[19] **المملكة العربية السعودية SA**
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٢٠
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٠/٠٢/٢٣هـ
الموافـــق: ١٩٩٩/٠٦/٠٧م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** جان- لوك باسكان ، بونواسولمون.
[73] **مالك البراءة:** ألومنيوم بيشيني.
عنوانه: ٢٣، شارع بلزاك - باريس - فرنسا.
[74] **الوكيل:** ناصر علي كدسه.

[21] **رقم الطلب:** ٨٩١٠٠٠٣٤
[22] **تاريخ الإيداع:** ١٤١٠/٠٤/٠٦ هـ.
الموافق: ١٩٨٩/١١/٠٤ م.
[24] **بداية سريان حقوق الملكية الفكرية:**
١٤٢٠/٠٢/٢٣ هـ الموافق: ١٩٩٩/٠٦/٠٧م

[30] **بيانات الأسبقية:**
١٩٨٧/٠٩/١٨م فرنسا [FR] ٨٧١٣٥٤٣
[51] **التصنيف الدولي[6] :**
Int. Cl.[6]: C25C 3/06 – C25C 3/22
[56] **المراجع:**
براءة أمريكية ٤٦٥٤١٢٩ ١٩٨٧/٠٣/٣١م

[54] **اسم الاختراع: عملية لتنظيم حموضة حمّام الكتروليتي بواسطة إعادة دورة المواد المتدفقة المفلورة المنبعثة من خلايا هال – هرولت الالكتروليتية.**

[57] **الملخص:** يتعلق الاختراع بعملية لتنظيم حموضة acidityحمام الكتروليتي بواسطة إعادة دورة (تدوير) المواد المتدفقة effluents المفلورة المنبعثة من خلايا هال-هرولت Hall-Heroult الالكتروليتية لإنتاج الألمونيوم، والتي يتم فيها تجميع المواد المتدفقة المفلورة، بواسطة الطريقة الجافة، على الألومينا. وتتضمن العملية المراحل الآتية: تثبيت قيمة مرجعية لنسبة وزن الفلور/الألومينا ارتباطا مع الألومينا التي تترك جهاز التجميع. قياس مستمر لكميات الفلور والألومينا التي تدخل جهاز التجميع، تنظيم معدل تدفق الألومينا للحفاظ على نسبة F/Al_2O_3 عند القيمة المرجعية لها،وتثبيتها بشكل عام بين ٠,٥-٣٪. الإمداد بالألومينا المفلورة إلى داخل وسيلة تخزين محددة السعة ومزودة بوسيلة لتحديد المنسوب، تزويد خلايا التحليل الكهربائي بالألومينا المفلورة المأخوذة من وسيلة التخزين، ضبط حموضة كل خلية عن طريق إضافة فلوريد الألمونيوم و/أو تغيير القدرة المشتتة في الخلية.

٤ عناصر حماية

بسم الله الرحمن الرحيم

عملية لتنظيم حموضة حمام الكتروليتي بواسطة إعادة دورة المواد المتدفقة المفلورة المنبعثة من خلايا هال – هرولت الالكتروليتية

الوصف الكامل

خلفية الاختراع:

يتعلق الاختراع الحالي بعملية لتنظيم حموضة acidity حمام كروليت cryolite bath لخلايا هال–هرولت Hall-Heroult بواسطة (التدوير) المتحكم به للمواد المتدفقة effluents المفلورة المنبعثة من الخلايا المذكورة. وبذلك، فهي تتعلق بالمجال التقني لإنتاج الألمونيوم عن طريق التحليل الكهربي للمواد النارية igneous electrolysis للألومينا المذابة في حمام أساسه كروليت مصهورة عند درجة حرارة تبلغ ٩٣٠–٩٧٠°م تقريبا.

تستفيد طريقة إنتاج الألمونيوم بواسطة طريقة هال – هرولت من الكتروليت electrolyte يتكون أساسا من كروليت صوديوم Na_3AlF_6. وتعد ممارسة قياسية إضافة مواد متنوعة إلى الكروليت بغرض تقليل درجة انصهاره لحد ما، ومن أهم هذه المواد ثالث فلوريد الألمونيوم AlF_3. يؤدي هذا إلى اكتروليت تكون فيه نسبة وزن NaF/AlF_3 أقل من ١,٥، ويمكن أن تصل على سبيل المثال إلى ١. يستخدم مصطلح حمض غالبا على الاليكتروليت الذي تكون نسبة وزن NaF/AlF_3 أقل من ١,٥ ويعبر عن حموضته بقيمة هذه النسبة وتسمى بنسبة (تركيز) الحمام bath ratio .

ينبعث من خلايا هال – هرولت أثناء عملها مواد متدفقة غازية مفلورة في صورة حمض هيدروفلوريك أساسا. وعلى سبيل المثال، يمكن أن تصل هذه الإنبعاثات إلى ٣٠كجم (محسوبة على أساس غاز الفلور) لكل طن من الألمونيوم المنتج، ومن ثم بشكل أساسي لكل طنين من الألومينا المستهلكة.

في أغلب المنشآت (المصانع) الحديثة، يجمع غاز الفلور عن طريق التثبيت على ألومينا نقية تستخدم من ثم لإمداد الخلايا الإلكترونية بها وكوظيفة لحالة بعينها، يستخدم جزء من أو كل الألومينا المذكورة لتثبيت الإنبعاثات المفلورة المتجمعة في الخلايا. تخزن الألومينا المفلورة المتبقية في خانات (مواقع تخزين) bins ويتم إمداد الخلايا الالكتروليتية منها.

إن المشكلة التي تنشأ هي أن محتوى الفلور للألومينا التي تخضع لنظام نـــزع غـــاز الفلور في أنظمة التجميع الموجودة يتقلب بين قيم حدية تتراوح بين ٠,٥ إلى ٣٪ (بالوزن على أساس غاز الفلور). ومع ذلك فمن الأهمية بمكان ضبط إمدادات الفلور إلى الالكتروليت بحيث يحافظ على حموضته بالطريقة المحددة هنا سلفا عند قيمة ثابتة سبق تعيينها، وسوف لن يكون هذا ساريا إذا اتسمت الألومينا بمحتوى فلور متقلب.

يقترح طلب براءة الاختراع الأوروبية رقـــم ١/١٩٥١٤٢-أ طريقـــة لضبـــط نســـبة وزن NaF/AlF_3 بطريقة غير مباشرة على أساس مراقبة درجة حرارة الالكتروليت. وهكذا، لشـــدة تيار ثابتة في عملية التحليل الكهربي electrolysis intensit ، توجد علاقة بين درجة الحـــرارة (المقاسة) للحمام وحموضته. بالتالي فإن العملية تتكون من تثبيت درجة حرارة مرجعيـــة ت (Tc) ومعدل مرجعي لإضافة AlF_3 النقي إلى الحمام، ومقارنة القيم المقاسة على الدوام مـــع القيم المرجعية وضبط إضافات AlF_3 المعبر عنها بوحدة -كجم/٢٤ ساعة بهدف إعادة المعايير (المغيرات)parameters إلى القيمة المرجعية. ومع ذلك، تأخذ هذه العمليـــة فـــي الاعتبـــار إضافات AlF_3 النقي فقط ولا تأخذ في الحسبان مناسيب إعادة دورة الفلور المنبعث عن طريق الخلايا الالكتروليتية، ولا تقترح أية وسيلة لحل هذه المشكلة.

<u>الوصف العام للاختراع:</u>

يهدف الاختراع إلى إيجاد عملية لتنظيم حموضة الحمام الالكتروليتي لإنتاج الألمونيوم عـــن طريق ضبط إضافة المنتجات المفلورة وإعادة دورة المواد المتدفقة المفلورة والمثبتة علـــى الألومينا في محطة لمعالجة الأدخنة، وتتميز العملية بأنها تتضمن المراحل التالية:

تثبيت قيمة مرجعية لنسبة وزن الفلور /الألومينا وذلك ارتباطا بالألومينا التي تـــترك جـــهاز معالجة المواد المتدفقة،

وقياس كميات الفلور- والألومينا التي تدخل جهاز معالجة المواد المتدفقة باستمرار أو وفقـــا لفترات محددة،

وتنظيم تدفق الألومينا إلى جهاز معالجة المواد المتدفقة للحفاظ على نسبة F/Al_2O_3 عند قيمتـــها المرجعية،

وتمرير الألومينا المفلورة بصفة متجانسة في وسيلة تخزين لها سعة سبق تعيينها والتي تـــزود بوسيلة قياس المنسوب وتزود الخلايا الالكتروليتية بطريقة متجانسة بألو مينا مفلورة مـــأخوذة من وسيلة التخزين،

وضبط حموضة كل خلية على أساس إضافة فلوريد الألومنيوم و/أو تغيير القـــدرة الكهربيـــة المشتتة في الخلية.

لإجراء هذه العملية، تستخدم عدة معايير parameters كأساس، وتفرض عملية التحليل الكهربي بعضا من هذه المعايير:

معدل الإمداد بالألومينا، ويتم فرضه من وقت تثبيت شدة التيار الاليكتروليتيelectrolytic intensity وتكون مثلا ٤ طن/يوم /خلية بالنسبة للخلايا التي يستخدم فيها شدة تيار تبلغ ٢٨٠ر٠٠٠ أمبير.

كمية الفلور المنبعثة من الخلية (خلال فترة ٤٢ساعة)، حوالي ٣٠(+١٠) كجم لكل طن من الألمونيوم، أي حوالي ١٥ كجم لكل طن من الألومينا الداخلي إلى الخلية.

بينما يمكن تعديل المعايير الأخرى ضمن حدود معينة وهي كالآتي :

حموضة حمام التحليل الكهربي (نسبة وزن (NaF/AlF_3) وكمية الألومينا النقية الداخلة في الجهاز لتجميع المواد المنبعثة المفلورة لمجموعة من الخلايا (السلسلة برمتها أو جزء من السلسلة)، ويكون المعيار الأخير هو الأكثر تأثيرا بصفة أساسية.

الوصف التفصيلي:

تكون مراحل العملية كالآتي:

١- تثبت قيمة مرجعية لنسبة وزن F/Al_2O_3 للألومينا التي تترك جهاز معالجة المواد المتدفقة، وتتراوح النسبة المذكورة بين حوالي ٠,٥ إلى ٣٪، ويفضل أن تقارب ٥ر١٪، والتي تناظر تجميع ٣٠ كجم من الفلور لكل طن من الألومونيوم المنتج أو حوالي ٢ طن من الالومينا التي يتم إدخالها إلى الخلية.

٢- القيام باستمرار بتحديد معدل تدفق الفلور بالملليجرام/ ثانية الداخل في نظام معالجة المواد المتدفقة والخارج من مجموعة الخلايا المتصلة بالنظام المذكور عن طريق القياس المتزامن لتركيز الفلور في الغازات المجمعة وفي الدفق الكتلي mass flow ويمكن القيام بقياس التركيز بواسطة عمليات مختلفة. مثلا، بواسطة الطريقة الكهروكيميائية بالنسبة لقطب معين يتم الربط بين جهده ومعدل تدفق الفلور وذلك بمعايرته مسبقا.

٣- تقاس باستمرار كمية الألومينا النقية التي تم إدخالها في جهاز معالجة المواد المتدفقة والتي تم جعلها في تلامس مع الغازات المفلورة. يجري أيضا هذا القياس بواسطة عمليات معروفة في حد ذاتها، وعلى سبيل المثال، عن طريق امرار الألومينا على نصل منفصل محمول على وسيلة مرنة، حيث يمكن التخلص من عزم اللي المستعاد والذي يرتبط بمعدل الدفق بواسطة علاقة يمكن إيجادها عن طريق معايرة مسبقة.

٤- يتم إدخال الألومينا في جهاز معالجة المواد المتدفقة عن طريق جهاز له معدل دفق يمكن ضبطه بحيث يتم ضبط الجهاز بما يحافظ على أو يجعل قيمة نسبة F/Al_3O_3 مساوية للقيمة المرجعية. ومن الممكن، إلا أنه لا يستلزم الأمر، أن يكون جهاز ضبط معدل دفق الألومينا المتغايرة طبقا للوسيلة الموصوفة في براءة الاختراع الفرنسية رقم ٢٥٧٥٧٣٤ (=براءة الاختراع الأوروبية رقم ١٩٠٠٨٢) باسم شركة ألومونيوم بتشيني Aluminium Pechiney والتي أساسها نظرية "الإسالة باستخدام الجهد" Potential Fluidization .

٥- تمرر الألومينا المفلورة بصفة متجانسة إلى داخل وسيلة تخزين وسيطة لها سعة سبق تعيينها والمزودة بوسيلة لقياس المنسوب. تزود مجموعة الخلايا موضوع هذا الاختراع عن طريقها بالألومينا المفلورة ذات محتوى فلور معروف وثابت.

٦- بالإضافة إلى ذلك، تطبق المرحلة التكميلية الآتية في عملية الاختراع. إن سعة وسيلة تخزين الألومينا المفلورة بصفة متجانسة ليست غير محدودة. وهكذا فخلال فترة معينة، قد يحدث أن تتزايد إنبعاثات الفلور بطريقة بحيث يزيد مخزون الألومينا المفلورة إلى نقطة تشبع خانة (موقع) التخزين bin وذلك بالنسبة إلى قيمة مرجعية ثابتة لـ F/Al_2O_3 . وإذا رغب في تحاشي الكلفة الزائدة في عمليات المناولة والتداول ونقل الألومينا المفلورة، فإنه يفضل زيادة القيمة المرجعية لـ F/Al_2O_3 لجعل إنتاج الألومينا المفلورة مساويا لاستهلاكها، مع تبني العملية العكسية عندما تصبح خانة التخزين قريبة من النفاذ. وعلى سبيل المثال، يمكن تثبيت قيمة مرجعية عالية وقيمة مرجعية منخفضة لمنسوب الألومينا المفلورة في صومعة التخزين silo ، وبذلك فإن تجاوز أحد هذه الحدود يؤدي إلى التحذير وكنتيجة لذلك يمكن تعديل القيمة المرجعية يدويا أو تلقائيا (أوتوماتيكيا). يفضل تثبيت الحد العلوي عند ٩٠٪ من سعة وسيلة التخزين، ويثبت الحد السفلي عند ١٠٪من السعة المذكورة .

٧- من خلال ضبط إضافة الفلور عن طريق ضبط التزويد بالألومينا المفلورة إلى الخلايا، يمكن ضبط حموضة كل خلية على حدة كدالة من اضطراباتها الذاتية. مثل التباينات والحالات الحرارية وأثر المصعد anode effect وتغير المصعد anode change.

تم تنفيذ الاختراع على مجموعة من ١٠٥ خلية تحليل كهربي تنتمي إلى سلسلة من ١٢٠ خلية تحت شدة تيار تبلغ ٢٨٠,٠٠٠ أمبير، تم وصل الـ ١٠٥ خلية

المذكورة بجهاز لتجميع ومعالجة المواد المتدفقة الغازية، وكانت مستقلة عن بقية السلسة من الخلايا. ثبتت حموضة الحمام عند ١,٩٠ (نسبة "تركيز" الحمام bath ratio) والتي تناظر درجة انصهار ٩٥٠°م، وثبتت نسبة وزن F/Al_2O_3 في الجهاز عند ٥٠ر١٪.

زودت الخلايا دون استثناء بألو مينا مفلورة، ووجد أنه خلال البضعة أيام الأولى أن منسوب الالومينا في خانة التخزين أخذ في الزيادة. ثم زيدت القيمة المرجعية إلى ١,٦٠٪مما أدى إلى أن المنسوب في صومعة التخزين ثبت أوليا ثم بدأ في الهبوط بعد بضعة أيام. ثم خفضت القيمة المرجعية إلى ١,٥٥ وضمنت هذه القيمة حالة شبه ثبات للمنسوب لمدة بضعة أسابيع.

وفي نهاية فترة التجربة، استقر متوسط منسوب الحموضة عند ١,٠٩ (نسبة "تركيز" الحمام) مع حيود معياري يبلغ ٠,١ خلال هذه الفترة تم الأخذ في الاعتبار الاضطرابات الذاتية لكل خلية على حدة باستخدام جداول معروفة لمن له الخبرة في هذه التقنية.

مزايا الاختراع:

أدى الاختراع إلى عدد معين من المزايا في تشغيل الخلايا الالكتروليتية كما يلي:

يكون تشغيل الخلايا أكثر استقرارا بسبب أن حموضة الحمام تظل ثابتة، ومن ثم تكون درجة انصهارها ثابتة أيضا، والتي تضمن في نفس الوقت ثبات طول الميلان الجانبي المتكون بواسطة الحمام الاليكتروليتي المصلب.

وتظل الخلايا التابعة لنفس السلسلة متجانسة لأنها تزود بنفس الألومينا المفلورة التي لها محتوى فلور ثابت،

وينتج عن هذا الثبات المحسن زيادة طفيفة في كفاءة فارادي Farady efficiency والتي تقدر بحوالي ½ نقطة.

عناصر الحماية

١ ١- عملية تنظيم حموضة acidity حمام الكتروليتي electrolytic bath بواسطة إعادة دورة
٢ recyclingالمواد المتدفقة المفلورة fluorinated effluents المنبعثة من خلايا هـــال -
٣ هرولتHall-Heroult الالكتروليتية لإنتاج الألومنيوم والتي يتم فيها تجميع هذه المـواد
٤ المتدفقة المفلورة، بطريقة جافة،على الألومينا، وتتميز العملية بأنها تتضمن المراحـل
٥ الآتية :

٦ إيجاد قيمة معيارية reference value لنسبة وزن الفلور /الألومينـا (F/Al_3O_3)
٧ ارتباطا بالألومينا التي تترك جهاز معالجة المواد المتدفقة، بينما يتم باستمرار قيـاس
٨ كميات الفلور والألومينا الداخلة في جهاز معالجة المواد المتدفقة،

٩ وضبط معدل تدفق الألومينا بطريقة تحفظ نسبة F/Al_3O_3 عند قيمتها المعيارية،

١٠ وتمرير الألومينا المفلورة إلى داخل وسيلة تخزين ذات سعة سـبق تعيينـها،
١١ ومزودة بوسيلة قياس المنسوب،

١٢ وتزويد خلايا التحليل الكهربي بألو مينا مفلورة مأخوذة من وسيلة التخزين،

١٣ وضبط حموضة كل خلية من خلال إضافة فلوريد الألومنيـوم و/أو تغيـير
١٤ القدرة المشتتة في الخلية.

١ ٢- عملية طبقا لعنصر الحماية رقم ١، تتميز في أن القيمة المعيارية لنسبة وزن F/Al_3O_3
٢ تكون بين حوالي ٥ر٠٪ وحوالي ٣٪ .

١ ٣- عملية طبقا لعنصر الحماية رقم ١ أو ٢، تتميز بأنه عند تجاوز منسوب الألومينا فـي
٢ وسيلة التخزين لقيمة علوية أو سفلية سبق تعيينها، يتم تعديل قيمة F/Al_3O_3 المعياريـة
٣ بحيث يعاد المنسوب المذكور لجعل المستوى المذكور بين الحدين الأعلى والأدنى .

١ ٤- عملية وفقا لعنصر الحماية رقم ٣، تتميز بأن الحد الأعلى مثبت عند حوالي ٩٠٪ من
٢ سعة وسيلة التخزين، والحد الأدنـى عنـد حوالـي ١٠٪ مـن السـعة المذكـورة.