Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2 (2008 1) 135-154
~ ~ ~

УДК 669.713

Электролиз загущенных суспензий глинозема как способ совершенствования процесса Эру-Холла
Часть I. Эволюция технологии электролитического способа получения алюминия

Петр В. Поляков[а], Владимир А. Блинов[б], Александр Л. Войнич[б]*, Дмитрий А. Симаков[б], Александр О. Гусев[б]

[а] Сибирский федеральный университет, 660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79

[б] ИТЦ филиала ООО «РУС-Инжиниринг», 660111 Россия, Красноярск, ул. Пограничников, 37, стр. 1 [1]

Received 5.04.2008, received in revised form 28.04.2008, accepted 5.05.2008

*Современный способ получения алюминия (процесс Эру-Холла) не претерпел более чем за 100 лет своего существования принципиальных изменений. Он характеризуется низкой удельной производительностью (около 1 кг/м²*ч), большой энергоемкостью и имеет неудовлетворительные экологические показатели. В 70 – 80-х годах прошлого столетия было проведено большое количество исследований, направленных на совершенствование существующей технологии и создание альтернативных способов получения алюминия. Наибольшего развития достигли карботермический способ и неклассические процессы электролиза (низкотемпературный электролиз хлоридных и фторидных расплавов с вертикальными «инертными» (малорасходуемыми) электродами). Ввиду недостаточной освещенности в отечественной литературе основных тенденций развития новых и совершенствования существующих способов производства алюминия в рамках данной статьи проведен соответствующий обзор.*

Ключевые слова: альтернативная технология, инертный анод, смачиваемый катод, электролит, загущенная суспензия глинозема.

Введение

Уникальные физические и химические свойства алюминия определяют устойчивый рост его производства и потребления [9]. В будущем он не станет меньше, т.к. производство металла на душу населения все еще крайне мало в таких странах, как Китай, Индия, Индонезия, Пакистан, и на всем Африканском континенте. Отличительные особенности процесса Эру-Холла, господствующего в производстве алюминия:

* Corresponding author E-mail address: Voinichal@kraz.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

1. Высокий удельный расход энергии (около 15 кВт*ч/кг Al), что в условиях складывающегося в мире дефицита энергии крайне нежелательно.

2. Низкий энергетический КПД, как правило, не превышающий 45 %.

3. Исключительно низкая производительность в расчете на единицу объема реактора (рис. 1) [23]. Чтобы удовлетворить мировую потребность в металле, требуются десятки тысяч электролизеров.

4. Многочисленность и относительно большие габариты аппаратов [23], которые порождают экологические проблемы и высокие трудозатраты.

5. Питание электролизера высококачественным дорогим сырьем (глинозем, углерод, электроны).

В результате алюминий имеет высокую себестоимость производства (1200÷1500 долларов США на начало 2008 года).

Необходимость кардинального совершенствования технологии осознается ведущими учеными, компаниями и государствами [18, 44, 67]. Предлагается несколько альтернатив способу Эру-Холла [65, 67]. Среди них: карботермический способ получения, электролиз хлоридных расплавов (процесс Алкоа) и, наконец, совершенствование самого процесса Эру-Холла. Последний, как известно, заключается в электролитическом разложении глинозема, растворенного в криолитовом расплаве. Процесс идет при температуре около 950 °С. При этом на расходуемом угольном аноде выделяются CO и CO_2, а на катоде – алюминий [68], так что суммарная реакция имеет вид:

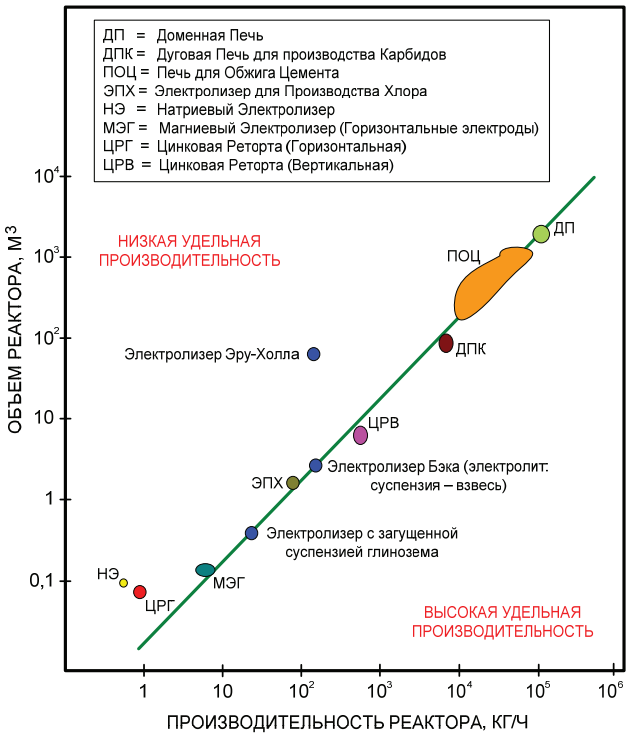


Рис. 1. Сравнение объема реактора с его производительностью для различных химических и металлургических аппаратов [23]

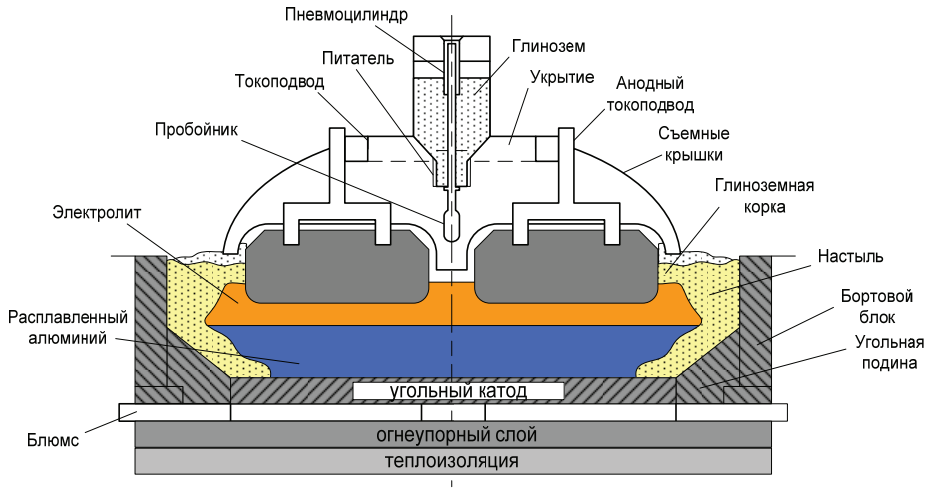


Рис. 2. Схема современного электролизера с обожженными анодами

$$1/2\ Al_2O_3 + 3/4\eta\ C = Al + 3/4(2\text{-}1/\eta)\ CO_2 + 3/2(1/\eta - 1)\ CO. \quad (1)$$

Схема электролизера с обожженными угольными анодами представлена на рис. 2 [68].

Интерес к совершенствованию процесса Эру-Холла особенно возрос после осознания мировым сообществом возможностей, связанных с использованием инертных анодов (на которых выделяется кислород) и смачиваемых алюминием катодов [13, 17, 19, 40]. При использовании таких электродов в алюминиевом электролизере протекает реакция:

$$1/2\ Al_2O_3 = Al + 3/4\ O_2. \quad (2)$$

Использование инертных анодов и смачиваемых алюминием катодов дает возможность существенно уменьшить МПР в алюминиевых электролизерах и тем самым снизить расход электроэнергии. Отсутствие необходимости в частой замене анодов и регулировании МПР позволит конструировать закрытые электролизеры с улучшенными экологическими показателями. Идеальным вариантом явится создание многополярного электролизера с вертикальными электродами [21, 23], в котором помимо вышеописанных преимуществ в десятки раз возрастет удельная производительность ванны.

Существующие альтернативные технологии производства алюминия

В связи с недостатками процесса Эру-Холла развитие алюминиевой промышленности может пойти либо по пути совершенствования существующей технологии, либо по пути внедрения альтернативных способов [18]. Среди альтернативных способов наибольшее внимание уделяется разработке *карботермического восстановления алюминия* из его оксида:

$$1/2\ Al_2O_3 + 3/2\ C = Al + 3/2\ CO. \quad (3)$$

Получение алюминия этим способом изучается более 50 лет [42, 48]. Большинство результатов было получено в ходе разработок, проведенных компаниями «Алкоа», «Алкан», «Пешине», «Рейнольдс», «Гидроалюминиум». Внедрение способа может дать следующие преимущества [29, 66]:

1. Снижение себестоимости алюминия на 10 %.

2. Снижение капитальных затрат на 50-60 %.

3. Снижение выбросов парниковых газов на 37 %.

4. Увеличение выхода по энергии до 80-90 %.

5. Возможное увеличение производительности реактора в 100 раз в сравнении с электролизером Эру-Холла на силу тока 300 кА.

Основные проблемы, связанные с процессом [30]:

1. Незначительный выбор материалов, стойких к воздействию жидкого оксикарбидного расплава и газов при температуре до 2100 ºС.

2. Трудность эффективного регулирования и поддержания высокой рабочей температуры.

3. Сложность обеспечения чистоты металла из-за примесей в нефтяном коксе и неполная декарбонизация полученного алюминия.

К настоящему моменту наибольший прогресс в разработке карботермического способа достигнут в результате совместных работ компаний «Алкоа» и «Элкем» при поддержке департамента по энергии США [30].

Много усилий приложено к развитию *хлоридного способа* производства алюминия. В нем в качестве сырья используется $AlCl_3$, растворенный в расплавленных хлоридах щелочных металлов. Получение алюминия протекает по суммарной реакции:

$$AlCl_3 = Al + 3/2\ Cl_2. \quad (4)$$

Проведение процесса возможно при существенно сниженных температурах (~ 700 ºС) [67]. Наиболее очевидными преимуществами такого способа являются:

1. Относительно высокие плотности тока, т.к. в расплаве присутствует только один вид анионов, способных окисляться на аноде, и, следовательно, критическая плотность тока возникновения анодного эффекта достаточно высока.

2. Отсутствие окисления хлором угольных анодов, что делает их нерасходуемыми.

Наиболее эффективная попытка внедрения процесса была сделана компанией «Алкоа» [31, 41]. В 1976 г. этой компанией была пущена часть завода по производству алюминия по технологии электролиза хлорида алюминия, растворенного в расплавленных хлоридах натрия и лития. Запланированная стартовая годовая производительность завода равнялась 15 тыс. тонн с возможностью увеличения на 30 тыс. тонн ежегодно.

Несмотря на высокую производительность (около 13 т Al/сут) для одного электролизера и низкий удельный расход электроэнергии (около 9 кВт*ч/кг Al, без учета расхода энергии на процесс хлорирования), метод имеет несколько сложных технических проблем, которые до сих пор исключают его коммерческое применение [65]:

1. Необходимость в производстве и транспортировке очень чистого обезвоженного $AlCl_3$. Содержание оксидов и гидроксидов должно быть очень низким, чтобы избежать окисления графитовых электродов и накопления шлама оксихлоридов, которые малорастворимы в хлоридном электролите.

2. Высокие парциальные давления паров различных компонентов электролита. Поэтому требуется очистка хлора, выделяемого при электролизе, от паров электролита и возврат уловленных хлоридов в электролизер.

3. Образование в ходе хлорирования чрезвычайно токсичных диоксинов.

Таблица 1. Оценка энергетических показателей различных технологий [23, 47, 66]

Расход энергии, кВт*ч/кг Al		Современная технология	Совершенствованные технологии		↔	Альтернативные технологии[1]		
		Электролизер Эру-Холла, МПР = 4,5 см, η = 95 %	Смачиваемый катод, МПР = 2,0 см	Инертный анод и смачиваемый катод, МПР = 2,0 см	Многополярный электролизер с инертными анодами и смачиваемыми катодами	КТ	ЭХ	ЭИЖ
Получение сырья	Al_2O_3	7,59	7,59	7,59	7,59	7,59	-	-
	$AlCl_3$	-	-	-	-	-	8,14	8,14
	Аноды	0,61	0,61	0,75	0,75	-	0,75	?
Получение алюминия		14,43	11,38	13,11	11	9,07	7,91	10
Всего		22,63	19,58	21,45	19,34	16,66	16,80	18,14

[1]КТ – карботермическая технология; ЭХ – электролиз хлоридов; ЭИЖ – электролиз ионных жидкостей.

Из-за этих проблем «Алкоа» в 1985 году остановила работу завода по получению алюминия электролизом его хлорида.

Еще одной, схожей с хлоридным процессом альтернативой является получение алюминия из его сульфида [50]. Безводный высокочистый сульфид алюминия получают из глинозема, после чего его электролитически разлагают на алюминий и серу в многополярной ванне. При выходе по току в 100 % удельный расход электроэнергии составит всего 5,24 кВт*ч/кг Al. Однако необходимость в производстве очень чистого Al_2S_3 делает технологию пока промышленно нереализуемой.

Известно также о *неводных растворах электролитов для электроосаждения алюминия* [4, 47, 73, 74]. Температура электролиза при их использовании не превышает 150 °С, что снижает требования к материалам электролизера, корректировке состава электролита, уменьшает экологическую нагрузку на окружающую среду. Тем не менее высокая стоимость электролита, невозможность прямого использования в качестве сырья глинозема, низкие плотности тока снижают экономическую конкурентоспособность процесса.

В отдельный класс ионных жидкостей можно отнести *водные растворы электролитов.* В частности, Бегуновым предложен способ получения алюминия на капающем галлиевом катоде, где потенциал выделения алюминия смещается в положительную сторону за счет катодной деполяризации [3]. Деполяризация возникает при сплавлении алюминия с галлием. Недостатком способа считают необходимость в последующей очистке алюминия от галлия. В целом же, говоря об электролизе ионных жидкостей, трудно предположить, что в ближайшие десятилетия этот метод получения алюминия будет применен в промышленных масштабах.

В табл. 1 приведены сравнительные энергетические показатели альтернативных и совершенствованных технологий (рассмотрены ниже).

Совершенствование процесса Эру-Холла: материалы и конструкции

Инертные аноды. По составу все известные на сегодня материалы инертных анодов можно отнести к следующим группам [13, 40]:

1. Керамика. Она подразделяется на два вида. Первый - пористая или расплавленная основа с электронной проводимостью (например, платиновая чернь или расплавленное серебро), покрытая керамическим оксидом, обладающим проводимостью по иону кислорода. При электролизе с таким анодом ионы кислорода проходят через оксидный слой и разряжаются на основе [26]. Второй – это полупроводниковые оксиды с электронной проводимостью и кислородом, выделяющимся прямо на поверхности оксида [7, 2, 32, 39, 69, 70]. Наибольшее распространение в этой группе получили аноды на основе ферритов никеля ($NiFe_2O_4$), разработанные «Алкоа» [56], и оксида олова (SnO_2), предложенного к испытаниям еще в 1937 году Беляевым [5] и затем Элдером [16]. Основным достоинством керамики является ее низкая растворимость в криолитовом расплаве. Например, равновесная концентрация оксида олова в криолите при 1030 °С составляет всего 0,02÷0,08% масс. [58]. Промышленному внедрению керамики мешают недостаточная механическая прочность массивных образцов, особенно при высоких температурах, и сложность изготовления надежных токоподводящих контактов. Представляет большую опасность и возможность восстановления оксидов до металла растворенным алюминием в случае прерывания тока.

2. Металлы. Металлические аноды являются либо инертными к выделяющемуся кислороду благородными металлами (золото, платина), либо металлами и сплавами, образующими на поверхности защитную оксидную пленку. За исключением благородных не было найдено ни одного индивидуального металла, пригодного для использования в качестве инертного анода, а основами для создания материала металлического инертного анода выбирались железоникелевый сплав (Fe-Ni) [24, 61] и алюминиевая бронза (Cu-Al) [43]. Впервые использовать сплавы в качестве материалов инертных анодов предложил Садовэй [59] в 1990 году. Он же первым предложил систему критериев, по которой можно выбирать материалы для использования в качестве инертных анодов. Причем эти критерии распространяются на все группы анодных материалов. Система была построена исходя из соображения, что имеется монолитный металлический анод, покрытый слоем оксида, получившим также название «реакционный слой» [13, 59]. Для обеспечения приемлемой коррозионной стойкости металлических анодов (скорость коррозии < 1 см/год) на их поверхности должен постоянно присутствовать этот оксидный слой. Сохранность слоя может быть обеспечена только при высокой активности ионов кислорода (O^{2-}) в прианодном слое электролита, что особенно сложно осуществить при низких (700-900 °С) температурах, когда растворимость глинозема низка и активность ионов кислорода сильно колеблется. Снижение температуры электролиза, в свою очередь, необходимо для снижения растворимости оксидного слоя анода. Достоинством металлических анодов служит их технологичность и низкое удельное электросопротивление.

3. Керметы. Аноды этого типа представляют собой керамическую матрицу, содержащую электропроводную фазу, которой может быть либо металл, либо сплав. При поляризации в условиях электролиза на металле образуется защитный оксидный слой. Наибольшую известность приобрели аноды, разработанные компанией «Алкоа», из которых самым перспективным оказался материал $NiFe_2O_4$-16NiO-17Cu (% масс.) [52]. Применение вместо меди сплава Cu-Ni-Fe привело к улучшению стойкости керметных анодов [64]. В дальнейшем было предложено в качестве металлической фазы использовать смесь порошков меди и серебра [57]. Кроме того, описаны достаточно успешные испытания керметных анодов Cu_2O-Cu [1]. Керметы объединяют в себе достоинства и недостатки керамических и металлических систем.

4. Покрытия. Покрытия наносятся на индивидуальные металлы, сплавы, а также графит [65, 13] для защиты анодной основы от окисления и химического разрушения. Наиболее успешные работы в этом направлении проведены компанией «Молтек». В качестве материала покрытия компанией предложено использовать многокомпонентный слой, состоящий из Cr-Cu-Ni-Fe [38], а также никель-кобальтовый слой Ni-Co [51]. При испытании последнего в течение двух месяцев на электролизере с силой тока 115 А была достигнута скорость коррозии 2 мм/год. Покрытия получают плазменно-дуговым напылением, покраской либо электроосаждением с последующей термообработкой для получения оксидного слоя.

Смачиваемые катоды. Угольные катоды современных электролизеров не смачиваются алюминием. Для обеспечения ровной и стабильной катодной поверхности существует необходимость поддержания высокого столба алюминия (10-40 см) в ванне электролизера [65], что увеличивает его размеры и объем незавершенного производства. Смачиваемые электроды дают возможность сократить МПР и тем самым уменьшить габариты ванн. Кроме того, при использо-

вании смачиваемых катодов появляется возможность конструирования многополярных электролизеров с вертикальными электродами [65].

Диборид титана (TiB_2) в качестве материала смачиваемого катодного покрытия был впервые представлен Ренсли в 1962 году [55] и получил наибольшее распространение. Он используется и как индивидуальный материал, и как компонент композитных катодов. Композитные катоды могут содержать также бориды (ZrB_2, BN и т.д.) и карбиды (TiC, SiC и т.д). Эти соединения сходны по свойствам с диборидом титана, однако их стоимость заметно выше [65]. Широко известны смачиваемые покрытия *TINOR* (суспензия из порошка TiB_2 и глинозема-связующего, разработка «Молтек») [53, 54, 60] и *TiB_2-C* (компании «Мартин Мариэтта» и «Комалко») [28, 36, 54].

На опытном участке «Комалко» начиная с 1985 года было испытано значительное количество электролизеров со смачиваемым катодом TiB_2-C [27]. Эти электролизеры работали или при подпитке (на высокой плотности тока), производя дополнительный металл, или при силе тока серии, что давало экономию электроэнергии. Типичные показатели: МПР 20-30 мм, плотность тока 0,97-1,3 А/см^2 [27]. При таком низком МПР и, следовательно, энергетическом выигрыше выход по току составлял 91,7 %, что сравнимо с показателями обычных электролизеров. Широкомасштабные испытания смачиваемого покрытия TiB_2-C проводятся и на заводах Китая [46]. В 1995 году на заводе Хэйфэй на опытных электролизерах с анодом Содерберга с силой тока 60 кА во время испытания смачиваемого покрытия отмечалось увеличение выхода по току более чем на 2 % и снижение расхода электроэнергии на 300 кВт*ч/кг Al [46]. В последние годы китайскими специалистами активно ведутся исследования поведения смачиваемых катодов на электролизерах 300 кА с обожженными анодами [20,25]. Срок службы покрытий на основе TiB_2 при электролизе может составлять 2-4 года [65].

Электролиты. Базовой и хорошо изученной системой, используемой в качестве основного растворителя глинозема в промышленных электролизерах, является *NaF-AlF_3* (рис. 3) [63]. Эвтектическое плавление, наблюдаемое в точке E_2 при 44÷46 % мол. AlF_3, соответствует по разным данным 690 - 698 ºС [42, 63]. Это всего на 30÷40 ºС больше, чем температура плавления алюминия. Однако использование близких к эвтектике температур электролиза сопряжено с трудностями поддержания требуемого перегрева электролита и опасностью возникновения частых анодных эффектов из-за низкой растворимости глинозема в таких расплавах (около 2 % при ~ 700 ºС [62]). Поэтому температуру на современных электролизерах устанавливают близкой к точке T_2 – около 950 ºС. В случае использования натриевого электролита (NaF-AlF_3) в электролизере с инертными анодами при температурах, близких к эвтектической, существует опасность возникновения катастрофической коррозии материала анода (т.е. быстрого и полного его разрушения). Протеканию такой коррозии также будет благоприятствовать низкая растворимость глинозема в электролите.

Сравнительно новая система – калиевый электролит *KF-AlF_3* (рис. 4) [65], предложенный Янгом с сотрудниками [71]. Интерес к поведению калиевых соединений в алюминиевой ванне изначально был проявлен Беляевым в 1946 году [6]. Им было рассмотрено влияние добавки KF в криолите на разрушение угольных катодов. В более поздних экспериментах Янга калиевый электролит испытывался совместно с анодами из алюминиевой бронзы. Растворимость глинозема в калиевом электролите выше, чем в натриевом. Температура эвтектики составляет всего ~ 560 ºС, что при тех же 700 ºС снижает возможность выпадения твердой фазы электролита на

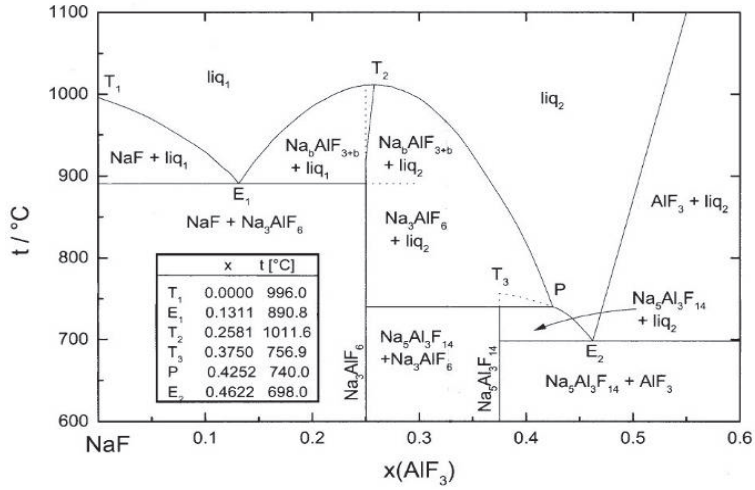


Рис. 3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы NaF-AlF_3 (x- мольная доля AlF_3) [63]

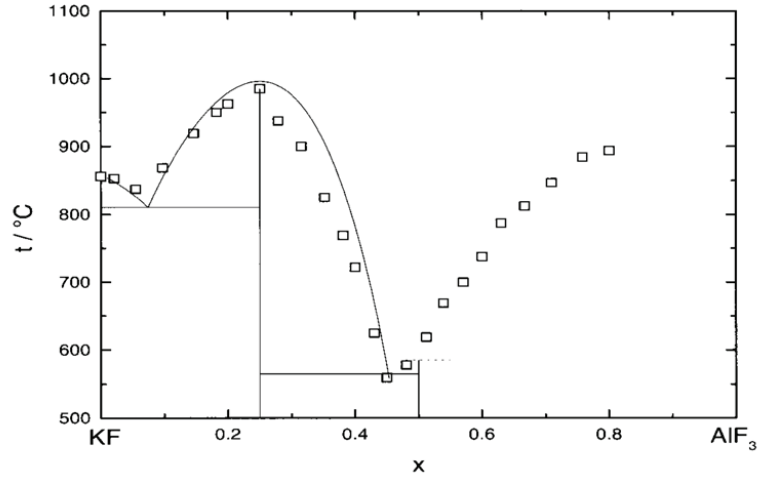


Рис. 4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы KF-AlF_3 (x- мольная доля AlF_3) [65]

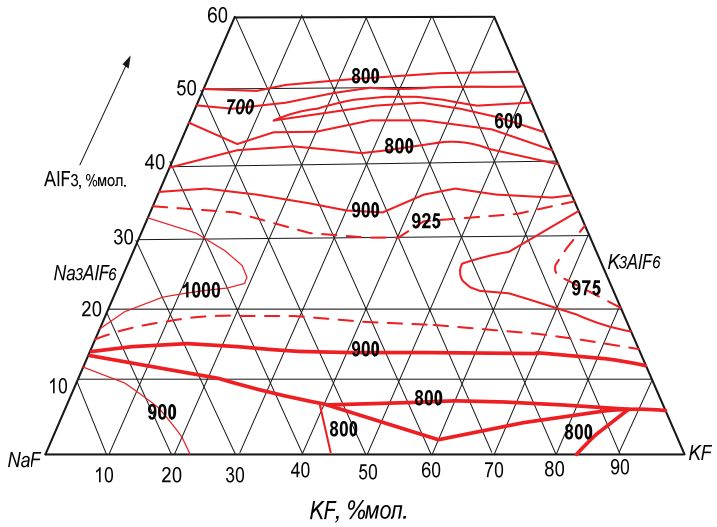


Рис. 5. Фрагмент диаграммы плавкости трехкомпонентной системы NaF-AlF_3-KF [12]

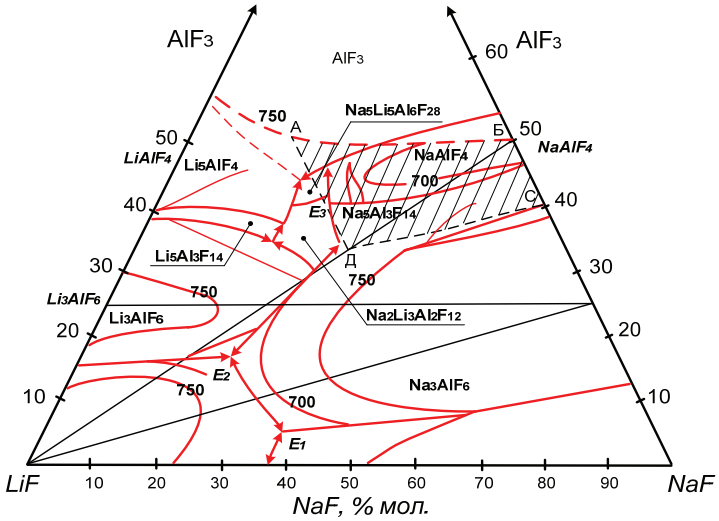


Рис. 6. Фрагмент диаграммы плавкости трехкомпонентной системы NaF-AlF_3-LiF: рабочая область концентраций заштрихована [10]

аноде или катоде, тем самым уменьшая проблемы с поддержанием теплового баланса ванны и не нарушая стабильность электролиза. Использование расширенного диапазона рабочих концентраций AlF_3 (0,4<x<0,6 при 700 ºС) увеличивает выбор материалов инертных анодов. Главной проблемой при использовании калиевых электролитов считается постепенное накопление в них натрия, источником которого служит глинозем. В этой связи возможен компромиссный вариант – изначально использовать в качестве электролита тройную систему *NaF-AlF_3-KF* (рис. 5) [12]. Принципиальная возможность использования таких систем была рассмотрена Янгом с сотрудниками в более поздней работе [72].

Еще одной добавкой, которая может существенно (~ на 50 ºС) [11] сдвинуть температуру эвтектики ниже 700 ºС и снизить температуру электролиза, является фторид лития. На рис. 6 приведена фазовая диаграмма тройной системы *NaF-AlF_3-LiF* [10].

Положительным следствием использования добавки LiF станет повышение электропроводности электролита. При росте концентрации LiF с 10 до 50 % мол. при молярном криолитовом отношении (КО), равном 1, удельная электропроводность повышается почти в 2 раза (с 2 до 4 $Ом^{-1}*см^{-1}$ при 750 ºС) [10]. Однако увеличение концентрации LiF (в отличие от KF) уменьшает и без того низкую растворимость глинозема.

Электролизеры. Эволюция конструкций алюминиевых электролизеров идет по пути увеличения их единичной производительности. Предложенные конструкции можно разделить на три типа:

1. Электролизеры *с горизонтальными электродами*. Кроме используемой сейчас конструкции (рис. 2), известны и другие. На рис. 7 приведен электролизер Яблокова [14], где для увеличения производительности ванны предложено использовать крестообразный анод. Еще одним примером конструкции с горизонтальными электродами служит ванна с «Т-образными» композитными катодными элементами (рис. 8) из TiB_2-C – разработка Макмина [49]. Использование катодных элементов, которые хорошо смачиваются алюминием, дает возможность сократить междуполюсное расстояние, не уменьшая выход по току. Однако эти катодные элементы подвержены быстрому разрушению [65]. Общий недостаток электролизеров с горизонтальными электродами – их низкая удельная производительность (около 1 $кг/м^2*ч$). Увеличение же габаритов электролизеров в аспекте повышения их производительности – полумера. При таком подходе растет не только производительность, но и стоимость электролизера, а также появляется ряд технических проблем (например, необходимость отвода избыточного тепла из междуполюсного пространства).

2. Электролизеры с *наклонными электродами.* На рис. 9 приведена разработка компании «Комалко» – электролизер с наклонными анодами и дренированным смачиваемым катодом [28]. Впервые подобные электролизеры предложены компанией «Кайзер» [36]. В обеих конструкциях использованы угольные аноды. В недавних публикациях Де Норы (компания «Молтек») предложено использовать наклонные электроды [34], изготовленные из Cu-Ni-Fe основы и защитного покрытия Co-Ni, нанесенного электроосаждением. Электроды испытывались в ячейке на силу тока 100 А в течение трех недель. Во время электролиза было показано стабильное напряжение (3,8±0,1 В) и сравнительно высокий выход по току (70-75 %), благодаря оптимизированному газоудалению [34]. Использование наклонных электродов позволяет несколько повысить удельную производительность за счет увеличенной электродной поверхности и поддерживать низкое

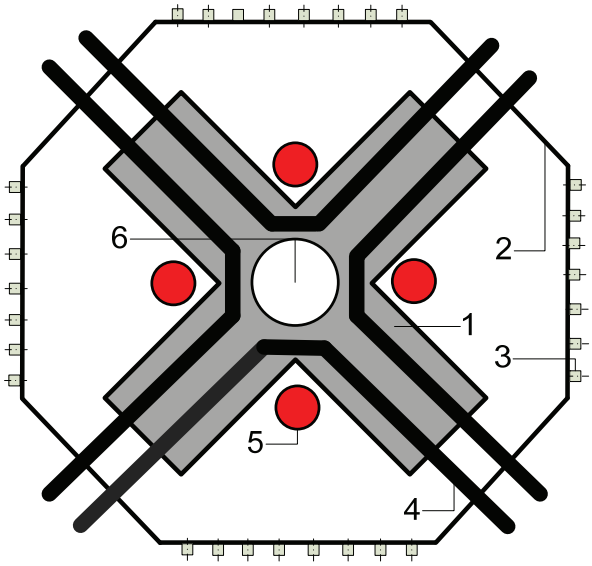


Рис. 7. Электролизер с крестообразным угольным анодом [14]: 1 – анод; 2 – катод; 3 – токоотводящие устройства; 4 – анодные стояки; 5 – горелка; 6 – система подачи глинозема

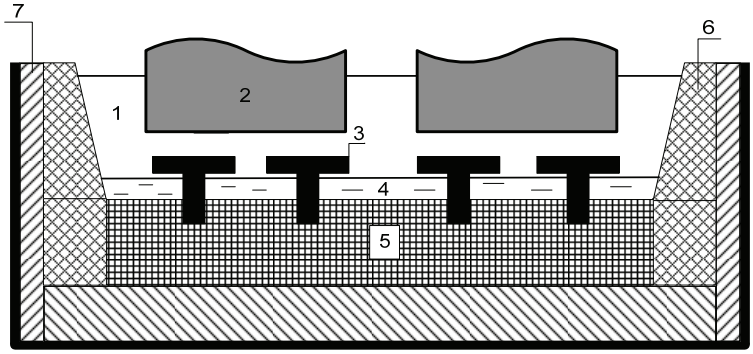


Рис. 8. Схема электролизера с «Т-образными» катодными элементами [49]: 1 – электролит; 2 – анод; 3 – катодный элемент; 4 - алюминий; 5 – катодный блок; 6 – блок бортовой футеровки; 7- изоляция

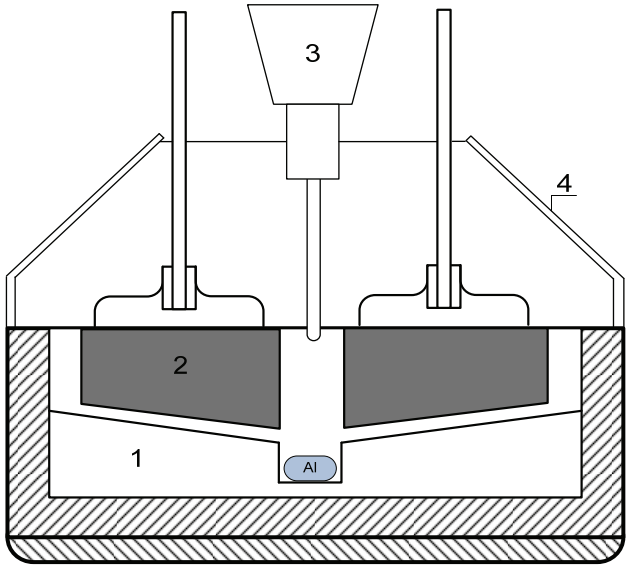


Рис. 9. Электролизер с дренированным катодом компании «Комалко» [28]: 1 – наклонный катодный блок; 2 – профильный анод; 3 – система подачи сырья; 4 – крышки укрытия

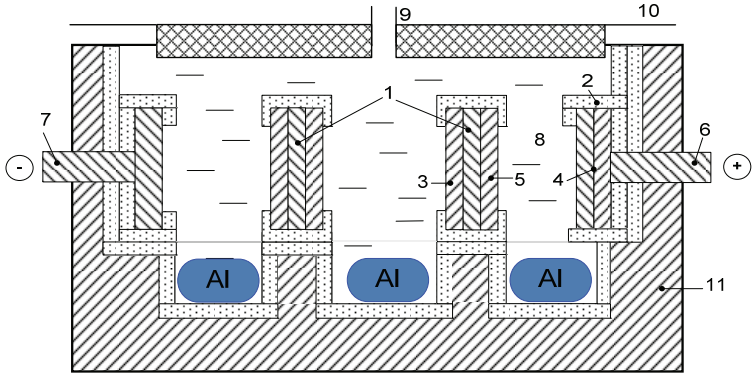


Рис. 10. Электролизер с биполярными электродами Элдера [15]: 3 – керамическая анодная пластина; 4 – промежуточный проводящий слой; 5 – катодная пластина

МПР, что снижает расход электроэнергии. Тем не менее наклонные электроды служат лишь промежуточным решением между горизонтальными и вертикальными электродами и не позволяют совершить большой количественный скачок в удельной производительности.

3. Электролизеры с *вертикальными электродами* можно подразделить на *биполярные* и *многополярные.* Интерес к подобным конструкциям проявился давно. Еще в 1949 году Джонсон предложил использовать электролизер с угольными *биполярными электродами* [45]. В полной мере достоинства данной конструкции могут быть реализованы при использовании инертных, малорасходуемых электродов. На рис. 10 представлен биполярный электролизер Элдера [15]. Главная трудность при использовании *биполей* – совмещение анодных и катодных элементов в одном узле. Для их совмещения в электролизере Элдера используется специальный промежуточный слой. На рис. 11 приведен эскиз еще одного электролизера с *биполями* – недавней разработки компании «Молтек» [33]. Расположенные сверху анодно-катодные сборки с набором плоскопараллельных пластин обеспечивают улучшенную циркуляцию в электролите анодных газов и выравнивают концентрацию глинозема в ванне. Известны и другие вариации конструкций биполярных электролизеров - ванна Де Варда с набором биполей, покрытых тугоплавким материалом RHM [35], и электролизер Кирко-Полякова с керметными электродами [8]. В последнем использован принцип МГД-управления для ускоренного удаления алюминия и забора тепловой энергии из пространства, где протекает электролиз. Оригинальный *многополярный* электролизер Бэка (рис. 12) [22] позволяет наиболее эффективно использовать пространство электролизера и имеет повышенную удельную производительность (в 20 раз бóльшую, чем у современных электролизеров) [23]. В нем электроды расположены параллельно друг другу на очень малом расстоянии (до 1 см). В электролите постоянно находятся частицы глинозема, взвешенные за счет циркуляции анодных газов. Они обеспечивают насыщение электролита по Al_2O_3 и снижение коррозии металлических анодов. Таким образом, в электролизере Бэка электролит представляет собой *суспензию* (*взвесь*). В алюминиевой промышленности у такого решения отсутствуют близкие аналоги.

Использованный Бэком принцип электролиза суспензий глинозема имеет следующие недостатки:

1. Диапазон концентрации глинозема в суспензии, как правило, близкий к 10 % масс. [22], и наличие газового генератора на дне электролизера предусматривают высокую вынужденную конвекцию в зазорах между анодами и катодами. Потенциально этот факт затрудняет уменьшение МПР и достижение повышенных значений выходов по току, близких к 100 %. Это, несмотря на высокие технико-экономические показатели электролизера, накладывает ограничения на снижение удельного расхода электроэнергии и рост удельной производительности ванны.

2. Высокий массоперенос в электролизере облегчает движение растворенных в электролите компонентов анода к катоду, т.к. при сильной конвекции толщина прианодного диффузионного слоя Нернста уменьшается. Это увеличивает скорость коррозии анодов и загрязняет алюминий. Кроме того, в электролизере Бэка скорость коррозии анодов повышена и за счет их эрозии движущимися твердыми частицами Al_2O_3.

3. При возможных сбоях в электроснабжении существует опасность седиментации глинозема и образования труднорастворимых осадков.

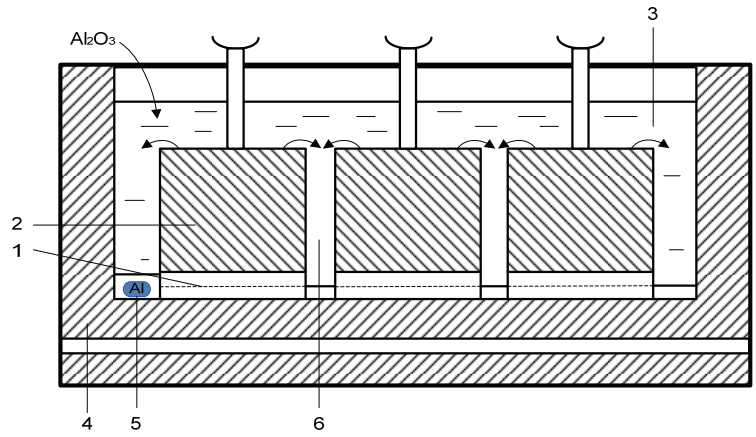


Рис.11. Биполярный электролизер компании «Молтек» [33]: 1 – катодные пластины; 2 – анодные и катодные пластины с полостями для выделения газа – разделены специальными перегородками; 3 – электролит; 4 – футеровка; 5 – сборник алюминия; 6 – электролит в межэлектродном пространстве

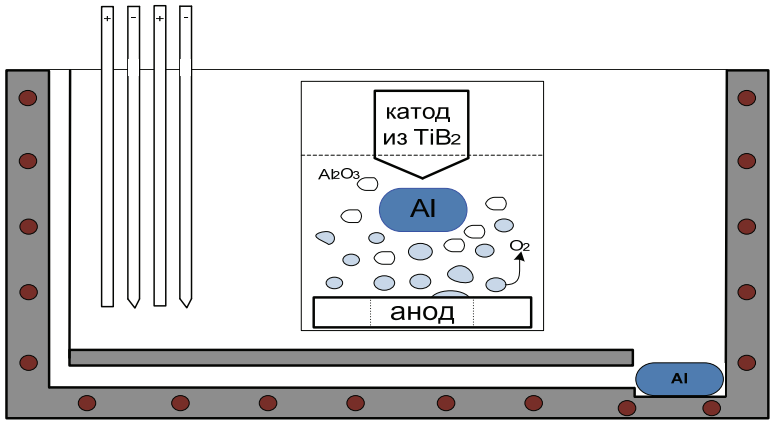


Рис. 12. Схема многополярного электролизера Бэка с вертикальными электродами [22]. Дно электролизера оснащено отверстиями для отвода алюминия и находится под анодным потенциалом. Металл скапливается в специально отведенном отсеке (справа). В центре рисунка показан принцип работы суспендированной ванны

Данные недостатки послужили поводом к разработке нового способа получения алюминия – электролиза высококонцентрированных суспензий глинозема, который рассматривается в следующей части статьи.

Список литературы

1. Алещенко В.И. Получение и свойства электропроводящих оксидно-металлических керметов для анодов электролизеров: автореф. … канд. техн. наук / В.И. Алещенко; КГУ. – Красноярск, 2000. – 24 с.
2. Баймаков Ю.В. Изучение стойкости анодов из окислов железа и меди при электролизе криолито-глиноземных расплавов / Ю.В. Баймаков, К.П. Потапов // Сборник научных трудов. Ленинградский индустриальный институт. - Вып. 1. - М.: Металлургия, 1938. - С. 57-80.
3. Бегунов А.И. Способ получения алюминия /А.И. Бегунов. - Патент РФ №2138582.
4. Бегунов А.И. Электролитическое выделение алюминия из органических электролитов. Краткий обзор предложений / А.И. Бегунов, А.Н. Волков, Н.Ю. Москаева // Алюминий Сибири 2007: сб. научн. статей. – Красноярск: Бона Компани, 2007. – С. 156-158.
5. Беляев А.И. Электролиз глинозема с несгораемыми анодами из окислов / А.И. Беляев, Я. Е. Студенцов // Легкие металлы– 1937. - № 3. - С.17-24.
6. Беляев А.И. Влияние калиевых соединений на разрушение угольной подины алюминиевой ванны /А.И. Беляев // Цветные металлы.– 1946. - №3. – С. 34 – 40.
7. Казаков Е.И. Исследование растворимости различных оксидов в криолите/ Е.И. Казаков // Легкие металлы. – 1936. - № 12. - С.16-21.
8. Кирко И.М. Электролизер на биполярных электродах с МГД-управлением/И.М. Кирко, Г.Е. Кирко, В.И. Кирко, П.В. Поляков // Алюминий Сибири 2005: сб. научн. статей. – Красноярск: Бона Компани, 2005. - С. 114-118.
9. Минцис М.Я. Электрометаллургия алюминия / М.Я. Минцис, П.В. Поляков, Г.А. Сиразутдинов. - Новосибирск: Наука, 2001. – 368 с.
10. Панков Е.А. Получение алюминия низкотемпературным электролизом / Е.А. Панков, В.В. Бурнакин, П.В. Поляков, М.Л. Блюштейн, С.А. Панова // Известия вузов. Цветная металлургия.– 1991. - №1. – С. 65 – 77.
11. Симаков Д.А. Изучение особенностей электролиза суспензий глинозема во фторидных расплавах с целью совершенствования процесса Эру-Холла: дисс. … канд. техн. наук / Д.А. Симаков. – Красноярск: ГУЦМиЗ, 2006. – 177 с.
12. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. - М: Металлургия, 1971. – С. 34.
13. Чанг Х. Материалы, используемые в производстве алюминия методом Эру-Холла / Х. Чанг, В. Де Нора, Дж. А. Секхар; пер. с англ. П.В. Полякова. - Красноярск: КГУ, 1998.
14. Яблоков В.Г. Алюминиевый электролизер с верхним подводом тока к аноду / В.Г. Яблоков. - Описание изобретения к авторскому свидетельству №134025. – 1960. – 2 с.
15. Alder H. Process for the electrolysis of a molten charge using inconsumable bipolar electrodes / H. Alder // U.S. Patent 3,930,967. – 6 January 1976.

16. Alder H**.** Electrolysis of a molten charge using inconsumable electrodes/H. Alder // U.S. Patent 3,960,678. – 1 June 1977.
17. Aluminum: Industry of the Future. Fiscal Year 2004 Annual Report // The US Department of Energy.
18. Aluminum Industry Technology Roadmap. - The US Department of Energy. - February 2003.
19. An aluminum revolution. - Credit Suisse First Boston Corporation.- 2 June 2000.
20. Ban Y. Application of TiB_2/C composite cathode coating solidified at ambient temperature in 300 kA prebaked aluminum reduction cells / Y. Ban, Z. Shi, Z. Wang, H. Kan, S. Yang, X. Cao, Z. Qiu // Light Metals 2007. – P. 1051 – 1054.
21. Beck T.R. Electrolytic reduction of alumina / T.R. Beck, R.J. Brooks // U.S. Patent 4,865,701. – 12 September 1989.
22. Beck T.R. Electrolytic reduction of alumina/T.R. Beck, R.J. Brooks // US Patent 5,006,209. – 4 September 1991.
23. Beck T.R. Production of aluminum with low temperature fluoride melts / T.R. Beck // Light Metals 1994. – P. 417 - 423.
24. Beck T.R. Non-consumable metal anode for production of aluminium with low-temperature fluoride melts / T.R. Beck, R.J. Brooks / Light Metals 1995. – P. 355-360.
25. Bijun R. Application of TiB_2 - coating cathode blocks made by vibration molding for 300 kA aluminum reduction cells / R. Bijun, Z. Shi, Y. Ban, S. Dai, Z. Wang, Z. Qiu, J. Xu // Light Metals 2007. – P. 1047 – 1050.
26. Billehaug K. Inert anodes for aluminium electrolysis in Hall-Heroult cells (I)/ K. Billehaug, H.A. Oye // Aluminium 57. – 1981. - P. 146-150.
27. Brown G.D. По материалам доклада на конференции по электролитическому производству алюминия / G.D. Brown, G.J. Hardie, R.W. Shaw, M.P. Taylor. - Квинстаун, Новая Зеландия, 26 ноября 1998 г.
28. Brown G.D. Proceedings of the 6th Australian Al Smelting Workshop / G.D. Brown, G.J. Hardie, R.W. Shaw, M.P. Taylor, eds. B. James, M. Skyllas-Kazakos, B.J. Welch / Queenstown, New Zeland, 26 November 1998. – P. 499 – 508.
29. Bruno M.J. Aluminum carbothermic technology comparison to Hall-Heroult process / M. J. Bruno // Light Metals 2003. – P. 395-400.
30. Choate W. Technoeconomic assessment of the carbothermic reduction process for aluminum production / W. Choate, J. Green / /Light Metals 2006. – P. 445-450.
31. Dell M.B. Electrolytic cell for metal production / M. B. Dell, W.E. Haupin, A.S. Russell // U.S. Patent 3,893,899. – 8 July 1975.
32. De Nora V. Novel yttrium oxide electrodes and their uses / V. De Nora, P.M. Spaziante, A. Nidola // U.S. Patent 4,098,669. – 4 July 1978.
33. De Nora V. Cell for the electrolysis of alumina at low temperatures / V. de Nora, J.-J. Duruz // U.S. Patent 5,725,744. – 10 March 1998.
34. De Nora V. Semi- vertical De Nora inert metallic anode / V. de Nora, T. Nguyen, R. Von Kaenel, J. Antille, L. Klinger // Light Metals 2007. – P. 501 – 505.
35. De Varda G. 96th AIME Annual Meeting / G. De Varda, A. Vajna De Pava. - Los Angeles, February 1967.

36. Dorward R.C. Contract Kaiser Aluminium and Chemical Co.,U.S. Department of Energy DE AC0376CS40215/ R.C. Dorward, J.R. Payne // Technical Progress Report for the Period July 1 – 30 September 1980.
37. Dorward R.C. Proceedings of the International Symposium CIM / R.C. Dorward, J.R. Payne. - Pergamon: ed. M. Bouchard. – 1990. – P. 29 – 40.
38. Duruz J.J. Cells for the electrowinning of Al having dimensionally stable metal-based anodes. / J.J. Duruz, V. de Nora // U.S. Patent 6,913,682. – 5 July 2005.
39. Galasiu I. ZnO-based inert anodes for aluminium electrolysis / I. Galasiu, R. Galasiu // VIII Al Sympozium. - Ziar nad Hronom – Donovaly (Slovakia). – 1995. - P.51-54.
40. Galasiu I. Inert anodes for aluminium electrolysis. 1st edition / I. Galasiu, R. Galasiu, J. Thonstad // Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH . – Dusseldorf. - 2007.
41. Grjotheim K., Krohn C., Oye H.A. // Aluminium. – 51. –1975. – P. 421.
42. Grjotheim K. Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process. 2nd edition / K. Grjotheim, C. Krohn, M. Malinovsky, K. Matiasovsky, J. Thonstad // Aluminium-Verlag. – Dusseldorf. – 1982.
43. Hryn J.N. Cell testing of metal anodes for aluminium electrolysis / J.N. Hryn, D.R. Sadoway // Light Metals 1993. - P. 475-483.
44. Inert Anode Roadmap: A Framework for Technology Development. The Aluminum Association in conjunction with the U.S. Department of Energy. - February, 1998.
45. Johnson A.F. Method of Producing aluminum /A.F. Johnson // U.S. Patent 2,480,474. – 30 August 1949.
46. Liao X. Potline-scale application of TiB_2 coating in Heifei Aluminium and Carbon Plant / X. Liao, Y. Huang, Y. Liu // Light Metals 1998. – P. 685 – 688.
47. Low-Temperature Reduction of Alumina Using Fluorine-Containing Ionic Liquids. Industrial Technologies Program. - The US Department of Energy. - May 2006.
48. Metzfeldt K. Carbothermal Production of Aluminium / K. Metzfeldt, H. Kvande, A. Schei, K. Grjotheim // Aluminium – Verlag. – Dusseldorf. – 1989.
49. McMinn. C.J. A review of RHM cathode development / C.J. McMinn // Light Metals 1992. – P. 419 – 424.
50. Minh N.Q. The Electrolysis of Aluminium Sulphide in Molten Fluorides / N.Q. Minh, N.P. Yao // Light Metals 1984. – P. 643-650.
51. Nguyen T. De Nora Oxygen evolving inert metallic anode /T. Nguyen, V. de Nora // Light Metals 2006. - P. 385 – 390.
52. Olsen E. Nickel ferrite as inert anodes in aluminium electrolysis: Part II: Material performance and longterm testing / E. Olsen, J. Thonstad // J. Appl. Electrochem. - 29 (3). – 1999. – P. 301-311.
53. Oye H.A. Properties of a colloidal alumina-bonded TiB_2 coating on cathode carbon materials / H. A. Oye, V. de Nora, J. J. Duruz // Light Metals 1997. – P. 279-286.
54. Pawlek R.P. Aluminium wettable cathodes: an update / R.P. Pawlek // Light Metals 2000. – P.449-454.
55. Ransley C.E. // J. Metals, 14 (2). – 1962. – P.129 – 135.
56. Ray S.P. Inert anodes for Hall cells / S.P. Ray, R.E. Miller// Light Metals 1986. – P. 287-298.

57. Ray S.P. Electrolysis with an inert electrode containing ferrite, copper and silver/ S. P. Ray, R.W. Woods, R.K. Dawless, R.B. Hosler // U.S. Patent 5,865,980. – 26 June 1997.
58. Rolin M. Solubilitie' des oxydes dans la cryolithe fondue / M. Rolin, M. Bernard // Bull. Soc. Chim. France. – 1963. - P. 1035-1038.
59. Sadoway D.R. A materials systems approach to selection and testing of nonconsumable anodes for the Hall cell / D.R. Sadoway // Light Metals 1990. – P. 403-407.
60. Sekhar J.A. Slurry and method for producing refractory boride bodies and coatings for use in aluminium electrowinning cells / J. A. Sekhar, J.-J. Duruz, J. J. Liu // WO patent 98/17.842. - 19 October 1996.
61. Sekhar J.A. Micropyretically synthesized porous nonconsumable anodes in the Ni-Al-Cu-Fe-X system / J.A. Sekhar, H. Deng, J. Jui, E. Sum, J.J. Duruz, V. de Nora // Light Metals 1997. – P. 347-354.
62. Skybakmoen E., Solheim A., Sterten A. // Met. Mat. Trans. B., 28B. – 1997. – P. 81 – 86.
63. Solheim A. Proceedings of Ninth International Symposium on Light Metals Production / A. Solheim, A. Sterten, Edited by J. Thonstad // NTNU – Trondheim. – 1997. P. 225.
64. Tarcy G.P. Corrosion and passivation of cermet inert anodes in cryolite-based melts / G.P. Tarcy // Light Metals 1986. - P. 309-320.
65. Thonstad J. Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult process. 3rd edition / J. Thonstad, P. Fellner, G. M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, Ă. Sterten // Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH. - Dusseldorf. - 2001.
66. US Energy requirements for aluminum production. Historical perspective, theoretical limits and new opportunities.// Prepared under Contract to BCS for the US Department of Energy, February 2003.
67. Welch B.J. Aluminium production paths in the new millennium / B.J. Welch // JOM 51(5). – 1999. - P. 24-28.
68. Welch B.J. Aluminium Smelter Technology – Theory and Practice / B.J. Welch., M.M. Hyland, J.T. Keniry, J.B. Metson, M. Skyllas-Kazacos, M.P. Taylor. – Auckland, New Zealand. - 2001.
69. Yamada K., Hashimoto T., Horinoichi K. Electrode for aluminium reduktionszellen und verfahren zur herstellung von Aluminium // German patent Appl. 2547168. – 1976.
70. Yamada K. Method for producing aluminum / K. Yamada, T. Hashimoto, K. Horinoichi // British patent 1461155. – 13 January 1977.
71. Yang J. New opportunities for aluminum electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system / J. Yang, J.N. Hryn, B.R. Davis, A. Roy, G.K. Krumdick, J.A.Jr. Pomyakala // Light Metals 2004. – P. 321 – 326.
72. Yang J. Aluminum electrolysis tests with inert anodes in KF-AlF_3-based electrolytes / J. Yang, J.N. Hryn, G.K. Krumkick // Light Metals 2006. – P. 421 – 424.
73. Zhang M. Aluminum Electrowinning in Ionic Liquids at Low Temperature / M. Zhang, V. Kamavaram, R.G. Reddy // Light Metals 2005. – P. 583 – 588.
74. Zhao Y. Electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts / Y. Zhao, T.J. VanderNoot // Electrochimica Acta 42 (1) - 1997. - P. 3-13.76.

Electrolysis of Thickened Alumina Slurry as a Method of Hall-Heroult Process Update Part I. Evolution of Electrolytic Aluminium Production Method

Pyotr V. Polyakov[a], Vladimir A. Blinov[b], Alexander L. Voinich[b] Dmitry A. Simakov[b] and Alexander O. Gusev[b]

[a]Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk 660041 Russia

[b] Engineering & Technology Center, "RUS-Engineering" LLC Krasnoyarsk Office, 37 Pogranichnikov st., Krasnoyarsk, 660111 Russia

*Modern aluminium production method (the Hall-Herault process) had no principal changes during more than 100 years. It is characteristic for low specific capacity (about 1 kg/m^2*h), high energy intensity and has insufficient ecological characteristics. A large quantity of researches aimed to develop new and improve existing methods of aluminium production were carried out in the 70-80th years of the past century. The most considerable progress was achieved by carbothermic reduction method and non-classical electrolytic processes (low-temperature electrolysis of chloride and fluoride melts with «inert» (low-consumable) vertical electrodes). A review of basic researches made in this field is also given in this paper.*

Key words: Alternative technology, inert anode, wettable cathode, electrolyte, thickened alumina slurry.