

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.8+661.862.222

О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КАТОДНОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КРИОЛИТОГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ

А. А. РЕВАЗЯН, Б. С. ГРИГОРЯН и Р. Г. ШАХНАЗАРЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт цветной металлургии (Ереван)

Поступило 10 XI 1971

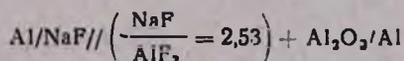
Выявлено существование концентрационной поляризации катодного алюминия при электролизе криолитоглиноземных расплавов. Исследования проведены в электролитических ячейках двух типов. Конструкция одной из них способствует диффузии катода, а другая препятствует ей.

На основании полученных данных предложен механизм концентрационной поляризации катодного алюминия.

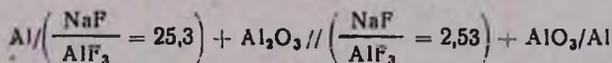
Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 2.

По электрометаллургии алюминия, в частности о зависимости потенциала алюминиевого электрода от состава электролита, имеется мало сведений.

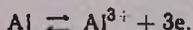
Нами [1] были измерены э. д. с. концентрационных цепей:



и



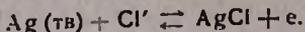
Полученные результаты служат подтверждением того, что потенциал алюминиевого электрода зависит от состава электролита. На границе между алюминиевым электродом и расплавом существует двойной электрический слой, образованный электрическими зарядами на металле и ионами противоположного знака, находящимися в растворе у поверхности металла. Электродная реакция должна идти по схеме:



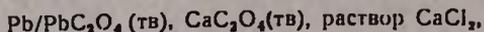
Может ли алюминиевый электрод быть обратимым по отношению к ионам  $\text{Al}^{3+}$ , если он погружен в расплав малодиссоциированной  $\text{AlF}_3$  и хорошо диссоциированной  $\text{NaF}$  солей с чуждыми катионами?

Примером такого типа электродов в водных растворах является электрод, состоящий из серебра, твердого хлористого серебра, раствора хорошо растворимого хлорида (например, хлористого водорода), насыщенного хлористым серебром ( $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{тв}), \text{HCl}$ , насыщенного  $\text{AgCl}$ ). Этот электрод по отношению к ионам хлора является обратимым.

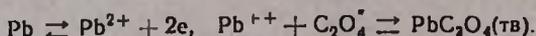
Электродная реакция осуществляется либо переходом металла электрода в раствор в виде ионов и соединением последних с анионами электролита с образованием нерастворимой соли, либо обратным процессом. При этом за стадий  $\text{Ag (тв)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$  следует  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$ . Суммарной реакцией являются



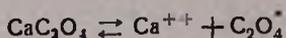
Другим примером электрода, обратимого по отношению к чуждым ионам, может служить



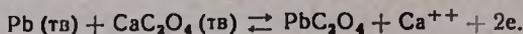
состоящий из свинца, двух малорастворимых солей  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (растворимость последней должна быть во много раз больше первой) и раствора хорошо растворимой соли  $\text{CaCl}_2$ . В этом случае свинец переходит в раствор в виде ионов и, соединяясь с ионами  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , образует нерастворимый оксалат:



Вследствие ухода  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ионов часть  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  растворяется; поэтому равновесие

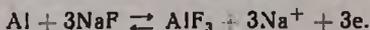


сдвигается вправо. Суммарная реакция:



Таким образом, вся система аналогична электроду, обратимому по отношению к ионам кальция. Предполагается, что алюминиевый электрод в нашем случае ведет себя так, как если бы он был обратимым по отношению к ионам  $\text{Na}^+$ . Алюминий переходит в раствор в виде ионов и образует с ионами  $\text{F}^-$  мало диссоциированную соль  $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$ ,  $\text{Al}^{3+} + 3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_3$ .

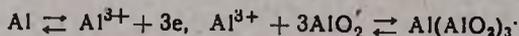
Из-за ухода  $\text{F}^-$ -ионов часть  $\text{NaF}$  диссоциирует —  $3\text{NaF} \rightleftharpoons 3\text{Na}^+ + 3\text{F}^-$ . Суммарная реакция:



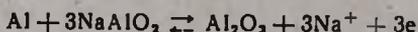
Отсюда следует, что увеличение концентрации ионов  $\text{Na}^+$  способствует повышению электроотрицательности алюминиевого электрода. Этот вывод хорошо согласуется с данными, полученными при измерении э. д. с. вышеупомянутых цепей. Такой механизм электродной реакции не предполагает разряда ионов  $\text{Na}^+$ , хотя не исключается возможность совместного разряда ионов алюминия и натрия.

Если допустить возникновение алюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$  (или  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$ ) при сплавлении глинозема с криолитом, то можно считать, что алюминиевый электрод погружен в расплав малодиссоциированной  $\text{Al}(\text{AlO}_2)_3$  и хорошо диссоциированной  $\text{NaAlO}_2$  солей с тем же анионом, но с чуждым катионом.

Алюминий переходит в расплав в виде ионов  $\text{Al}^{3+}$ , которые, связываясь с ионами  $\text{AlO}_2^-$ , уходят из двойного слоя:

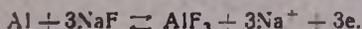


В результате часть  $\text{NaAlO}_2$  диссоциирует —  $3\text{NaAlO}_2 \rightleftharpoons 3\text{Na}^+ + 3\text{AlO}_2^-$  (равновесие сдвигается вправо). Суммарная реакция:

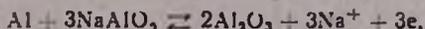


Таким образом, алюминиевый электрод работает как обратимый по отношению к ионам натрия  $\text{Na}^+$ , из которых преимущественно состоит вторая половина двойного элек-

трического слоя. Изменение потенциала алюминиевого электрода при различных концентрациях фтористого натрия показывает, что основной электродной реакцией является



Возможно, наряду с этим происходит еще и реакция



которая, по-видимому, не преобладает.

Если в действительности потенциал алюминиевого электрода зависит от состава электролита, то при электролизе криолитоглиноземного расплава должна существовать катодная поляризация.

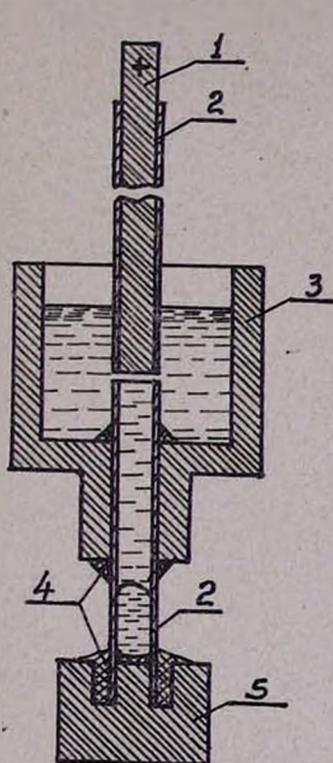


Рис. 1. 1 — графит; 2 — синтеркорундовая труба; 3 — графитовая труба; 4 — замазка; 5 — графитовая пробка.

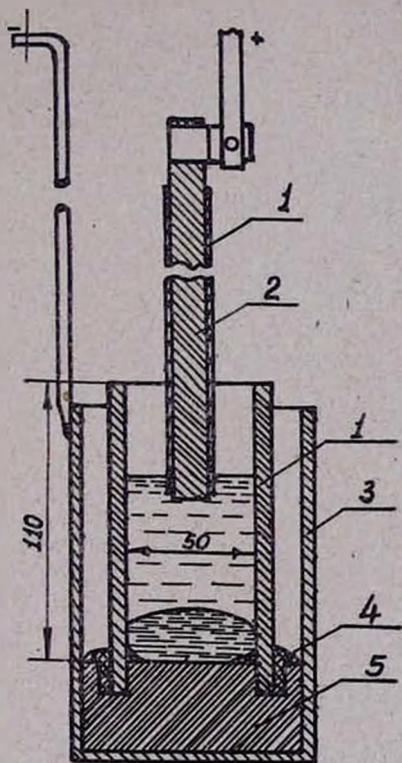


Рис. 2. 1 — синтеркорундовая труба; 2 — графитовый анод; 3 — стальной стакан; 4 — анодная масса; 5 — графитовая пробка.

С целью доказательства существования катодной поляризации при электролизе криолитоглиноземного расплава была измерена обр. э. д. с. видоизмененным методом  $J-V$  кривой [2]. Замеры осуществлялись в электролитических ячейках двух типов. Вторая ячейка (рис. 2) отличалась от первой (рис. 1) тем, что в ней были созданы благоприятные условия для изменения состава электролита в прикатодном слое во время прохождения тока.

При концентрационной поляризации катода величины обр. э. д. с., полученные во второй ячейке, должны оказаться больше, чем в первой. Поскольку объем расплава в узкой синтеркорундовой трубке (первая ячейка) невелик и катодная плотность тока равна анодной, т. е. она достаточно велика, то в прикатодном слое при прохождении тока может произойти изменение состава электролита.

Криолит ( $K=3$ ) получали подшихтовкой криолита (Полевского за- вода) химически чистым фтористым натрием. Опыты проводились при  $980^\circ$ .

Значения обр. э. д. с.  $Al_2O_3$ , в зависимости от плотности тока, приве- дены в таблице.

Таблица

Плотность тока, $a/cm^2$	Обр. э. д. с. в первой ячейке, в	Обр. э. д. с. во второй ячейке, в	Концентрационная поляризация катода, в
0,05	1,14	—	—
0,10	1,23	—	—
0,20	1,31	—	—
0,30	—	1,55	—
0,40	1,45	—	—
0,50	1,50	1,68	0,18
0,70	—	—	—
0,80	1,55	1,98	0,43
1,00	1,58	—	—

Как видим, с изменением состава электролита (концентрации NaF) потенциал алюминиевого катода не остается постоянным, что является результатом существования концентрационной поляризации. Рост катодной поляризации с повышением плотности тока обусловлен увеличением концентрации фтористого натрия. Состав электролита в катоде изменяется тем больше, чем меньше общий объем электролита в прикатодном слое.

ԿՐԻՈԼԻՏԱ-ՎԱՎԱՀՈՂԱՑԻՆ ՀԱԼՈՒՅԹԻ ԷԼԷԿՏՐՈԼԻԶԻ ԺԱՄԱՆԱԿ ԿԱԹՈԴԱՑԻՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻՈՆ ՊՈԼՅԱՐԻԶԱՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՌԵՎԱԶՅԱՆ, Բ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Լ Ռ. Գ. ՇԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված կրիոլիտա-կավահողային հալույթի էլեկտրոլիզի ժամանակ կաթոդային ալյումինիումի կոնցենտրացիոն պոլյարիզացիայի առկայությունը:

Փորձերը կատարվել են երկու տիպի էլեկտրոլիզորներում, որոնց կառուցվածքը մեկում վատացնում է կաթոլիտի դիֆուզիայի պայմանները, իսկ մյուսում՝ նպաստում դրան:

Առաջարկված է ալյումին էլեկտրոլիզորներում ծագող կաթոդային ալյումինիումի կոնցենտրացիոն պոլյարիզացիայի մեխանիզմը:

---

**ABOUT CONCENTRATIVE POLARIZATION OF CATHODE  
ALUMINIUM AT A CRIOLITE-ALUMINA MELT ELECTROLYSIS****A. A. REVAZIAN, B. S. GRIGORIAN and R. G. SHAKHNAZARIAN**

The present article proves the existence of concentrative polarization of cathode aluminium at a cryolite-alumina melt electrolysis. The experiments were carried out in electrolyzers of two types, one of which stimulates the propagation of catholyte and the other prevents it. The mechanism of cathode aluminium concentrative polarization is proposed.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. А. А. Ревазян, Научн. тр. НИГМИ, № 8, 1969, стр. 201.
2. А. А. Ревазян, Исследование анодного процесса при электролизе криолитоглиноземных расплавов. Канд. дисс. Л., 1954.