

УДК 669.71

В. С. Ігнат'єв, професор, к.т.н.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ АЛЮМІНІЮ З КРІОЛІТОГЛИНОЗЕМНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ

Національна металургійна академія України, м. Дніпропетровськ

Експериментально определены растворимость алюминия и натрия в электролите, а также скорость потерь алюминия за счет растворения в электролите. Предложен механизм потерь металла при электролизе алюминия. Установлена зависимость между потерями металла и выходом по току.

Ключевые слова: электролит, электролиз, растворимость алюминия и натрия, механизм потерь алюминия, выход по току

Експериментально визначено розчинність алюмінію та натрію в електроліті, а також швидкість втрат алюмінію за рахунок розчинення в електроліті. Запропоновано механізм втрат металу під час електролізу алюмінію. Встановлено залежність між втратами металу та виходом за струмом.

Ключові слова: електроліт, електроліз, розчинність алюмінію та натрію, механізм втрат алюмінію, вихід за струмом

Solubility of aluminium and sodium in an electrolyte and speed of aluminium losses at the expense of dissolution in an electrolyte have been defined by experiment. The mechanism of metal losses at the electrolysis of aluminium has been offered. Dependence between the metal losses and output on a current has been established.

Key words: electrolyte, electrolysis, solubility of aluminium and sodium, mechanism of losses for aluminium, output on a current

Вступ. Процес електролітичного одержання алюмінію супроводжується втраченою частиною металу. Втрати металу оцінюються за величиною виходу за струмом B_{Cm} , яку визначають з використанням співвідношення:

$$B_{Cm} = \frac{m_{\phi}}{m_T} \cdot 100\% , \quad (1)$$

де m_{ϕ} – фактична маса алюмінію, що виділилася на катоді, кг; m_T – теоретична маса катодного металу, кг, яку розраховують за законом Фарадея: $m_T = q \cdot J \cdot \tau$, q – електрохімічний еквівалент алюмінію, $q = 0,3355 \cdot 10^{-3}$ кг/(А·год.); J – сила струму, А; τ – тривалість електролізу, год.

Вихід за струмом в алюмінієвих електролізерах складає 85...90 % та визначає продуктивність процесу, а також питому витрату електроенергії. Проблема підвищення цього показника за сучасних масштабів виробництва алюмінію має велике значення.

Однією з причин втрат катодного металу є часткове розчинення алюмінію в електроліті. За сучасними уявленнями [1] процес розчинення алюмінію в кріолітоглиноземному електроліті проходить за двома реакціями:

– взаємодія алюмінію з його фторидом з утворенням субфториду алюмінію :

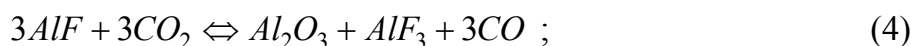


– обмін фториду натрію й алюмінію фтором:



Кріолітоглиноземний електроліт містить 75 % Na_3AlF_6 , 5...12 % AlF_3 , 1...10 % Al_2O_3 , 2...10 % CaF_2 .

Субфторид алюмінію утворюється за реакцією (2), починаючи з температури 1000 °С, і розчинюється в електроліті. Натрій, який утворюється за реакцією (3), переходить в алюміній та електроліт. Субфторид алюмінію та натрій, які розчинені в електроліті, переносяться конвективними потоками до анода, де окислюються двооксидом вуглецю за реакціями:



Анодні гази зазвичай містять 50...70 % двооксиду вуглецю і 30...50 % його оксиду, причому оксид утворюється як результат протікання вторинних реакцій (4)-(5) та реакції Будуара ($CO_2 + C \Leftrightarrow 2CO$).

Електроліт містить електропозитивні домішки (Fe^{3+} , Si^{4+} та ін.), які частково відновлюються струмом і переходять у метал. Реакції з відновленням домішок також знижують вихід за струмом.

Значення різних втрат катодного металу оцінюють таким чином [2]: розчинення алюмінію в електроліті – 5...8 %; відновлення натрію – 2...3 %; електронна провідність – менше 2 %; відновлення домішок – менше 1 %. Втрати алюмінію під час розливання зазвичай не перевищують 2 %.

Постановка завдання. Метою роботи є фізико-хімічні дослідження процесу взаємодії металу з електролітом під час електролізу алюмінію.

Основна частина досліджень.

1. Визначення розчинності алюмінію та натрію в електроліті

Експериментально досліджували розчинність алюмінію та натрію в кріолітоглиноземному електроліті залежно від складу електроліту та температури процесу. Досліди виконували в інтервалі температур 1000...1200 °С за кріолітовим відношенням електроліту ($KB = NaF/AlF_3$) у межах 1,5...3,5 і вмістом глинозему 5...7 %. Чистий алюміній витримували протягом 30 хв. під шаром електроліту в тиглі, що виконано з нітриду бору. Маса електроліту перевищувала масу металу в 2,5...3,0 разів. Тигель поміщали до герметичного сталевого стакану в печі опору. Пробі електроліту на хімічний аналіз відбирали за допомогою кварцової трубки, що вводили через кришку стакану. Експериментальні дані про розчинність алюмінію та натрію залежно від кріолітового відношення електроліту подано у табл. 1.

Таблиця 1 – Розчинність алюмінію та натрію в електроліті за різним KB (1000 °С; 5,5 % Al_2O_3)

| Кріолітове відношення | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| Розчинність алюмінію, % | 0,14 | 0,10 | 0,08 | 0,06 | 0,04 |
| Розчинність натрію, % | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,09 | 0,13 |

Із результатів, наведених у табл. 1, виходить, що під час зростання KB електроліту розчинність в нім алюмінію знижується, а розчинність натрію – зростає. При цьому існує оптимальне значення кріолітового відношення ($KB = 2,5$), коли розчинність обох металів є невеликою та знаходиться у межах 0,07...0,08 %. Встановлено,

що підвищення температури до 1200 °С для електроліту з $KB = 2,5$ збільшує розчинність у нім алюмінію до 0,10 %.

Електроліз алюмінію за промислових умов проводили за температури 960...970 °С та кріолітовим відношенням 2,5...2,8. За таких умов розчинність алюмінію в електроліті складає 0,07...0,08 %.

Визначення маси втрат алюмінію з електролітом не дає уявлення про механізм процесу та пов'язано із рядом складнощів (важко відокремити метал від застиглого електроліту, а також врахувати вплив матеріалу тигля). Повніше уявлення про фізико-хімічні процеси, що протікають в електролізній ванні під час одержання алюмінію, дають дослідження швидкості втрат металу.

У роботі швидкість розчинення алюмінію в кріолітоглиноземному електроліті визначали за кінетичними кривими зменшення маси краплі чистого алюмінію у контакті з електролітом, а також за результатами аналізу газової суміші, одержаної після пропускання двооксиду вуглецю над розплавом «електроліт-метал». Розплав витримували в тиглі, виконаному з нітриду бору, всередині герметичного сталевого стакану. Досліди здійснювали в інтервалі температур 970...1050 °С та атмосфері двооксиду вуглецю за $KB = 2,0...2,8$, а також природної конвекції та барботування.

Швидкість втрат маси алюмінію $V_{вт}$, кг/(м²·год.), розраховували за формулою:

$$V_{вт} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (6)$$

де Δm – виміряна втрата маси краплі алюмінію, кг; S – поверхня краплі алюмінію, м², $S = 20,6 \cdot 10^{-4}$; τ – тривалість витримки розплаву в атмосфері двооксиду вуглецю, год.; $\tau = 1$ год., відношення маси краплі й електроліту складає 3,0, $KB = 2,5$.

Значення втрати маси та швидкості втрат алюмінію у дослідженому інтервалі температур наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Залежність втрат і швидкості втрат алюмінію від температури ($KB = 2,5$)

| Температура, °С | Втрата маси, 10 ⁻⁶ , кг, | Швидкість втрат, 10 ⁻⁵ , кг/(м ² ·год.) |
|-----------------|-------------------------------------|---|
| 970 | 31,1 | 1,51 |
| 1000 | 45,0 | 2,18 |
| 1050 | 72,1 | 3,50 |

У табл. 3 подано дані про взаємозв'язок між швидкістю втрат металу та кріолітовим відношенням за природної конвекції та барботування двооксиду вуглецю (температура – 1000 °С).

Таблиця 3 – Залежність втрат алюмінію від кріолітового відношення за різних режимів руху електроліту

| Кріолітове відношення | 2,0 | 2,2 | 2,5 | 2,8 |
|---|------|------|------|------|
| Швидкість втрат алюмінію (мг/см ² ·год.) під час природної конвекції | 1,59 | 1,77 | 2,21 | 2,70 |
| Швидкість втрат алюмінію (мг/см ² ·год.) під час барботування | 3,78 | 4,01 | 4,27 | 5,43 |

Енергія активації процесу окислення алюмінію двооксидом вуглецю, яку визначено за температурною залежністю швидкості втрат зазначеного металу, складає ~200 кДж/моль.

З даних табл. 3 видно, що із зростанням KB електроліту швидкість втрат алюмінію зростає. При цьому швидкість його втрат зростає удвічі під час барботування за рахунок перемішування електроліту в тиглі мішалкою. Таким чином, швидкість втрат зазначеного металу визначається складом і швидкістю руху електроліту, а також температурою процесу.

2. *Металографічний аналіз проб електроліту промислових електролізерів.* Металографічний аналіз проб електроліту, відібраних у промислових електролізерах ВАТ «Запорізький виробничий алюмінієвий комбінат» на різних етапах процесу, показав, що разом із утворенням розчину металу в електроліті відбувається диспергування металевого алюмінію. Розмір часток алюмінію не перевищує 25 мкм, а доля таких часток в електроліті складає 1...3 %. Встановлено, що вміст алюмінію, що диспергує, зростає в 1,5 разів під час зниження концентрації Al_2O_3 в електроліті з 5...7 до 2 %. Це можна пояснити зменшенням міжфазного натягнення та збільшенням питомої поверхні тонкодисперсної суспензії металеві фази в електроліті. Наявність алюмінію, що диспергує, в електроліті було відмічено у роботі [3].

3. *Пропонований механізм втрат металу під час електролізу алюмінію.* Проведені дослідження дозволили встановити, що втрати металу є результатом паралельного протікання трьох процесів :

- розчинення алюмінію в електроліті;
- диспергування металевого алюмінію в електроліті;
- окислення алюмінію та продуктів його розчинення в електроліті за рахунок анодних газів.

В свою чергу, кожен із зазначених процесів складається з декількох стадій. Процес розчинення включає реакції утворення субфториду алюмінію та металевого натрію на межі розділу «метал-електроліт», молекулярну дифузію та конвективне перенесення продуктів цих реакцій до анода, окислення їх двооксидом вуглецю анодних газів з одержанням Al_2O_3 , CO , AlF_3 , NaF і вуглецю.

Процес диспергування металевого алюмінію, окрім утворення суспензії металу, передбачає конвективне перенесення крапель металевого туману та їх окислення на аноді двооксидом вуглецю з одержанням Al_2O_3 .

Нарешті, процес окислення за рахунок анодних газів включає диспергування газової фази на аноді, конвективне перенесення бульбашок анодного газу й окислення алюмінію та продуктів його розчинення двооксидом вуглецю з одержанням Al_2O_3 , CO і вуглецю.

Для всіх процесів присутня транспортна стадія – молекулярна дифузія та конвективне перенесення розчиненого та металевого алюмінію до анода – яка є лімітуючою.

Застосовуючи перший закон Фіка до перенесення металу, можна записати наступне співвідношення для втрат алюмінію, $кг/(м^2 \cdot год.)$:

$$\Delta m = \frac{D \cdot (C_0 - C)}{S}, \quad (7)$$

де D – коефіцієнт дифузії розчиненого алюмінію, $м^2/с$; C_0 , C – відповідно концентрація алюмінію на межі «метал-електроліт» і на зовнішній стороні дифузійного шару, $кг/м^3$; S – товщина дифузійного шару, $м$.

Із співвідношення (7) виходить, що втрати металу зростають за збільшенням температури процесу та швидкості циркуляції електроліту. Насправді, зростання температури процесу призводить до підвищення коефіцієнта дифузії та концентрації ме-

талу на межі з електролітом. Збільшення ж швидкості циркуляції електроліту обумовлює зниження концентрації розчиненого металу на межі дифузійного шару та зменшення товщини зазначеного шару.

Приймаючи, що основні втрати алюмінію пов'язані з його розчиненням в електроліті та транспортуванням від катода до анода, можна записати рівняння для потоку алюмінію p , що виділився на 1 м^2 катода за секунду, за 100 %-ним виходом за струмом:

$$p = 0,09 J . \quad (8)$$

Потік розчиненого алюмінію p^* визначається рівнянням:

$$p^* = K_S \cdot (C^* - C_p) \cdot S_m = \frac{D}{S_N} \cdot (C^* - C_p) \cdot S , \quad (9)$$

де K_S – константа швидкості перенесення маси, м/с; C^* – розчинність алюмінію в електроліті, %; C_p – концентрація алюмінію, розчиненого в електроліті, %; S_m – площа металу, м^2 ; S_N – товщина дифузійного шару Нернста, м.

Константа швидкості перенесення маси K_S є функцією умов конвекції на міжфазній межі та може бути розрахована за емпіричною формулою [2]:

$$K_S = \frac{220}{J} \cdot D^{0,67} \cdot V^{0,83} \cdot \mu^{-0,5} \cdot \ell^{-0,17} \cdot d^{0,5} , \quad (10)$$

де V – швидкість руху межі «метал-електроліт», м/с; μ – динамічна в'язкість, Н·с/м²; ℓ – міжполюсна відстань, м; d – щільність електроліту, кг/м³.

Із співвідношень (9) і (10) виходить, що для зменшення втрат металу необхідно обмежити площу поверхні розділу «метал – електроліт», зменшити циркуляцію металу у ванні та його диспергування, а також звести до мінімуму розчинність металу в електроліті.

Можливі два режими втрат алюмінію:

– швидкість втрат V_{em} визначається потоком алюмінію від поверхні металу та її розраховують з використанням співвідношення

$$V_{em} = K_{Al} \cdot S \cdot C_p ; \quad (11)$$

– швидкість втрат V_{em} визначається потоком розчиненого алюмінію до анода, її обчислюють за формулою:

$$V_{em} = K'_{Al} \cdot S_{CO_2} \cdot C_p , \quad (12)$$

де S_{CO_2} – площа поверхні бульбашок двооксиду вуглецю на аноді, м^2 ; K_{Al} , K'_{Al} – константи швидкості втрат металу.

4. *Зв'язок втрат металу з виходом за струмом.* У загальному вигляді залежність між втратою алюмінію та виходом за струмом можна представити співвідношенням:

$$B_{Cm} = 1 - \frac{\Delta m}{q \cdot j_K} , \quad (13)$$

де B_{Cm} – вихід за струмом, у долях одиниці; Δm – втрати алюмінію, г/(см²·год.); j_K – катодна щільність струму, А/см²; $q \cdot j_K$ – кількість алюмінію, що утворюється теоретично на 1 см^2 поверхні катода за одну годину.

Катодна щільність струму на промислових алюмінієвих електролізерах складає у середньому $0,7 \text{ А/см}^2$. Підставляючи цю величину до співвідношення (13), одержують:

$$B_{Cm} = 1 - \frac{\Delta m}{0,0284} \quad (14)$$

Використовуючи експериментально знайдені значення втрати маси алюмінію (табл. 2) та використовуючи формулу (14) знаходять $B_{Cm} = 0,85 = 85 \%$, що відповідає реальним значенням виходу за струмом і свідчить про можливість практичного застосування цієї формули.

Висновки.

1. Основною причиною втрат металу під час електролітичного одержання алюмінію є часткове розчинення металу в електроліті за рахунок утворення субфториду алюмінію AlF .

2. Розчинність алюмінію у кріолітоглиноземному електроліті зростає з підвищенням температури та із зниженням кріолітового відношення. Для умов промислового електролізу ($960 \dots 970 \text{ }^\circ\text{C}$; $KB = 2,5 \dots 2,8$) розчинність алюмінію в електроліті складає $0,07 \dots 0,08 \%$.

3. Швидкість втрат алюмінію за рахунок розчинення в електроліті визначається складом і швидкістю руху електроліту, а також температурою процесу. Для умов промислового електролізу значення швидкості втрат змінюється у межах $(1,5 \dots 5,4) \cdot 10^{-5} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{год.)}$.

4. Металографічний аналіз проб електроліту промислових електролізерів показав наявність тонкодисперсної суспензії металевого алюмінію з розміром часток до 25 мкм у кількості $1 \dots 3 \%$ від маси електроліту.

5. Запропоновано механізм втрат металу під час електролізу алюмінію, що включає три паралельні процеси: розчинення алюмінію в електроліті, диспергування металевого алюмінію, окислення розчиненого алюмінію, що диспергується, двооксидом вуглецю анодних газів.

6. Встановлено теоретичну залежність між втратами металу та виходом за струмом.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ветюков, М. И.* Электрометаллургия алюминия и магния [Текст] : учеб. пособие / М. И. Ветюков, А. М. Цыплаков, О. Н. Школьников. – М. : Металлургия, 1987. – 320 с. – Библиогр. : с. 315-319.
2. *Griothelm, K.* Aluminium Electrolysis [Текст] / K. Griothelm. – 1982. – 443 p. – Bibliorg. : Pp. 434-442.
3. *Металлургия алюминия* [Текст] / Ю. В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин [и др.] – Новосибирск : Наука Сиб. издат. РАН, 1999. – 438 с. – Библиография в конце каждого раздела.

Стаття надійшла до редакції 15.03.2013 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов