

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ВИПЛАВКА АЛЮМІНІЮ З КРІОЛІТО-ГЛИНОЗЕМНИХ РОЗПЛАВІВ

1 Сутність способу. Властивості електроліту

Алюміній одержують електролізом глинозему, розчиненого в розплавленому кріоліті при 950–965°C.

Кріоліто-глиноземні розплави дуже агресивні, тому футеровку електролізера виконують з вуглецевих блоків і плит. Черинь електролізера з розташованим на ньому шаром розплавленого алюмінію служить катодом. Над алюмінієм знаходиться шар рідкого електроліту з частково зануреним у нього вуглецевим анодом (що самообпалюється або попередньо обпаленим). Алюміній, що виділяється на катоді, періодично видаляється за допомогою вакуум-ковша, а кисень окисляє вуглець анода з утворенням CO і CO₂.

Глинозем, що надходить на електроліз, являє собою суміш α - і γ -Al₂O₃ і містить 25–30% α -Al₂O₃ (корунду). Це забезпечує швидке розчинення глинозему в електроліті і оберігає його від поглинання вологи при транспортуванні і збереженні.

Кріоліт являє собою комплексну сполуку Na₃AlF₆ або 3NaF·AlF₃, що конгруентно (без розкладання) плавиться при 1009 °C. Кріоліт є розчинником глинозему, не піддається електролізу й утворює з 8–10% Al₂O₃ евтектику при 963 °C.

Молярне відношення NaF/AlF₃ називається кріолітовим відношенням (к.в.). На практиці воно є основною характеристикою складу електроліту:

- при к.в.=3 електроліт нейтральний;
- при к.в.<3 електроліт кислий;
- при к.в.>3 електроліт лужний.

Промислові електроліти містять невеликий надлишок фтористого алюмінію проти формули кріоліту. Для зниження температури плавлення електроліту, збільшення його електропровідності, поліпшення змочуваності електролітом

анода і додання йому інших позитивних властивостей в електроліт вводять сольові добавки (CaF_2 , MgF_2 , LiF , NaCl), сума яких не повинна перевищувати 7–10%. Електроліт промислових електролізерів звичайно перегрітий у порівнянні з температурою початку кристалізації приблизно на 20–30 °С.

Температура початку кристалізації промислового електроліту може бути знайдена за рівнянням:

$$t_{\text{пк}} = 1011,7 - 0,1453 \cdot (\text{AlF}_{3\text{надл}})^2 - 1,94 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{AlF}_{3\text{надл}})^4 - \\ - 7,088 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,214 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^2 - 2,898 \cdot (\text{CaF}_2) - \\ - 5,167 \cdot (\text{MgF}_2), \quad (1)$$

де $(\text{AlF}_{3\text{надл}})$, (Al_2O_3) , (CaF_2) , (MgF_2) – вміст компонента в складі електроліту, %.

2 Напруга розкладання компонентів електроліту

Величина напруги розкладання глинозему дозволяє оцінити використання електроенергії при електролізі. Величини напруг розкладання інших компонентів електроліту дозволяють оцінити можливість розрядження іонів цих речовин спільно з іонами алюмінію та кисню.

Теоретичну напругу розкладання компонентів електроліту визначають за формулою:

$$E_{\text{розкл}}^0 = -\Delta G^0 / (z \cdot F), \quad (2)$$

де ΔG^0 – термодинамічний потенціал Гіббса реакції, кДж/моль;

z – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні одного моля речовини;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль або 26,8 А·год./г.

Результати розрахунку за формулою (2) теоретичної напруги розкладання глинозему в залежності від матеріалу анода та дослідні дані зворотної електрорушійної сили (е.р.с.) надані у табл. 2.

Результати розрахунку за формулою (2) теоретичної напруги розкладання глинозему в залежності від матеріалу анода та дослідні дані зворотної електрорушійної сили (е.р.с.) надані у табл. 2.

Таблиця 2 – Напруга розкладання глинозему

Тип анода	Електрохімічна реакція	ΔG_{1300K}^0 , кДж/моль	$E_{розкл}^0$, В	U, В
інертний	$Al_2O_3 = 2Al + 1,5O_2$	1262	2,18	2,18
вугільний	$2Al_2O_3 + 3C = 4Al + 3CO_2$	667,6	1,15	1,5–1,6
вугільний	$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO$	583,0	1,01	1,5–1,6

Таким чином, експериментальні величини більше розрахункової напруги розкладання на вугільному аноді на 0,5 В. Тому окислення вугільного анода при електролізі протікає складніше, ніж було припущено при теоретичних розрахунках.

Величини напруг розкладання складових криоліту та добавок до електроліту згідно з термодинамічними розрахунками при 1300 К значно більші, ніж у глинозему та відповідно дорівнюють, В: 4,31 NaF; 3,97 AlF₃; 5,16 CaF₂; 4,61 MgF₂; 5,11 LiF. Тому при нормальних умовах під час електролізу електрохімічному розкладанню піддається тільки глинозем.

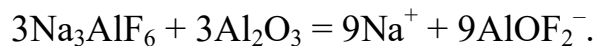
3 Основні електрохімічні реакції на електродах. Анодний ефект

Кріоліто-глиноземні розплави в загальному вигляді складаються з катіонів натрію й оксифторидних аніонів:

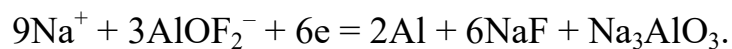


Струм в електроліті переноситься переважно іонами, що присутні у великих концентраціях і мають велику рухливість. Це, як правило, іони з малим радіусом і великим зарядом. У кріоліто-глиноземних розплавах майже весь струм переноситься йонами натрію, і тільки близько 1% струму переноситься складними оксидно-фторидними аніонами.

В елементарний електрохімічний процес залучаються 3 моль глинозему:



Незважаючи на те, що іони Al^{3+} служать центрами комплексних іонів і тому їхня активність мала, катодний процес зводиться до відновлення іонів Al^{3+} з виділенням металевого алюмінію:



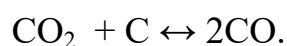
Потенціал виділення натрію на 0,2–0,3 В негативніше потенціала окислювання іонів фтору, тому розкладанню піддається глинозем, а не кріоліт. На вугільному аноді відбувається руйнування оксифторидних аніонів з утворенням CO_2 :



У промислових ваннах з електроліту виходить суміш, що містить у середньому 60% CO_2 і 40% CO . Основною причиною появи CO в анодних газах є взаємодія субфториду алюмінію з первинним вуглекислим газом:



Крім того, можливе протікання вторинної реакції CO_2 з частками вуглецю анода, що обсіпався в електроліт:

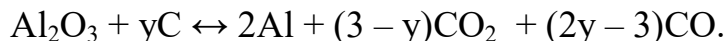


При інтенсивному перемішуванні електроліту протікає взаємодія:



Таким чином, в результаті протікання електрохімічного процесу з трьох

введених у процес моль глинозему залишилося два моль. Сумарна реакція, що протікає в алюмінієвому електролізері, має вигляд:



Катодний процес ускладнюється двома явищами:

1) розчиненням одержаного алюмінію в електроліті:

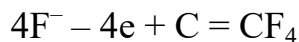
- у кислих електролітах $2\text{Al} + \text{AlF}_3 = 3\text{AlF}$,
- у нейтральних і лужних електролітах $\text{Al} + 3\text{NaF} = 3\text{Na} + \text{AlF}_3$;

2) розрядом натрію з алюмінієм.

Втрати алюмінію в криоліто-глиноземних розплавах залежать від складу електроліту. При к.в.=2,7 втрати алюмінію мінімальні.

Спільний розряд іонів алюмінію і натрію відбувається при роботі з катодними густинами струму, що перевищують граничні густини струму.

В міру збідніння розплаву глиноземом потенціал анода зміщується в область позитивних значень і стає можливою реакція:



або



і спостерігається анодний ефект – періодично виникаючий іскровий анодний розряд.

Зовнішні ознаки анодного ефекту:

- різке підвищення напруги від 4,1–4,3 В до 40–60 В і більше;
- спостерігається незмочування анода розплавом;
- навколо частини анода, що занурена в електроліт, виникають іскрові розряди;
- у складі анодних газів з'являються до 25–30% CF_4 .

Добавка нової порції глинозему усуває анодний ефект і відновлює нормальний хід електролізу.

Наявні сучасні погляди на природу анодного ефекту:

1. Погіршення змочуваності анода електролітом внаслідок зменшення концентрації поверхнево-активного глинозему.
2. Анодний ефект має електрохімічну природу і виникає при зменшенні концентрації кисню в електроліті в результаті переходу до розряду на аноді йонів фтору.

4 Електролізери для одержання та рафінування кольорових металів

Для електролітичного виробництва кольорових металів або сплавів використовують *електролізні ванни* або *електролізери*.

Електролізери розрізняються тільки будовою анодів, системою струмопідводу та одиничною потужністю, яка залежить від величини сили струму, що підводиться до електролізера.

За конструкцією анода і способом підведення струму до нього розрізняють алюмінієві електролізери:

- з анодами, що самообпалюються, та бічним струмопідводом;
- з анодами, що самообпалюються, та верхнім струмопідводом;
- з попередньо обпаленими анодами (з безперервним анодом або багатоанодний).

Обслуговування алюмінієвих електролізерів складається з наступних операцій:

- живлення електролізерів глиноземом;
- догляд за анодами;
- видалення алюмінію з ванн;
- коректування складу та рівня електроліту.

Параметри процесу електролізу:

робоча напруга, В	4,0–4,3
міжполюсна відстань, см	2–5

температура електроліту, °С	950–965
кріолітове відношення	2,6–2,8
рівень металу до видалення, см	25–40
рівень електроліту, см	15–20

4.1 Електролізери для одержання алюмінію

4.1.1 Типи електролізерів для одержання алюмінію

Вугільний струмопровідний черинь алюмінієвого електролізера (рис. 1) працює як катод, а занурені в розплав електроди як анод. У плані електролізна ванна має прямокутну форму. Кожух роблять зі сталевих листів, які футерують шаром шамоту, а саму ванну викладають вугільними плитами і блоками.

Алюмінієві електролізери класифікують за потужністю та конструкцією.

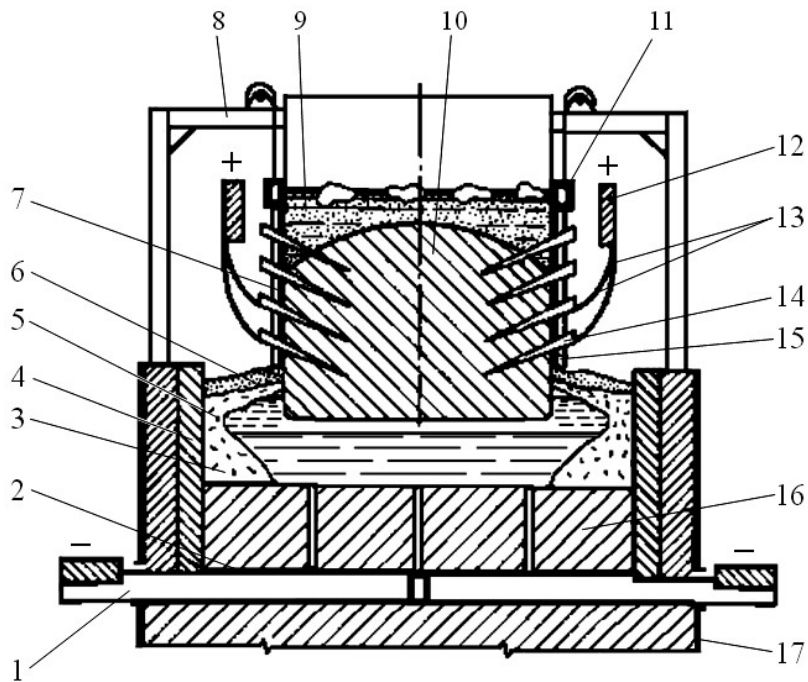
Потужність електролізерів (струмове навантаження) може бути малою (80–100 кА), середньою (150–175 кА) та великою (255–500 кА).

За конструкцією анода та анодного струмопідведення алюмінієві електролізери поділяють на три типи (рис. 1):

- а) електролізери з самоспівливим анодом та бічним струмопідведенням;
- б) електролізери з самоспівливим анодом та верхнім струмопідведенням;
- в) електролізери з попередньо випаленими анодами.

Алюмінієвий електролізер будь-якої конструкції і потужності складається з катодного пристрою, анодної системи, катодної і анодної ошиновок, опорних металоконструкцій. Електролізери також обладнано спеціальними пристроями для вловлювання та відведення газів, що утворюються під час електролізу.

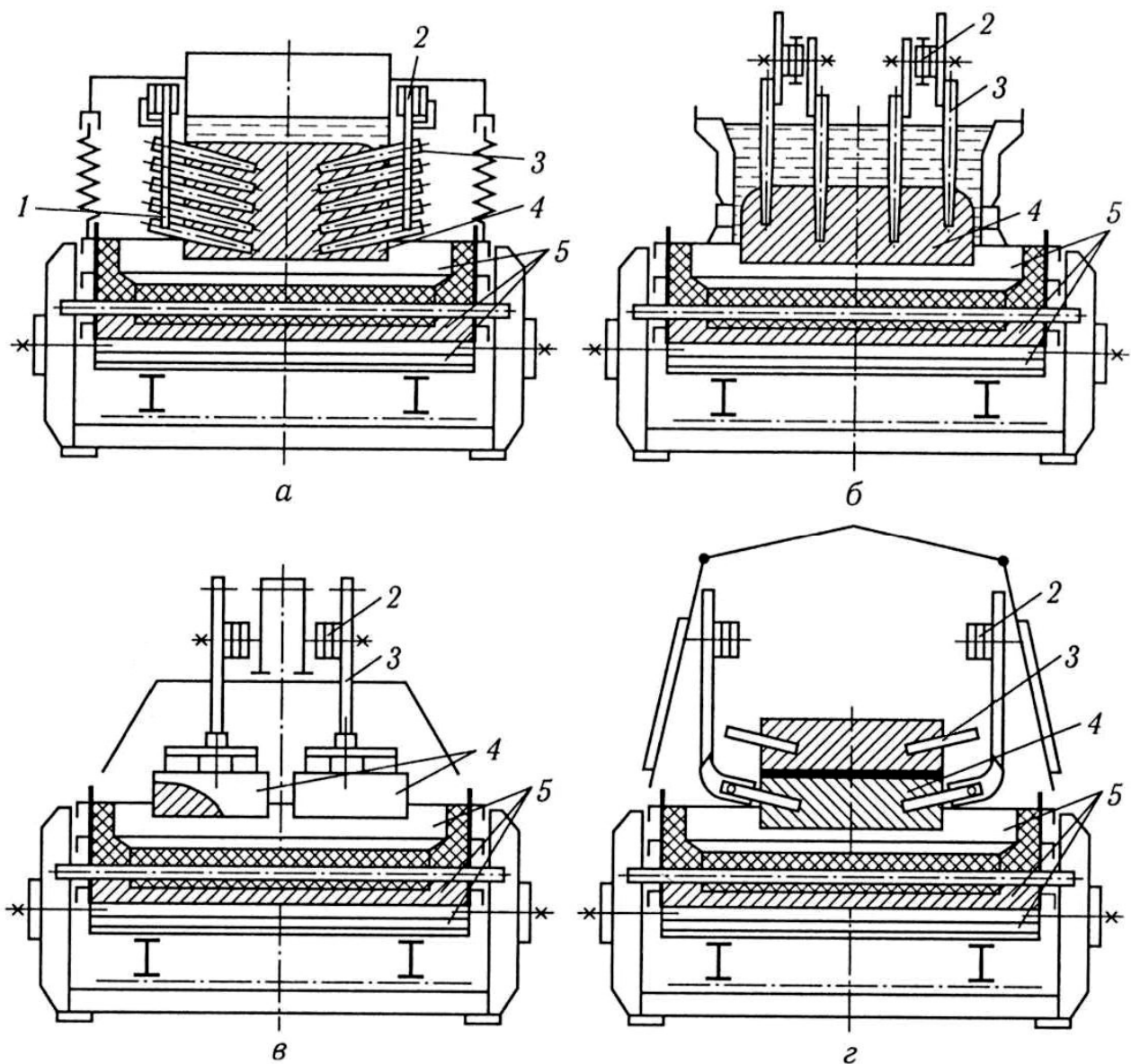
В електролізерах з самоспівливим анодом і бічним струмопідведенням (рис. 2, а) основою анода є прямокутний кожух, зварений зі сталевих листів. Безперервне нарощування анода відбувається завдяки постійному завантаженню зверху брикетів анодної маси (нафтовий кокс з кам'яновугільним пеком).



1 – стрижень для підведення струму; 2 – чавунне залиття;
 3 – охолодь; 4 – вугільна футеровка; 5 – бічний гарнісаж;
 6 – корка електроліту; 7 – кожух анода; 8 – каркас; 9 – рідка
 анодна маса; 10 – анод; 11 – анодна рама; 12 – анодна шина;
 13 – анодний спуск; 14 – штир для підведення струму; 15 – упорна
 серга; 16 – вугільний катодний блок; 17 – катодний кожух

Рисунок 1 – Схема електролізної ванни для одержання алюмінію з самоспівним анодом та бічним струмопідведенням

Під час роботи, внаслідок згоряння нижньої частини, анод спеціальним пристроєм опускають, забезпечуючи його ковзання всередині кожуха. Завантажена електродна маса у верхній частині кожуха розм'якшується, плавиться, і, просуваючись униз, все більше нагрівається. В зоні високих температур видаляються леткі речовини, маса коксується, спікається і перетворюється на повністю монолітний блок. Підведення струму до самоспів-



a – самоспільний анод з бічним струмопідведенням;

б – самоспільний анод з верхнім струмопідведенням;

в – анод із попередньо випалених блоків (багатоанодний);

г – з анодом із попередньо випалених блоків (блочний);

1 – серга упорна; 2 – анодні шини; 3 – штирі для підведення струму (анодотримач); 4 – анод; 5 – катодний пристрій

Рисунок 2 – Електролізери з різними анодами і типами струмопідведення

ливих анодів здійснюється сталевими штирями.

В електролізерах з самоспівним анодом і верхнім струмопідведенням (рис. 2 б) штирі допомагають також закріплювати анод над ванною. Поступово найбільш заглиблені штирі висмикують із затверділої маси і закріплюють їх вище. Через деякий час вони спікаються разом із твердіючою анодною масою. За бічного струмопідведення штирі занурюють у неспечену масу крізь кожух. У процесі роботи у міру згоряння анода нижні штирі витягають і переставляють у верхній ряд. В обох випадках сталеві штирі з'єднані з основною струмопідвідною шиною. Вертикальне струмопідведення є досконалішим, оскільки дає змогу збільшити потужність електролізерів, значно спрощує їх обслуговування та підвищує продуктивність праці.

Використання електролізерів зі самоспівними анодами дає змогу здешевити процес отримання алюмінію завдяки виключенню з технології високовартісного і тривалого процесу – пресування й випалювання анодів.

Однак це виробництво має істотні недоліки:

а) неоднорідність вихідного матеріалу та знижена щільність унаслідок самовипалювання зумовлюють підвищений електроопір анода і, як наслідок, високі витрати електроенергії;

б) технологія виробництва анодів не забезпечує однорідність розподілу струму по всій робочій поверхні електрода;

в) гази (продукти випалення та коксування анодної маси) значно забруднюють атмосферу цеху.

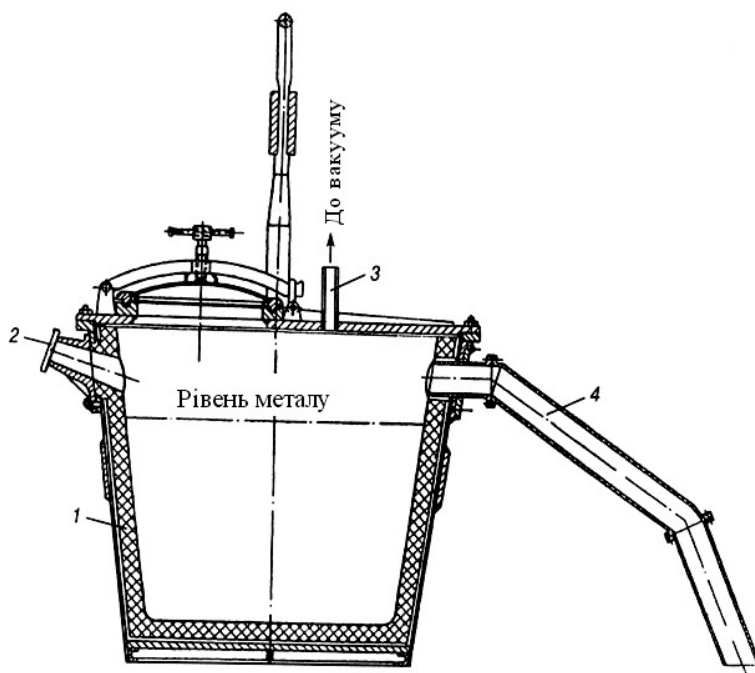
Електролізні ванни із заздалегідь випаленими анодами цих недоліків не мають (рис. 2, в). Анодний вузол складається з вугільних або графітизованих блоків (до 20 і більше), розміщених у два ряди. Блоки, що згоріли, замінюють на нові. Ванни мають систему газозловлювання.

До перспективних напрямів в алюмінієвій промисловості належить застосування електролізерів із безперервно випаленими анодами (рис. 2.21, г). У ваннах встановлюють аноди із кількох випалених блоків, розміщених один

над одним і склеєних між собою спеціальною вуглецевою масою. У міру витрачання анод нарощують зверху черговим блоком.

Обслуговування електролізерів складається з таких операцій: подавання у ванну глинозему; контролю і коригування складу електроліту; регулювання відстані між анодом і катодом; вилучення алюмінію; обслуговування анодів.

У сучасних електролізерах за добу виробляють 500–1200 кг алюмінію. Його видалення з ванни порушує нормальний перебіг процесу, і тому намагаються максимально збільшити проміжок часу між випусками. Зазвичай алюміній видаляють раз на добу або через 2–5 діб за допомогою спеціальних вакуум-ковшів (рис. 3) місткістю 1,5–5,0 т алюмінію. Ковші футеровані шамотом, робоче розрідження становить 70 кПа, забірний патрубок крізь шар електроліту занурюють у рідкий алюміній і внаслідок вакууму він засмоктується у ківш.



- 1 – футеровка;
- 2 – оглядове вікно;
- 3 – патрубок для приєднання до вакуумного насоса;
- 4 – патрубок для збирання металу

Рисунок 3 – Вакуум-ківш для вилучення алюмінію

4.1.2 Конструктивні елементи електролізера

Катодний пристрій. Конструктивна основа катодного пристрою – сталевий кожух. За ступенем теплового захисту череня розрізняють електролізери без днища та електролізери з днищем.

Катодні пристрої з кожухами без днища конструюють для електролізерів малої потужності. Вони встановлюються на цегляний цоколь, викладений на бетонному фундаменті. Цоколь є масивною кладкою, що складається з 4–5 рядів червоної і 2–3 рядів шамотної цегли. Кожух кріплять до фундаменту за допомогою анкерних лап, верхні кінці яких приварюють до кожуха, а нижні заливають в фундамент бетоном. На поверхню шамотної кладки наносять шар череневої вуглецевої маси, на яку укладають у перев'язку череневі вугільні блоки. У нижню частину черневих блоків перед їх розміщенням заливають чавуном сталеві катодні стрижні – блямси, вільні кінці яких виходять назовні і підводять струм до череня.

Бічні стінки катодного кожуха футерують 1–2 рядами вугільних плит. Простір між плитами і кожухом (40–50 мм) заповнюють засипкою з шамотної крупки або глинозему. Розміри вугільних блоків і плит: череневі блоки мають перетин 400x500 мм і довжину 600 мм, 800 мм, 1200 мм або 1600 мм, в деяких випадках – до 2500 мм; бічні плити – товщину 200 мм, висоту 600–800 мм і довжину 550 мм.

Череневі блоки встановлюють на відстані 25–50 мм один від одного. У простір між блоками набивають череневу вуглецеву масу, яка при випаленні череня коксується, і шви, що утворюються, міцно пов'язують блоки.

Розміри шахти електролізера залежать від потужності електролізера. Глибина шахти зазвичай становить 400–600 мм, відстань від анода до стінок шахти по подовжній стороні – близько 440–650 мм, по торцевій стороні – близько 500–600 мм.

Кожух без днища зазвичай виконують у вигляді рами, звареної із сталевих балок і листів (рис. 4).

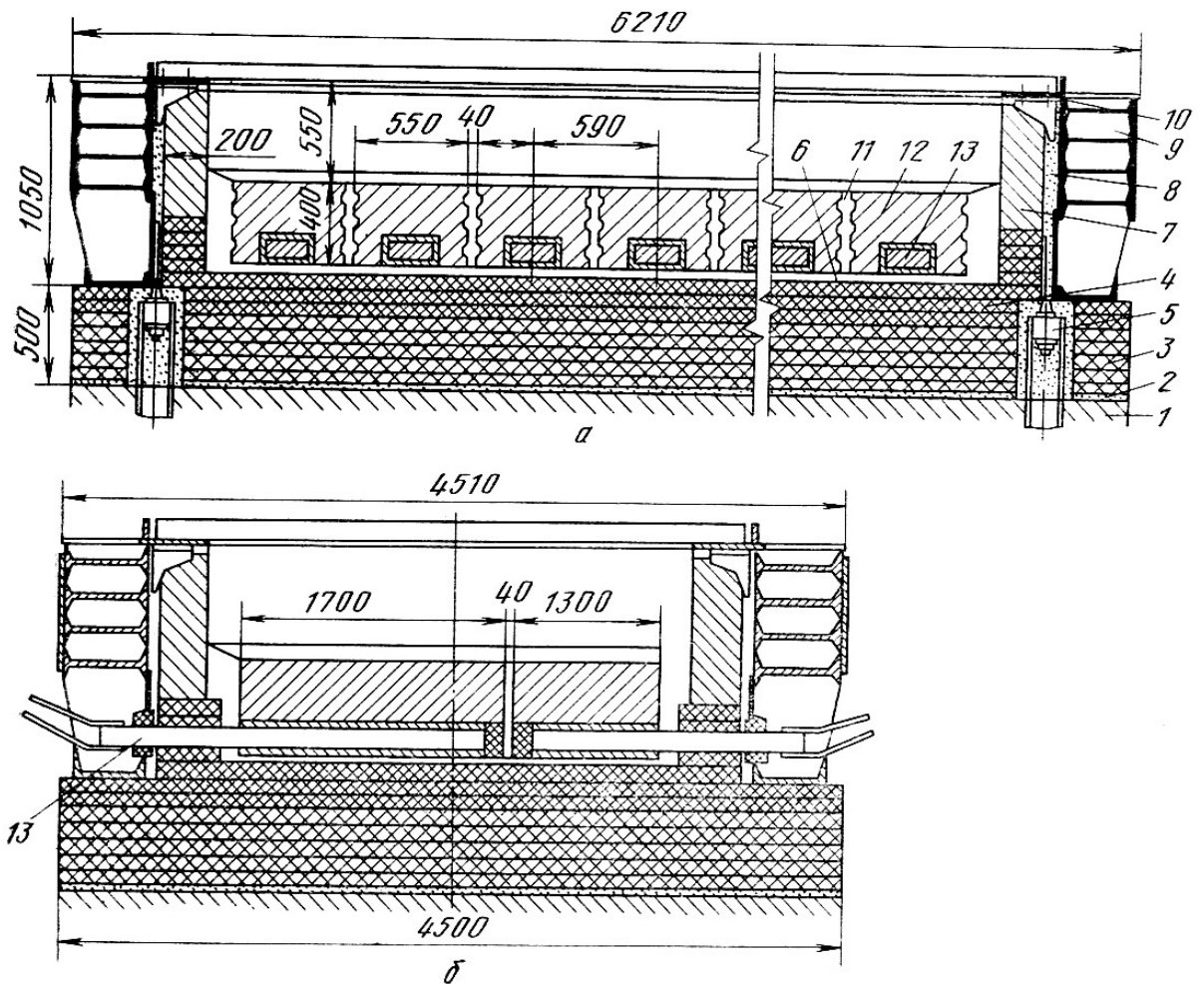
Для електролізерів середньої і великої потужності застосовують кожухи з днищем (рис. 5) – зварене з листової сталі (товщиною 10 мм) корито, укріплене вздовж поздовжньої сторони балками (контрфорсами). Контрфорси є вертикальними стійками, стягнутими поперек електролізера на рівні днища сталевими тягами попарно. Верхні кінці контрфорсів утримують кожух електролізера від распираючих зусиль у черені, а нижні кінці контрфорсів спираються попарно на залізобетонні розпірні балки. Міцність катодного кожуха визначається жорсткістю контрфорсів.

На катодний кожух електролізерів чотирма колонами спирається несуча конструкція – каркас електролізера. На каркасі кріплять анодний пристрій, укриття електролізера, глиноземні бункери і механізми для переміщення анода і панелей укриття.

Анодний пристрій електролізера з самоспівним анодом складається з анодної кожуха, анодної рами, штирів і власне анода. Анод (рис. 2.21, а, б) знаходиться всередині жорсткого анодного кожуха прямокутної форми, звареного з листової сталі і укладеного для жорсткості в швелерную раму. Між анодом і кожухом прокладають алюмінієвий лист товщиною 1,0–1,5 мм (обичайку), щоб вуглецева маса при коксуванні не чіплялася до сталевого кожуха. Обичайка захищає нижню частину вугільного анода від окислення, а у верхній частині не дозволяє рідкій анодній масі витікати через вікна. Обичайка опускається і витрачається разом з анодом. Тому її нарощують зверху, коли кромка алюмінієвого листа виявиться на висоті 250–300 мм від рівня рідкої анодної маси.

Підвіс анода і підведення струму до нього здійснюються штирями, виконаними у вигляді конічних сталевих стрижнів довжиною 800–1000 мм. В електролізерах з бічним підведенням струму штири забивають у тіло анода в шаховому порядку в 4–5 горизонтальних рядів, і вони мають нахил до

горизонту приблизно 15 градусів. Два нижніх ряди штирів підключено до струму. Струм до них підводиться з допомогою анодних спусків – мідних смуг, верхні кінці яких приварені до анодних шин, а нижні за допомогою клинових з'єднань притиснуті до штирів.



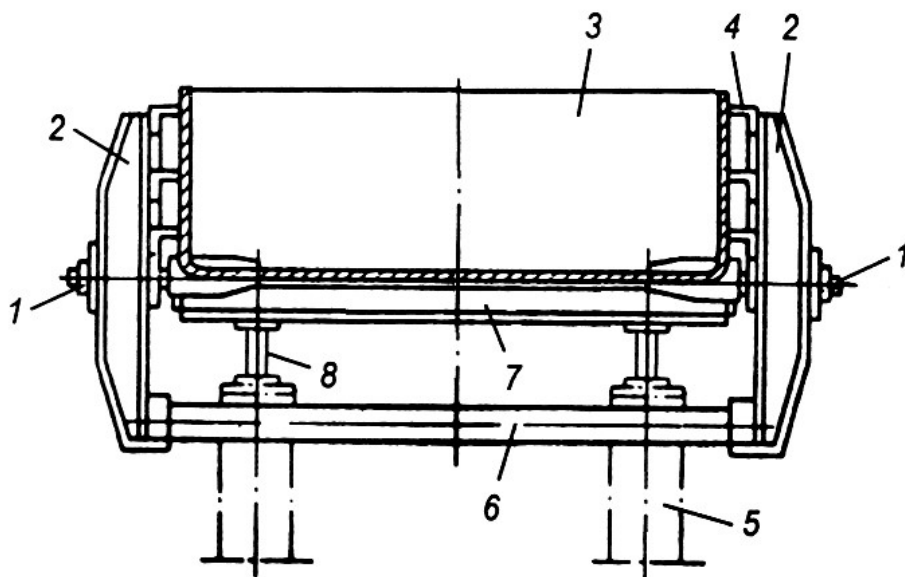
a – поздовжній розріз; *б* – поперечний розріз;

1 – фундамент; 2 – піщаний шар; 3 – червона цегла;
4 – шамотна цегла; 5 – анкер; 6 – вуглецева подушка;

7 – вугільні блоки; 8 – засипка з глинозему; 9 – сталевий кожух;

10 – лист кожуха; 11 – подовий шов; 12 – вугільні
подові блоки; 13 – катодний стрижень (блюмс)

Рисунок 4 – Катодний пристрій електролізера з кожухом без днища



- 1 – стяжна балка з гайкою; 2 – контрфорси; 3 – корито
 кожуха; 4 – елементи жорсткості поздовжніх стінок;
 5 – залізобетонна колона; 6 – розпірна балка контрфорсів;
 7 – поперечна сталева балка; 8 – поздовжня балка

Рисунок 5 – Кожух с днищем контрфорсного типу

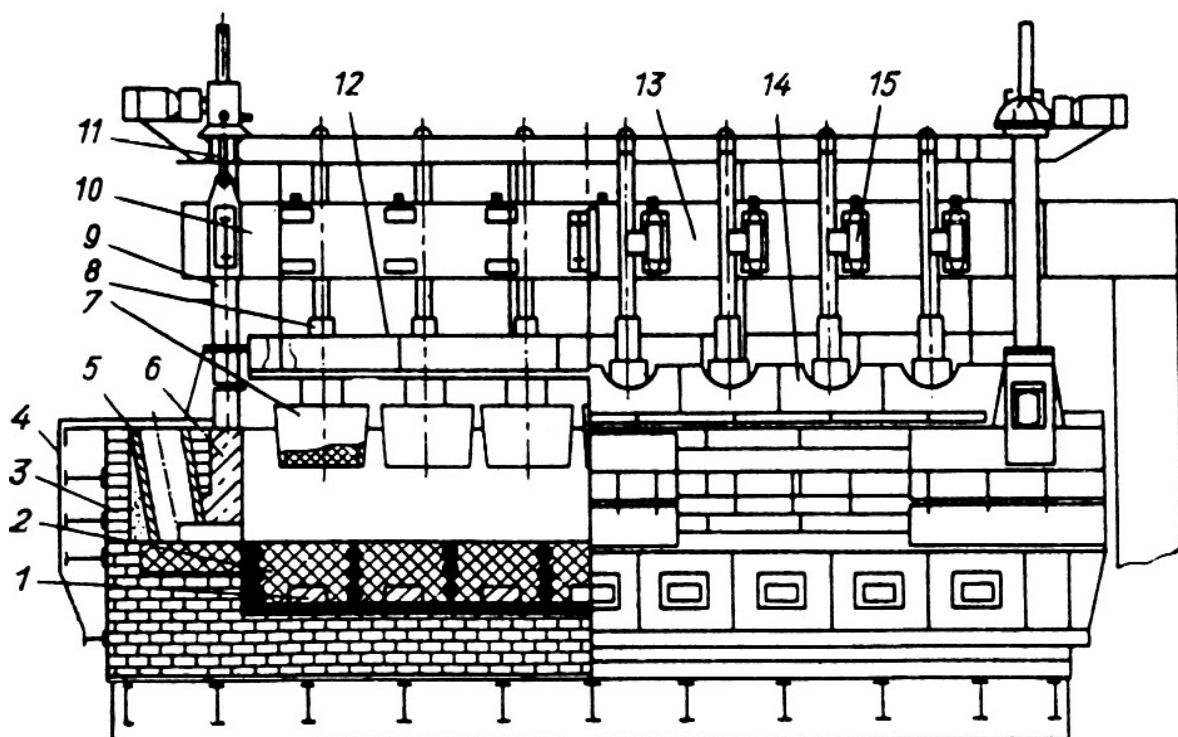
В електролізерах з верхнім підведенням струму штири розташовуються в чотири ряди в вуглецевій масі вздовж анода, а по висоті анода – зазвичай на двох, рідше на чотирьох горизонтах. По мірі спрацьовування анода він опускається за допомогою основного механізму.

В електролізерах з випаленими анодами анодний масив зібраний із попередньо випалених вугільних блоків, розташованих в два ряди вздовж ванни (рис. 2, в). Кожний анод – вугільний блок шириною 700–900 мм, заввишки 550–650 мм і завдовжки 1450–1600 мм. У блоці (рис. 2, в) є гнізда, в які чавуном заливають сталевий кронштейн. Чавун застосовують тому, що він має однаковий з матеріалом анода коефіцієнт теплового розширення. Кронштейн сполучений з алюмінієвим анодотримачем (штангою). Штанги анодотримачей притискають до анодних шин спеціальними затисками. Шини виконують функції анодної рами, одночасно підводять струм та утримують вагу елементів конструкції. Переміщення анодної рами з анодним масивом здійснюється підйомним механізмом, аналогічним основному механізму у електролізерів з самоспільним анодом і верхнім струмопідведенням.

4.2 Електролізери для рафінування алюмінію

Сучасні електролізери для електролітичного рафінування алюмінію конструюються на силу струму до 75 кА. Катодна і анодна щільності токаодинакові і складають 0,5–0,6 А/см².

По своєму зовнішньому вигляду рафінувальні електролізери схожі на електролізери з випаленими анодами, проте анодний пристрій у них розташований знизу, а катодний пристрій – згори ванни (рис. 6).



- 1 – сталевий стрижень (блюмс); 2 – вугільний череневий блок;
3 – шамотна футеровка; 4 – кожух; 5 – завантажувальна
кишеня; 6 – магнезитова футеровка; 7 – катод;
8 – катодна алюмінієва штанга; 9 – металоконструкція, що несе;
10 – катодна рама; 11 – підйомний механізм; 12 – кришка
стаціонарна; 13 – катодна шина; 14 – кришка алюмінієва
знімна; 15 – ексцентриковий затискач

Рисунок 6 – Електролізер для рафінування алюмінію