

Доцент каф. Металлургии цветных металлов, Институт цветных металлов и материаловедения, Сибирский федеральный университет, Россия, Красноярск

ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ CU-AL ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ ГЛИНОЗЕМА НА ОСНОВЕ РАСПЛАВОВ ГАЛОГЕНИДОВ

В технологии Эру-Холла для восстановления алюминия из криолитоглиноземного расплава используются угольные аноды, что ведет к выделению парниковых газов, в частности, диоксида иmonoоксида углерода, а также перфторуглеродов. Более ста лет продолжается поиск возможности заменить угольные аноды безуглеродными и создать технологию получения алюминия с выделением кислорода в качестве продукта анодной реакции [1 – 2].

Отсутствие деполяризатора в виде углерода ведет к значительному увеличению напряжения разложения. Стандартное напряжение разложения оксида алюминия составляет 2.195 В при T=1273 К. Снижение температуры электролита на 150 – 200 К существенно повышает коррозионную стойкость многих материалов [3, 4], упрощая задачу поиска безуглеродного анода, но ведет к увеличению напряжения разложения еще на 0.10 – 0.15 В.

Даже в условиях относительно низких температур (973-1123 К) выбор материалов для создания безуглеродного анода весьма ограничен, и ограничения эти связаны главным образом с их стоимостью и коррозионной стойкостью [4]. В качестве перспективных кандидатов выделяются сплавы на основе системы Fe-Ni-Cu, и материалы на основе продуктов их взаимодействия с кислородом [5]. При поляризации металлов (за исключением Pt и других благородных) в расплаве, содержащем ионы кислорода, их поверхностный слой окисляется, поэтому задача сводится главным образом к поиску условий, в которых формировался бы плотный оксидный слой, малорастворимый или имеющий малую скорость растворения в расплаве, и обладающий малым электрическим сопротивлением. В настоящей работе ставится задача исследовать анодный процесс на нескольких сплавах на основе Cu-Al в расплавах и суспензиях методами гальваностатической стационарной поляризации и циклической вольтамперометрии.

Полученные результаты при поляризации анодов состава 90Cu-10Al в расплавах системы KF-AlF₃-Al₂O₃ приведены на рисунках 1 и 2 (i – плотность тока, E – потенциал, CR – криолитовое отношение (мол.%KF/мол.%AlF₃), η – перенапряжение).

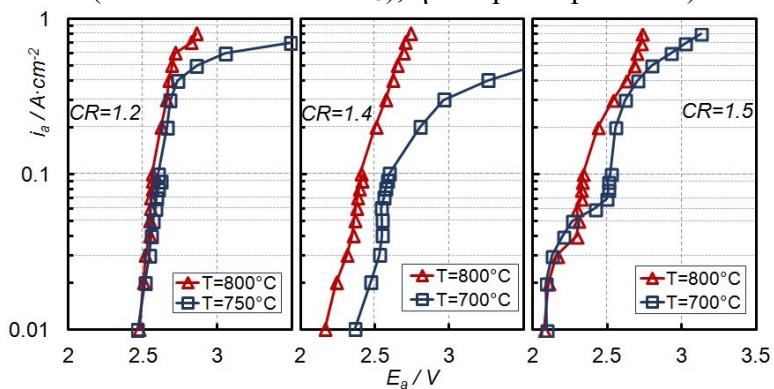


Рис. 1. Поляризационные кривые для анодного процесса в расплавах с CR=1.2-1.5 при 700 – 800 °C

На поляризационных кривых можно выделить области образования оксида и выделения кислорода. Во втором процессе обнаружена смешанная кинетика (Рис. 2).

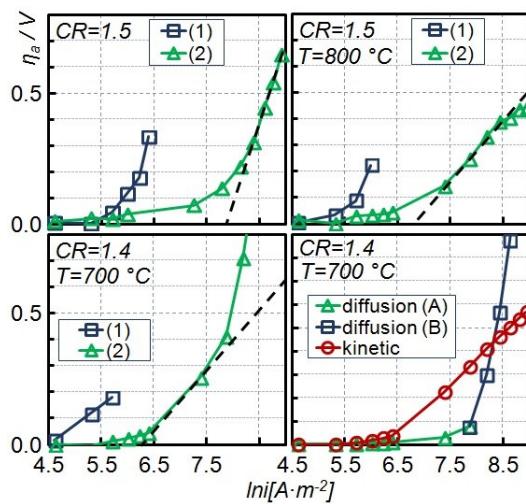


Рис. 2. Вольтамперная характеристика анодного процесса в расплавах с CR=1.2-1.5 при 700 - 800 °C: (1) - для образования оксидного слоя; (2) - для выделения кислорода; (A) и (B) – разные методы расчета

По вольтамперным характеристикам определены предельные диффузионные токи i_l выделения кислорода. По уравнению $k_s = i_l / (zFC)$ (где z – число электронов, участвующих в разряде, F – постоянная Фарадея, C – концентрация электроактивных частиц) рассчитаны значения константы скорости массопереноса оксифторидных ионов к аноду. Результаты представлены в таблице.

Таблица. Константы скорости массопереноса (k_s) оксифторидных ионов к аноду в расплавах и суспензиях

T/ °C	CR	φ	$i_l / A \cdot cm^{-2}$	C/ мол·см ⁻³	$k_s \cdot 10^4 / cm \cdot s^{-1}$
750	1.3	0	0.90	0.00901	5.175
750	1.3	0.12	0.60	0.00901	3.450
750	1.3	0.15	0.15	0.00901	0.862
800	1.4	0.12	0.20	0.00738	1.404
800	1.4	0.15	0.02	0.00738	0.140

Выводы:

- с увеличением объемной доли оксида алюминия (ϕ) в суспензии предельные плотности тока окисления металла и выделения кислорода снижаются;
- пассивация анода наблюдалась при 700 °C при всех значениях CR (1,2-1,5);
- анод имеет высокие предельные токи выделения кислорода при 800 °C;
- для дальнейшего развития процесса предлагаются $\phi=0,09$, CR=1.3–1.4 и T=800°C.

Список литературы

1. Galasiu I., Galasiu R., Thonstad J., Inert Anodes for Aluminium Electrolysis. Aluminium-Verlag. Düsseldorf. 2007. 212 p.
2. Jucken S., Schaal E., Tougas B., Davis B., Guay D., Roué L. Impact of a post-casting homogenization treatment on the high-temperature oxidation resistance of a Cu-Ni-Fe alloy // Corrosion Science. 2019. (in press, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.037>).
3. Cao D., Shi Z., Shi D., Xu J., Hu X., Wang Z. Electrochemical oxidation of Fe-Ni alloys in cryolite-alumina molten salts at high temperature // Journal of Electrochemical Society. 2019. 166 (4). pp. E87-E96.
4. Hryni, J., Tkacheva, O., Spangenberger, J. Initial 1000A Aluminium Electrolysis Testing in Potassium Cryolite-Based Electrolyte // In: Sadler B.A. (eds) Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. 2016. pp. 1289-1294.
5. Guan, P.P., Liu, A.M., Shi, Z.N., Hu, X.W., Wang, Z.W. Corrosion Behaviour of Fe-Ni-Al Alloy Inert Anode in Cryolite Melts // Metals. 2019. 9 (4). p 399.