

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЕГО СВОЙСТВА И ПОКАЗАТЕЛИ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

Досліджено вплив криолітового відношення електроліту на його властивості та показники електролізу алюмінію. Встановлено, що зменшення криолітового відношення електроліту в межах 2,78...1,52 знижує його температуру ліквідуса, щільність, вязкість, електропровідність, поверхневий натяг, розчинність глинозему й алюмінію. При цьому підвищується вихід за струмом і питома витрата електроенергії.

Исследовано влияние криолитового отношения электролита на его свойства и показатели электролиза алюминия. Установлено, что уменьшение криолитового отношения электролита в пределах 2,78...1,52 снижает его температуру ликвидуса, плотность, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение, растворимость глинозема и алюминия. При этом повышается выход по току и удельный расход электроэнергии.

Введение. Мировое производство алюминия основано на электролизе глинозема, растворенного в расплавленном криолите. Состав криолит-глино-земного электролита принято характеризовать криолитовым отношением (КО), представляющим отношение мольных концентраций фторидов натрия (NaF) и алюминия (AlF_3) в электролите. Для чистого криолита (Na_3AlF_6 или $3NaF \cdot AlF_3$) $КО = 3$. Электролит, обогащенный AlF_3 , имеет $КО < 3$ и его называют кислым. В настоящее время при электролизе алюминия применяют кислые электролиты с $КО = 2,5...2,9$ состава, % масс.: 75...90 Na_3AlF_6 , 5...12 AlF_3 , 1...10 Al_2O_3 , 2...10 CaF_2 . Свойства этих электролитов и показатели электролиза алюминия зависят от их состава.

В последние годы наблюдается устойчивая тенденция использования все более кислых электролитов. Это связано с тем, что выход по току при электролизе алюминия непрерывно возрастает при снижении КО в электролите.

Постановка задачи. С целью оптимизации состава электролита в настоящей работе систематизированы литературные данные [1-6] и результаты собственных исследований по влиянию величины КО электролита на его физико-химические свойства и показатели электролиза алюминия.

К числу важнейших свойств криолито-глиноземных электролитов относятся температура ликвидуса, плотность, вязкость, электропроводность, поверхностное натяжение, растворимость глинозема и алюминия.

Основными показателями электролиза алюминия являются выход по току и удельный расход электроэнергии.

Результаты исследований. Численные значения указанных выше свойств электролита для диапазона изменения КО от 2,78 до 1,52 приведены в табл. 1.

1. Зависимость свойств электролита от его криолитового отношения.

1.1. *Температура ликвидуса.* Температура ликвидуса электролита t_n является фактически температурой начала кристаллизации криолита и определяет температуру электролиза.

Таблица 1 - Свойства криолито-глиноземного электролита при различном криолитовом отношении (КО)

<i>Криолитовое отношение КО</i>	<i>Температура ликвидуса, °С</i>	<i>Плотность, г/см³</i>	<i>Вязкость, пуаз · 10⁻²</i>	<i>Удельная электропров одность, ом⁻¹ · см⁻¹</i>	<i>Поверхностно е натяжение. мДж/м²</i>	<i>Раствори- мость глинозема, % масс.</i>	<i>Раствори- мость алюминия, % масс.</i>
1,52	890	2,03	2,35	1,83	78,10	4,50	0,020
2,18	950	2,06	2,80	2,09	90,60	7,82	0,033
2,52	965	2,09	3,06	2,26	94,20	9,34	0,055
2,78	972	2,11	3,28	2,35	100,80	9,57	0,080

Для принятого состава электролита ($KO = 2,5...2,9$) температура ликвидуса составляет $960...970\text{ }^{\circ}\text{C}$. При снижении KO величина t_l уменьшается согласно уравнению:

$$t_l = 794 + 67(KO) . \quad (1)$$

Уменьшение температуры ликвидуса при снижении KO позволяет снизить рабочую температуру электролиза t_p при сохранении необходимого перегрева электролита ($13...15\text{ }^{\circ}\text{C}$). В частности, при $KO = 1,52$ температура t_p составляет $900...910\text{ }^{\circ}\text{C}$ вместо $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ для обычного состава электролита.

Снижение температуры электролиза алюминия обеспечивает, с одной стороны:

- увеличение плотности электролита, что улучшает сепарацию алюминия и электролита;

- уменьшение упругости пара расплава, что приводит к снижению потерь фторидов за счет улета;

- уменьшение растворимости алюминия в электролите;

- снижение содержания натрия в алюминии;

а с другой стороны:

- увеличение вязкости электролита;

- снижение растворимости глинозема в электролите;

- уменьшение электропроводности электролита.

Однако, в итоге, снижение температуры t_l является полезным для процесса, так как обеспечивает увеличение выхода по току из расчета $0,2...0,3\%$ на один градус.

Поскольку все перечисленные свойства электролита и параметры электролиза зависят как от температуры, так и от KO , принимаем в дальнейшем температуру электролиза постоянной и равной $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ независимо от величины KO .

1.2. *Плотность*. При постоянной температуре плотность электролита d линейно уменьшается при снижении KO и может быть рассчитана для температуры $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ с использованием уравнения:

$$d = 0,84 + 0,545(KO) . \quad (2)$$

Для лучшего разделения алюминия и электролита разность их плотностей должна быть не менее $0,15...0,20\text{ г/см}^3$. Поскольку плотность жидкого алюминия является величиной постоянной ($2,3\text{ г/см}^3$), то необходимую разность плотностей можно поддерживать только за счет плотности электролита. При снижении KO до $1,52$ плотность электролита близка к $2,0\text{ г/см}^3$, что является благоприятным фактором. К тому же снижение плотности электролита приводит к увеличению скорости растворения глинозема и уменьшает вероятность образования осадка на подине.

1.3. *Вязкость*. Вязкость электролита η линейно уменьшается при снижении KO согласно выражению:

$$\eta = 1,18 + 0,75(KO) . \quad (3)$$

Снижение вязкости электролита увеличивает скорость таких процессов, как конвекция металла и электролита, перемещение капель металла в электролите, растворение глинозема, выделение пузырьков газов из-под анода.

Следует отметить, что уменьшение вязкости увеличивает коэффициенты диффузии ионов и растворенного алюминия в электролите. Это оказывает негативное влияние на процесс и может быть скомпенсировано влиянием плотности электролита, которая также уменьшается при снижении KO .

1.4 *Электропроводность.* Электропроводность расплавленного электролита имеет важное значение для электролиза, так как в слое электролита выделяется джоулевая теплота, необходимая для поддержания требуемой температуры ванны.

Удельная электропроводность электролита χ снижается при уменьшении КО и может быть рассчитана по уравнению:

$$\chi = 1,22 + 0,40 (КО) . \quad (4)$$

Снижение электропроводности является неблагоприятным фактором, так как для обеспечения постоянного перегрева необходимо уменьшать межполюсное расстояние, что, в свою очередь, сопровождается уменьшением выхода по току.

1.5. *Поверхностное натяжение.* Поверхностное натяжение электролита на границе с атмосферой σ линейно уменьшается при снижении КО согласно уравнению:

$$\sigma = 51,7 + 17,4 (КО) . \quad (5)$$

Снижение поверхностного натяжения облегчает переход пузырьков анодных газов из электролита в атмосферу.

Краевой угол смачивания углерода электролитом θ увеличивается при уменьшении КО в среднем на 1,3 градус на единицу КО. Рост угла θ является благоприятным для процесса, так как в меньшей степени происходит пропитка электролитом углеродистой футеровки электролизера.

Межфазное натяжение на границе «электролит-алюминий» также увеличивается при уменьшении КО из расчета 70 МДж/м² на единицу КО, что приводит к снижению растворимости алюминия в электролите и лучшему разделению металла и электролита.

Таким образом, снижение КО электролита изменяет все поверхностные явления в сторону, благоприятную для процесса электролиза.

1.6. *Растворимость глинозема.* Растворимость глинозема в обычном электролите (КО = 2,6...2,9) составляет 8...10 % и сильно зависит от добавок различных солей. При добавке фторида алюминия, то есть в более кислых электролитах, растворимость Al_2O_3 снижается.

Зависимость растворимости глинозема в электролите $(Al_2O_3)_p$ от величины КО описывается уравнением:

$$(Al_2O_3)_p = 4,26 (КО) - 1,78 . \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что при снижении КО растворимость Al_2O_3 в электролите уменьшается в среднем на 4,2 % масс. на единицу КО. Снижение растворимости глинозема в более кислом электролите является отрицательным фактором и объясняет отказ от его применения в настоящее время.

1.7. *Растворимость алюминия.* Важной причиной потерь алюминия при электролизе является растворимость алюминия в электролите за счет образования субсоединений по реакции:



Протекание данной реакции определяется активностью фторида алюминия в электролите, то есть криолитовым отношением и температурой.

Растворимость алюминия в электролите (Al) согласно реакции (7) снижается при уменьшении КО в среднем на 0,09 % на единицу КО в соответствии с уравнением:

$$(Al) = 0,045 (КО) - 0,055 . \quad (8)$$

Таким образом, снижение КО электролита благоприятствует процессу электролиза, так как уменьшает потери растворенного металла.

2. Зависимость показателей электролиза алюминия от криолитового отношения электролита.

Показатели электролиза алюминия при различном криолитовом отношении электролита представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Показатели электролиза алюминия при различном криолитовом отношении (КО) электролита

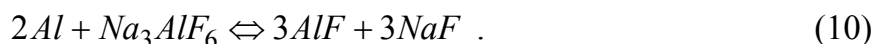
Криолитовое отношение	Выход по току, %	Удельный расход электроэнергии, (кВт·ч)/кг
1,52	96,8	14,3
2,18	94,5	14,1
2,52	92,3	13,9
2,78	90,5	13,8

2.1. *Выход по току.* Выход по току B_T учитывает потери металла при электролизе и определяется из выражения:

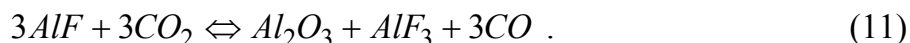
$$B_T = \frac{m_{\phi}}{q \cdot I \cdot \tau} \cdot 100 \% , \quad (9)$$

где m_{ϕ} – фактическая масса выделившегося металла; q – электрохимический эквивалент металла; I – сила тока, питающего электролизер; τ – длительность электролиза.

На практике при электролитическом получении алюминия выход по току составляет 88...92 %. Основной причиной потерь металла является растворение алюминия в электролите за счет образования субфторида алюминия AlF по реакции:



Растворенный в электролите субфторид диффузией переносится к аноду, где происходит его окисление диоксидом углерода по реакции:



Выход по току при электролизе алюминия зависит от температуры электролита, плотности тока, расстояния между электродами и состава электролита. С повышением температуры электролита выход по току падает и, наоборот, растет с повышением плотности тока и межэлектродного расстояния.

Зависимость выхода по току от криолитового отношения электролита при его температуре 960...980 °С, анодной плотности тока 0,7...1,0 А/см² и межполюсном расстоянии 4...6 см описывается уравнением:

$$B_T = 104,6 - 4,9 (КО) . \quad (12)$$

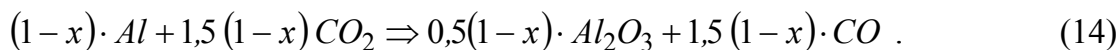
Из уравнения (12) следует, что с уменьшением КО с 2,78 до 1,52 выход по току увеличивается в среднем на 5 % на единицу КО.

Основная доля снижения выхода по току приходится на окисление растворенного алюминия анодными газами. Суммарная первичная реакция, протекающая в алюминиевом электролизере, имеет вид:

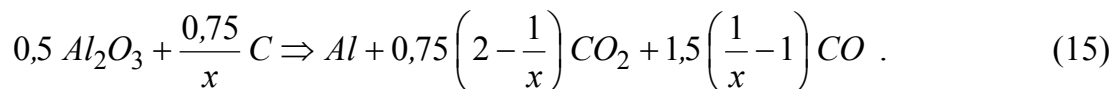


Обозначим выход по току в долях единицы за «х», тогда доля растворенного алюминия, реагирующего с анодными газами, будет равна $(1 - x) Al$, где «Al» обозначает количество алюминия, полученное в результате реакции (13).

Взаимодействие растворенного алюминия с анодными газами можно представить в виде вторичной реакции:



Складывая реакции (13) и (14), получаем общее уравнение процесса электролиза с учетом выхода по току:



В принципе, для повышения выхода по току должны быть ограничены растворимость алюминия в электролите и контакт растворенного металла в электролите с анодными газами. С этой точки зрения уменьшение криолитового отношения является благоприятным и увеличивает выход по току.

2.2. *Удельный расход электроэнергии.* Удельный расход электроэнергии W при электролизе определяется из выражения:

$$W = \frac{U_{\epsilon}}{q \cdot B_T} , \quad (16)$$

где U_{ϵ} – напряжение на ванне; q – электрохимический эквивалент алюминия (0,335 г/А·ч); B_T – выход по току.

Поскольку выход по току растет при снижении КО, то это должно приводить к уменьшению W , однако напряжение на ванне также зависит от величины КО.

Напряжение на ванне можно представить в виде суммы:

$$U_{\epsilon} = E_p + E_{\kappa} + E_a + \Delta U_{эл} , \quad (17)$$

где E_p – напряжение разложения глинозема; E_{κ} и E_a – перенапряжение на катоде и аноде соответственно; $\Delta U_{эл}$ – падение напряжения в электролите.

Из этих слагаемых в наибольшей степени от криолитового отношения зависит падение напряжения в электролите. Выше было отмечено, что удельная электропроводность электролита снижается при уменьшении КО. Величину падения напряжения в электролите можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta U_{эл} = U_n + \frac{j_a \cdot (l - \delta)}{\chi} , \quad (18)$$

где U_n – падение напряжения в электролите за счет пузырьков анодного газа; j_a – анодная плотность тока; l – межэлектродное расстояние; δ – толщина газового слоя под анодом; χ – удельная электропроводность электролита.

Расчеты по уравнению (18) показывают, что величина $\Delta U_{эл}$ растет с уменьшением КО из расчета 0,3 В на единицу КО, что должно повышать удельный расход электроэнергии.

Результирующее изменение удельного расхода электроэнергии с уменьшением КО зависит от того, какая из величин – выход по току или напряжение на ванне – возрастает сильнее при изменении КО. Зависимость удельного расхода электроэнергии от криолитового отношения электролита описывается уравнением:

$$W = 14,94 - 0,41 (КО) . \quad (19)$$

Из этого уравнения следует, что в исследованном интервале удельный расход электроэнергии растет при снижении КО из расчета 0,4 кВт·ч/кг (400 кВт·ч/т) на единицу КО, то есть напряжение на ванне изменяется при изменении КО сильнее, чем выход по току.

При снижении КО от 2,78 до 2,18 прирост выхода по току составляет 4,5 %, а удельный расход электроэнергии возрастает на 2,0 %. Таким образом, использование более

кислых электролитов выгодно с точки зрения производительности электро-лизера и сопровождается относительно небольшим повышением расхода электро-энергии. В частности, можно рекомендовать для использования электролит с $KO = 2,18$, содержащий 5 % масс. CaF_2 , 3 % масс. MgF_2 и имеет температуру ликвидуса $950^\circ C$ и растворимость глинозема 7,82 %.

Выводы

Снижение KO криолито-глиноземного электролита в интервале 2,78...1,52 уменьшает значения следующих его свойств (в среднем в расчете на 0,1 KO):

- температуру ликвидуса ... $5^\circ C$;
- плотность ... $0,01 \text{ г/см}^3$;
- вязкость ... $0,07 \cdot 10^{-2} \text{ Па}\cdot\text{с}$;
- удельную электропроводность ... $0,04 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$;
- поверхностное натяжение ... 2 МДж/м^2 ;
- растворимость глинозема ... 0,4 % масс.;
- растворимость алюминия ... 0,004 % масс.

Снижение KO электролита в этом же интервале увеличивает следующие показатели электролиза алюминия (в среднем в расчете на 0,1 KO):

- выход по току .. 0,5 %;
- удельный расход электроэнергии ... $40 \text{ кВт}\cdot\text{ч/т}$.

В качестве перспективного предложен электролит с $KO = 2,18$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветюков М. И. Электрометаллургия алюминия и магния / М. И. Ветюков, А. М. Цып-лаков, С. Н. Школьников. – М.: Metallurgy, 1987. – 320 с.
2. Николаев И. В. Metallurgy легких металлов / И. В. Николаев, В. И. Москвитин, Б. А. Фомин. – М.: Metallurgy, 1989. – 432 с.
3. Троицкий И. А. Metallurgy алюминия / И. А. Троицкий, В. А. Железнов. – М.: Metallurgy, 1984. – 400 с.
4. Metallurgy алюминия / Ю. В. Борисоглебский, Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин [и др.] – Новосибирск: Наука. Сиб. издат. фирма РАН, 1999. – 438 с.
5. Keinborg M. Light Metals / M. Keinborg. 1982. – 449 p.
6. Griothheim K. Aluminium Electrolysis / K. Griothheim. 1982. – 443 p.

Стаття надійшла до редакції 06.06.2011 р.
Рецензент, проф. Г.А. Колобов