

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Математическое моделирование электролиза алюминия на длительном интервале времени

Р. Н. Кузьмин¹, Н. П. Савенкова², А. В. Шобухов^{2a}

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, ¹факультет физики твердого тела; ²факультет вычислительной математики и кибернетики.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1. E-mail: ^ashobukhov@cs.msu.su*

Статья поступила 01.10.2008, подписана в печать 23.12.2008.

Предложен новый подход к моделированию магнитогидродинамических и химических процессов, протекающих при электролизе алюминия. Подход основан на представлении изучаемой среды смесью реагентов с неизвестными концентрациями, что позволяет описывать перемешивание и химическое взаимодействие электролита и расплавленного металла. В результате становится возможным моделирование всех стадий процесса электролиза на большом отрезке времени.

Ключевые слова: электролиз, алюминий, химические реакции, математическое моделирование.

УДК: 537.84. PACS: 47.65.-d, 47.70.Fw, 47.85.M-, 52.30.Cv.

В настоящее время алюминий получают путем электролиза [1, 2]. Наиболее часто при этом используются электролизеры Эруд-Холла, представляющие собой вынутые прямоугольные ванны от 5 до 10 м длиной, около 1 м шириной и от 0.4 до 1.0 м глубиной. В начале работы такой электролизер до половины заполняется жидким алюминием, а выше заливается электролитом, представляющим собой раствор оксида алюминия Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_2AlF_6 . Сверху в ванну опускаются массивные плоские аноды; катодом служат проводящие участки дна ванны. Боковые стенки и частично дно покрывают непроводящим огнеупорным защитным слоем — гарнисажем. Электрический ток силой в сотни кА течет от анода к катоду, проходя через электролит и разлагая его. Образующийся при этом алюминий медленно оседает вниз. Побочный продукт реакции — анодный газ — представляет собой смесь CO и CO_2 . Он выделяется в виде пузырьков и всплывает на поверхность. При этом анодный газ частично окисляет алюминий, превращая его обратно в оксид, что уменьшает производительность процесса получения металла. При прохождении электрического тока через электролит выделяется большое количество джоулева тепла, однако вблизи боковых стенок и дна ванны электролит застывает, образуя слои настыли, что вызывает перераспределение тока в среде. Переменный ток порождает магнитное поле; в среде возникает сила Лоренца, влияющая на циркуляцию и изменяющая скорость осаждения настыли. Электролиз алюминия является результатом сложного взаимодействия нескольких процессов с существенно разными характерными временами.

Математическое моделирование электролиза алюминия предпринималось ранее неоднократно [3–10, 14, 15]. Основное внимание в этих работах уделялось проблеме уменьшения толщины слоя электролита и возникающей при этом МГД-неустойчивости [14, 15]. При изучении образования и развития волн на поверхности раздела вполне допустимо игнорировать перемешивание алюминия и электролита, осаждение настыли, возникновение пузырьков и саму электрохимическую реакцию образования алюминия, как это делается в [3–10], 14, 15]. Однако при оптимизации всего процесса с целью уменьшения расхода электроэнергии и увеличения выхода продукта

необходимо принимать во внимание, что выделение алюминия идет в основном вблизи анода. Образовавшийся металл затем оседает вниз, проходя через слой электролита и участвуя во вращательном движении среды под действием силы Лоренца. Стадия непрерывного накопления металла в нижних слоях ванны длится около суток. Поэтому необходимо провести моделирование электролиза алюминия на больших интервалах времени (десятки часов). При этом следует рассматривать среду как смесь жидкого металла и электролита, между которыми протекает химическая реакция. Границу между металлом и электролитом естественно определять по концентрациям реагентов [11–15].

Отличие предлагаемой модели от рассматривавшихся ранее состоит в том, что электролит и жидкий алюминий представляются не двумя слоями несмешивающихся жидкостей, а единой средой — смесью с переменными концентрациями ингредиентов. Такой подход использовался в [11–15] при описании течения смеси тяжелых вязких жидкостей. Он представляется нам актуальным для моделирования полного цикла электролиза алюминия. Математическая модель представляет собой систему уравнений магнитной гидродинамики [13], записанную для несжимаемой вязкой смеси двух жидкостей:

$$\operatorname{div} \mathbf{U} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + (\mathbf{U}, \nabla) \mathbf{U} + \frac{\nabla p}{\rho} = \frac{\mathbf{f}}{\rho} - \mathbf{g} + \nu \Delta \mathbf{U}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + (\mathbf{U}, \nabla) c_1 = \frac{\kappa}{\rho_1} \cdot c_2 \cdot (1 - c_1) \cdot |\mathbf{j}|, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} + (\mathbf{U}, \nabla) c_2 = -\frac{\kappa}{\rho_2} \cdot c_1 \cdot (1 - c_2) \cdot |\mathbf{j}|, \quad (4)$$

$$\mathbf{H} = \frac{c}{4\pi} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{H} - \mathbf{c} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{E}, \quad \mathbf{f} = \frac{1}{c}(\mathbf{j} \times \mathbf{H}), \quad \mathbf{E} = \frac{\mathbf{j}}{\sigma},$$

$$\rho = c_1(t, x, y, z) \cdot \rho_1 + c_2(t, x, y, z) \cdot \rho_2, \quad (5)$$

$$\nu = c_1(t, x, y, z) \cdot \nu_1 + c_2(t, x, y, z) \cdot \nu_2,$$

$$\sigma = c_1(t, x, y, z) \cdot \sigma_1 + c_2(t, x, y, z) \cdot \sigma_2.$$

Основными неизвестными здесь являются: скорость движения среды $\mathbf{U} = (U_x, U_y, U_z)$; концентрации металла c_1 и электролита c_2 , напряженность магнитного поля $\mathbf{H} = (H_x, H_y, H_z)$. Для удобства записи уравнений и постановки краевых условий мы также используем напряженность электрического поля $\mathbf{E} = (E_x, E_y, E_z)$, плотность электрического тока $\mathbf{j} = (j_x, j_y, j_z)$ и силу Лоренца $\mathbf{f} = (f_x, f_y, f_z)$. Вектор ускорения, создаваемого внешними силами, равен $\mathbf{g} = (0, 0, -g)$, где g — ускорение свободного падения. Уравнения (1), (2) описывают движение среды как смеси вязких несжимаемых жидкостей с общей скоростью движения [11]. Уравнения (3) описывают перенос вещества смеси и реакцию между ее компонентами по закону действующих масс; при этом предположено, что скорость реакции пропорциональна модулю плотности тока $|j|$ с коэффи-

циентом κ . Уравнения (4) описывают протекание через среду электрического тока и индуцирование им магнитного поля [13]. Плотность ρ , вязкость ν и электропроводность σ среды вычисляются через концентрации по формулам (5), в которых $\rho_{1,2}$, $\nu_{1,2}$ и $\sigma_{1,2}$ — постоянные величины плотности, вязкости и электропроводности металла и электролита соответственно [11, 12].

Мы рассматриваем модельную электролизную ванну с размерами $1 \times 1 \times 1$ м по x, y, z . Анод считается совпадающим с верхней границей ванны, а катод — со всем ее дном; боковые стенки считаются покрытыми постоянным тонким слоем гарнисажа. На аноде, катоде и на стенках электролизера для скорости \mathbf{U} поставлено условие прилипания $\mathbf{U} = 0$, а для напряженности \mathbf{H} и градиентов концентраций c_1 и c_2 — равенство нулю

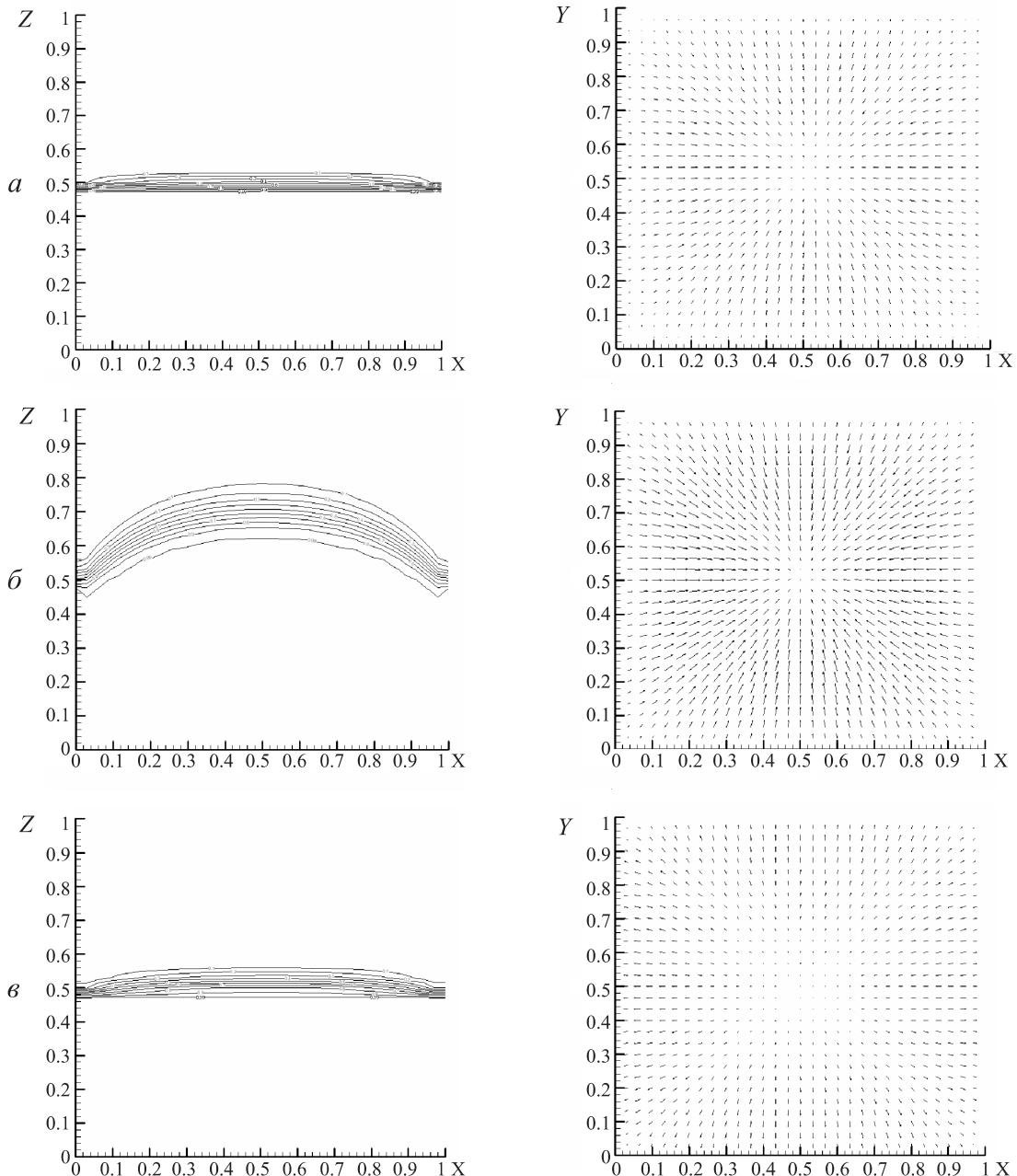


Рис. 1. Нулевая начальная скорость. Концентрация металла и горизонтальная скорость при $t = 2$ с (a), 7 с (б) и 42 с (в)

нормальной компоненты:

$$(\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}) = 0, \quad (\nabla c_1 \cdot \mathbf{n}) = 0, \quad (\nabla c_2 \cdot \mathbf{n}) = 0,$$

где \mathbf{n} — внешняя нормаль к границе области. Плотность тока j на аноде и катоде принимаем равной $0.75 \text{ A}/\text{см}^2$; на боковых стенках берем ее равной нулю.

Электролизная ванна предполагается исходно снизу наполовину заполненной жидким металлом, а от половины до верхнего края — раствором глинозема в электролите; возмущение поверхности отсутствует. Задано начальное распределение плотности тока, при этом суммарный ток составляет $7.5 \cdot 10^3 \text{ A}$. Исследуются два варианта: 1) начальная скорость среды равна нулю; 2) начальная скорость в горизонтальных сечениях кроме $z = 0$ и $z = 1$ задается плоским круговым вихрем. Скорость вихря направлена по касательной к радиус-вектору r из середины сечения ($x = 0.5, y = 0.5$); ее вертикальная компонента равна нулю, а горизонтальная в слоях жидкого металла изменяется по модулю от 0 в центре и на боковых стенках до $10 \text{ см}/\text{с}$ в середине (т.е. при $|r| = 0.5$) и от 0 до $2 \text{ см}/\text{с}$ в слоях электролита. Поскольку в настоящей работе приводятся результаты моделирования лишь начальной стадии процесса, коэффициент скорости реакции κ был взят равным нулю. Раздел между металлом и электролитом проводился по линии, соответствующей концентрации алюминия, равной 0.99. При этом обращалось особое внимание на форму переходного слоя, отвечающего концентрациям металла от 0.1 до 0.9.

Развитие процесса при нулевой начальной скорости показано на рис. 1. На нем выведены концентрации

в вертикальном сечении Oxz , соответствующем $y = 0.5$, и скорость в горизонтальном сечении Oxy , соответствующем $z = 0.5$. Напряженность магнитного поля и скорость в тех же сечениях при наличии в начальный момент плоского кругового вихря показаны на рис. 2 и 3 соответственно.

Качественная картина в обоих вариантах оказалась схожей: вначале в середине ванны возникает возвышение границы раздела, а по краям уровень несколько понижается, как это видно на рис. 1, а. Наибольшая скорость по z при этом достигается вдоль вертикальной оси в нижней половине ванны, где находится жидкий металл. Переходный слой с концентрациями металла от 0.1 до 0.9, состоящий из диспергированного алюминия, исходно довольно тонок (около 3% высоты ванны), но по достижении возвышением своего максимума (рис. 1, б) он расширяется до 20% ее высоты. Область наибольших скоростей по z смещается при этом в область, занятую электролитом. Затем вертикальная скорость начинает убывать, меняет знак и среда начинает обратное движение вниз. После еще одного колебания приблизительно такого же периода, но меньшей амплитуды среда приходит в состояние равновесия, в котором граница раздела не является строго горизонтальной. В первом случае остается небольшое возвышение, а во втором случае — небольшое углубление. Следует отметить, что скорость по вертикали затухает, а по горизонтали — уменьшается по амплитуде лишь на 25%.

Существенное различие вариантов с нулевой начальной скоростью и плоским круговым вихрем проявляется в скорости протекания процесса: в первом случае

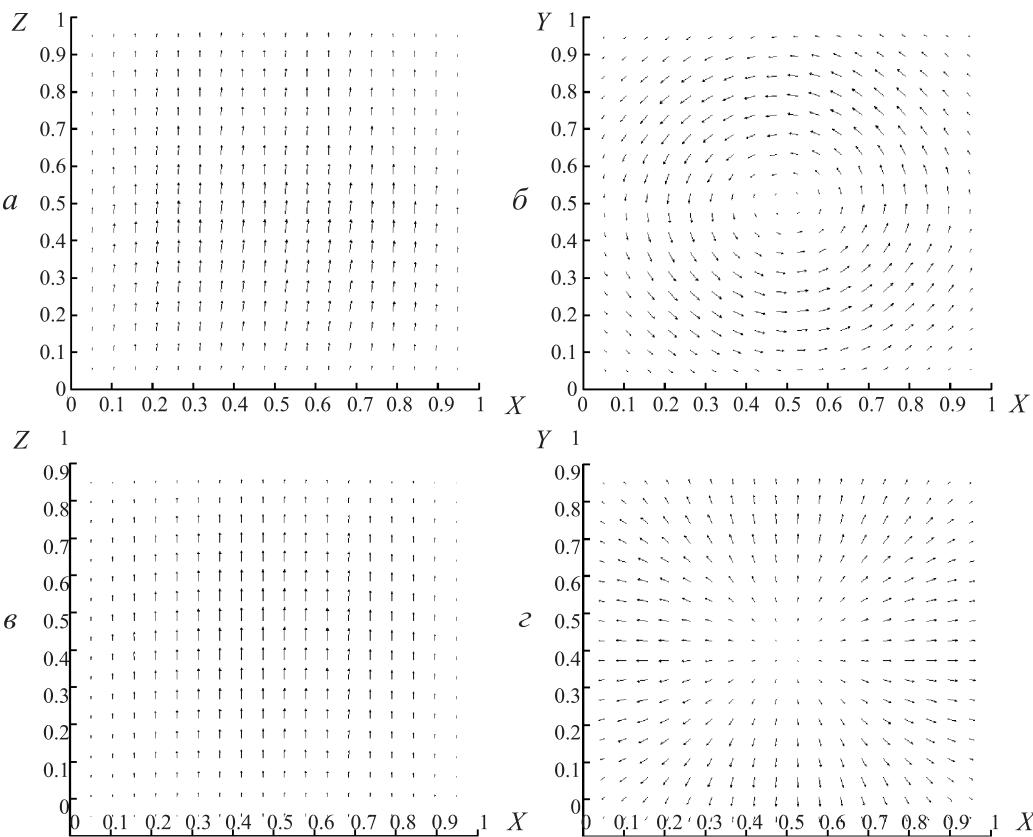


Рис. 2. Плоский круговой вихрь: *а* — вертикальная скорость, $t = 2 \text{ с}$; *б* — горизонтальная скорость, $t = 2 \text{ с}$; *в* — вертикальная скорость, $t = 22 \text{ с}$; *г* — горизонтальная скорость, $t = 22 \text{ с}$

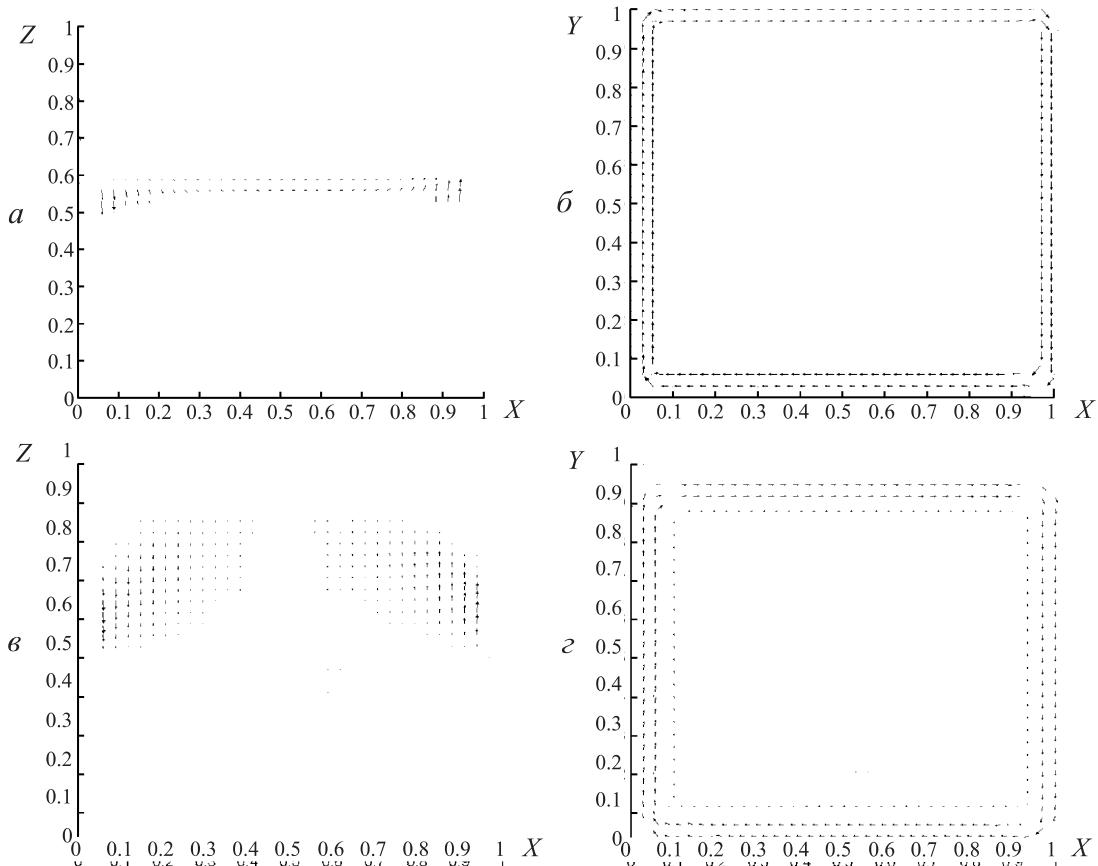


Рис. 3. Плоский круговой вихрь: *а* — вертикальная напряженность, $t = 2$ с; *б* — горизонтальная напряженность, $t = 2$ с; *в* — вертикальная напряженность, $t = 22$ с; *г* — горизонтальная напряженность, $t = 22$ с

максимум возвышения достигается через 7 с, период колебания составляет около 15 с, а выход на стационарный режим происходит к 42 с, в то время как во втором случае максимум достигается через 22 с, период колебания составляет около 45 с, а выход на стационарный режим происходит через 100 с. Также имеется различие в движении в горизонтальной плоскости: в первом случае при изначально покоящейся среде в ванне возникает горизонтальное течение, направленное в центр в слоях металла и из центра в слоях электролита; во втором случае подобное течение также возникает, а изначальное вращение сохраняется, но его скорость падает.

На основании расчетов мы делаем вывод: в начальной стадии процесса преобладает движение по вертикали, которое приводит к расширению переходного слоя, содержащего смесь металла и электролита, но вертикальное колебание затухает, а горизонтальное движение сохраняется и начинает преобладать при выходе процесса на стационарный режим. Это согласуется с экспериментальными данными [1–3] и подтверждает те приближения, в которых ранее в [14, 15] велось двумерное моделирование процесса электролиза. В заключение отметим, что предложенная в работе модель позволила не только провести математическое моделирование распределения физических полей в металле и электролите, но и исследовать динамику формирования переходного слоя между ними. Это не представлялось возможным сделать в рамках изучавшихся ранее математических моделей.

Список литературы

1. Grjotheim K., Welch B. Aluminum Smelter Technology. Düsseldorf, 1988.
2. Grjotheim K., Kvande H. Introduction to Aluminum Electrolysis. Düsseldorf, 1993.
3. Urata N., Mori K., Ikeuchi H. // Light Metals — Japan. 1976. P. 573.
4. Sele T. // Light Metals. 1977. P. 7.
5. Moreau R., Ewans J.W. // J. Electrochem. Soc. 1984. **131**, N 10. P. 2251.
6. Sneyd A.D., Wang A. // J. Fluid Mech. 1994. **263**. P. 343.
7. Bojarevics V.V., Romerio M.V. // Eur. J. Mech. B. Fluids. 1994. **13**, N 1. P. 33.
8. Davidson P.A., Lindsay R.J. // J. Fluid Mech. 1998. **362**. P. 273.
9. Gerbeau J.-F., Lelievre T., Le Bris C. // J. Comput. Phys. 2003. **184**. P. 163.
10. Быков В.И., Проворова О.Г., Злобин В.С. и др. Математическое моделирование физических полей в алюминиевых электролизерах. Красноярск, 2002.
11. Нигматуллин Р.И. Основы механики гетерогенных сред. М., 1978.
12. Дорохов И.Н., Кафаров В.В., Нигматуллин Р.И. // Прикладная математика и механика. 1975. **39**, № 3. С. 485.
13. Самарский А.А., Попов Ю.П. Разностные методы решения задач газовой динамики. М., 1980.
14. Алаторцев А.В., Кузьмин Р.Н., Савенкова Н.П., Проворова О.Г. // Прикладная физика. 2004. № 5. С. 33.
15. Алаторцев А.В. Численное моделирование МГД-нестабильности в процессе промышленного электролиза алюминия. М., 2006.

Mathematical modeling of aluminum electrolysis at the long period of time**R. N. Kuzmin¹, N. P. Savenkova², A. V. Shobukhov^{2a}**¹*Department of Solid State Physics, Faculty of Physics; ²Faculty of Computational Mathematics and Cybernetics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*
E-mail: ^a*shobukhov@cs.msu.su.*

A new approach for modeling magnetohydrodynamical and chemical processes of aluminum electrolysis is proposed. The considered medium is treated as a mixture of reagents with sought concentrations. This approach makes it possible to describe both the convection and the chemical reactions in the layers of electrolyte and liquid metal. As a result we can simulate all stages of electrolysis at the long period of time.

Keywords: aluminium, electrolysis, chemical processes, mathematical modeling.

PACS: 47.65.-d, 47.70.Fw, 47.85.M-, 52.30.Cv.

Received 1 October 2008.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2009).

Сведения об авторах

1. Кузьмин Рунар Николаевич — д. ф.-м. н., профессор; тел.: 939-12-26, e-mail: kuzmin_runar@mail.ru.
2. Савенкова Надежда Петровна — д. ф.-м. н., вед. научн. сотр.; тел.: 939-52-55, e-mail: mknandrew@mail.ru.
3. Шобухов Андрей Вадимович — к. ф.-м. н., научн. сотр.; тел.: 939-52-55, e-mail: shobukhov@cs.msu.su.