

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТА $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Cu}$ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ

© В. А. Ковров, А. П. Храмов, Ю. П. Зайков*,
В. М. Чумарёв, Е. Н. Селиванов**, 2013

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, kovrov@ihte.uran.ru

**Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Введение. Многокомпонентные оксидно-металлические композиты на основе ферроникелевой шпинели с добавками металлической меди представляют интерес в качестве размеростабильных (инертных) анодов для электролитического получения алюминия. Для понижения растворимости материала (увеличения ресурса) и повышения его электропроводности в керамику добавляют оксиды поливалентных металлов, обладающие относительно низкой растворимостью в оксидно-фторидном расплаве.

Целью работы являлось испытание композитного анода на основе ферроникелевой шпинели, допированного оксидом хрома (III) в низкотемпературном расплаве $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800 °C). Учитывая сильную зависимость растворимости оксидов металлов от температуры, применение низкотемпературных расплавов может значительно увеличить ресурс оксидно-металлических анодов.

Экспериментальная часть. Композитные аноды (25,3)NiO-(41,2)Fe₂O₃-(13,5)Cr₂O₃-(20)Cu мас.% были изготовлены из индивидуальных оксидов и порошка электролитической меди ПМС-1. Термическая обработка брикетированных ($P = 500$ МПа) шихт выполнена в атмосфере гелия при температуре от 700 до 1350 °C. Продолжительность спекания – 30 и 60 мин.

Электролит (12,0)NaF-(36,8)KF-(51,2)AlF₃ мас.% (800 °C) готовили из солей NaF (чда) и AlF₃ (техн.), а компонент KF получали из KF·HF путем термического разложения, нагревая до 850 °C на воздухе. Глинозем (6 мас.%) добавляли в расплавленный электролит. Масса электролита – 500 г. Эксперименты проводили в открытой ячейке с вертикальными электродами: прямоугольный анод 10×10×80 мм, погруженный на 30 мм (13 см²), и катод – две вертикальные пластины TiB₂, расположенные по обе стороны анода на расстоянии 2,5 см с токоподводами из нихромовых стержней ($d = 5$ мм). Контейнер – алуновое тигель ($h = 120$ мм, $d = 80$ мм).

Электролиз проводили в гальваностатическом режиме: 0,4 А·см⁻² (5,2 А), 89 ч. Потенциал анода с учетом IR измеряли относительно Al-электрода сравнения. Анодный процесс на композите исследовали методом стационарных поляризационных кривых (гальваностат.), полученных совместно с измерением газообразного кислорода, выделившегося на аноде при электролизе [1].

Результаты и обсуждение. Рентгеновские отклики, относящиеся к шпинели, проявлялись на рентгенограммах композитов, спеченных при

температуре от 700 °С и выше. Как и следовало ожидать, по мере увеличения температуры нагревания происходит более полный синтез шпинели NiFe_2O_4 .

Образцы композитов 25,3NiO-41,2Fe₂O₃-13,5Cr₂O₃-20Cu мас.% для электролизных испытаний, синтезированные при температуре 1350 °С (30 мин.), имели зёрненную структуру и состояли из однофазного твердого раствора Cr₂O₃ в ферроникелевой шпинели ($\text{Ni}(\text{Fe}(\text{Cr}))_2\text{O}_4$) и включений металлической меди размером от 5 до 25 мкм.

Было измерено количество газообразного кислорода, выделившегося на композитном аноде при электролизе, и при условии, что весь ток расходовался на реакцию: $2\text{O}_{(\text{p-p})}^{2-} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_{2(\text{г})}$ (1)

рассчитывали ток выделения кислорода, i_{O_2} : $i_{\text{O}_2} = i \cdot \beta_{(1)} = \frac{V_{\text{O}_2}^{(\text{anode})}}{k \cdot S_a}$, $k = 9.695 \frac{T}{p}$, (2)

где $V_{\text{O}_2}^{(\text{anode})}$ – скорость потока кислорода, образующегося на аноде, мл·мин⁻¹; k – электрохимический эквивалент для O₂ (1), мл·А⁻¹·мин⁻¹; T – температура газа, °К; p – мм рт. ст.; I – сила тока, А; $\beta_{(1)}$ – выход по току реакции (1) на аноде, доля единицы; S_a – площадь анода, см².

Результаты измерения потока газа (см. поляризационную кривую, зависимость $i_{\text{O}_2} - E$, рис. 1) и его анализа с помощью масс-спектрометра (не представлены) показывают, что при плотности тока от 0,015 до 1,0 А·см⁻² основной реакцией является окисление кислородсодержащих анионов из расплава с образованием газообразного кислорода. На рис. 1 также дана величина i_{ox} : $i_{\text{ox}} = i - i_{\text{O}_2}$, (3)

которая является, по сути, суммарной скоростью окисления материала анода.

Электролизные испытания композитного анода проводили в гальваностатическом режиме в течение 89 ч при плотности тока 0,4 А·см⁻², обеспечивающей наименьшие значения скорости окисления, i_{ox} , подложки в области потенциалов выделения кислорода (рис. 1). Напряжение на электролизере (U) и потенциал анода (E) оставались постоянными в ходе эксперимента ($U = 4,5 \pm 0,5$; $E = 2,43 \pm 0,2$ В), что указывает на стабильную электропроводность анода. На катоде выделялся алюминий: металл в виде капель был найден в застывшем электролите. Выход по току, рассчитанный по количеству Al, составил около 50 %. Потери металла могли быть связаны с его растворением в электролите и окислением кислородом, выделяющимся на аноде. На это указывает наличие слоя Al₂O₃ переменной толщины от 50 до 100 мкм на поверхности анода (рис. 2). Пористый слой Al₂O₃ пропитывался расплавом и не препятствовал прохождению тока. Скорости растворения, рассчитанные по уменьшению размеров и массы анода после эксперимента, составили 0,7 и 0,6 см/год соответственно. Различие в значениях связано с дополнительным увеличением массы анода за счет пропитки пористого материала электролитом.

На шлифе поперечного разреза образца можно выделить две зоны: центральную, которая содержит включения металлической меди, и окисленную корку (0,5–1,2 мм), содержащую только окисленную медь. Между зонами – четкая граница, повторяющая контуры поверхности образца (пунктир на рис. 2).

Результаты энергодисперсионного анализа в точках показывают, что в корке образца в составе основной фазы $\text{Ni}(\text{Fe}(\text{Cr}))_2\text{O}_4$ дополнительно содержится медь (до 10 ат.%) и алюминий (до 5 ат.%), а количество Al уменьшается к центру анода.

Для определения количества фаз (об.%), имеющих различную яркость на микрофотографиях, применяли метод пороговой сегментации. Расчет показал, что количество пор уменьшилось от 15,6 % в центральной части (черные включения) до 10,0 об.% в корке образца, вероятно, из-за увеличения объема металла (Cu) при окислении. Содержание металлической меди в центре образца составляет 10,9 % (светло-серая фаза), а в корковой части имеются включения окисленной меди (Cu_2O -CuO) в количестве от 1,6 до 6,0 %. Можно предположить, что существенное уменьшение объемного содержания фазы окисленной меди в корке связано с растворением меди в оксидной фазе $\text{Ni}(\text{Fe}(\text{Cr}))_2\text{O}_4$ (основа).

Наличие алюминия в корке может указывать на взаимодействие композитного анода с Al_2O_3 , растворенного в расплаве, или образовавшегося на поверхности композита в результате окисления растворенного Al выделяющимся кислородом. Возможные алюминаты типа $\text{Ni}[(\text{Fe})_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_4]$ и $\text{Cu}[(\text{Fe})_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_4]$ не были обнаружены с помощью РФА, вероятно, из-за их незначительного количества.

В ходе эксперимента происходила пропитка электролитом пористого тела композита, то есть увеличивался фронт взаимодействия материала с расплавом, поэтому образование алюминатов в дальнейшем может происходить и в объеме анода, вокруг сообщающихся каналов пор.

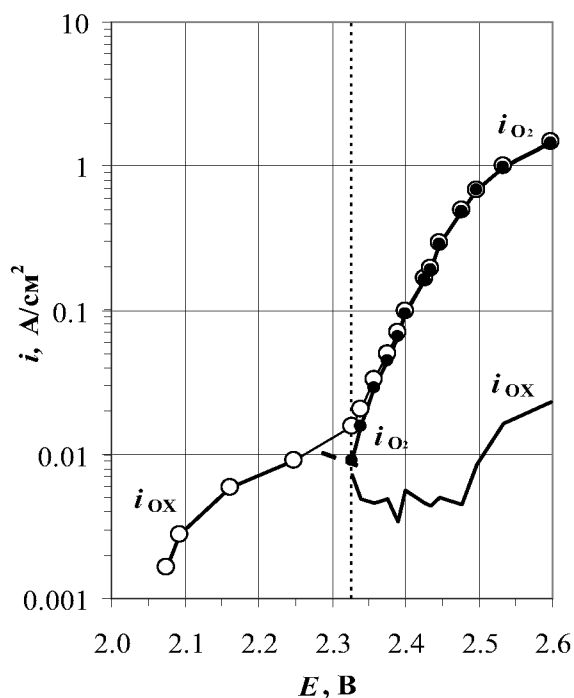


Рис. 1. Стационарная поляризация композитного анода (25,3)NiO-(41,2)Fe₂O₃-(13,5)Cr₂O₃-(20)Cu мас.% в расплаве (12,0)NaF-(36,8)KF-(51,2)AlF₃ Al₂O₃ (нас., 6 мас.%), 800°C: (○) – анодная кривая и (●) – кривая выделения O₂ (газ.) на аноде

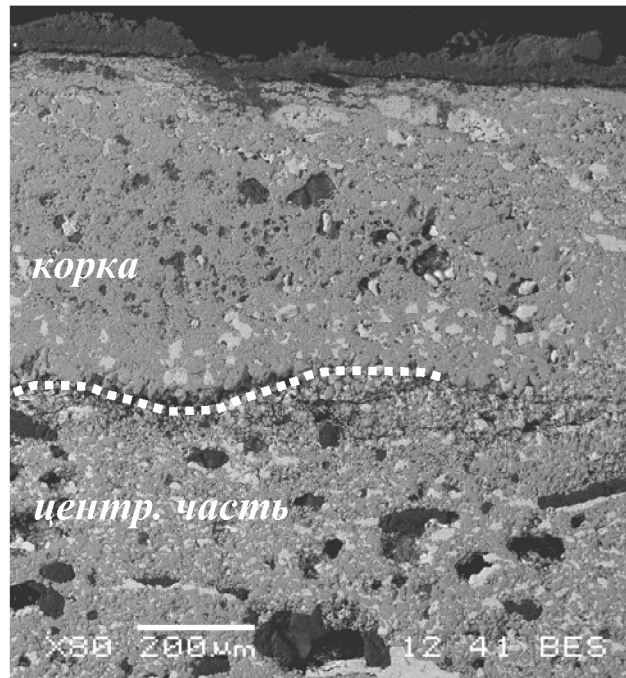


Рис. 2. Микрофотография композитного анода (25,3)NiO-(41,2)Fe₂O₃-(13,5)Cr₂O₃-20Cu мас.% после электролиза расплава (12,0)NaF-(36,8)KF-(51,2)AlF₃ (нас., 6 мас.%), 800°C. Продолжительность 89 ч

Заключение. Изменение состава и структуры композитного анода в ходе электролиза обусловлено взаимодействием с оксидно-фторидным содержащим алюминий расплавом и выделяющимся на аноде кислородом. По результатам эксперимента длительностью 89 ч можно заключить следующее:

1. Окисление меди в композитном аноде не приводит к заметному снижению его электропроводности.
2. Окисление металлической фазы композита приводит к уплотнению материала из-за увеличения объема металла (Cu) при окислении.
3. Скорость растворения композитного анода удовлетворяет требованиям, предъявляемым к инертным анодам [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 14.515.11.0017 от 14.03.2013 г.).

Список литературы

1. Kovrov V. A., Khramov A. P., Zaikov Yu. P., Nekrasov V. N., Ananyev M. V. Studies on the oxidation rate of metallic inert anodes by measuring the oxygen evolved in low-temperature aluminium electrolysis // J. Appl. Electrochem. 2011. V. 41, № 11. P. 1301–1309.
2. Keniry J. The economics of inert anodes and wettable cathodes for aluminum reduction cells // JOM. 2001. V. 53, № 5. P. 43–47.