je niža nego u Hall Heroultovom te iznosi 750 °C.

Njihov dizajn također je nadmašio Hall Heroultov proces sa sljedećim postignućima [12]:

- zbog smanjenog razmaka među elektrodama, smanjena je i potrošnja energije,
- odsutnost ugljičnih anoda i pratećih emisija,
- znatan porast produktivnosti.

4.4. Vertikalne elektrode

Elektrolitičke ćelije s vertikalnim elektrodama su dopunski dizajn za mnoge druge elektrodne tehnologije. Koriste se kod nisko temperaturnog postupka elektrolize. Takva ćelija sastoji se od anode izrađene od nepotrošnih metalnih slitina, močive katode i elektrolitičke kupke zasićene boksitom pri relativno niskoj temperaturi od 750 °C. Vertikalno postavljene anode poboljšavaju električnu provodnost omogućujući mjehurićima plina da lakše izađu te na taj način smanjuju anodni efekt. Prednost vertikalnih ćelija je to što smanjuju trenutnu gustoću anode, napon ćelije i gubitke topline tako štedeći energiju [11, 16].

4.5. Suhe ćelije

Već su spomenute močive katode (ćelije) načinjene od titanovog diborida. Međutim, zbog njegove vatrostalne prirode, visoke temperature taljenja i skupih materijala za proizvodnju titanovog diborida, istraživanja su se okrenula razvijanju suhih ćelija. Kod ove izvedbe ćelija katode su presvučene titanovim diboridom, eliminira se metalni sloj, a s time i magnetski inducirane turbulencije. To omogućuje rad ćelije s manjim razmakom između elektroda što omogućuje manju potrošnju energije i zahtjeva niži napon. Smanjenje napona smanjuje toplinske gubitke. Vanjski dizajn u suštini bi ostao isti kao i kod močivih katoda [18].

5. ALTERNATIVNI PROCESI REDUKCIJE

Karbotermijski procesi redukcije glinice i proces kloridne redukcije kaolinita posjeduju izrazit potencijal da zamijene Hall Heroultov proces zbog čega se istražuju duže od 40 godina. Oba postupka trošila bi manje energije i reducirala emisije štetnih plinova te omogućila smanjenje kapitalnih troškova [12].

5.1. Direktna karbotermijska redukcija

Direktna karbotermijska redukcija jedini je neelektrolitički proces predložen da zamijeni Hall Heroultov proces. Proces je zamišljen analogno procesu dobivanja željeza u visokoj peći koji pruža visoku produktivnost [18]. U ovom procesu glinica se reducira s ugljikom pri visokim temperaturama, a kao produkti nastaju aluminij i ugljikov (II) oksid [11]. Ideja o karbotermijskoj redukciji nikako nije nova. Godine 1886. (iste godine kada je izumljen Hall Heroultov proces) ovim procesom proizvodile su se Al - Cu legure s 15 % aluminija, dok su se u Njemačkoj od 1920. do 1945. godine ovim postupkom proizvodile Al -Si legure s udjelom aluminija 40 - 60 % [2].

5.1.1. Povijest karbotermijskih procesa

Značajan interes za karbotermijsku proizvodnju aluminija javio se na prijelazu pedesetih u šezdesete godine prošlog stoljeća. Istraživanjima su prionule četiri velike aluminijske tvrtke: ALCAN, Pechiney, Reynolds Metals i ALCOA [19].

ALCAN je razvio proces koji se odvijao u fazama u odvojenim komorama, no od njega se odustalo zbog problema s konstrukcijskim materijalom.

1960. godine Pechiney je izgradio postrojenje za karbotermijsku proizvodnju aluminija u Francuskoj koje je radilo do 1967. Detalji o procesu objavljeni su tek desetljećima kasnije. Proces se provodio u električnoj peći u tri faze. U prvoj fazi je dolazilo do djelomične redukcije boksita s ugljikom. Nastala bi glinica koja se također reducirala ugljikom stvarajući aluminij onečišćen ugljikom. U posljednjoj fazi ugljik se od aluminija odvajao hlađenjem u obliku Al_4C_3 .

Reynolds Metals provodili su istraživanja ovog procesa koja su rezultirala otkrivanjem ozbiljnih tehničkih prepreka koje su spriječile tranziciju ovakvog procesa s laboratorijskog nivoa na industrijski [19].

U nešto bližoj prošlosti ponovo se pobudio interes za pokušaj uvođenja karbotermijskih procesa što se objašnjava velikom energetsom krizom u SAD-u. Naime, 2001. godine proizvodnja aluminija u SAD-u pala je za 28 % [19].

5.1.2. Proces direktne karbotermijske redukcije

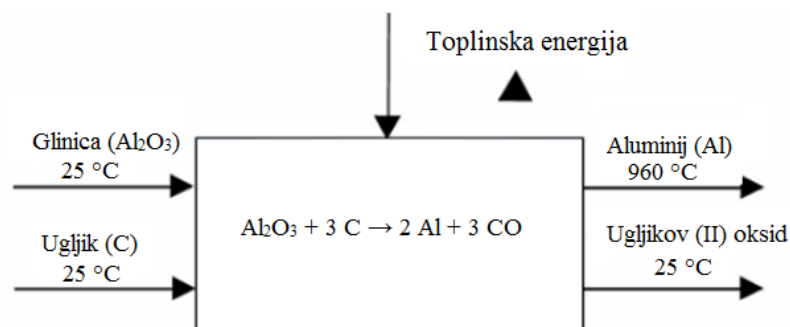
Iako se mnogo istražuje i testira, karbotermijska redukcija glinice za proizvodnju aluminija nije još nikad bila uspješno izvedena u industrijskim uvjetima [3].

Karbotermijska redukcija zamišljena je kao proces dobivanja aluminija direktno iz glinice, međutim proces nije izvediv u jednom koraku [12, 18]. Karbotermijska redukcija koristi ugljik kao reducens i toplinu za redukciju glinice do aluminija [2]. Proces karbotermijske redukcije ima više varijanti jer su na njemu radili mnogi proizvođači aluminija [20]. Postoji više teorijskih izvedbi ovog procesa, pa se tako po nekima provodi u dvije, a po nekima u tri pa i četiri faze.

Općenita reakcija koja opisuje ovaj proces glasi [10]:



Na slici 8 dan je blok dijagram procesa direktne karbotermijske redukcije koji prikazuje reaktante, produkte i tijek reakcije. Reaktanti (glinica i ugljik) ulaze u reaktor pri 25 °C, ugljikov (II) oksid koji je nastao kao nusprodukt napušta reaktor također pri 25 °C, dok rastaljeni aluminij kao glavni produkt iz reaktora izlazi pri radnoj temperaturi od 960 °C. Ova reakcija vrijedi za idealne uvjete kada nema reverzibilnih reakcija, pratećih reakcija niti gubitaka topline.



Slika 8. Blok dijagram procesa direktne karbotermijske redukcije [12]

Kao agregat za ovakve procese služi elektrolučna peć ili neki drugi reaktori koji se pogone električnom strujom. Obzirom da karbotermijska redukcija glinice zahtijeva veliku količinu topline odnosno visoke temperature, potrebno je koristiti električnu energiju [3, 19]. S obzirom da se proces odvija u nekoliko faza potrebne su peći ili reaktori sastavljeni od nekoliko toplinskih zona [12]. Reaktori za karbotermijsku redukciju zahtijevaju mnogo manje fizičkog prostora nego današnja postrojenja u kojima se odvija aktualan Hall Heroultov proces [16].

Karbotermijska redukcija u dvije faze

U prvoj fazi ukupne reakcije pri temperaturi iznad 1900 °C reakcijom glinice i ugljika formira se aluminijev karbid prema reakciji (5):



U slučaju viška glinice može doći i do pojave oksikarbida. U drugoj fazi nastali aluminijev karbid reducira se s glinicom pri temperaturi iznad 2000 °C te nastaje metalni aluminij [12]:



Zbog visokih temperatura velike količine aluminija razvijaju se kao plinska faza (Al i Al₂O). Pare Al i Al₂O u sistemu za regeneraciju para prevode se u Al₄C₃ [12]. Provođenje ove reakcije u dvije faze smanjuje mogućnost problema s prašinom koja bi nastala uz velike količine plinova. Veliki izazov predstavlja kontrola i održavanje točno određene temperature te međusobni odnos viskoznosti, sastava i temperature polaznog materijala [18].

Karbotermijska redukcija u tri faze

Prema nekim istraživačima (Kvande i suradnici, Bruno, itd.) karbotermijska redukcija glinice provodi se u tri faze [2]. Teorijski se kroz reakcije pojavljuju tri različite faze, a reakcije glase:



Reakcije (7) i (8) u stvarnosti će rezultirati rastaljenom troskom koja se sastoji od rastaljene mješavine glinice i aluminijevog karbida. Nastala rastaljena aluminijska faza sadrži nešto otopljenog ugljika i radi toga se može smatrati da se radi o Al - C leguri. Reakcija (9) u stvarnosti prikazuje nastajanje Al - C (karbid) legure, a ne čistog aluminija. Potreban je još jedan, završni korak u kojem bi se ugljik odvajao iz legure s ciljem dobivanja čistog aluminija [2].

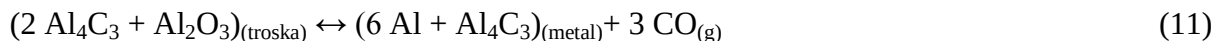
Karbotermijska redukcija u četiri faze

Predložen je i proces u četiri faze koji bi se odvijao u posebno dizajniranom reaktoru prema shemi na slici 9. Kod ovog procesa prepreke za implementaciju predstavljaju potrebu za vrlo visokim temperaturama (> 2000 °C) i kontrolu višefazne troske.

U prvom koraku reagiraju ugljik i glinica u predredukcijskoj zoni taljenja, tale se i tvore viskoznu trosku sastavljenu od dvije faze prema reakciji (10):

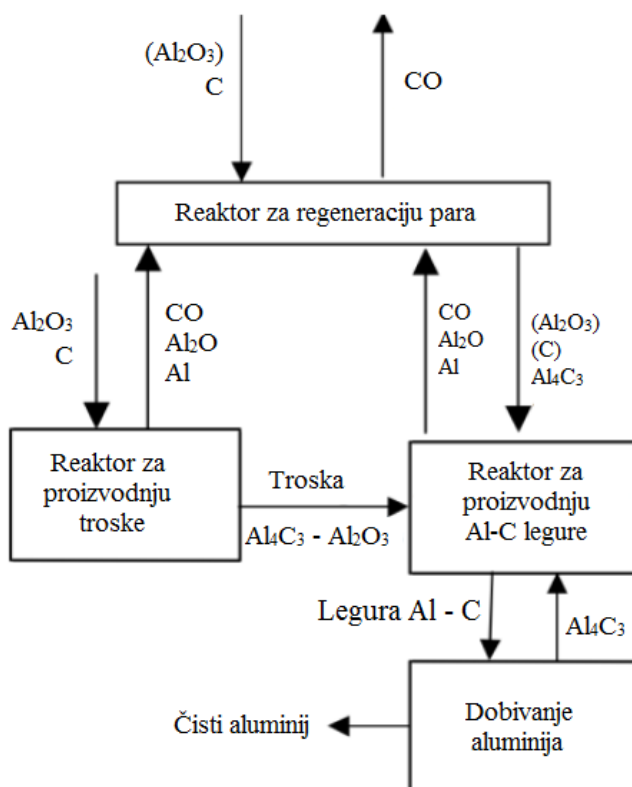


Drugi korak odvija se u visokotemperaturnoj redukcijskoj zoni u koju dolazi troska nastala u prvoj zoni. Troska se zagrijava na temperaturu $> 2000^\circ\text{C}$ te se raspada uz stvaranje faze bogate aluminijem i plina CO, prema reakciji (11) [19]:



Treći korak odvija se u reaktoru za regeneraciju para. Uslijed vrlo visokih temperatura neizbježno je nastajanje para aluminija i plina Al_2O koji se obrađuju ugljikom pri čemu nastaje aluminijev karbid. Bez ovog koraka gubici aluminija u obliku para bili bi neprihvatljivo veliki [19].

Posljednja je zona pročišćavanja u kojoj se odvija pročišćavanje tekuće Al - C legure nastale u drugoj zoni. Tekuća Al - C legura kao površinski sloj manje gustoće ulazi u sljedeći reaktor gdje se odvajaju otopljeni ugljik i Al_4C_3 te nastaje čisti aluminij [19].



Slika 9. Shematski prikaz procesa karbotermijske redukcije [11]

5.1.3. Usporedba s današnjom tehnologijom

U odnosu na Hall Heroultov proces, direktna karbotermijska redukcija ima slijedeće prednosti [3, 11, 16]:

- smanjenje potrošnje električne energije,
- iako su za karbotermijsku redukciju potrebne vrlo visoke temperature, kemijska reakcija je termodinamički učinkovitija,
- moguća ušteda ukupne energije do 21 % (uključujući i potrošnju ugljena za redukciju),
- smanjenje emisija stakleničkih plinova za 52 %,
- eliminacija emisija perfluorouglijika,
- mogućnost iskorištenja nastalog vrućeg plina CO u svrhu izvora energije i topline,
- reaktori za ove procese zauzimaju mnogo manje prostora nego postrojenja za Hall Heroultov proces,
- pošto nema potrebe za pečenjem ugljičnih anoda, smanjuju se troškovi i eliminira se emisija hidrokarbonata koji nastaju njihovim pečenjem,
- kapitalne troškove moguće je smanjiti do 50 %.

Unatoč mnogim prednostima koje ovaj proces čine prihvatljivom alternativom za Hall Heroultov proces, do danas nije uspješno proveden u industrijskim uvjetima, a razlozi su slijedeći [11]:

- veoma visoke temperature potrebne za provođenje procesa uzrokuju gubitke aluminija u obliku para,
- pokušaj provođenja reakcija na nižim temperaturama rezultirao je stvaranjem aluminijevih karbida i smanjene učinkovitosti reakcije,
- konačni produkt karbotermijske redukcije nije čisti aluminij već Al - Cl legura, a razdvajanje karbida od aluminija predstavlja dodatan trošak procesa.

5.2. Indirektna karbotermijska redukcija

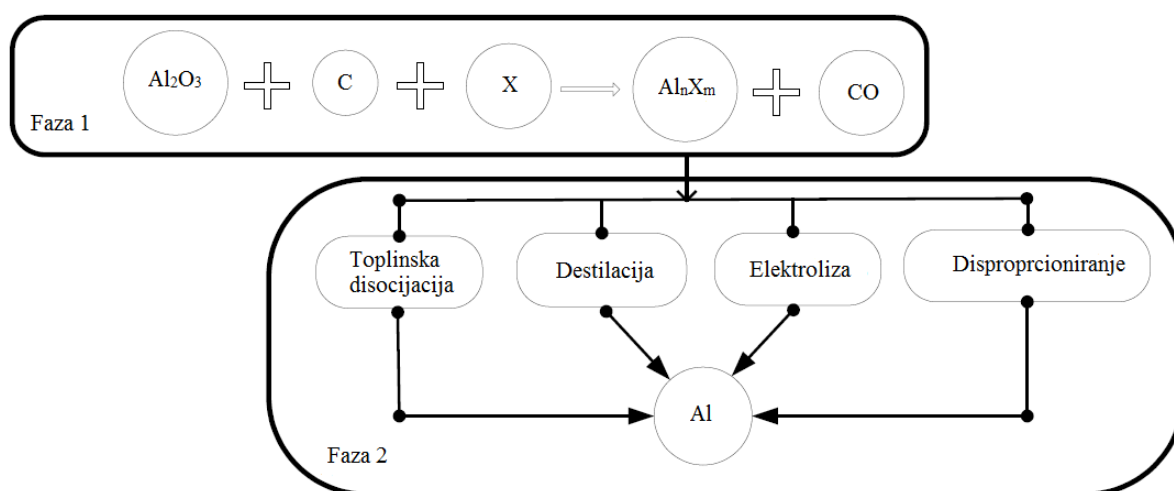
Ova izvedba karbotermijske redukcije također pokazuje potencijalno smanjenje potrebne energije i emisije stakleničkih plinova. Proces se sastoji od dvije ili više faza, prikazanih u tablici 3 i na slici 10.

U prvoj fazi se glinica ili aluminijska ruda prevode u aluminijske međuspojeve (aluminijske kloride, sulfide ili nitride) postupcima karboklorinacije, karbosulfidizacije ili karbonitridizacije [10].

U drugoj fazi slijedi ekstrakcija aluminija iz dobivenih međuspojeva postupcima disproporcioniranja, elektrolize, direktnom redukcijom s drugim metalima ili toplinskom disocijacijom [21].

Tablica 3. Prikaz postupaka indirektne karbotermijske redukcije

INDIREKTNA KARBOTERMIJSKA REDUKCIJA		
Faza 1	Aluminijski međuspojevi	Faza 2
Karboklorinacija	Al-kloridi	Disproporcioniranje Elektroliza Direktna redukcija s drugim metalima
Karbosulfidizacija	Al-sulfidi	Disproporcioniranje Elektroliza
Karbonitridizacija	Al-nitrid	Toplinska disocijacija Elektroliza

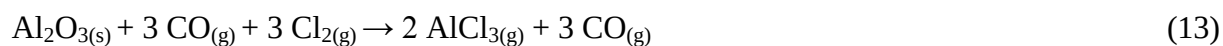
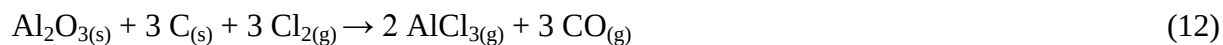


Slika 10. Shematski prikaz procesa indirektne karbotermijske proizvodnje aluminija iz glinice [10]

5.2.1. Karboklorinacija

U ovom procesu u prvoj fazi iz glinice ili aluminijskih ruda dobiva se međuspoj Al-klorid reakcijom između ugljika i klor. Iako je ovaj način poznat već dugo, još uvijek postoje poteškoće u smislu vođenja i kontrole.

Proces se odvija prema reakcijama (12) i (13):



Temperatura karboklorinacije kreće se od 400 - 1000 °C ovisno koji se reaktanti koriste. Mnogi proizvođači aluminija pokušali su dobiti aluminijev klorid na razne načine pomoću različitih reaktanata. Važno je da je glinica koja se koristi kvalitetna čime se smanjuje prisutnost neželjenih elemenata npr. željeza, silicija i titana. Ukoliko su prisutni također se kloriniraju te se moraju odvajati od aluminijevog klorida. Yuan i suradnici [22] proveli su karboklorinaciju glinice u vakuumu.

Izdvajanje aluminija iz aluminijevog klorida

Najčešći postupci za dobivanje aluminija iz njegovih klorida su disproporcioniranje, elektroliza i direktna redukcija s drugim metalima.

Disproporcioniranje

Istraživanja i eksperimenti na temu ovog postupka provode se još od kraja tridesetih godina prošlog stoljeća od strane mnogih znanstvenika (Willmore, Belyayev, Firsanova, Gross, Russell) [22]. Jedan od njih je Othmer koji je sedamdesetih godina predložio ekstrakciju aluminija iz njegovih ruda. Ovim postupkom se karboklorinacijom dobiva aluminijev klorid iz kojeg disproporcioniranjem pri temperaturi 600 - 1000 °C nastaje aluminij prema reakciji (14) [22]:



Godine 1971. Toth [22] je tretirao aluminijev klorid tretirao s manganom pri temperaturi 900 - 1300 °C prema reakciji (15):



Novije istraživanje proveli su Yuan i suradnici [22] 2010. godine. $\text{AlCl}_{(g)}$ dobiven karboklorinacijom pod vakuumom disproporcionirao se na aluminij i $\text{AlCl}_{3(g)}$ pri temperaturi nižoj od 660 °C.

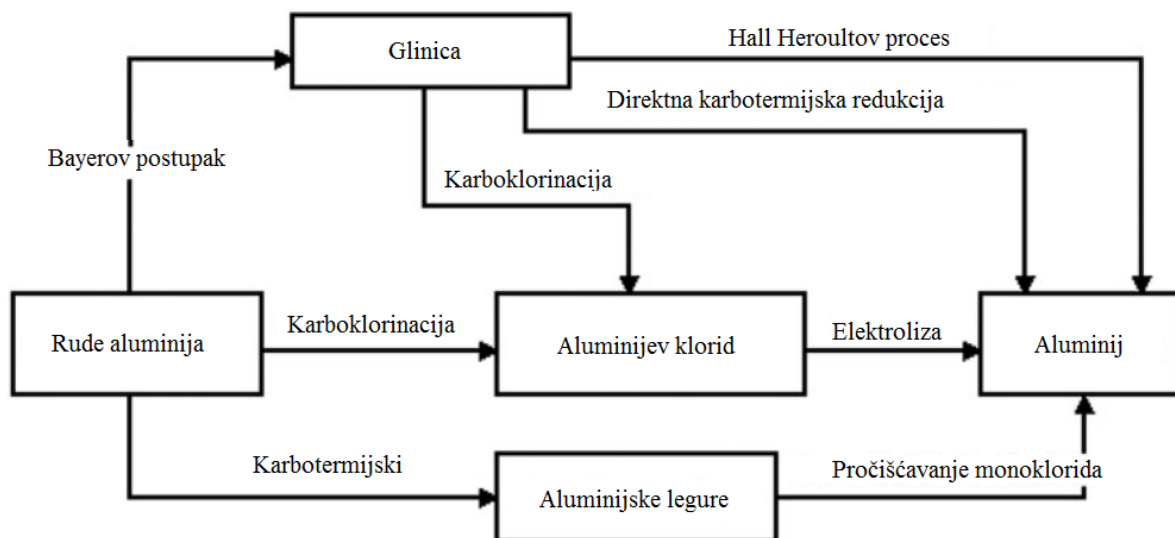
Elektroliza

Prednosti elektrolitičkog dobivanja aluminija iz njegovih klorida su smanjene emisije plinova, odsutnost anodnog efekta te povećana produktivnost po jedinci volumena.

AlCOA sedamdesetih godina razvija alternativne procese za proizvodnju aluminija od kojih su najvažniji:

- direktna karbotermijska redukcija glinice,
- indirektna karbotermijska redukcija aluminijevih ruda (karkoklorinacija i pročišćavanje monoklorida),
- elektroliza aluminijevih klorida.

Slika 11 prikazuje shemu procesa proizvodnje aluminija prema Russellu [22].



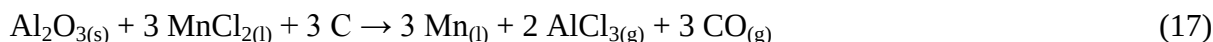
Slika 11. Shematski prikaz procesa kojeg je predložila ALCOA (Russel) [22]

Russel i suradnici 1973. godine iz ALCOE razvili su postupak elektrolize aluminijevog klorida. Kao elektrolit korišten je NaCl - LiCl uz dodatak 1 - 15 mas. % AlCl_3 pri temperaturi od 660 - 730 °C. Reakcija je sljedeća:



Direktna redukcija s drugim metalima

Godine 1971. Toth [22] je patentirao proces direktne redukcije manganom u dvije faze. U prvoj fazi pri temperaturi 900 - 1300 °C glinica u prisutnosti ugljika reagira s manganovim kloridom što rezultira stvaranjem aluminijevog klorida i mangana, prema reakciji (17):



Aluminij se dobiva u drugoj fazi redukcijom AlCl_3 s manganom kako prikazuje reakcija (18):



Isti taj proces kasnije je modificiran i izveden pri nižim temperaturama (180 - 600 °C) i višim tlakovima [22].

5.2.2. Karbosulfidizacija

U ovom postupku u prvoj fazi procesa dobivaju se sulfidi i subsulfidi aluminija (Al_2S_3 i AlS). Postoje mnoge varijacije ovog postupka koje u drugoj fazi mogu uključivati disproporcioniranje ili elektrolizu. Iako je privukla manje pažnje od karboklorinacije, karbosulfidizacija kao proces za dobivanje aluminija iz glinice ili njegovih ruda također je detaljno istraživana [22].

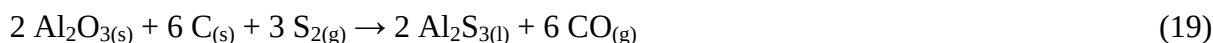
Izdvajanje aluminija iz aluminijevih sulfida

Postupci za dobivanje aluminija iz njegovih sulfida su disproporcioniranje i elektroliza.

Disproporcioniranje

Proces disproporcioniranja temelji se na disocijaciji aluminijevih subsulfida do aluminijevog sulfida (Al_2S_3) i aluminija uz hlađenje.

Loutfy i suradnici [22] patentirali su proces proizvodnje aluminija u kojem rude aluminija reagiraju s plinskom mješavinom ugljika i sumpora pri temperaturama od 1027 - 1227 °C. Kao produkti nastaju Al_2S_3 i plin CO, prema reakciji (19):



Nastali Al_2S_3 zagrijava se na temperaturu do 1627 °C u cilju stvaranja aluminijevog monosulfida (AlS) i sumpora, reakcija (20):



Nastali AlS hladi se na temperaturu 927 - 1097 °C na kojoj disproporcionira. Kao produkti disproporcioniranja nastaju tekući Al_2S_3 i metalni aluminij prema reakciji (21). Al_2S_3 nastao reakcijom (21) može se elektrolizom prevesti u Al.



Elektroliza

Druga opcija ekstrakcije aluminija je elektroliza aluminijevih sulfida. Poboljšanjem dizajna ćelije i sastava elektrolita potrošnja energije pri elektrolizi aluminijevih sulfida može se znatno smanjiti (do 8,41 kWh/kg) u odnosu na Hall Heraultov proces (14 kWh/kg). Svi sulfidi lakše se razlažu od $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ i $\text{AlCl}_{3(l)}$ elektrolitički pri temperaturama 727 - 927 °C stvarajući tekući aluminij i plinoviti sumpor. Ukupna reakcija elektrolize Al_2S_3 u rastaljenom kriolitu reakcijom (22):



5.2.3. Karbonitridizacija

Karbonitridizacija je postupak dobivanja aluminija iz glinice ili aluminijevih ruda kojeg opisuje reakcija (23):



Nakon dobivanja aluminijevog nitrida (AlN) u prvom koraku, slijedi ekstrakcija aluminija iz AlN toplinskom redukcijom ili elektrolizom.

Toplinska disocijacija

Toplinska disocijacija jedan je od načina za dobivanje aluminija iz njegovog nitrida. Proces se provodi pri temperaturi iznad 2400 °C, tlaku 0,1 MPa, a prikazan je reakcijom (24):



Moguće je toplinsku disocijaciju provesti i pri nižim temperaturama (1700 °C) uz paralelno smanjenje tlaka (0,1 kPa) ili u vakuumu.

Elektroliza

S gledišta termodinamike moguće je aluminij i elektrolizom izdvojiti iz njegovog nitrida. Međutim, problem se javlja pri izboru odgovarajućeg elektrolita koji bi mogao otopiti vrlo stabilni AlN [22].

5.3. Karbotermijska redukcija pod vakuumom

Karbotermijska redukcija pod vakuumom je prihvatljiva opcija karbotermijske redukcije, jer bi se mogla provoditi pri nižim temperaturama, a proces prikazuje reakcija (4).

Teoretski se u ovim uvjetima aluminij stvara u obliku pare bez nastanka Al_4C_3 i oksikarbida. Pare aluminija se kondenziraju i aluminij nastaje odvojen od CO.

Balomenos i suradnici [22] pokazali su da je u teoriji pod tlakom od 0,1 mbar i temperaturi oko 1500 °C moguća potpuna pretvorba Al_2O_3 u plinoviti aluminij i CO. Eksperimente su proveli u temperaturnom rasponu 1027-1727 °C, tlaku 3,5 - 12 mbar uz reaktante Al_2O_3 i drveni ugljen. Izvadak aluminija nastalog kondenzacijom bio je 19 %, a prisutni su bili i karbid Al_4C_3 i oksikarbid $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$. Izvadak aluminija može se povećati na 55 % pri 1727 °C. Iz tih eksperimenata je zaključeno da iako se stvaranje aluminijevih karbida može izbjeći ili kontrolirati, potpuna redukcija glinice do aluminija nije moguća zbog stvaranja suboksida $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$.

Halmann i suradnici [23] proveli su karbotermijsku redukciju u temperaturnom rasponu 1400-1800 °C pri parcijalnom tlaku CO od 0,03 - 3,5 mbar. Kao sirovinu koristili su mješavinu Al_2O_3 - 3C. Gotovo potpuna redukcija izvedena je pri temperaturi 1500 - 1600 °C i parcijalnom tlaku CO 0,2- 0,3 mbar te pri 1800 °C uz parcijalni tlak CO 3,5 mbar. Aluminij nastaje u obliku kapljica i u obliku sivog praha koji se taloži na zidovima reaktora. Na zidovima nastaje i sloj žute boje sačinjen od Al_4C_3 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ i nešto korunda. Pretpostavlja se da se dio aluminijevih para kondenzira na hladnijoj strani reaktora, a dio prelazi u karbide i oksikarbide reverzibilnom reakcijom zbog dovoljno visoke temperature para.

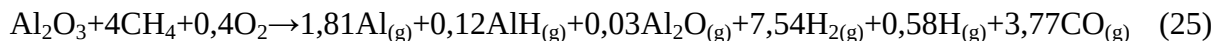
Najveći problemi procesa karbotermijske redukcije su velika potrošnja energije i mali izvadak aluminija [20].

ENEXAL (eng. *Novel Technologies for Enhanced Energy and Exergy Efficiencies in Primary Aluminium Production Industry*) projekt imao je u cilju provesti redukciju glinice pod vakuumom koristeći koncentrirano solarno zračenje. Reakcija je rezultirala aluminijevim parama koje su se kondenzirale na zidovima reaktora pri 700 °C i tekućim aluminijem koji se nakuplja na dnu reaktora [3].

5.4. Karbotermijska redukcija metanom

Karbotermijska redukcija glinice provedena je metanom (CH_4) kao reducentom uz male količine kisika. Koncentracija metana u toj smjesi iznosila je 91 %. Kao važan produkt u ovoj reakciji uz aluminij nastaje sintetički plin s molarnim omjerom H_2/CO oko 2. Taj se plin upotrebljava za proizvodnju metanola.

Ukupna reakcija za ovaj proces glasi:



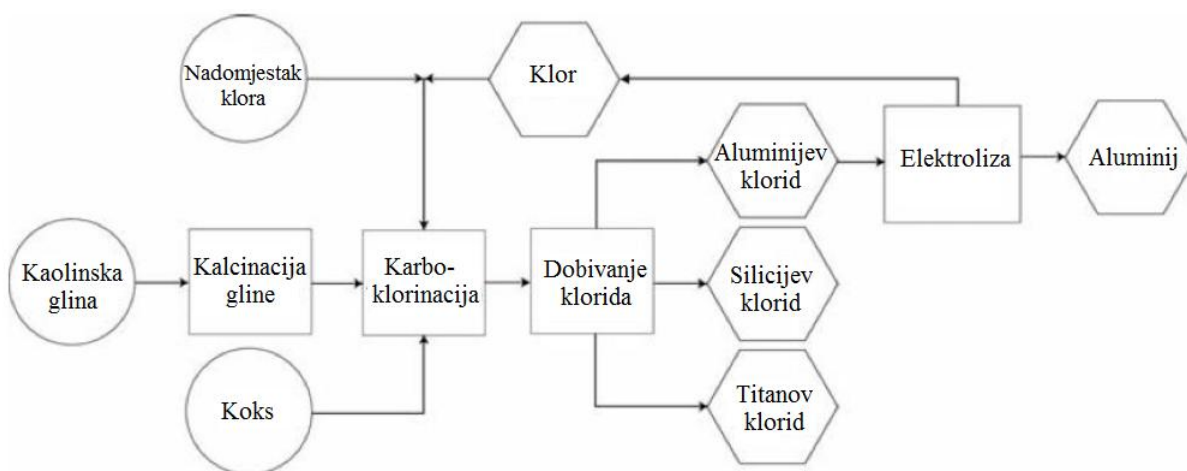
Uz odgovarajuću temperaturu i stehiometriju reaktanata proces može biti toplinski neutralan. Štednja goriva za ovaj proces procjenjuje se na oko 68 %, a eliminacija emisija CO_2 na 91 % u odnosu na današnji elektrolitički proces [24].

5.5. Redukcija kaolinita

Proces redukcije kaolinita potencijalna je zamjena za Bayerov i Hall Heraultov proces. Proces je otkriven 1825. godine, prije otkrića Hall Heraultovog procesa, međutim još nikada nije ostvario uspješnu upotrebu zbog velikih troškova samog procesa i problema vezanih za čistoću rude. Novi konstrukcijski materijali i bolje razumijevanje termodinamike procesa uz mogućnost korištenja jeftine glinice pobudili su interes za ovaj postupak [11, 12].

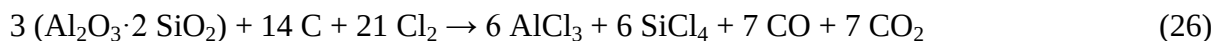
Više od 30 godina istražuju se tehnologije klorinacije veoma dostupnog kaolina. Kaolin je glina sastavljena od silicijevih i aluminijevih oksida. U kaolinu je sadržan mineral kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [11, 12, 25].

U ovom procesu prvi korak je sušenje kaolinske gline i koksa potrebnog za reakciju karboklorinacije, slika 12. Sušenje se odvija u fluoridizirajućem reaktoru kataliziranim grijanjem fino mljevene gline na temperaturi od približno 800°C . Toplinska energija dobiva se izgaranjem koksa. Na kraju ovog koraka dobije se dehidratizirana kalcinirana glina koja zatim ide na karboklorinaciju [12].



Slika 12. Shematski prikaz procesa redukcije kaolinita [12]

Karboklorinacija je brza egzotermna reakcija kalcinirane gline s klorom i koksom, reakcija (26):



Klor se zajedno s koksom i glinenim oksidima injektira kroz dno fluidizirajućeg reaktora. Metalni oksidi aluminija i silicija prelaze u svoje kloride koji su na radnoj temperaturi prisutni u obliku pare [12].

U sljedećem koraku procesa suzbija se nastajanje silicijevog tetraklorida. Izlazni plinovi iz klorinacijskog reaktora šalju se u drugi reaktor s dodatnom kalciniranom glinom. Komponenta Al_2O_3 sadržana u glini prelazi u aluminijev klorid, a silicijev tetraklorid u kruti SiO_2 koji se ispušta, reakcija (27):



Vruće pare iz drugog reaktora se hlade pri čemu se kondenzira aluminijev klorid. Kao nusprodukti klorinacije nastaju titanovi i silicijevi tetrakloridi te borovi trikloridi. Oni se ne kondenziraju, ali se mogu izdvojiti daljnjim postupcima. Silicijev tetraklorid u reakciji s kisikom može poslužiti za ponovno dobivanje klora koji se vraća u proces klorinacije, prema reakciji (28):



Da bi bio spreman za elektrolizu, aluminijev klorid mora se pročistiti. Glavna nečistoća u aluminijevom kloridu je željezo koje se uklanja kemijskim postupcima [12].

Konverzija aluminijevog klorida u aluminij i plinoviti klor provodi se elektrolitičkom redukcijom u multipolarnim horizontalnim bipolarnim grafitnim elektrodama [11, 12], reakcija (29):



Prednosti redukcije kaolinita u odnosu na Bayerov i Hall Heraultov proces su [11, 12]:

- korištenje široko dostupne i jeftine rude,
- brže i učinkovitije reakcije koje rezultiraju manjom potrošnjom električne energije, pri čemu ukupna ušteda energije dostiže do 46 %,
- manje ćelije koje bolje zadržavaju temperaturu,
- 14 % manja proizvodnja CO_2 .

6. USPOREDBA POSTUPAKA ZA DOBIVANJE ALUMINIJA

U ovom poglavlju sumirane su razlike Hall Heroultovog procesa u usporedbi s alternativnim procesima i načinima dobivanja aluminija [4].

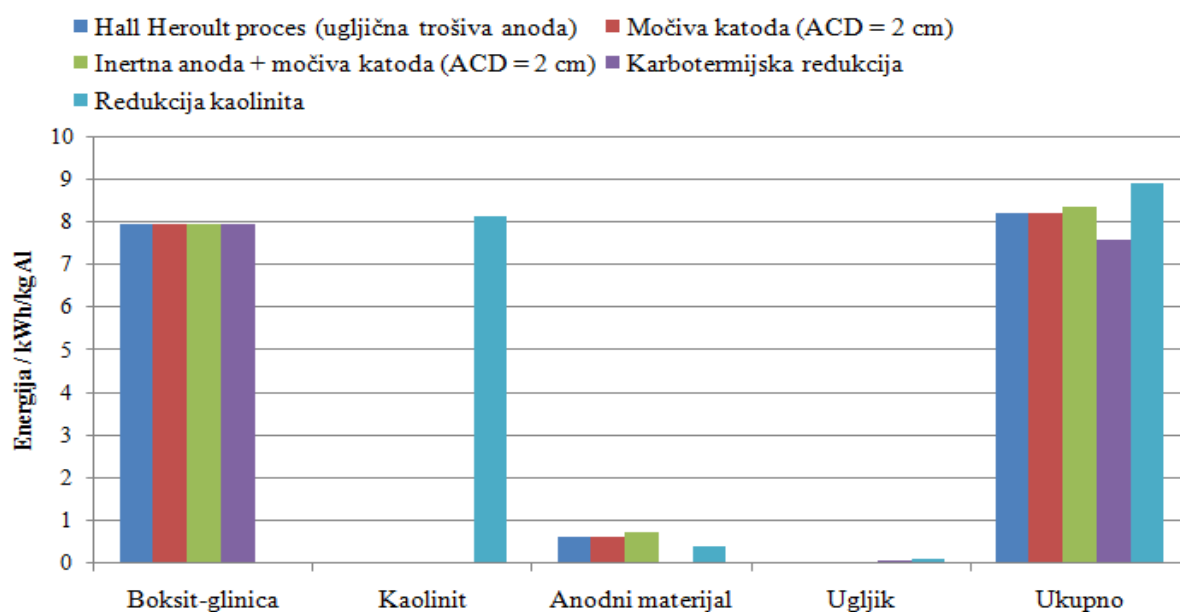
Ugradnja moćivih katoda u Hall Heroultovu ćeliju omogućuje smanjenje razmaka između elektroda što rezultira redukcijom energije za elektrolizu do čak 21 % u odnosu na proces koji koristi ugljične katode. Osim toga, moćive katode produžuju vijek trajanja ćelije pa time i smanjuju troškove. Kod primjene ovih katoda smanjila bi se količina neotopljene glinice na dnu ćelije što bi poboljšalo rad ćelije.

Primjenom inertnih anoda moguća je bolja kontrola razmaka među elektrodama nego kod rada s ugljičnim anodama. Obzirom da nema potrebe za mijenjanjem anoda, jer bi im radni vijek bio kao i za ćeliju, poboljšala bi se stabilnost, produktivnost i energetska učinkovitost ćelije. Inertne anode bi se mogle ugraditi u Hall Heroultovu ćeliju uz minimalne izmjene infrastrukture ćelije.

Kombinacijom inertnih anoda i moćivih katoda, u odnosu na tradicionalnu Hall Heroultovu ćeliju, postigla bi se 5 % veća produktivnost, 10 % manji operativni troškovi, a emisije CO₂ reducirale bi se za 43 %.

Proizvodnjom aluminija karbotermijskom redukcijom iz rude trošilo bi se 40 % manje energije nego Hall Heroultovim procesom, kapitalni troškovi bi se smanjili za 60 %, a operativni za 25 %. Tim procesom oslobađalo bi se dva puta više CO nego kod Hall Heroultovog procesa, no postoji mogućnost njegovog iskorištavanja kao izvora goriva i energije. Emisije stakleničkih plinova smanjile bi se za 8 %.

Na slici 13 dan je dijagram koji prikazuje količinu energije (kWh) potrebnu za dobivanje 1 kg aluminija iz različitih sirovina (boksit - glinica, kaolinit, anodni materijal, ugljik) za određene procese i njihove izvedbe (Hall Heroultov proces s ugljičnim trošivim anodama, ćelije s moćivim katoda uz ACD = 2 cm, ćelije koje kombiniraju inertnu anodu i moćivu katodu uz ACD = 2 cm, karbotermijska redukcija, redukcija kaolinita).



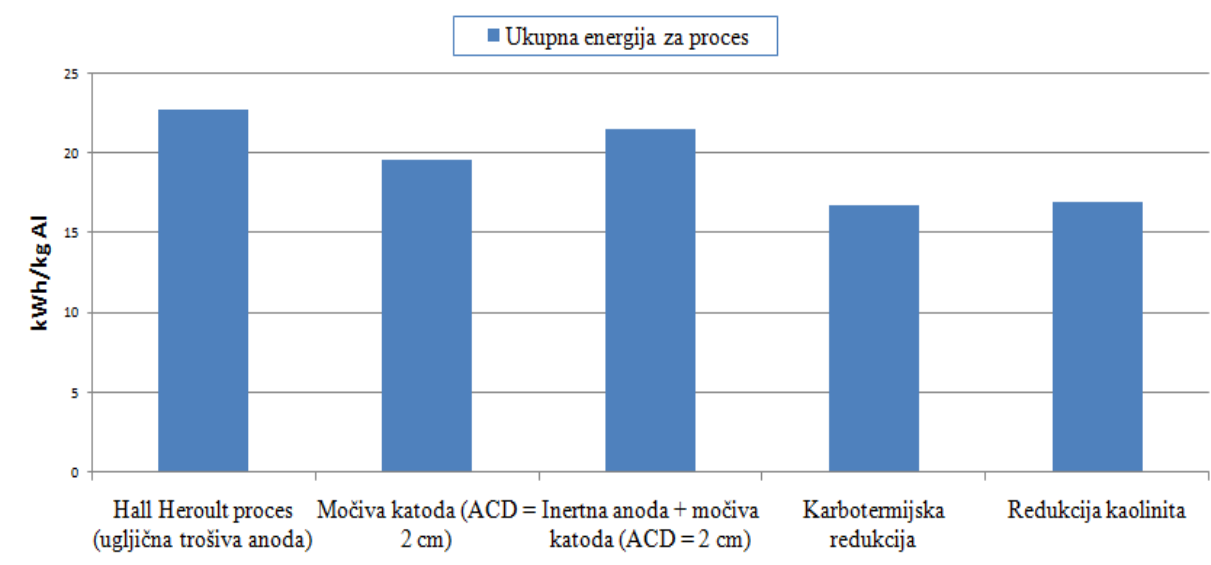
Slika 13. Količina energije (kWh) potrebne za dobivanje 1 kg aluminija iz različitih sirovina za određene procese [4]

Iz dijagrama je vidljivo da je potrošnja boksita odnosno glinice približno jednaka za Hall Heroultov proces s ugljičnim trošivim anodama, ćelije s močivim katoda, ćelije koje kombiniraju inertnu anodu i močivu katodu i za proces karbotermijske redukcije. Kod procesa redukcije kaolinita boksit ili glinica uopće se ne koriste kao sirovine, već je polazna sirovina kaolinit. Potrošnja anodnog materijala najveća je za ćeliju koju čine inertna anoda i močiva katoda, dok proces karbotermijske redukcije uopće nema potrebu za anodnim materijalom. Dodani ugljik potreban je samo za proces karbotermijske redukcije i redukcije kaolinita i to u malim količinama.

Iz svega proizlazi da proces redukcije kaolinita ima najveću potrošnju energije kada se govori o potrebi energije za dobivanje aluminija iz potrebnih sirovina. Hall Heroultov proces ima slične vrijednosti energije kao ćelija s inertnom anodom te ćelija koja kombinira inertnu anodu i močivu katodu. Proces karbotermijske redukcije pokazuje najmanju vrijednost potrebne energije.

Na slici 14 prikazan je dijagram iz kojeg se mogu očitati vrijednosti potrebne ukupne energije potrebne za dobivanje 1 kg aluminija u navedenim procesima. Ta energija uključuje energiju potrebnu za dobivanje 1 kg aluminija iz sirovina i ukupnu energiju potrebnu za reakcije dobivanja aluminija.

Važno je napomenuti da su vrijednosti energija prikazanih na slikama 13 i 14 jednake vrijednostima energije koja se potroši na sam proces (eng. *onsite energy*) u postrojenju isključujuću energiju potrebnu za proizvodnju goriva, koksa, pripremu rude, proizvodnju glinice, itd.



Slika 14. Dijagram ukupne utrošene energije za navedene procese proizvodnje aluminija [4]

Iz slike 14 je vidljivo da Hall Heroultov proces zahtjeva najveću količinu ukupne energije od svih navedenih procesa. Nešto malo manju potrošnju energije pokazuje proces koji koristi kombinaciju inertne anode i močive katode u Hall Heroultovoj ćeliji. Proizvodnja aluminija redukcijom AlCl_3 (redukcija kaolinita) i karbotermijskom redukcijom omogućuju izrazito poboljšanje energetske učinkovitosti.

7. ZAKLJUČAK

Niti jedan od alternativnih postupaka za dobivanje aluminija do danas nije zadovoljio potrebne uvjete za primjenu u industriji, kao što su:

- postići zadovoljavajući kemizam za dobivanje metala iz sirovih materijala,
- odgovarajući reaktor koji bi imao manje troškove održavanja nego kod današnjeg Hall Heroultovog procesa,
- odgovarajući materijal za konstrukciju reaktora i elektroda,
- postizanje ekoloških standarda bez prevelikog povećanja troškova.

Kod procesa karbotermijske redukcije esencijalni problem koji sprječava njihovu implementaciju je pojava pratećih i reverzibilnih reakcija. S druge strane, ovaj proces omogućuje izrazito poboljšanje energetske učinkovitosti. Kod procesa indirektno redukcije glavni problem je u neodgovarajućem kemizmu reakcije za uspješnu proizvodnju metala. Inertne anode osim što imaju manje zahtjeve u pogledu potrošnje energije, također su i mnogo prihvatljivije za okoliš te su kapitalni troškovi i troškovi održavanja znatno manji. Međutim, upotreba inertnih anoda spriječena je zbog nedostatka odgovarajućih materijala za njihovu izradu.

Unatoč određenih prednosti svih navedenih alternativnih procesa i načina proizvodnje aluminija, industrija će morati uložiti još mnogo vremena i napora za njihovo usvajanje i adaptaciju.

8. LITERATURA

- [1] E. Balomenos, C. Kemper, P. Diamantopoulos, D. Panias, I. Paspaliaris, B. Friedrich, Enexal: Novel Technologies for Enhanced Energy and Exergy Efficiencies in Primary Aluminium Industry, MJOM, **15** (2009) 4, 203-217.
- [2] H. Kvande, P.A. Drabløs, The Aluminum Smelting Process and Innovative Alternative Technologies, Journal of Occupational and Environmental Medicine, **56** (2014) 5S, 23-32.
- [3] E. Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris, B. Friedrich, B. Jaroni, Carbothermic Reduction of Alumina: A Review of Developed Processes and Novel Concepts, Proceedings of European Metallurgical Conference, ur.J. Harre, Düsseldorf, 2011., 729-744
- [4] W. T. Choate, J. A. S. Green, U.S. Aluminum Production Energy Requirements: Historical Perspective, Theoretical Limits, and New Opportunities, dostupno na:
http://aceee.org/files/proceedings/2003/data/papers/SS03_Panel1_Paper02.pdf (26.7.2017.)
- [5] N. Dolić, Metalurgija aluminija, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [6] <http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#map> (31.8.2017.)
- [7] <http://www.slobodnadalmacija.hr/stil/zdravlje/clanak/id/460351/citajte-najsitnija-slova-ubojica-mozga-krije-se-u-prasku-za-pecivo-slagu-za-kavu-pivu> (29.8.2017.)
- [8] <http://images-of-elements.com/aluminium.php> (26.7.2017.)
- [9] <http://www.sandatlas.org/bauxite/> (26.7.2017.)
- [10] M.A. Rhamdhani, M.A. Dewan, G.A. Brooks, B.J. Monaghan, L. Prentice, Alternative Al Production Methods Part 1 - a Review of Indirect Carbothermal Routes, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, **122** (2013) 2, 87-104.
- [11] C. Springer, A. Hasanbeigi, Emerging Energy Efficiency and Carbon Dioxide Emissions-Reduction Technologies for Industrial Production of Aluminum, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, 2016., dostupno na:
https://china.lbl.gov/sites/default/files/06-06-16_lbl_ceg_aluminum_ee_techs.pdf (29.7.2017.)
- [12] U.S. Energy Requirements for Aluminum Production - Historical Perspective, Theoretical Limits and Current Practices, 2007., dostupno na:
https://energy.gov/sites/prod/files/2013/11/f4/al_theoretical.pdf (30.7.2017.)
- [13] Metals Program Overview, dostupno na:
https://arpa-e.energy.gov/sites/default/files/documents/files/METALS_ProgramSummary.pdf (10.8.2017.)
- [14] https://www.rd-carbon.com/data/documents/publications/general/Prebaked_Anodes_Aluminium_Electrolysis_2014.pdf (31.8.2017.)
- [15] J. Thonstad, S. Rolseth, Alternative Electrolyte Compositions for Aluminium Electrolysis, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 2004.

[16] Section VI. B. Thermal Processes in the Metallurgical Industry Not Mentioned in Annex C, Part II, dostupno na:

<https://www.scribd.com/document/147055860/Thermal-Processes-in-the-Metallurgical-Industry> (26.6.2017.)

[17] D. R. Sadoway, Inert anodes for Hall-Heroult Cell: The Ultimate Materials Challenge, JOM, **53** (2001) 5, 34-35.

[18] B. J. Welch, Aluminum Production Paths in the New Millennium, JOM, **51** (1999) 5, 24-28.

[19] D. I. Gerogiorgis, B. E. Ydstie, M. J. Bruno, K. Johansen, Process Systems Tools for Design and Optimization of Carbothermic Reduction Processes, Aluminum 2003, ur. K. S. Das, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003. (doi: 10.13140/2.1.2497.0249).

[20] Y. Sayad-Yaghoubi, Carbothermic Processes to Replace the Hall Heroult Process, The Ibaas-Chalieco Conference Aluminium Industry Conference, Visakpahanam, 2014.

[21] M. A. Dewan, M. A. Rhamdhani, G. A. Brooks, B. J. Monaghan, L. Prentice, Alternative Al Production Methods Part 2 - Thermodynamic Analyses of Indirect Carbothermal Routes, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, **122** (2013) 2, 113-121.

[22] M. A. Rhamdhani, M. A. Dewan, G. A. Brooks, B. J. Monaghan, L. Prentice, Alternative Al Production Methods: Part 1 - A Review of Indirect Carbothermal Routes, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, **122** (2013) 2, 87-104.

[23] M. Halmann, A. Steinfeld, M. Epstein, I. Vishnevetsky, Vacuum Carbothermic Reduction of Alumina, Mineral Processing & Extractive Metall. Rev., **35** (2014), 126-135.

[24] M. Halmann, A. Frei, A. Steinfeld, Carbothermal Reduction of Alumina: Thermochemical Equilibrium Calculations and Experimental Investigation, Energy, **32** (2007) 12, 2420-2427.

[25] <https://moodle.srce.hr/eportfolio/view/view.php?id=10946> (25.7.2017.)

ŽIVOTOPIS

OSOBNİ PODACI

Ime i prezime: Ana-Marija Hirš

Bračno stanje: udana

Djeca: dvije kćerke (2014., 2017.)

Datum rođenja i mjesto rođenja: 25.3.1993., Sisak

Adresa: Drage Radovića 24, Sisak

GSM: 091/621-3244

OBRAZOVANJE

- 2014.-2017. Metalurški fakultet Sisak
- 2008. – 2012. Gimnazija Sisak
- 2000. – 2008. Osnovna škola „Braća Ribar“

RADNO ISKUSTVO

- rad u obiteljskom trgovačko-uslužnom obrtu
- nastupanje s bendom

VJEŠTINE

- Strani jezici:
 - Engleski jezik - aktivno poznavanje u govoru i pismu
 - Njemački jezik - pasivno poznavanje u govoru i pismu
- Rad na računalu - aktivno korištenje Microsoft Office paketa

OSTALE VJEŠTINE

- Sviranje bubnjeva, veslanje (kajak)
- Vozačke kategorije: A1, B

AKTIVNOSTI ZA VRIJEME STUDIJA

- sudjelovanje na 15. i 16. Međunarodnom savjetovanju ljevača u Opatiji 2016. i 2017. godine



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Ana-Marija

PREZIME: Hirš

MATIČNI BROJ: BM-2476/14

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Alternativni načini proizvodnje aluminija

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 12.09.2017.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.