

НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЭЛЕКТРОЛИТА АЛЮМИНИЕВЫХ ВАНН

А. И. БЕЛЯЕВ

Институт цветных металлов им. М. И. Калинина, Москва

Со времени появления в 1886 году первых патентов Эру и Холла, т. е. на протяжении более 70 лет существования современного электролитического способа производства алюминия, в состав электролита алюминиевых ванн вносились заметные изменения, хотя в своей основе он и до сих пор остается криолито-глиноземным расплавом.

С целью найти электролит более легкоплавкий, более электропроводный, более дешевый — предпринимались попытки по замене криолита другими расплавленными средами для электролиза в них глинозема. Были опробованы хлориды, карбонаты, гидраты, сульфаты, сульфиды различных металлов а также алюминаты и борофториды. Однако, ни в одном случае положительных результатов достигнуто не было. Причинами этому были или недостаточная растворимость глинозема в таких электролитах, или их высокая летучесть, или большая гидроскопичность, или малая устойчивость при высоких температурах, или, наконец, наличие в их составе элементов более электроположительных, чем алюминий.

Поэтому, в области изысканий, связанных с электролитом алюминиевых ванн, уже сравнительно давно возникло иное направление — введение в криолитовый расплав солевых добавок, которые позволяли бы улучшить его свойства, а, следовательно, и показатели работы алюминиевых ванн.

В последнее время в этой области выполнено значительное число исследований и в ряде случаев показана практическая целесообразность иметь в составе электролита алюминиевых ванн новые компоненты с целью решения важных технологических задач электролитического производства алюминия.

Как видно на рис. 1, снизить температуру начала кристаллизации криолитового расплава возможно путем введения в него добавок различных солей. Практически для этой цели прежде всего был использован AlF_3 . Из фторидов двухвалентных металлов наибольший интерес представляют CaF_2 и MgF_2 , также уже нашедшие применение в практике. Из них более эффективным является MgF_2 , который в большей мере снижает температуру начала кристаллизации криолитовых расплавов, а также обладает другими преимуществами по сравнению с фтористым кальцием как компонент электролита.

Принципиально для снижения температуры начала кристаллизации криолитовых расплавов может служить и BaF_2 , однако применять его нецелесообразно прежде всего вследствие высокой плотности этого фторида

(рис. 2). Весьма эффективно температуру плавления электролита могут снизить LiF и BeF_2 , но практическое применение их (особенно второго) ограничено редкостью природных соединений лития и бериллия. Промыш-

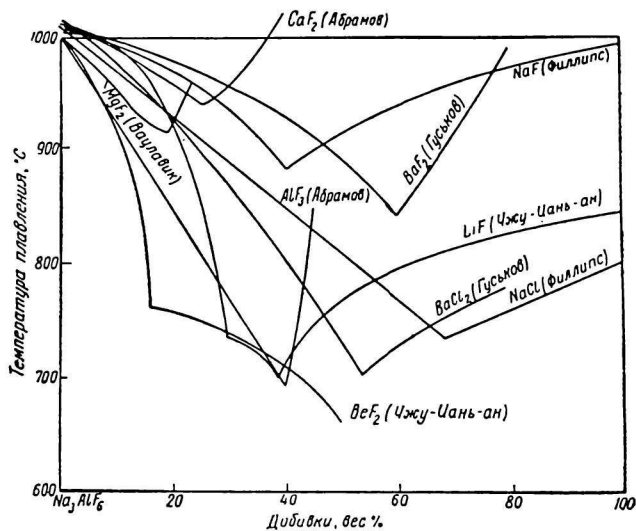


Рис. 1. Диаграммы плавкости (линии ликвидуса) систем криолит—солевой компонент.

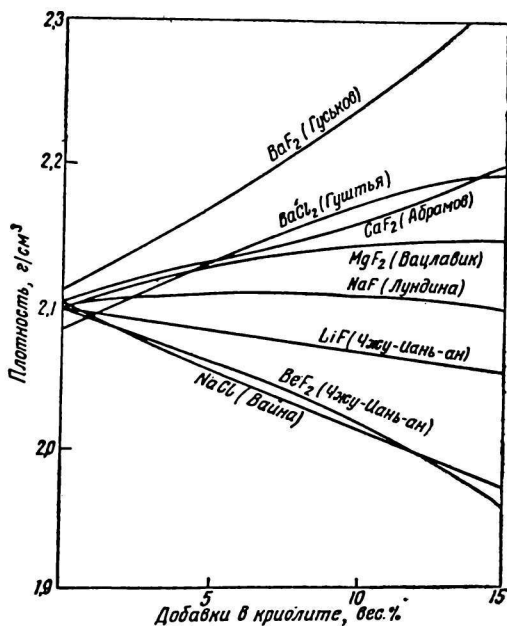


Рис. 2. Плотность расплавов систем криолит—солевой компонент при 1000°

ленная проверка LiF как компонента электролита алюминиевых ванн (учитывая также его высокую электропроводность) представляет большой интерес. Значительно снижают температуру начала кристаллизации криолитовых расплавов хлориды, в частности, NaCl и BaCl_2 , применение которых для этой цели принципиально возможно. Соли калия (KF , KCl) как добавки, позволяющие снизить температуру плавления электролита алюминиевых ванн, должно быть, однако, исключены ввиду отрицательного влияния калия на угольную подину алюминиевых ванн.

Что касается влияния различных солевых добавок (компонентов) на плотность электролита алюминиевых ванн, то более благоприятны те из них, которые снижают его плотность. На рис. 2 видно, что к таким солевым добавкам относятся NaCl , BeF_2 и LiF . Снижает плотность криолитового расплава также и AlF_3 . Из других компонентов в наименьшей степени повышает плотность MgF_2 и в наибольшей степени BaF_2 . Хлористый барий повышает плотность криолитового расплава, примерно, в такой же степени как и CaF_2 .

В неодинаковой степени влияют различные компоненты и на вязкость электролита. Те из них, которые в силу большой поляризующей силы их катионов способны дать в расплаве громоздкие комплексные анионы повышают вязкость криолитового расплава. Это относится, в первую очередь, к MgF_2 и BeF_2 , образующих в расплаве анионы MgF_3^- , BeF_3^- и BeF_4^{2-} . В меньшей степени повышает вязкость криолитовых расплавов CaF_2 , а LiF и NaCl — ее понижают.

Следует отметить, что сильное снижение вязкости электролита отнюдь не должно рассматриваться как положительное качество компонента, вызывающего это снижение.

Напротив, некоторое повышение вязкости электролита под влиянием солевой добавки играет скорее положительную роль, так как уменьшает скорость диффузии растворенного алюминия в анодное пространство или к поверхности электролита, т. е. к местам потребления растворенного металла.

Большое значение имеет повышение электропроводности электролита, что позволяет снизить величину падения напряжения в междуэлектродном пространстве ванны.

На рис. 3 показано влияние различных солевых добавок на удельную электропроводность криолитовых расплавов. Эти добавки по своему влиянию на электропроводность могут быть разбиты на две группы: 1. повышающие электропроводность и 2. понижающие ее.

К первой группе принадлежат LiF , NaCl и BaCl_2 ; ко второй — AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 и BeF_2 . Весьма высокая электропроводность LiF позволяет снизить удельное электрическое сопротивление электролита в наибольшей степе-

ни. Существенный интерес с этой точки зрения представляет NaCl , а также, возможно, BaCl_2 . Фтористый алюминий весьма сильно снижает удельную электропроводность криолитового расплава, поэтому замена части его солями, имеющими меньшее удельное электрическое сопротивление (например, MgF_2), имеет положительное значение.

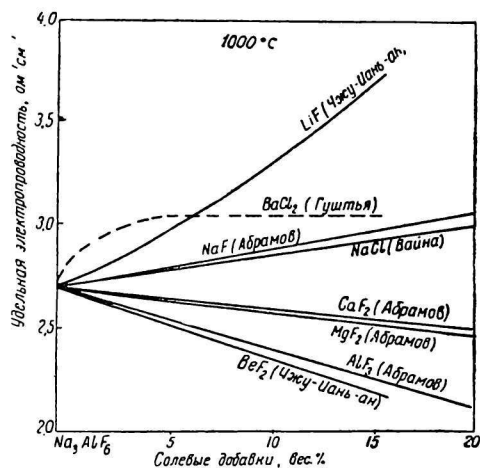


Рис. 3. Удельная электропроводность расплавов систем криолит—солевой компонент при 1000°

Снижение электропроводности криолитового расплава под влиянием фторидов двухвалентных металлов происходит в направлении BaF_2 — CaF_2 — MgF_2 — BeF_2 — в порядке уменьшения их ионных радиусов (соответственно: 1,43—1,06—0,78—0,34 Å) и, следовательно, увеличения поляризующей силы катионов.

Однако, эти соли позволяют в известной мере косвенно повысить электропроводность электролитов промышленных ванн. Катионы этих металлов поверхностно неактивны на границе с углеродистым материалом (рис. 4), вследствие этого они ухудшают смачивание расплавленным электролитом угольных частиц, взвешенных в электролите, облегчая их всплывание на поверхность электролита, и тем самым, очищая электролит от угля и снижая его удельное электрическое сопротивление. Указанный эффект возрастает от Ba^{2+} к Be^{2+} и поэтому с этой точки зрения применение MgF_2 имеет преимущество перед CaF_2 .

Одним из весьма существенных факторов, определяющих растворимость (потери) алюминия в электролите, а, следовательно, и выход по току, является межфазное натяжение (σ_M) расплавленного алюминия на границе с расплавленным электролитом: чем оно выше, тем меньше растворимость алюминия в электролите.

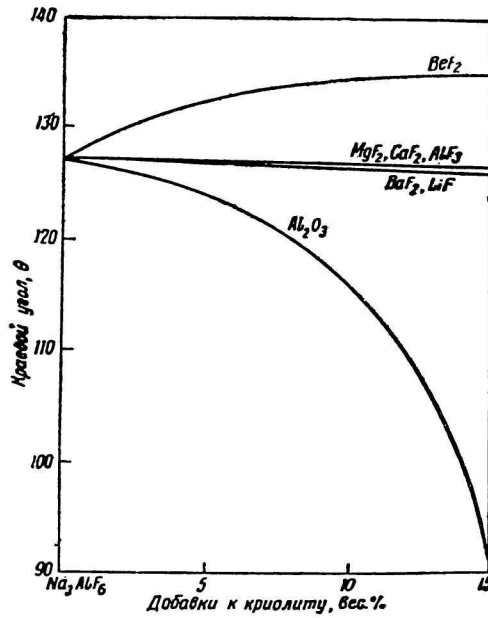


Рис. 4. Краевые углы смачивания расплавов систем криолит—солевой компонент на угле при 1000°.

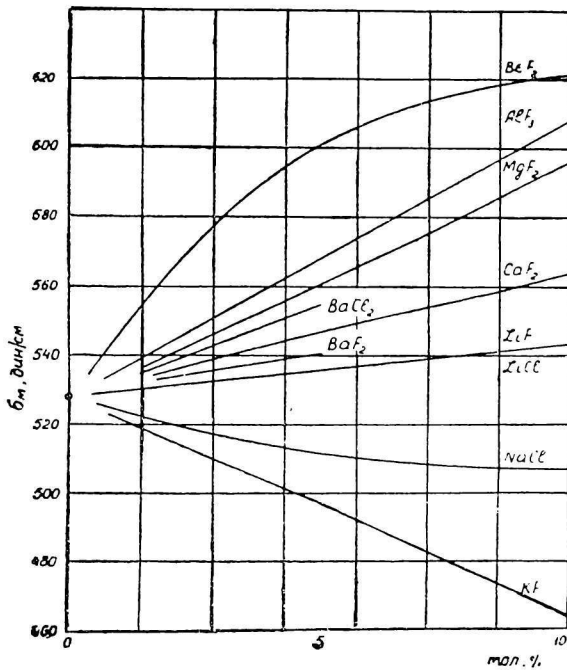


Рис. 5. Межфазное натяжение на границе расплавленный алюминий — расплавленный электролит в зависимости от содержания различных солевых компонентов при 1000°

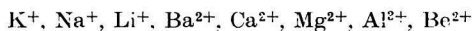
На рис. 5 показано влияние различных солевых добавок на межфазное натяжение алюминия на границе с расплавленным электролитом. В наибольшей степени межфазное натяжение увеличивается под влиянием BeF_2 , AlF_3 и MgF_2 , катионы которых имеют малые радиусы и большую плотность заряда.

Практическому применению BeF_2 препятствует, однако, редкость бериллия. При очень больших концентрациях AlF_3 в электролите возрастает интенсивность реакции $2\text{Al} + \text{AlF}_3 = 3\text{AlF}_2$. Аналогичное взаимодействие алюминия с MgF_2 в этих условиях почти не имеет места.

Положительное влияние MgF_2 на выход по току при электролитическом производстве алюминия показано и в заводских условиях. Межфазное натяжение на границе расплавленный электролит — расплавленный алюминий повышают также BaCl_2 , CaF_2 , BaF_2 , LiF и LiCl ; под влиянием трех последних добавок это увеличение небольшое, но в случае литиевых солей оно совмещается с одновременным значительным повышением электропроводности электролита.

Хлористый натрий, напротив, достаточно резко понижает σ_M и применение его приведет не к повышению, а к снижению выхода по току. По этой же причине совершенно исключено применение KF .

Таким образом, как показывают экспериментальные данные (рис. 5), поверхностная активность исследованных катионов на границе с расплавленным алюминием в соединениях с одинаковыми анионами уменьшается в следующем порядке:



Взаимное положение лития и бария, правда, недостаточно ясно: хлористый барий менее активен, чем хлористый литий, в то время как фтористый барий активнее фтористого лития. Однако различия в поверхностной активности этих солей относительно невелики. Исходя из приведенного ряда, характеризующего уменьшение поверхностной активности катионов на границе с расплавленным алюминием, можно полагать, что по этому ряду должно происходить и снижение растворимости (или потерь) алюминия при введении добавок соответствующих солей в криолитовый расплав.

Это, в основном, подтверждается и экспериментально: с ростом межфазного натяжения, обусловленного солевыми добавками, потери алюминия в криолитовых расплавах в принципе снижаются. Вместе с тем здесь имеют место и некоторые отклонения. Последнее, однако, является естественным, так взаимодействие металла с солевым расплавом — сложный процесс и его нельзя однозначно характеризовать величиной межфазного натяжения. Нужно учитывать также и ряд других факторов: значение потенциалов выделения, наличия в расплаве ионов, одноименных с растворяющимся

металлом (в нашем случае — алюминием), возможность образования новых комплексных ионов и т. д.

На рис. 6 показаны потери алюминия в криолито-глинозем-

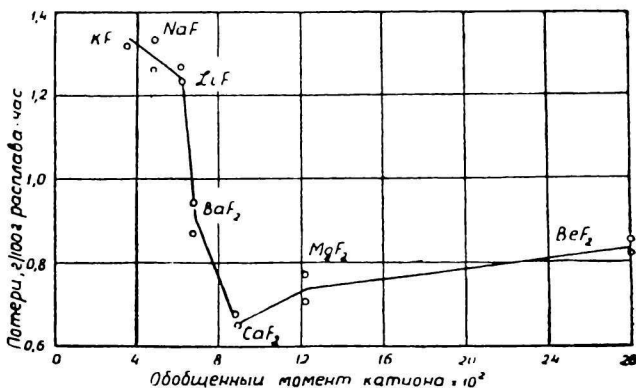
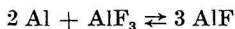


Рис. 6. Потери алюминия в криолито-глиноземном расплаве с добавками фтористых солей различных металлов в количестве 10 % мол. при 1000°

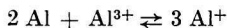
ном расплаве (28,6 % мол. AlF_3 , 71,4% мол. $NaF + 5\% Al_2O_3$), содержащем добавки фтористых солей различных металлов в количестве 10 % мол. На рисунке видно, что потери снижаются при увеличении обобщенного момента (т. е. $\frac{ez}{r}$, где e — заряд, z — число зарядов и r — радиус иона) катиона солевой добавки и, следовательно, возрастания межфазного натяжения. Однако, добавка электростатически сильных катионов Mg^{2+} и Be^{2+} вызывают некоторый рост потерь алюминия. Последнее можно объяснить следующим образом. Растворение алюминия в криолито-глиноземных расплавах с высоким содержанием фтористого алюминия происходит главным образом по реакции:



Равновесие этой реакции тем больше сдвигается вправо, чем выше концентрация трехвалентных ионов алюминия.

В «кислых» расплавах (т. е. с избытком фтористого алюминия против состава криолита) алюминий находится в расплаве в виде «свободных» ионов Al^{3+} и комплексных анионов AlF_6^{3-}

В приведенной выше реакции принимают участие именно свободные ионы трехвалентного алюминия:



Можно полагать, что электростатически сильные катионы Mg^{2+} и Be^{2+} разрушают комплексные ионы AlF_6^{3-} (с образованием MgF_3^- , BeF_3^- , BeF_4^{2-}

и т. д.), увеличивая тем самым концентрацию свободных ионов Al^{3+} , химически активных по отношению к металлическому алюминию и тем самым сдвигают реакцию вправо. Это и может вызвать некоторое возрастание потерь алюминия, несмотря на увеличение межфазного натяжения.

Таким образом, несмотря на то что BeF_2 повышает межфазное натяжение в большей степени, чем остальные исследованные солевые добавки, по потери алюминия в электролите, содержащем фтористый бериллий, несколько выше, чем в электролите с фтористым магнием и фтористым кальцием.

Если правильно наше предположение о разрушении комплексных анионов AlF_6^{3-} сильным катионом Be^{2+} , то применение BeF_2 в качестве добавки будет менее эффективно, чем MgF_2 и CaF_2 , которые будут влиять, примерно, одинаково.

Такие компоненты как LiF , $LiCl$, BaF_2 и, особенно, $BaCl_2$, как мы видели выше, также увеличивают межфазное натяжение на границе расплавленной электролит — расплавленный алюминий.

Однако, соли лития несколько увеличивают потери алюминия, в то время как соли бария их уменьшают.

С этой точки зрения представляет интерес хлористый барий, одновременно повышающий и электропроводность электролита.

Новые компоненты вводимые в состав электролита алюминиевых ванн, с помощью которых могут быть повышены легкоплавкость, электропроводность электролита, повышено межфазное натяжение, а, следовательно уменьшены потери алюминия, — позволяют решать ряд технологических задач в области электролитического получения алюминия. К числу таких задач принадлежит, в частности, повышение силы тока на действующих алюминиевых ваннах без изменения их конструктивных элементов и при условии сохранения в ванне теплового равновесия.

Сила тока I , при которой в алюминиевой ванне сохраняется тепловое равновесие, определяется потерями тепла Q , греющим напряжением $U_{Гр}$ и выходом по току ζ , причем эти величины связаны между собой следующей зависимостью:

$$I = \frac{Q}{0,861 U_{Гр} - 1,87 \zeta}$$

Вопрос о повышении силы тока на алюминиевых ваннах сводится поэтому к выявлению возможности увеличения потерь тепла, снижения греющего напряжения и повышения выхода по току.

Одним из важнейших средств, с помощью которых можно оказать влияние на эти параметры и создать условия для повышения силы тока на ваннах — является изменение состава электролита путем введения в него новых компонентов.

Действительно, увеличения потерь тепла ванной возможно достигнуть повышением легкоплавкости электролита, что создает большую разность между рабочей температурой ванны и температурой начала кристаллизации электролита. Это приводит к уменьшению в ванне толщины гарниссажа и корки твердого электролита, в силу чего потери тепла в окружающую среду возрастают. Как мы видели выше, целый ряд компонентов может быть применен для этой цели, в частности, AlF_3 , MgF_2 , CaF_2 , LiF и другие.

Далее, уменьшить греющее напряжение $U_{\text{гр}}$ возможно за счет повышения удельной электропроводности электролита. Такие добавки как LiF , NaCl и BaCl_2 непосредственно ее повышают. Косвенно (за счет лучшего отделения угольных частиц) электропроводность может быть несколько повышена за счет введения в состав электролита, например, MgF_2 .

Наконец, повышению выхода по току могут способствовать те компоненты, которые увеличивают электропроводность электролита и дают тем самым возможность увеличить междуполюсное расстояние, или же те компоненты, которые повышают межфазное натяжение на границе расплавленного алюминия—расплавленный электролит. Как мы видели выше, к числу таких компонентов принадлежат, например, CaF_2 , MgF_2 , BaCl_2 , LiF и некоторые другие.

Таким образом, при введении в состав электролита алюминиевых ванн новых компонентов можно повысить на них силу тока, сохранив постоянную рабочую температуру. Но можно решить и противоположную задачу — воспользоваться введением новых компонентов в электролит алюминиевых ванн для снижения рабочей температуры ванны, что в итоге может привести к повышению выхода по току.

Положительное влияние ряда солевых компонентов на величину межфазного натяжения на границе электролита с металлом и углем, а, следовательно, уменьшение потерь алюминия в электролите и лучшее отделение от него углеродистых частичек, так же само по себе является положительным фактором, могущим привести к улучшению работы алюминиевых ванн.

Все это говорит о целесообразности дальнейшего расширения исследований, связанных с составом электролита алюминиевых ванн и практическим использованием уже полученных в этой области результатов.

Выводы

1. Многочисленные попытки заменить криолит как растворитель глинозема в электролизере для производства алюминия более подходящим веществом не венчались успехом. Поэтому возникло иное направление: в расплавленный криолит вводят солевые добавки, чтобы улучшить его свойства и т. о., также показатели работы алюминиевых ванн.

2. Снизить температуру начала кристаллизации расплава возможно путём введения в него AlF_3 , CaF_2 , MgF_2 , которые уже нашли применение в практике. Также можно для этой цели использовать BaF_2 , BeF_2 , LiF , NaCl а BaCl_2 . Соли калия не употребляются, т. к. разрушают угольную подицу ванны.

3. К добавкам, которые снижают плотность электролита, принадлежат AlF_3 , NaCl , BeF_2 , LiF . Остальные, как MgF_2 , CaF_2 , BaCl_2 , плотность повышают. Вязкость понижает только добавка NaCl . Особенно важным свойством электролитов является электропроводность; LiF , NaCl , BaCl_2 её повышают, остальные соли — понижают.

Важным фактором является межфазное натяжение расплавленного алюминия на границе с электролитом; чем оно выше, тем меньше растворимость Al в электролите. В этом отношении наиболее эффективно действуют соли BeF_2 , AlF_3 а MgF_2 . Положительное влияние AlF_3 а MgF_2 на выход по току показано в заводских условиях.

Были изучены потери алюминия в криолито-глиноземном расплаве, содержащем добавки фтористых солей различных металлов. Потери снижаются при увеличении т. наз. обобщённого момента катиона солевой добавки; соли BeF_2 и MgF_2 несколько повышают потери Al , т. к. способствуют образованию в электролите одновалентного алюминия.

4. Вопрос о повышении силы тока на алюминиевых ваннах требует выявления возможности увеличения потерь тепла, снижения греющего напряжения и повышения выхода по току. Повышение легкоплавкости электролита способствует увеличению потерь тепла. Повышение электропроводности уменьшает потери напряжения в электролите. Наконец повышению выхода по току способствуют те соли, которые или повышают электропроводность, или увеличивают межфазное натяжение на границе расплавленный алюминий—электролит.

NEUE KOMPONENTEN IM ELEKTROLYT DER ALUMINIUMÖFEN

A. I. BELIAJEV

M. I. Kalinins Hochschule für Buntmetalle, Moskau

Zusammenfassung

1. Zahlreiche Versuche Kryolith als Lösungsmittel des Aluminiumoxyds im Elektrolyseur zur Erzeugung von Aluminium durch mehr geeigneten Stoff zu ersetzen sind misslungen. Demzufolge nahm die Forschung eine neue Richtung: in den geschmolzenen Kryolith werden Salze als Zusätze eingemengt, um seine Eigenschaften zu verbessern und dadurch auch die Produktionskoeffiziente der Aluminiumöfen zu steigern.

2. Die Temperatur der primären Krystallisation der Schmelze lässt sich durch Zusätze von AlF_3 , CaF_2 und MgF_2 , die bereits in der Praxis Anwendung finden, senken. Zu diesem Zwecke sind ebenso auch BaF_2 , BeF_2 , LiF , NaCl und BaCl_2 geeignet. Kalisalze kommen nicht in Betracht, nachdem sie den Kohlenboden des Ofens zerstören.

3. Zu den das spezifische Gewicht des Elektrolytes mindernden Zusätzen gehören AlF_3 , NaCl , BeF_2 , LiF . Andere Zusätze wie MgF_2 , CaF_2 , BaCl_2 erhöhen das spezifische Gewicht. Die Viskosität wird lediglich mittels Zusatz von NaCl herabgesenkt. Eine der insbesondere wichtigen Eigenschaften der Elektrolyte ist ihre elektrische Leitfähigkeit, gesteigert durch Zusatz von LiF , NaCl und BaCl_2 , während andere Salze die elektrische Leitfähigkeit vermindern.

Wichtiger Faktor ist die Zwischenphasenspannung des geschmolzenen Aluminiums an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt; je höher diese Spannung, desto geringer ist die Löslichkeit des Aluminiums im Elektrolyt. In dieser Hinsicht sind BeF_2 , AlF_3 und MgF_2 meistens wirksam. Der positive Einfluss von AlF_3 und MgF_2 auf die Stromausbeute hat sich auch in Betriebsbedingungen bestätigt.

Verluste in der Schmelze Kryolith—Aluminiumoxyd, die Zusätze von Fluoriden verschiedener Metalle enthielt, wurden gründlich untersucht. Verluste werden durch die Erhöhung des s. g. verallgemeinerten Momentes des Kations des zutreffenden Zusatzes vermindert; BeF_2 und MgF_2 -Salze erhöhen um wenig den Verlust des Aluminiums, nachdem sie die Entstehung des einwertigen Aluminiumions im Elektrolyt unterstützen.

4. Die Frage einer Erhöhung der Stromintensität in den Aluminiumöfen erfordert die Möglichkeit der Steigerung der Wärmeverluste die Minderung der Heizspannung und die Erhöhung der Stromausbeute zu klären. Die Senkung der Temperatur der primären Krystallisation des Elektrolytes fördert die Steigerung der Wärmeverluste. Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit vermindert Verluste an elektrischer Spannung. Schliesslich, eine Erhöhung der Stromausbeute ist durch solche Salze bedingt, die entweder die elektrische Leitfähigkeit oder die Zwischenphasenspannung an der Grenzschicht des geschmolzenen Aluminiums und des Elektrolytes erhöhen.

NOVÉ ZLOŽKY V ELEKTROLYTE HLINÍKOVÝCH PECÍ

A. I. BELAJEV

Vysoká škola farebných kovov M. I. Kalinina, Moskva

Súhrn

1. Mnohé pokusy nahradiť kryolit ako rozpúšťadlo kysličníka hlinitého v elektrolyzéri na výrobu hliníka vhodnejšou látkou sa stretli s neúspechom. Preto vznikol nový smer výskumu: do roztaveného kryolitu sa vnášajú prísady solí, aby zlepšili jeho vlastnosti a tým aj výrobné koeficienty hliníkových pecí.

2. Teplota primárnej kryštalizácie taveniny sa dá znížiť prísadami AlF_3 , CaF_2 a MgF_2 , ktoré sa už používajú v praxi. Na tento účel možno upotrebiť aj BaF_2 , BeF_2 , LiF , NaCl a BaCl_2 . Draselné soli sa nepoužívajú, pretože rozrušujú uhoľné dno pece.

3. K prímiesiam znižujúcim špecifickú váhu elektrolytu patrí AlF_3 , NaCl , BeF_2 a LiF . Ostatné prímеси, ako je MgF_2 , CaF_2 , BaCl_2 , špecifickú váhu zvyšujú. Viskozitu znižuje iba prísada NaCl . Obzvlášť dôležitou vlastnosťou elektrolytov je ich elektrická vodivosť; LiF , NaCl a BaCl_2 ju zvyšujú, ostatné soli ju znižujú.

Dôležitým faktorom je medzifázové napätie roztaveného hliníka na rozhraní s elektrolytom; čím vyššie je toto napätie, tým menšia je rozpustnosť hliníka v elektrolyte. Z tohto hľadiska najúčinnnejšie pôsobí BeF_2 , AlF_3 a MgF_2 . Kladný vplyv AlF_3 a MgF_2 na prúdový výťažok sa potvrdil v prevádzkových podmienkach.

Preštudovali sa straty hliníka v tavenine kryolit—kysličník hlinitý, ktorá obsahovala prísady fluoridov rozličných kovov. Straty sa znižujú zväčšením tzv. zovšeobecneného momentu katiónu príslušnej prísady; soli BeF_2 a MgF_2 oniečo zvyšujú straty hliníka, pretože podporujú vznik jednomocného iónu hliníka v elektrolyte.

4. Otázka zvýšenia intenzity prúdu v hliníkových peciach vyžaduje objasnenie možnosti zväčšenia tepelných strát, zníženia výhrevného napätia a zvýšenia prúdového výťažku. Zníženie teploty primárnej kryštalizácie elektrolytu napomáha zvýšeniu tepelných strát. Zvýšenie elektrickej vodivosti znižuje stratu napätia v elektrolyte. Napokon zvýšenie prúdového výťažku spôsobujú také soli, ktoré zvyšujú buď elektrickú vodivosť, alebo medzifázové napätie na rozhraní roztaveného hliníka s elektrolytom.