

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АЛЮМИНИЕВОМ КАТОДЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Проведенные за последние десятилетия исследования показывают, что одной из основных причин выхода из строя электролизеров является поведение натрия в процессе электролиза алюминия и его внедрение в подину электролизера. В статье описано поведение натрия в процессе электролиза алюминия с применением ряда добавок в электролит, которые оказывают то или иное влияние на процесс электролиза и состояние электролизной ванны.

Researches carried out for last decades, show, that one of principal causes of failure electrolytic cell is the behaviour of sodium at process of electrolysis aluminium and its introduction in bottom electrolytic cell.

In given clause behaviour Na is described at process of electrolysis aluminium with application of some additives in electrolyte which render influence on process of electrolysis and on a condition of electrolysis bath.

Выполненные за последние десятилетия исследования показывают, что одной из основных причин выхода из строя электролизеров является поведение натрия в процессе электролиза алюминия и его внедрение в подину электролизера. С поведением натрия связаны такие важные вопросы, как выход по току и срок службы электролизеров.

Известные литературные данные свидетельствуют о том, что внедрение натрия является важнейшей причиной выхода электролизера из строя. Атомы натрия проникают в пространство между гексагональными решетками атомов углерода с образованием ламеллярных соединений. Этот процесс вызывает разбухание катодных блоков, развиваются огромные усилия, влияющие не только на их состояние, но и на деформацию металлических кожухов электролизеров, что в конечном итоге сокращает срок службы электролизеров.

Весьма конструктивным способом увеличения долговечности электролизеров является применение инертных электропроводящих материалов:

- покрытия в традиционной конструкции катода (смачиваемый катод);

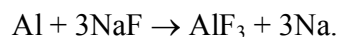
- конструкции дренируемого катода при сохранении угольного анода;

- разработка конструкции электролизера с применением нерасходуемых анодов и дренируемого катода;

- биполярного электролизера высокой производительности.

Данная стратегическая перспектива развития алюминиевой промышленности требует высокочрезвычайно нового конструкционного оформления электролизеров. Хотя в данных направлениях достигнуты значительные успехи, в ближайшие годы актуальны исследования, связанные с совершенствованием технологий на существующих ваннах.

Натрий образуется в прикатодном слое или за счет реакции, или как продукт первичного разряда:



Так как движение тока в криолит-глиноземном электролизе происходит в основном ионами натрия, прикатодный слой обогащается натрием, что смещает равновесие реакции вправо. В результате этого наблюдается обеднение алюминия натрием, что можно объяснить внедрением последне-

го в подину. Возможно, натрий проходит через межфазную границу, растворяется в алюминии и, диффундируя к катоду, через границу фаз внедряется в него, что приводит к разрушению подины. С другой стороны, натрий из прикатодного слоя идет в глубь электролита и восстанавливает ион Al^{3+} по реакции, обратной указанной, доходит до анода и там окисляется. Данное явление снижает выход по току. Таким образом, концентрация натрия в алюминии в значительной степени определяет его переход в подину, а информация о содержании натрия в катодном металле может быть использована для диагностики рабочего состояния электролизной ванны.

Некоторые авторы [2, 3] пытались связать содержание натрия в алюминии с типом электролизера. В одних работах [4-6] указывается, что в ваннах с самообжигающимся с верхним токоподводом анодом содержание натрия в металле ниже, чем в электролизерах с предварительно обожженным анодом, в других работах наблюдали диаметрально противоположную картину.

Изучение катодного перенапряжения при электролизе $Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3$ показало, что добавки 5 % CaF_2 и MgF_2 незначительно влияют на содержание натрия в алюминии, в то время как наличие 2 % LiF снижает содержание натрия в алюминии.

В настоящее время наблюдается тенденция перехода алюминиевого производства в область кислых электролитов. Считается, что технология электролиза с использованием электролитов с криолитовым отношением 2,7-2,8 и содержанием добавок фторидов кальция и магния от 3 до 5 % является слишком энергоемкой [7]. В настоящее время модифицированные электролиты характеризуются криолитовым отношением 2,2-2,3 и содержат фториды кальция (5,5-7 %) при уменьшении или исключении добавок фторида магния. При этом проводятся промышленные испытания с введением фторида лития.

Авторами рассмотрен переход натрия в алюминий в неравновесных условиях при различном криолитовом отношении. Методика проведения эксперимента приведена в работе [1]. Температура опытов 940-1000 °С, криолитовое отношение 2,1-2,5. Исследовали также поведение кальция, магния и лития при наличии этих добавок в электролите (соответственно 3, 5 и 5 % в виде фторидов).

В первую очередь рассмотрено поведение натрия: содержание его значительно повышается с увеличением криолитового отношения и температуры, в случае использования электролита с добавками кальция и электролита без добавок (рис. 1).

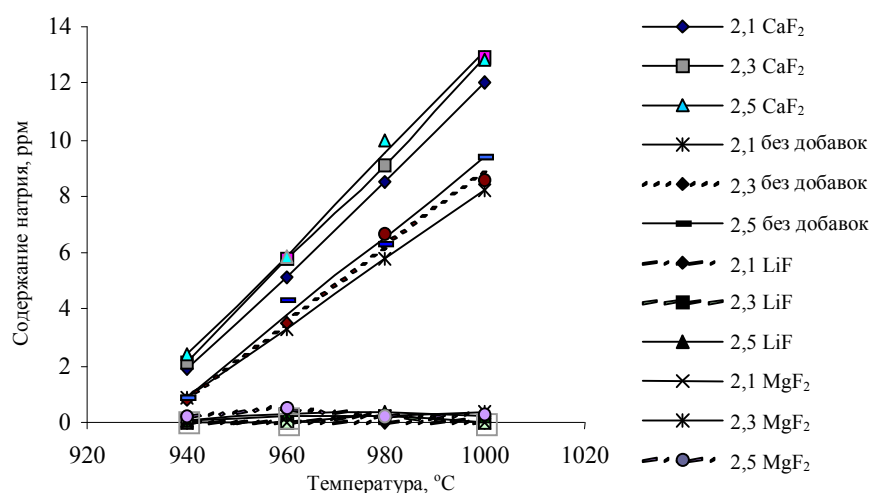


Рис. 1. Влияние температуры, криолитового отношения и добавок на содержание Na в алюминии

Переход натрия в алюминий в случае присутствия фторидов магния и лития практически не наблюдается. Неожиданным является выявленное нами каталитическое воздействие фторида кальция, которое проявляется не однократно, а в каждой серии опытов. В литературе преобладает мнение, что добавка в электролит фторида кальция на переход натрия в катодный металл сказывается незначительно. Возможно, это верно для равновесных условий. В условиях нашего эксперимента добавка в электролит

CaF_2 , очевидно, способствует ускорению перехода натрия в электролит. Соответственно, фториды магния и лития ингибируют переход натрия в катодный металл. Для группы электролизеров, для которых не была выявлена корреляция между натрием в алюминии и криолитовым отношением ванны, установлена заметная корреляция между содержанием в выливаемом металле натрия и кальция. Возможно, наблюдаемое явление связано с увеличением плотности электролита при добавке в него фторида кальция.

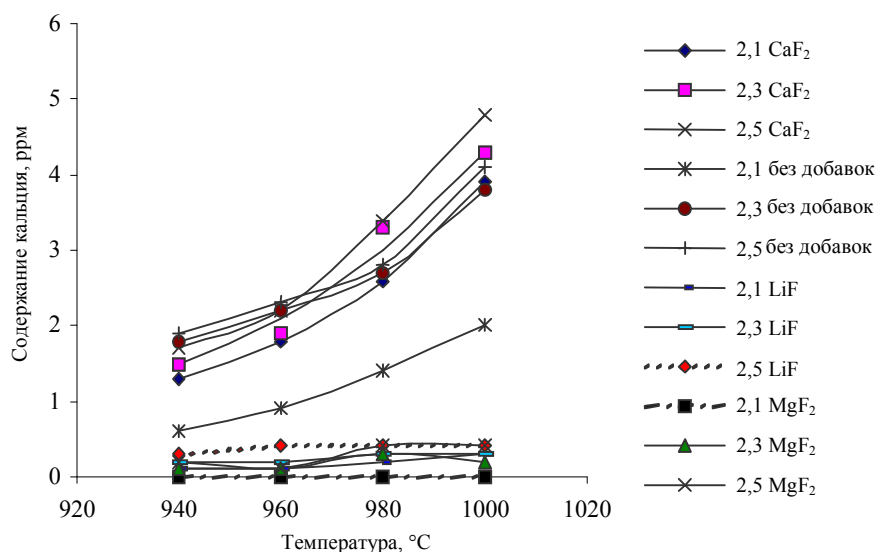


Рис.2. Изменение содержания Ca в алюминии

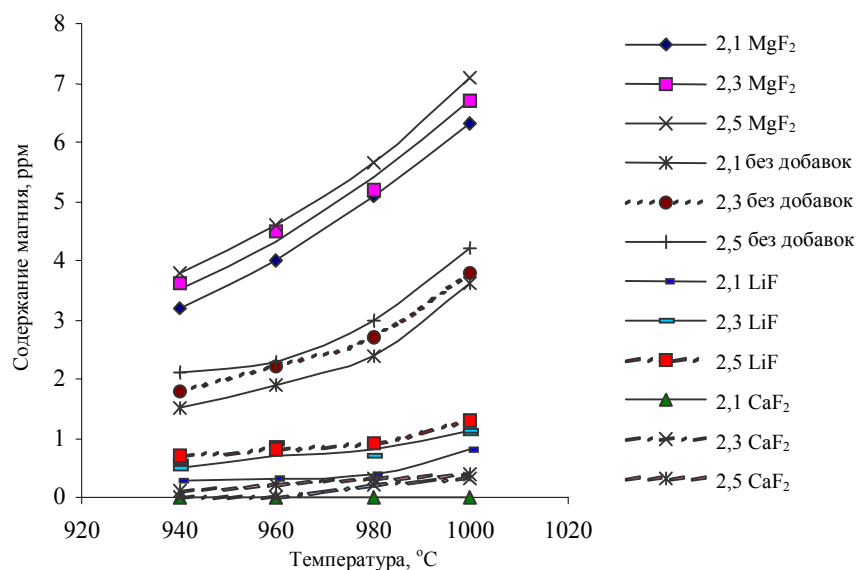


Рис.3. Влияние технологических факторов на содержание Mg в алюминии

Поскольку растворение натрия в катодном алюминии является одним из этапов его проникновения в подину, снижение содержания кальция в электролите для данного типа ванн при прочих равных условиях должно увеличивать срок службы электролизеров.

Поведение других исследуемых примесей закономерно связано с наличием избыточного количества их в электролите. Например, повышение количества кальция в алюминии наблюдается при выдержках его в электролите с добавками фторида кальция.

Криолитовое отношение также оказывает существенные влияния на переход ряда примесей в металл. В электролите с добавками фторида кальция наблюдается увеличение кальция в металле по мере повышения криолитового отношения (рис.2). Такая же тенденция сохраняется для электролита без добавок. Наличие избыточного количества фторидов магния и лития не оказывает влияния на переход кальция в алюминий.

Поведение магния в кислых электролитах аналогично поведению кальция: по мере снижения криолитового отношения уменьшается содержание магния в алюминии при выдержке чистого криолита и при добавках фторидов магния и лития (рис.3). Переход магния в алюминий в кальциевом электро-

лите минимален и не зависит от криолитового отношения. Характер изменения содержания примесей в алюминии, вероятно, обусловлен образованием кластеров – ионных группировок в системе $\text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 - \text{LiF}_2$.

Таким образом, уменьшение криолитового отношения способствует снижению перехода ряда примесей из электролита в металлический алюминий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макушин Д.В. Исследование взаимодействия в системе криолит – алюминий в неравновесных условиях / Д.В.Макушин, В.М.Сизяков, М.Г.Сакса и др. // Сборник докл.семинара «Промышленные печи и высокотемпературные реакторы». М.: Руда и металлы, 2006. С.69-73.
2. Thonstad J., Rolseth S., Rodseth J. et al. The content of sodium and aluminium in laboratory and industrial cells J. Miner, Metals and Mater. Soc. 2000. Vol.52. № 11. P.158-165.
3. Tingle W.H., Petit J., Frank W.B. Sodium content of aluminum in equilibrium with $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ melts. Aluminium (BRD). 1981. Vol.57. P.286-288.
4. Fellner P., Lubyova Z. Chem. Papers. 1986. P.145-151.
5. Peterson R.D., Tabereaux A.T. Effect of bath additives on aluminium metal purity Light Metals. 1986. P.491-500.
6. Brisley R.J., Fray D.J. Determination of the sodium activity in aluminium and aluminum silicon alloys using sodium beta alumina Met. Trans. 1983. 14B. № 3. P.435-440.
7. Tabereaux A.T. The role of sodium in aluminum electrolysis: a possible indicator of cell performance. Light Metals. 1996. P.319-326.

Научный руководитель д.т.н. проф. С.В.Александровский