

УДК 621.35

Д.А.Ткаленко, В.С.Кублановский, Ю.П.Вишневская, В.Д.Присяжный, Е.В.Белецкий

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ВЕРСИЯ О ПРИРОДЕ АНОДНОГО ЭФФЕКТА

Предложена и обоснована новая альтернативная версия, которая относится к анодному эффекту, обнаруженному при электрическом получении алюминия из криолитно-глиноземного расплава. Рассмотрена модель анодного процесса, учитывающая особенности массопереноса в электролите при разных соотношениях компонентов, в том числе истощение прианодного слоя по криолиту в результате концентрационных изменений. Доказано, что в условиях промышленного электролиза около поверхности анода может образовываться тонкий слой твердого или квазитвердого электролита. Такой слой имеет низкую электропроводность и его появление является причиной резкого повышения рабочего напряжения на электролизере.

ВВЕДЕНИЕ. Анодный эффект как аномальное явление в электрохимии впервые был обнаружен при электролитическом выделении алюминия из криолито-глиноземного расплава [1]. Этот эффект играет важную роль в процессе промышленного получения алюминия, поэтому исследованию его природы и причин появления уделяется достаточно большое внимание.

В настоящее время практически весь алюминий получают электролизом криолито-глиноземного расплава при температуре 950 °С в гальваностатическом режиме [1–3]. Электролит представляет собой высокотемпературный раствор Al_2O_3 в Na_3AlF_6 . Как следует из диаграммы плавкости системы Al_2O_3 — Na_3AlF_6 , фрагмент которой дан на рис. 1, температура плавления эвтектики в такой системе составляет около 930 °С. В состав эвтектической смеси входит 15 % мас. Al_2O_3 (26.6 % мол. или 4 моль/л). В промышленном электролите всегда присутствует также 2–3 % фтористого кальция, который несколько снижает температуру плавления и, соответственно, потери алюминия. В указанном расплаве при температуре 950 °С на катоде выделяется алюминий, а конечными продуктами анодного процесса являются моно- и диоксид углерода. Анодный процесс можно представить как двухстадийный: электрохимическое окисление присутствующих в расплаве ионов оксида O^{2-} и химическое взаимодействие образующегося кислорода с материалом анода (графитом). Иногда анодный процесс представляют как прямое электрохимическое окисление графита с участием ок-

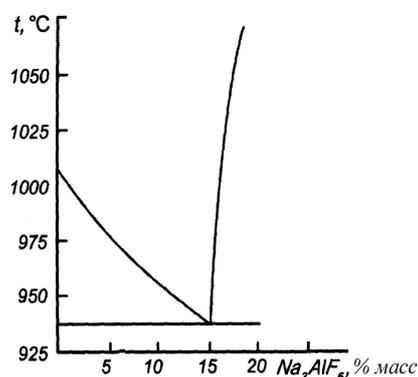


Рис. 1. Фрагмент диаграммы плавкости системы криолит—глинозем.

сидных ионов. Плотность анодного тока в рабочем режиме 0.5—1.0 А/см², а напряжение на ванне — 4.0—5.0 В [4, 5]. Однако несколько раз в сутки электролизеры самопроизвольно выходят из нормального технологического режима. При одной и той же токовой нагрузке напряжение на электролизере поднимается до 100 В и выше, вблизи поверхности графитового электрода наблюдается искрение, резко повышается локальная температура электролита (образуется слой плазмы). Часто наблюдается обволакивание электрода “газовой рубашкой”, которая препятствует прямому контакту анода с электролитом. Такое нарушение нормального режима электролиза и было названо анодным эффектом. Установлено, что анодный эффект возникает при снижении концентрации глинозема в электролите до 1—2 % мас. и устраняется введением в электролит но-

© Д.А.Ткаленко, В.С.Кублановский, Ю.П.Вишневская, В.Д.Присяжный, Е.В.Белецкий, 2013

вых порций глинозема [5]. Характер изменения напряжения на ванне в интервале времени между двумя анодными эффектами показан на рис. 2, заимствованном из работы [6].

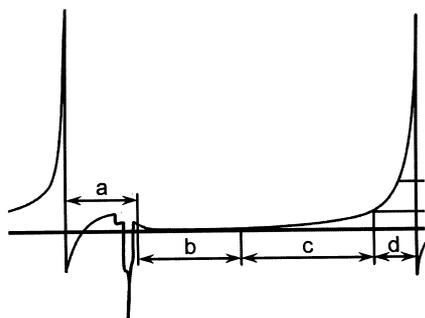


Рис. 2. Изменение во времени напряжения на электролизе для получения алюминия: *a* — после введения глинозема; *b* — начальный, нормальный период работы; *c* — постепенное нарастание напряжения; *d* — период анодного эффекта [6].

О природе анодного эффекта имеются противоречивые мнения. Первая версия о причинах его происхождении была основана на представлениях об определяющем влиянии изменения поверхностного натяжения на границе расплава с графитовым электродом [1–4]. Предполагалось, что из-за изменения поверхностного натяжения снижается смачиваемость электрода расплавом, вокруг электрода формируется “газовая рубашка”, что и приводит к резкому повышению рабочего напряжения и наблюдаемому искрению. Такая версия доминировала несколько десятилетий в нескольких вариантах. В одних работах отмечается, что поверхностное напряжение изменяется в результате снижения концентрации поверхностно-активных частиц, которыми являются ионы оксида. В других работах утверждается, что поверхностное натяжение изменяется в результате формирования на поверхности анода слоя графитовой пыли. Только относительно недавно была сформулирована вторая версия, в соответствии с которой повышение рабочего напряжения и искрение обусловлены образованием на поверхности графитового электрода малопроводящего слоя из неких фторидных соединений типа C_xF_y , которые обладают к тому же низкой смачиваемостью [3]. Из-за ухудшения смачиваемости графитового анода расплавом вблизи анода формируется прослойка из пузырьков оксидов углерода.

Вследствие этого растет омическое сопротивление на границе электролит/анод, что и влечет за собой снижение тока (в потенциостатическом режиме) или резкое повышение напряжения (в гальваностатическом режиме).

В данной работе обсуждается новая версия, касающаяся причин появления анодного эффекта. Эта версия основывается на учете изменения состава прианодного слоя электролита и формирования вследствие этого на поверхности электрода слоя закристаллизовавшегося криолито-глиноземного расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Из материального баланса алюминиевого электролизера следует, что основной процесс в электролизере сводится к электролитическому разложению Al_2O_3 на алюминий и на кислород [5]. Поэтому со временем общее содержание глинозема в расплаве снижается. Помимо этого, при прохождении постоянного тока особенно ощутимые концентрационные изменения происходят в непосредственной близости к поверхности электродов (точнее, в диффузионных слоях электролита). Таким образом, при электролизе может существенно снижаться концентрация глинозема именно у поверхности анода. В принципе, если концентрация Al_2O_3 будет снижаться до некоторого предела, из-за обеднения расплава по Al_2O_3 при данной рабочей температуре становится возможной кристаллизация расплава в соответствии с диаграммой плавкости (рис. 1) и, как следствие, резкое повышение напряжения на ванне в результате формирования малопроводящего слоя застывшего электролита. Для обоснования такой гипотезы о происхождении анодного эффекта в данной работе проведены оценочные расчеты с учетом того, что плотность анодного тока при электролизе составляет $0.5\text{--}1.0\text{ А/см}^2$, а анодный эффект начинает проявляться соответственно при снижении содержания глинозема в объеме электролита до $1.0\text{--}2.0\%$ мас. [5], а также с учетом динамики нарастания напряжения на электролизной ванне в период между двумя анодными эффектами (рис. 2).

Для проведения расчетов примем, что при плотности анодного тока 1.0 А/см^2 анодный эффект наступает при снижении содержания глинозема до 2.0% мас. Сначала рассмотрим, насколько сильно может повыситься рабочее напряжение на ванне в результате снижения элект-

тропроводности криолито-глиноземного расплава при изменении содержания Al_2O_3 от 15 до 2.0 %.

Следует иметь в виду, что при подобном снижении содержания глинозема после перехода через линию ликвидуса исходный расплав превращается в суспензию, в которой в качестве твердой фазы выступают частицы криолита. Данных по исследованию электропроводности криолито-глиноземных суспензий такого рода в литературе не найдено. Однако к настоящему времени построено несколько моделей проводимости гетерогенных сред, полученные аналитические выражения, связывающие эффективную проводимость среды с проводимостями включений, их концентрацией в суспензии и формой зерен. Эффективная проводимость расплава, в котором однородно распределены частицы криолита, может быть оценена, например, с использованием модели Максвелла [7], который вывел уравнение для расчета эффективной проводимости χ смеси, состоящей из сфер с проводимостью χ_G , окруженных сплошной средой с проводимостью χ_L :

$$\chi/\chi_L = 1 - 3\phi / [(2 + \chi_G/\chi_L)/(1 - \chi_G/\chi_L) + \phi], \quad (1)$$

где ϕ — объемная доля фазы сфер:

$$\phi = V_G / (V_G + V_L),$$

здесь V_G и V_L — объем сфер и среды соответственно.

Поскольку проводимость твердых частиц криолита χ_G в нашем случае близка к нулю и, следовательно, $\chi_G/\chi_L = 0$, уравнение (1) можно упростить до:

$$\chi/\chi_L = 1 - 3/(2/\phi + 1). \quad (2)$$

Из соотношения компонентов в эвтектической смеси (см. диаграмму плавкости) следует, что при содержании глинозема 2.0 % мас. в жидкой фазе в составе эвтектики находится 11.4 % мас. криолита. Представим себе, что остаточной криолит (около 90 %) находится в виде мелкодисперсной твердой фазы, распределенной среди эвтектики. Такой электролит, с другой стороны, можно представить как совокупность твердых частиц криолита, смоченных эвтектикой. Учтем, что оставшаяся эвтектика в количестве (2.0 + 11.4) % мас. сохраняет свою исходную электропроводность, а твердые частицы криолита можно рассматривать как неэлектропроводные частицы. Тогда в соответствии с уравнением (2) электропроводность образующегося композит-

ного электролита должна быть примерно в 10 раз ниже электропроводности исходного криолито-глиноземного расплава.

Как следует из баланса напряжения, в начале электролиза падение напряжения в криолито-глиноземном электролите составляет 1.2 В (37 % от общего напряжения на ванне 4.5 В) [5]. Из-за снижения электропроводности расплава в десять раз падение напряжения в электролите повысится до 12 В и полное напряжение на ванне станет равным 15.3 В. Таким образом, за счет снижения электропроводности расплава при снижении содержания в нем глинозема до 2.0 % мас. не может произойти повышение рабочего напряжения на ванне до 100 В и выше. По нашему мнению, такое постепенное и не очень сильное повышение напряжения, вызываемое изменением содержания глинозема в объеме электролита от 15 до 2.0 % мас., соответствует участку c на качественной диаграмме (рис. 2).

Как видно, резкое повышение напряжения на ванне, которым сопровождается анодный эффект, обусловлено иными причинами и явлениями. При рассмотрении такого рода причин целесообразно отдельно рассмотреть возможную роль концентрационных изменений в самом прианодном слое электролита. Действительно, известно, что при прохождении тока наиболее существенные концентрационные изменения имеют место именно в диффузионном слое [8].

При прохождении постоянного тока в диффузионном слое электролита концентрация электрохимически активных частиц, которыми в данном случае являются ионы оксида O^{2-} , может значительно отличаться от содержания этих ионов в объеме расплава. Именно в таком диффузионном слое формируются профили распределения концентрации в соответствии с уравнениями Фика. Для стационарного электролиза такие профили можно упрощенно представить в виде прямых (рис. 3), которые в гальваностатическом режиме поляризации на всем протяжении электролиза сохраняют свой наклон в соответствии с выражением

$$i = nFD(C^0 - C^S)/\delta = \text{const}, \quad (3)$$

где C^0 и C^S — концентрации электрохимически активных частиц O^{2-} соответственно в объеме электролита и в непосредственной близости к поверхности электрода, а δ и D — толщина диффу-

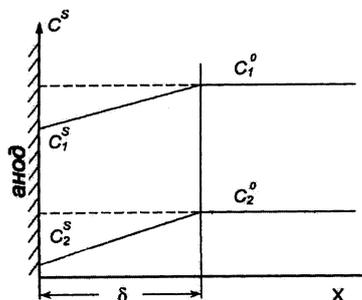


Рис. 3. Распределение глинозема (ионов оксида) вблизи поверхности графитового анода в условиях гальваностатической поляризации при нормальном режиме работы (C_1^S , C_1^0) и перед наступлением анодного эффекта (C_2^S , C_2^0).

зионного слоя и коэффициент диффузии ионов O^{2-} . При выбранной плотности тока i значения C^0 и C^S различаются на $i\delta/nFD$:

$$C^S = C^0 - i\delta/nFD. \quad (4)$$

Если в уравнениях (3) и (4) значение n принять равным шести, C^S и C^0 можно относить и к мольным концентрациям глинозема.

В начале электролиза, когда C^0 имеет большие значения, относительный вклад величины $i\delta/nFD$ в C^S небольшой и C_1^S не очень сильно отличается от C_1^0 (рис. 3). Однако со временем, по мере снижения C^0 , когда $i\delta/nFD$ становится сравнимым с C^0 , величина C^S приближается к нулю. Это равносильно истощению приповерхностного слоя электролита по оксидным ионам (и по глинозему). В такой ситуации C^S становится во много раз более низкой по сравнению с C^0 (выполняется соотношение $C_2^S \ll C_2^0$, рис. 3). В этом случае можно рассматривать два варианта. Первый вариант — это кристаллизация расплава за счет того, что приэлектродный слой превращается в слой практически чистого криолита, температура плавления которого выше, чем рабочая температура электролизера. Второй вариант — в приэлектродном слое формируется слой из смеси, состоящей из частиц криолита, слабо смоченных небольшим количеством эвтектики. И в том, и в другом случае вблизи поверхности анода образуется слой, обладающий высоким омическим сопротивлением, что приводит к появлению большого дополнительного падения напряжения на электролизере. Это очевидно для случая с закристаллизовавшимся слоем расплава. Можно показать, что большое падение напря-

жения должно локализоваться и во вязкой гетерогенной смеси, преимущественно состоящей из твердых частиц криолита и небольшого количества эвтектики. Действительно, в работе [9] установлено, что на газовыделяющем электроде коэффициент массопереноса D/δ ионов оксида O^{2-} в расплавленных электролитах при 700°C составляет $1.9 \cdot 10^{-3}$ см/с. Рабочая температура криолито-глиноземного расплава 950°C , поэтому с учетом [9] для условий получения алюминия значение D/δ ионов оксида O^{2-} можно принять равным $3.2 \cdot 10^{-3}$ см/с. Несложно показать, что при таком значении D/δ выражение $i\delta/nFD$ в уравнении (5) по своему значению приближается к 0.5 моль/л, что эквивалентно 1.89 % мас. Al_2O_3 , и содержание глинозема в непосредственной близости к поверхности электрода составляет около 0.11 % мас. Из диаграммы плавкости следует, что при таком содержании Al_2O_3 хорошо проводящей жидкой фазы (эвтектики) в расплаве будет находиться всего 0.6 % мас. В соответствии с соотношениями Максвелла электропроводность получаемой в таких условиях гетерогенной фазы по меньшей мере на два порядка ниже электропроводности исходного криолито-глиноземного расплава. Таким образом, формирующаяся у поверхности электрода гетерогенная фаза при работе в гальваностатическом режиме может быть причиной резкого повышения напряжения на ванне. На рис. 2 переход к описанной ситуации отвечает участку d . Он совпадает с началом резкого увеличения падения напряжения на ванне (до 100—120 В), которое в основном локализуется в сформированном твердом или весьма вязком (почти твердом) слое электролита. Он совпадает также с началом искрения вблизи поверхности анода, поскольку при создаваемых напряжениях на ванне могут происходить “пробойи” такого слоя и возникать электрические разряды (подобные тем, которые наблюдаются, например, при анодировании алюминия в процессе формирования на нем оксидного слоя). Если в период анодного эффекта в расплав ввести Al_2O_3 , его содержание увеличивается не только в общем объеме электролизера, но и в прианодном слое. При этом состав этого слоя изменяется, результатом чего является исчезновение ранее образованных малопроводящих фаз. Таким образом, благодаря внесению извне глинозема общее сопротивление электролизера уменьшается и ра-

бочее напряжение на ванне снижается до значительных, характерных для нормальной работы электролизера (участок *b* на рис. 2). Снижать вероятность появления анодного эффекта можно также, понижая плотность анодного тока (величина $i\delta/nFD$ уменьшается за счет числителя). Действительно, при снижении плотности тока до 0.5 А/см^2 анодный эффект проявляется при меньшем содержании глинозема (около 1 % мас.) [5].

Если учесть, что коэффициент массопереноса D/δ в ионных расплавах равен $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ см/с}$, в соответствии с уравнением первого закона Фика на начальном этапе электролиза (после введения очередной порции глинозема и содержании его 10 % мас.) критическая плотность анодного тока должна составлять примерно 4.9 А/см^2 , то есть имеет намного большее значение, чем практически используемая плотность тока ($0.5\text{—}1.0 \text{ А/см}^2$). Поэтому на начальном этапе электролиза анодный эффект не проявляется (участок *b*, рис. 2).

Рассмотренная версия о происхождении анодного эффекта не противоречит тому факту, что в период проявления анодного эффекта вокруг анода формируется "газовая рубашка". Действительно, если в таких условиях вблизи поверхности электрода формируется очень вязкий слой гетерогенной смеси, которая находится на грани полной кристаллизации, образующиеся анодные газы отторгают его от поверхности. Определяющей при этом является не смачиваемость электрода расплавом, а консистенция приэлектродного слоя электролита. Предложенная здесь версия полностью соответствует тому факту, что после введения в электролит дополнительного количества глинозема анодный эффект исчезает и технологический процесс нормализуется. В отличие от других версий она также поясняет не только скачкообразное повышение рабочего напряжения (собственно анодный эффект), но и постепенный рост напряжения (перед анодным эффектом на участке *c*, рис. 2), который мы связываем с увеличением количества твердой фазы в гетерогенной системе после пересечения линии ликвидуса.

Национальный технический университет "КПИ"
Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Межведомственное отделение электрохимической
энергетики НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Запропоновано та обґрунтовано нову альтернативну версію, що стосується анодного ефекту, який виявлено при електрохімічному одержанні алюмінію з криоліто-глиноземних розплавів. Розглянуто модель анодного процесу, яка враховує особливості масопереносу в електроліті при різних співвідношеннях компонентів. Доведено, що в умовах промислового електролізу біля поверхні анода може утворюватися тонкий шар твердого або квазітвердого електроліту. Такий шар має низьку електропровідність і його поява є причиною різкого підвищення робочої напруги на електролізері.

SUMMARY. Alternative version, which touches an anode effect which is observed at the electrochemical production of aluminium from cryolyte-aluminous melts, was offered. The model of anode process which takes into account the features of mass transfer in an electrolyte at different components correlations was considered. It is proved that in the conditions of industrial electrolysis thin layer of solid or quasisolid electrolyte can appear near the anode surface. Such layer has low conductivity and its appearance is reason of sharp increase of working voltage.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thonstad J., Nordmo F., Vee K. // *Electrochim. Acta*. -1973. -**18**, № 49. -Р. 27—32.
2. Стендер В.В. Прикладная электрохимия. -Харьков: Изд-во Харьков. ун-та, 1961.
3. Кунтий О.І., Зозуля Г.І. Електроліз іонних розплавів. Виробництво магнію. -Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 2006.
4. Алаторцев А.В., Кузьмин Р.Н., Савенкова Н.П. // Прикладная физика. -2007. -№ 4. -С. 34—43.
5. *Альфа-металл*. Справочные материалы, ГОСТ. Глава XVIII. Основы расчета алюминиевого электролизера. 2010 г.
6. Томилов А.П. Прикладная электрохимия, 3-е изд. -М.: Химия, 1984.
7. Бакин К.Б., Симакова О.Н., Поляков П.В. и др. // *J. Siberian Federal University. Engineering and Technologies*. -2011. -**2**, № 4. -С. 162—169.
8. Кублановский В.С., Городынский А.В., Белинский В.Н., Глушак Т.С. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза. -Киев: Наук. думка, 1978.
9. Шаповал В.И., Василенко В.А. // *Укр. хим. журн*. -1974. -**40**, № 8. -С. 868—871.

Поступила 21.09.2012