

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ КРИОЛИТГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ С МЕДНЫМИ АНОДАМИ

Николаев А.Ю.

Руководитель – проф., д.х.н. Лебедев В.А.

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург, mlm@mail.ustu.ru

Использование инертных или малорасходуемых анодов исключает выбросы CO_2 , CF_4 и полициклических ароматических углеводородов, позволяет использовать электролизеры принципиально новой конструкции по типу магниевых с вертикальным расположением электродов и соответственно с большей производительностью. Работы по исследованию керметных, оксидных и металлических инертных анодов были начаты с 30-х годов прошлого века [1] и активно развивается в настоящее время [2]. Нами проведены исследования медных анодов для электролитического получения лигатур Al-Cu. Для исследований был выбран электролит системы NaF-AlF₃ с криолитовым отношением 1,3, насыщенный по глинозему (около 3 %) и добавкой 3 % масс LiF для повышения электропроводности. Все опыты проводились на воздухе.

Исследование механизма анодного процесса проводили методом измерения обратных ЭДС. Температура электролита составляла 740 °С, что на 200...210 °С ниже температуры промышленного электролиза алюминия.

Равновесный потенциал металлического анода при выделении на нем кислорода описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{O}_2}}}{a_{\text{O}^{2-}}} \quad (1)$$

Напряжение разложения Al_2O_3 на алюминий и кислород, рассчитанное по $\Delta G_{1000\text{K}} = -325,2$ ккал/моль [3], равно 2,35 В. На кривой отключения при плотностях тока выше 0,5 А/см² наблюдается кратковременный участок, соответствующий этому значению потенциала, который быстро исчезает (рис. 1б). Это говорит о наличии на поверхности анода лишь небольшого количества адсорбированного кислорода.

Уже при плотности тока 0,1 А/см² на кривой отключения появляется, а при больших плотностях тока закрепляется, площадка соответствующая значению 2,16 В (рис. 1, 1б).

Напряжение разложения CuO, рассчитанное по изменению энергии Гиббса в реакции:



$$E_{\text{н.р.}} = - \frac{\Delta G_p}{nF} = 16050 \times 4,184 / (2 \times 96484)$$

составляет 0,35 В, а разница между потенциалом выделения кислорода и напряжением разложения CuO дает значение $2,35 - 0,35 = 2,0$ В. Наблюдаемое нами значение 2,16 В, смещено в область положительных значений в соответствии с уравнением (1) это связано с избыточным давлением кислорода на поверхности анода, и говорит о наличии тонкой пленки CuO , которая становится все прочнее с увеличением плотности тока и продолжительности электролиза.

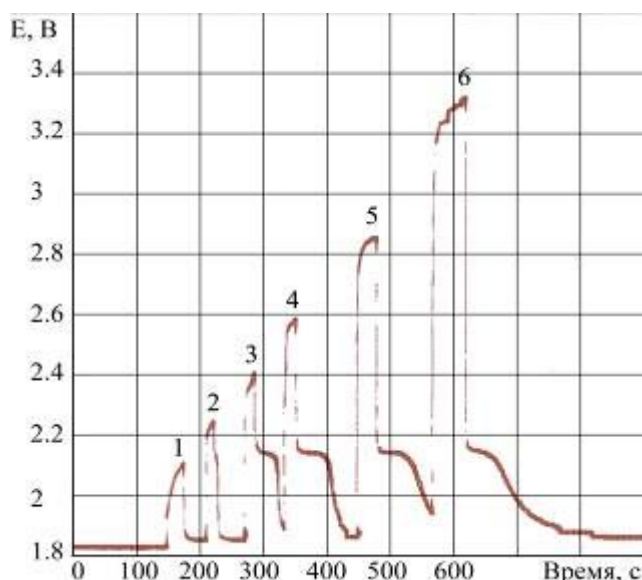
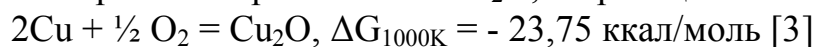


Рисунок 1. Поляризационные кривые при различных плотностях тока, A/cm^2 :
 1 – 0,052; 2 – 0,104; 3 – 0,208; 4 – 0,417;
 5 – 0,818; 6 – 1,276



Рисунок 1б.
 Увеличенный фрагмент кривой отключения

Равновесный потенциал между алюминием и медным электродом наблюдаемый в начале эксперимента и равный 1,82 В (рис. 1), соответствует напряжению разложения Cu_2O , по реакции:



$$E_{\text{н.р.}} = - \frac{\Delta G_p}{nF} = 23750 \times 4,184 / (2 \times 96484) = 0,515 \text{ В,}$$

$$E_{\text{равн}} = 2,35 - 0,515 = 1,835 \text{ В}$$

Таким образом при погружении на воздухе медного электрода в электролит на нем образуется стойкая пленка из Cu_2O , которая затем окисляется до CuO выделяющимся на поверхности анода кислородом. Разница между рассчитанным и наблюдаемым напряжением разложения связана с изменением давления кислорода.

Электролиз с использованием Cu анода проводили в корундовом тигле. Катодом служил алюминий с молибденовым токоподводом, температура электролиза составляла 730...780 °С. Электролитом служил расплав NaF-AlF_3 (с 3 % масс. LiF) насыщенный по глинозему,

концентрация глинозема поддерживалась на уровне 2...2,5 % масс. Электролиз проводили 2 часа 26 минут при силе тока 0,77 А и анодной плотности тока 0,4 А/см². В течении всего электролиза напряжение было стабильным и составляло 3 В при межполюсном расстоянии 3,5...4 см, что примерно соответствует расчетному значению и говорит о нормальном течении процесса электролиза. Начальный потенциал составлял 1,84 В. Спустя 14 минут электролиза на кривой отключения наблюдался потенциал выделения кислорода (2,35 В), CuO (около 2,01 В) и Cu₂O (1,84 В). В конце электролиза на кривой отключения наблюдались только потенциалы кислорода и CuO, что свидетельствует об образовании на поверхности анода прочной пленки из CuO, которая защищает поверхность анода от дальнейшего окисления.

На рисунке 4 представлена фотография анода после электролиза, его поверхность осталась ровной, без значительных признаков коррозии. В результате электролиза выход по току для алюминия составил около 80 %. Полученный металл был проанализирован рентгено-спектральным анализом. Содержание Си в алюминии полученном при электролизе находилось на уровне 18 %.



Рисунок 4. Медный анод после электролиза

Проведенные исследования показали принципиальную возможность использования Си анодов для получения алюминиевых сплавов и лигатур низкотемпературным электролизом криолит-глиноземных расплавов. Дальнейшие исследования должны быть направлены на выбор оптимальных условий электролиза.

Используемые литературные источники:

1. А.И. Беляев, А.Е. Студенцев, “Электролиз глинозема с несгораемыми (металлическими) анодами”, Легкие металлы, 1936, №3, с.15...24.
2. R.P. Pawlek, “Inert anodes: an update”, Light metals 2004, pp. 283...287.
3. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965. 240 с.