

УДК 532:537.311.32; 532:541.135.1

Electrolytes Based on the Potassium Kriolit for Low-Temperature Obtaining of Aluminium

Olga Yu. Tkacheva*, **Alexander A. Red`kin**,
Alexander. A. Dedyukhin, **Alexey P. Apisarov**,
Pavel E. Tin`gaev and **Yurii P. Zaykov**

*Institute of High Temperature Electrochemistry, UB RAS
20 Akademicheskaya Str., Yekaterinburg, 620990, Russia*

Received 21.02.2014, received in revised form 14.03.2014, accepted 08.08.2014

The general regression equations basic physical and chemical properties (liquidus temperature, conductivity, solubility of alumina) mixed potassium-sodium cryolite melts with cryolite ratio 1,3-1,5 with additives LiF and CaF₂ are investigated and described. Based on the identified patterns the electrolyte composition, promising for low-temperature aluminum electrowinning are defined: KF-AlF₃ and KF-NaF-AlF₃, containing 12-15 wt.% NaF, with cryolite ratio of 1,3-1,5 and the liquidus temperature below 800 C. The solubility of alumina in electrolytes such is not less than 4.5 wt.% in the temperature range of 700-800 C. In order to increase the electrical conductivity supplements LiF in an amount of not more than 3 wt.% are recommended. CaF₂ in the presence of the electrolyte is not desirable.

Keywords: potassium cryolite, potassium-sodium cryolite, the electrical conductivity, liquidus temperature, solubility of aluminum oxide, calcium fluoride, low-temperature electrolysis.

В настоящее время практически весь первичный алюминий получают методом Эру-Холла, который более чем за 100 лет не претерпел принципиальных изменений. Метод заключается в электролитическом разложении глинозема, растворенного в натриевом криолитовом расплаве (Na₃AlF₆ с добавками AlF₃, CaF₂ и др.), при температуре около 950 °С. Процесс сопровождается расходом угольных анодов и выбросом в атмосферу значительного количества вредных газов (СО, СО₂ и фреонов), создающих парниковый эффект. Кардинальная модификация процесса Эру-Холла возможна при замене расходующих угольных анодов на нерасходуемые инертные аноды, которые не взаимодействуют с электролитом и выделяющимся на них кислородом. Использование таких анодов (металлических, керамических, керметных) в сочетании со смачиваемыми алюминием катодами (например, на основе диборида титана) дает возможность существенно уменьшить межполюсное расстояние в алюминиевых электролизерах и снизить расход электроэнергии. Отсутствие необходимости в частой замене анодов и регулировании межполюсного расстояния позволит конструировать электролизеры с улучшенными экологическими показателями.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: elena@lmltd.ru

Однако на текущий момент нет информации об успешном применении инертных анодов в условиях традиционной технологии. Основной причиной этого является агрессивность криолит-глиноземного расплава при высоких температурах электролиза. Для предотвращения быстрого коррозионного разрушения конструкционных материалов требуется уменьшить рабочую температуру процесса. В этой связи возникает необходимость создания и развития новой технологии – технологии низкотемпературного электролиза. Основные ее достоинства – энергосбережение, значительное снижение выбросов парниковых газов и увеличение срока службы электролизера.

Попытки разработать низкотемпературный процесс получения алюминия были сконцентрированы на модификации традиционного электролита на основе натриевого криолита: понижения температуры добивались главным образом за счет увеличения содержания фторида алюминия. Однако из-за низкой растворимости глинозёма в таких расплавах они не нашли применения в промышленности.

Другим путем решения вопроса выступает поиск новых электролитов на основе калиевого криолита. Смеси $KF-AlF_3$ с мольным (криолитовым) отношением N_{KF}/N_{AlF_3} от 1,3 до 1,5 плавятся при температуре ниже $800\text{ }^\circ\text{C}$, а растворимость глинозема в них выше, чем в натриевой системе [1]. Однако в электролизной ванне могут накапливаться вносимые вместе с глиноземом фториды натрия и кальция, что существенно влияет на свойства электролита. До недавнего времени физико-химические свойства смешанных криолитовых расплавов с низким криолитовым отношением (КО) практически не изучались. Это, по-видимому, и послужило причиной неудач большинства попыток провести электролиз растворов глинозема в электролитах на основе калиевого криолита, в лабораторных ячейках с инертными анодами при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ [2-4]. Основные трудности были связаны с высоким и нестабильным напряжением на электродах, образованием непроводящей солевой корки на катодах, пассивацией анодов, значительным загрязнением алюминия продуктами их коррозии.

В настоящей статье обобщаются результаты исследований базовых физико-химических свойств (температура ликвидуса, электропроводность, растворимость оксида алюминия) расплавленных смесей $KF-NaF-AlF_3$ ($KO=1,3-1,5$) с добавками CaF_2 и LiF , которые могут быть использованы в качестве легкоплавких электролитов-растворителей Al_2O_3 для низкотемпературного получения алюминия. Следует отметить, что криолитовое отношение – это отношение мольных концентраций фторида щелочного металла (N_{MF}) к фториду алюминия (N_{AlF_3}): $KO = N_{MF}/N_{AlF_3}$. Для смешанных криолитовых расплавов криолитовое отношение рассчитывали как отношение суммы мольных концентраций фторидов щелочных металлов к мольной концентрации AlF_3 . Например, для смеси $KF-NaF-AlF_3$ $KO = (N_{KF} + N_{NaF})/N_{AlF_3}$, а для смеси $KF-NaF-LiF-AlF_3$ $KO = (N_{KF} + N_{NaF} + N_{LiF})/N_{AlF_3}$. Влияние CaF_2 на свойства криолитовых расплавов изучали на примере систем $(KF-NaF-AlF_3)-CaF_2$. При расчете КО этих смесей мольную концентрацию CaF_2 не учитывали.

Температура ликвидуса

Для определения технологических параметров наиболее важным свойством электролита является температура ликвидуса, от величины которой зависит рабочая температура электрохимического процесса.

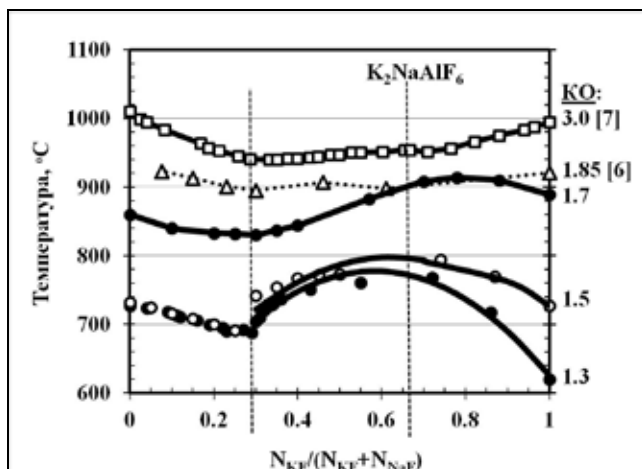


Рис. 1. Температура ликвидуса расплавов KF-NaF-AlF₃ с различным КО

Температуру ликвидуса измеряли методом термоанализа, а также определяли по изменению сопротивления электролита при его охлаждении [5]. Разница значений температур, полученных двумя методами, не превышала 5 градусов.

Изменение температуры ликвидуса смешанных криолитовых расплавов KF-NaF-AlF₃ в зависимости от соотношения концентраций KF и NaF в интервале КО 1,3-1,7 показано на рис. 1, где отражены также результаты, полученные в работах [6, 7] для смесей с КО=3 и 1,8.

Добавки NaF до 15 мас. % (область концентраций $N_{KF}/(N_{KF}+N_{NaF})=0,67-1,0$) к расплаву KF-AlF₃ с КО<1,7 существенно повышают температуру ликвидуса, тогда как такие же добавки NaF к калиевому криолиту с более высоким КО (1,8-3,0) ее понижают. Добавки KF к расплаву NaF-AlF₃ в области концентраций $N_{KF}/(N_{KF}+N_{NaF})=0,0-0,3$ понижают температуру ликвидуса расплавленных смесей при любых КО.

Для проведения низкотемпературного электролиза криолит-глиноземных электролитов интересны составы расплавов KF-NaF-AlF₃ с высокой концентрацией KF и низким криолитовым отношением. Для расчета температуры ликвидуса смешанных криолитовых расплавов KF-NaF-AlF₃ в интервале КО 1,3-1,7 и соотношения концентраций фторидов щелочных металлов $N_{KF}/(N_{KF}+N_{NaF})=0,3-1$, с помощью компьютерной программы Origin выведено общее регрессионное уравнение:

$$T_{лик} = 2582.85 - 2488.7 \cdot КО + 211 \cdot N - 655.9 \cdot N^2 + 868.9 \cdot КО^2 + 420.97 \cdot КО \cdot N \pm 12, \quad (1)$$

где $T_{лик}$ – температура ликвидуса, К; $N = N_{KF}/(N_{KF}+N_{NaF})$; $КО = (N_{KF}+N_{NaF})/N_{AlF_3}$. Дисперсионный анализ проводили для уровня значимости 0,05. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,95$. Адекватность модели проверяли при сравнении ее с экспериментальными точками (рис. 2).

Растворимость оксида алюминия

Снижение температуры, безусловно, приводит к понижению растворимости оксида алюминия. Необходимо было найти такие составы электролитов, в которых растворимость оксида

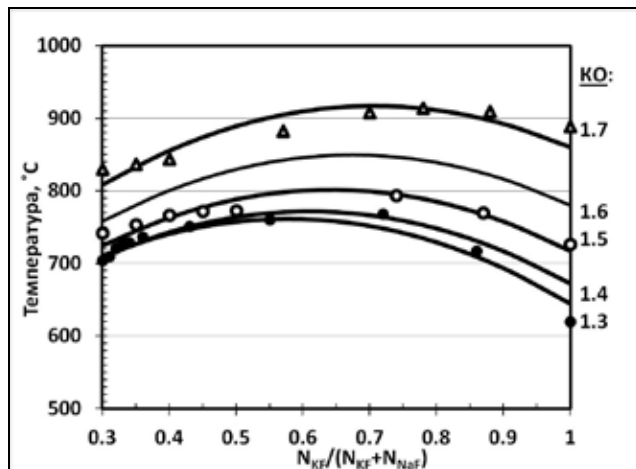


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (1) значения температуры ликвидуса расплавов KF-NaF-AlF₃. Точки – эксперимент, линии – расчет

алюминия составляет не менее 4 мас. %; ориентиром для такого выбора служила величина рабочей концентрации глинозема (2-4 мас. %) в традиционной промышленной ванне.

Растворимость оксида алюминия в криолитовых расплавах определяли методом изотермического насыщения с потенциометрическим контролем точки насыщения [8]. Максимальная относительная погрешность этого метода составляет 7,8 %.

Экспериментальные значения растворимости Al₂O₃ в расплавах KF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃ (KO=1,3-1,5) с любым соотношением KF и NaF в температурном интервале от 800 °C до точки ликвидуса расплава соответствующего состава были обобщены регрессионным уравнением

$$S = -19.367 + 3.385 \cdot KO + 0.015 \cdot T + 3.494 \cdot N \pm 0.22, \quad (2)$$

где S – растворимость глинозёма, мол. %; T – температура, К; $N = N_{KF} / (N_{KF} + N_{NaF})$; $KO = (N_{KF} + N_{NaF}) / N_{AlF_3}$. Сравнение экспериментально определенной и рассчитанной по уравнению (2) растворимости оксида алюминия в расплавленных смесях KF-NaF-AlF₃ при 800 °C представлено на рис. 3. Там же приведены данные по растворимости глинозема в смесях KF-NaF-AlF₃ с KO=1,3 при температуре 750 °C, полученные Н. Ян [8]. Все результаты хорошо согласуются в электролитах с высокой концентрацией KF.

Добавки LiF в калиевый криолит с KO=1,3 и 1,5 снижают растворимость Al₂O₃ сильнее по сравнению с добавками NaF такой же концентрации (рис. 4). Это объясняется различием ионных потенциалов щелочных металлов. Катионы лития, имея значительно больший ионный потенциал ($\mu(Li^+) = 1,7$), чем катионы натрия ($\mu(Na^+) = 1,01$), прочнее связаны с ионом фтора в алюминий-фторидных комплексах, что приводит к осложнению процесса формирования алюминий-оксидно-фторидных комплексов при растворении Al₂O₃. Резкого падения растворимости глинозема с введением LiF не наблюдается, если его (в количестве не более 3 мас. %) добавлять в смешанные криолиты KF-NaF-AlF₃.

Как известно, CaF₂ добавляется в промышленный электролит главным образом для понижения температуры электролиза. Однако добавки CaF₂ понижают растворимость Al₂O₃ в

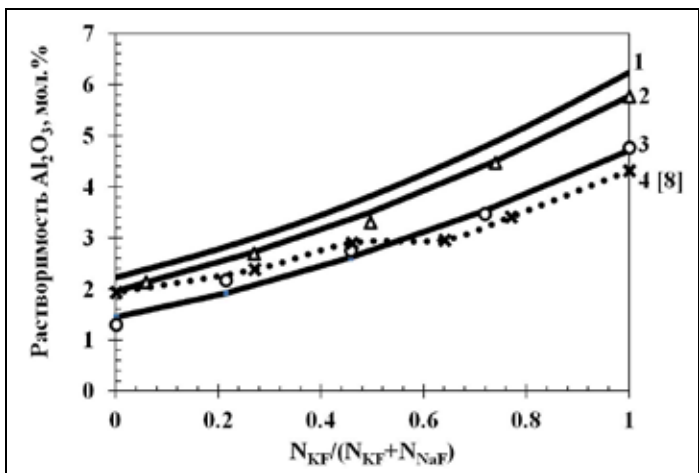


Рис. 3. Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (2) значения растворимости Al_2O_3 в расплавах $KF-NaF-AlF_3$ при $800\text{ }^\circ C$. Точки – эксперимент, линии – расчет. КО: 1 – 1,6; 2 – 1,5; 3 – 1,3; 4 – 1,3 [8] ($750\text{ }^\circ C$)

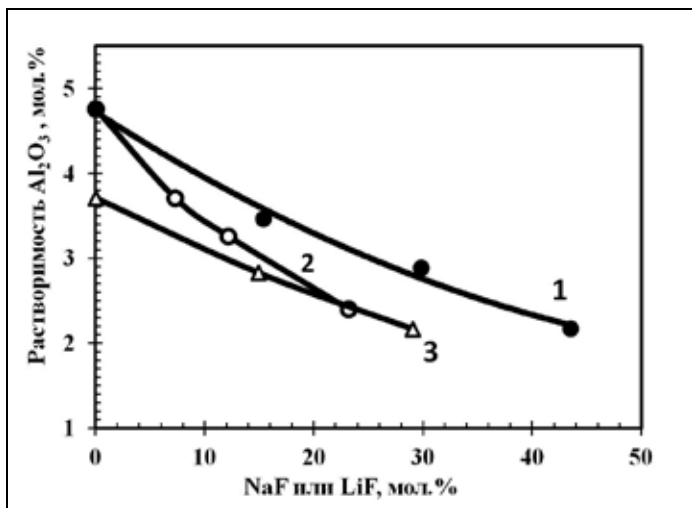


Рис. 4. Растворимость Al_2O_3 при $800\text{ }^\circ C$ в электролитах (КО=1,3): 1 – $(KF-AlF_3)-NaF$; 2 – $(KF-AlF_3)-LiF$; 3 – $KF-NaF-LiF(3\text{ мас. \%})-AlF_3$ (КО=1,3)

криолитах, что не является проблемой в условиях традиционного электролиза, поскольку рабочая концентрация Al_2O_3 гораздо ниже его растворимости. Но влияние CaF_2 на растворимость Al_2O_3 становится более заметным при проведении низкотемпературного электролиза, где концентрация Al_2O_3 близка к насыщению. Если растворимость Al_2O_3 в расплавах $KF-NaF-AlF_3$ повышается с увеличением содержания KF , то обратная тенденция наблюдается, если в расплавленную смесь добавлять CaF_2 (рис. 5). Чем выше концентрации CaF_2 и KF в расплаве $(KF-NaF-AlF_3)-CaF_2$, тем меньше растворимость в нём Al_2O_3 . То есть в электролитах, основным компонентом которых служит калиевый криолит с низким КО, присутствие CaF_2 нежелательно.

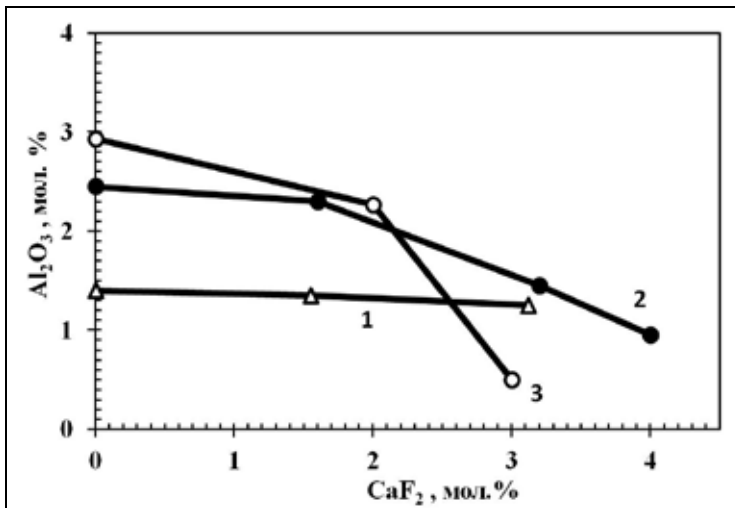


Рис. 5. Растворимость Al_2O_3 в кальцийсодержащих электролитах ($\text{KO}=1,3$) при $850\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – NaF-AlF_3 ; 2 – NaF-KF-AlF_3 с $N_{\text{KF}}/(N_{\text{NaF}}+N_{\text{KF}})=0,21$; 3 – NaF-KF-AlF_3 с $N_{\text{KF}}/(N_{\text{NaF}}+N_{\text{KF}})=0,46$

Электропроводность

С понижением температуры падает не только растворимость оксида алюминия, но и электропроводность, которая влияет на технологические аспекты производства, определяя тепловой баланс ванны и общие энергозатраты электрохимических процессов.

Метод измерения электропроводности фторидных и фторидно-оксидных расплавов заключался в комбинированном использовании ячеек с капилляром (BN) и с параллельными молибденовыми электродами [9]. Была учтена температурная зависимость константы ячеек, что обеспечило точность измерений электропроводности агрессивных расплавов в широком температурном интервале.

Электропроводность расплавов KF-NaF-AlF_3 растет с увеличением концентрации NaF и KO . Эту зависимость в интервале от $800\text{ }^\circ\text{C}$ до температуры ликвидуса расплава соответствующего состава можно описать уравнением

$$\ln \kappa = 3.44 - 2445.41/T - 2.219 \cdot N_{\text{AlF}_3} + 0.501 \cdot N_{\text{NaF}} - 0.6956 \cdot (N_{\text{NaF}})^2 \pm 0.011, \quad (3)$$

где κ – удельная электропроводность, $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$; T – температура, K ; N_{NaF} и N_{AlF_3} – концентрации NaF и AlF_3 , мол. %.

Электропроводность смешанных KF-NaF-AlF_3 электролитов с KO 1,2-1,5 при температурах $750\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$ исследовал J. Yang с соавторами [10]. Измерения проводили методом «постоянно меняющейся константы ячейки». Приведенные величины электропроводности имеют значения ниже полученных нами. Максимальное отклонение значений составляет менее 10 %. Такое расхождение можно объяснить погрешностью измерения используемых методик, а также качеством приготовленных солей.

Добавки LiF в большей степени увеличивают электропроводность KF-AlF_3 по сравнению с добавками NaF такой же концентрации (рис. 6). Если электропроводность расплава KF-NaF-AlF_3 от концентрации NaF представляет собой линейную зависимость, то электропроводность

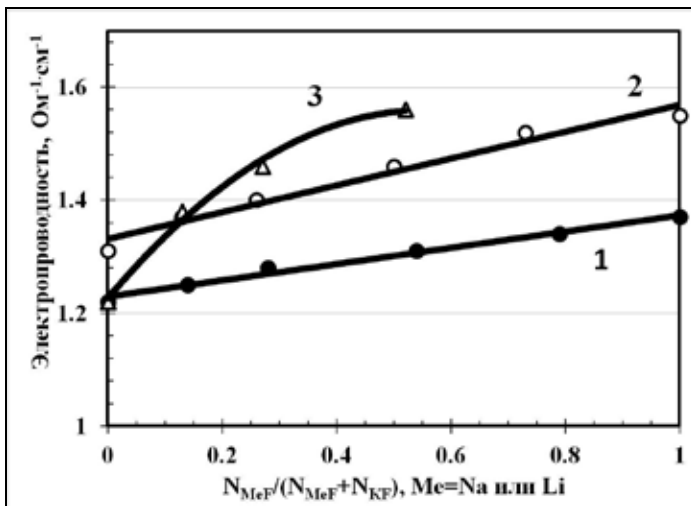


Рис. 6. Электропроводность расплавов при 800 °С: 1 – KF-NaF-AlF₃ (KO=1,3); 2 – KF-NaF-AlF₃ (KO=1,5); 3 – KF-LiF-AlF₃ (KO=1,3)

KF-LiF-AlF₃ описывается уже полиномом второй степени. Это связано с тем, что катионы Li⁺, основные переносчики заряда в этих электролитах, обладая высоким ионным потенциалом, образуют прочные электростатические связи с комплексными анионами расплава, тем самым теряя свою подвижность, что сказывается на величине электропроводности.

Исследование особенностей влияния Al₂O₃ на удельную электропроводность калиевых, натриевых криолитовых расплавов и их смесей с низким КО в интервале температур 700-800 °С показало, что добавки Al₂O₃ в расплавы с низким КО приводят к понижению электропроводности в меньшей степени, чем это происходит в электролитах с высоким КО.

Полученные данные для смешанных калий-натриевых глиноземсодержащих криолитов в зависимости от состава и температуры обобщены уравнением

$$\ln \kappa = 2.24 - 0,029 \cdot N_{Al_2O_3} + 0.00296 \cdot N_{NaF} + 0.319 \cdot KO - 2624.4/T \pm 0.012, \quad (4)$$

где κ – удельная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹; N_{Al₂O₃}, N_{NaF} – концентрации Al₂O₃ и NaF, мол. %; KO=(N_{KF}+N_{NaF})/N_{AlF₃}; T – температура, К. Уравнение (4) справедливо в области растворимости Al₂O₃ при температурах от 800 °С до температуры ликвидуса соответствующего состава электролита.

Выбор электролита для низкотемпературного электролиза

Основываясь на физико-химических характеристиках смесей калиевого и натриевого криолитов, можно выбрать состав легкоплавкого электролита с оптимальными свойствами для проведения низкотемпературного электролиза глинозема. Главным показателем является достаточная растворимость глинозема в выбранном электролите при рабочей температуре электролиза. Необходимо учитывать, что все потенциальные добавки в расплав NaF-AlF₃ уменьшают температуру первичной кристаллизации расплавленной смеси, однако все добавки к расплаву KF-AlF₃ с KO < 1,7, исключая AlF₃, повышают температуру ликвидуса. Принимая

это положение во внимание, все легкоплавкие криолитовые расплавы, электролиты – кандидаты для низкотемпературного получения алюминия, можно разделить на две группы:

1. Электролиты, основанные на натриевом криолите NaF-AlF_3 с $1,7 > \text{KO} > 2,0$ – интервал рабочих температур 800-900 °С;

2. Электролиты, основанные на калиевом криолите KF-AlF_3 с $1,3 > \text{KO} > 1,7$ – интервал рабочих температур 700-800 °С.

Минимальная температура, теоретически возможная для электролиза глинозема в исследуемых расплавах, 700 °С, которую может обеспечить электролит состава KF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$. Фторид натрия, вносимый вместе с глиноземом и постепенно накапливающийся в электролизной ванне, значительно повышает температуру ликвидуса калиевого криолита. Для того чтобы избежать этой проблемы, рекомендуются составы электролитов KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3-1,5$, содержащие 12-15 мас. % NaF, поскольку возможное возрастание концентрации NaF приведет лишь к снижению температуры ликвидуса. Электролиты такого состава имеют растворимость глинозема не менее 4,5 мас. % в интервале температур 700-800 °С. При добавлении 1 мас. % Al_2O_3 температура ликвидуса расплавов KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$ и 1,5 понижается, в среднем, на 3-4 градуса.

Электропроводность всех исследованных расплавов значительно ниже электропроводности промышленных электролитов, которая, как правило, составляет не менее $2,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Добавка 12 мас. % NaF увеличивает электропроводность расплава KF-AlF_3 ($\text{KO}=1,3$) на 6 %, а добавка LiF 3 мас. % (такое количество LiF кажется наиболее целесообразным для практики) к расплаву KF-AlF_3 увеличивает электропроводность на 8 %. Обе добавки могут компенсировать снижение электропроводности, вызванное присутствием глинозема (4 мас. % Al_2O_3 снижает электропроводность расплавов KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1,3$ на 7 %).

Присутствие CaF_2 в легкоплавких электролитах на основе калиевого криолита нежелательно, так как он негативно влияет на температуру ликвидуса, электропроводность и растворимость глинозема в калийсодержащих расплавах.

При более высоком криолитовом отношении как электропроводность расплава, так и растворимость в нем Al_2O_3 возрастают, но при этом существенно увеличивается температура ликвидуса и исчезает главное преимущество легкоплавких калиевых электролитов – возможность проводить электролиз в ячейках с инертными анодами при температуре ниже 800 °С.

Работа выполнена по интеграционному проекту УрО РАН 12-И-3-2056.

Список литературы

- [1] Robert E., Olsen J. E., Danek V., Tikhon E., Ostvold T., Gilbert B. // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101. P. 9447.
- [2] Yang J., Hryn J., Krumdick G. // Light metals. 2008. P. 421.
- [3] Wang J., Lai Y., Tian Z., Liu Y. // J. Cent. South Univ. Technol. 2007. P. 768.
- [4] Zaikov Yu., Khramov A., Kovrov V., Kryukovsky V., Apisarov A., Chemesov O., Shurov N., Tkacheva O. // Light metals. 2008. P.505.
- [5] Kryukovsky V., Frolov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Khokhlov V., Apisarov A. // Proceedings of 12 International Conference «Aluminum of Siberia 2006», Krasnoyarsk. 2006. P. 46.

- [6] Danielik V., Gabcova J. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2004. Vol. 76. P. 763.
- [7] Grjotheim K., Mikhael S.A., Hytta R., van der Hoeven M. G., Swahn C.-G // Acta Chemica Scandinavica. 1973. Vol. 27. N 4. P. 1299.
- [8] Аписаров А.П., Шуруп Н.И., Зайков Ю.П. // Металлургия цветных и редких металлов: Материалы 2-й международной конференции. Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2003. Т. 2. С. 48.
- [9] Kryukovsky V., Frolov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Khokhlov V., Apisarov A. // Light metals. 2006. V. 2. P. 409.
- [10] Yang J., Li W., Yan H., Liu D. // Light metals. 2013. P. 689.

Электролиты на основе калиевого криолита для низкотемпературного получения алюминия

**О.Ю. Ткачева, А.А. Редькин, А.А. Дедюхин,
А.П. Аписаров, П.Е. Тиньгаев, Ю.П. Зайков**
*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Россия, 620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20*

Исследованы и описаны общими регрессионными уравнениями основные физико-химические свойства (температура ликвидуса, электропроводность, растворимость оксида алюминия) смешанных калий-натриевых криолитовых расплавов с криолитовым отношением 1,3-1,5 с добавками LiF и CaF₂. На основании выявленных закономерностей определены составы электролитов, перспективные для низкотемпературного электролитического получения алюминия: KF-AlF₃ и KF-NaF-AlF₃, содержащие 12-15 мас. % NaF, с криолитовым отношением 1,3-1,5 и температурой ликвидуса ниже 800 °С. Растворимость глинозема в таких электролитах составляет не менее 4,5 мас. % в интервале температур 700-800 °С. Для повышения электропроводности рекомендуются добавки LiF в количестве не более 3 мас. %. Присутствие CaF₂ в электролите нежелательно.

Ключевые слова: калиевый криолит, калий-натриевый криолит, электропроводность, температура ликвидуса, растворимость оксида алюминия, фторид кальция, низкотемпературный электролиз.
