

П. Г. Манвелян

О теоретически вероятных реакциях, протекающих у анода алюминиевого электролизера

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. А. Акопяном 1/III 1965)

Процесс получения алюминия электролизом криолит-глиноземного расплава сопровождается газообразованием и газовой выделением. Кроме окислов углерода, являющихся продуктами горения угольного анода в электролитическом кислороде, при электролизе образуются газообразные производные фтора—субфторид алюминия (AlF), четырехфтористый углерод (CF₄), фтористый водород (HF) (1-4).

Многолетние наблюдения за работой промышленных электролизеров и изучение факторов, влияющих на чистоту алюминия, привели автора к мысли о вероятности взаимодействия минеральных примесей анода алюминиевого электролизера с газами, выделяющимися при электролизе.

Для теоретического подтверждения были произведены термодинамические вычисления ряда мыслимых реакций—определены изменения изобарно-изотермического потенциала (ΔZ_{1300}), энтальпии (ΔH_{298}), энтропии (ΔS_{298}), вычислены константы равновесия (K_p) при температурах, характерных для электролиза криолит-глиноземного расплава.

Изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала определялось уравнением (5):

$$\begin{aligned} \Delta Z_T &= \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \\ &= \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT. \end{aligned} \quad (1)$$

Для вычисления последнего члена уравнения (1) нашли удобным, пользуясь выражениями степенного ряда зависимости $C_p = \varphi(T)$, применить метод М. И. Темкина и Л. А. Щварцмана; в соответствии

с изложенным, уравнению (1) после соответствующих преобразований можно придать следующий вид:

$$\frac{\Delta Z_T}{T} = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} - \Delta S_{298}^\circ - M_0 \Delta a - M_1 \Delta b - M_2 \Delta C - M_3 \Delta C^1.$$

Коэффициенты степенного ряда зависимости $C_p = \varphi(T)$ для четырехфтористого углерода (CF_4), субфторида алюминия (AlF) и кварца (SiO_2) были вычислены нами, так как значения их отсутствовали в справочной литературе (6, 7).

В этих расчетах были использованы опытные значения теплоемкостей (8-10) (табл. 1, 2, 3).

Таблица 1		Таблица 2		Таблица 3	
Т°К	C_p	Т°К	C_p	Т°К	C_p
	CF_4 (газ)		AlF (газ)		SiO_2 (кварц)
1000	23,63	1000	8,827	1200	17,40
1100	23,97	1100	8,869	1300	18,00
1200	24,25	1200	8,905	1400	18,60
1300	24,46	1300	8,934	1500	19,20
1400	24,64	1400	8,960		
1500	24,79	1500	8,983		

Решением уравнений типа $C_p = a + bT + cT^{-2}$ (табл. 4, 5) были получены выражения степенного ряда зависимости теплоемкости от температуры для четырехфтористого углерода, субфторида алюминия, кварца (табл. 6).

Таблица 4

Т°К	Уравнение $C_p = \varphi(T)$	
	CF_4 (газ)	AlF (газ)
1000	$23,63 = a + 10^3 b + \frac{c^1}{10 \cdot 10^3}$	$8,827 = a + 10^3 b + \frac{c^1}{10 \cdot 10^3}$
1100	$23,97 = a + 1,1 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{12,1 \cdot 10^3}$	$8,869 = a + 1,1 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{12,1 \cdot 10^3}$
1200	$24,25 = a + 1,2 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{14,4 \cdot 10^3}$	$8,905 = a + 1,2 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{14,4 \cdot 10^3}$
1300	$24,46 = a + 1,3 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{16,9 \cdot 10^3}$	$8,934 = a + 1,3 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{16,9 \cdot 10^3}$
1400	$24,64 = a + 1,4 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{19,6 \cdot 10^3}$	$8,960 = a + 1,4 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{19,6 \cdot 10^3}$
1500	$24,79 = a + 1,5 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{22,5 \cdot 10^3}$	$8,983 = a + 1,5 \cdot 10^3 b + \frac{c^1}{22,5 \cdot 10^3}$

Таблица 5

Т°К	Уравнение $C_p = \varphi(T)$	
	SiO ₂ (кварц)	
1200	$17,40 = a + 1,2 \cdot 10^3 b +$	$\frac{c^1}{14,4 \cdot 10^5}$
1300	$18,00 = a + 1,3 \cdot 10^3 b +$	$\frac{c^1}{16,9 \cdot 10^5}$
1400	$18,60 = a + 1,4 \cdot 10^3 b +$	$\frac{c^1}{19,6 \cdot 10^5}$
1500	$19,20 = a + 1,5 \cdot 10^3 b +$	$\frac{c^1}{22,5 \cdot 10^5}$

Таблица 6

Вещество	Уравнение $C_p = \varphi(T)$	Интервал температур в °К
CF ₄ (газ)	$C_p = 24,58 + 0,6 \cdot 10^{-3} T - 15,8 \cdot 10^5 T^{-2}$	1000—1500
AlF (газ)	$C_p = 8,84 + 0,142 \cdot 10^{-3} T - 1,57 \cdot 10^5 T^{-2}$	1000—1500
SiO ₂ (кварц)	$C_p = 10,2 + 6 \cdot 10^{-3} T$	1200—1500

Коэффициенты этих уравнений были использованы при расчете величины изменения изобарно-изотермического потенциала мыслимых реакций. По полученным значениям величины ΔZ° вычислялась константа равновесия (K_p) по формуле

$$K_p = \frac{\Delta Z_T}{4,576 \cdot T}$$

и напряжение разложения по формуле

$$E = \frac{\Delta Z_T}{0,239 \text{ п. ф.}}$$

где 0,239 — термический эквивалент электрической энергии,

п — валентность (число эквивалентов),

ф — число Фарадея, равное 96500 кулонам.

В табл. 7, 8, 9 приводятся рассчитанные значения констант равновесия и напряжения разложения различных мыслимых реакций, которые могут иметь место на аноде и в зоне анода алюминиевого электролизера при 1300°К.

Вычисленные значения констант равновесия и напряжения разложения подтверждают вероятность протекания всех рассматриваемых реакций (табл. 7, 8, 9) при температурах, характерных для электролиза криолит-глиноземных расплавов.

Таблица 7

Реакция	ΔZ_{1300}° кал.	$K_p = 1300^{\circ} K$
$4AlF + 3O_2 = 2Al_2O_3 + 2F_2$	-270088	$2,5 \cdot 10^{11}$
$CF_4 + O_2 + H_2^{\circ} = CO_2 + 2HF + F_2$	-44036	$2,6 \cdot 10^7$

Таблица 8

Реакция	ΔZ_{1300}° кал.	$K_p = 1300^{\circ} K$
$SiO_2 + 4AlF + 2O_2 = SiF_4 + 2Al_2O_3$	-442046	$2,0 \cdot 10^{14}$
$SiO_2 + 4AlF + 4CO_2 = SiF_4 + 2Al_2O_3 + 4CO$	-281769	$2,3 \cdot 10^{17}$
$SiO_2 + 4AlF + 4CO = SiF_4 + 2Al_2O_3 + 4C$	-225524	$8,1 \cdot 10^{27}$
$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$	-171829	$7,7 \cdot 10^{21}$
$SiO_2 + CF_4 = SiF_4 + CO_2$	-84644	$1,7 \cdot 10^{14}$
$SiO_2 + CF_4 + 2CO = SiF_4 + 2CO_2 + C$	-70946	$9,2 \cdot 10^{11}$
$SiO_2 + 4HF + 2C = SiF_4 + 2CO + 2H_2$	-17236	$7,9 \cdot 10^2$
$SiO_2 + 4HF + C = SiF_4 + CO_2 + 2H_2$	-3552	3,95

Таблица 9

Реакция	ΔZ_{1300}° кал.	$E_{\text{вольт}} (1300^{\circ} K)$
$4HF + SiO_2 + C \pm 4\phi = SiF_4 + CO_2 + 2H_2$	-3552	-0,0385

Что касается реакции между субфторидом алюминия и кислородом с образованием фтора, то, невзирая на ее термодинамическую вероятность, едва ли она вероятна с позиции кинетики, так как субфторид алюминия, растворенный в криолит глиноземном расплаве, будет окислен кислородом, растворенным в расплаве до его попадания непосредственно к аноду по реакции



Образование фтора непосредственно на аноде протекает по реакции между четырехфтористым углеродом, кислородом и водородом.

Полученные данные показывают, что при выделении фтора и его производных окись кремния анода переходит в улетучивающийся фторид кремния.

Выводы. Термодинамическими расчетами теоретически доказано, что в алюминиевом электролизере при температуре 1300 K:

1) в результате взаимодействия электролитического кислорода и субфторида алюминия, а также электролитического кислорода, четырехфтористого углерода и водорода образуется фтор по реакциям:

* Имеется в виду водород, выделяемый на аноде вследствие крекинга анодной массы при электролизе.



2) в результате взаимодействия фтора, субфторида алюминия, четырехфтористого углерода, фтористого водорода и минеральных примесей анода на аноде и в зоне анода алюминиевого электролизера протекают реакции с образованием улетучивающегося фторида кремния (SiF₄).

Протекание рассматриваемых в статье реакций имеет большое значение в практике получения алюминия вообще и для получения металла с содержанием алюминия 99,9% и выше в частности.

Армянский научно-исследовательский
горнометаллургический институт
Госметаллургкомитета СССР

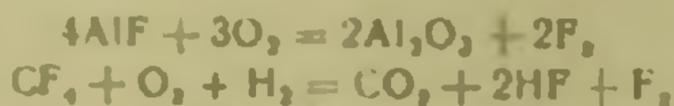
9. Հ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ալյումինիումի էլեկտրոլիզուրի անոդային մասում ընթացող սեսակամուրեն հավանական ռեակցիաների մասին

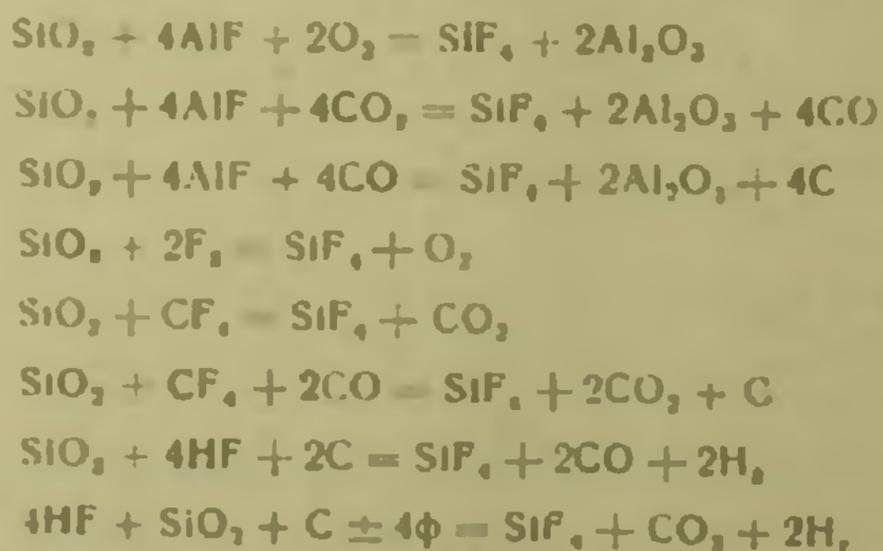
էլեկտրոլիզուրով կրիտիա-կալմանոդային հալուցիչ ալյումինիումի սուսցման պրոցեսում բացի CO-ից և CO₂-ից առաջանում են նաև հետևյալ գազերը՝ ալյումինիումի սուբֆուորիդ (AlF), օքսիդների քառաբանք ֆուորիդ (CF₄) և ջրածնի ֆուորիդ (HF):

Հնդիմակի կողմից առաջին անգամ թերմոդինամիկական հաշվումներով սեսակամուրեն ապացուցված է որ՝

1- Ալյումինիումի էլեկտրոլիզուրում էլեկտրոլիտիկ թթվածնի և ալյումինիումի սուբֆուորիդի, ինչպես նաև էլեկտրոլիտիկ թթվածնի, օքսիդների քառաբանք ֆուորիդի և ջրածնի ֆուորիդի մասին հետևանքով կարող է առաջանալ ազատ ֆուոր, ըստ հետևյալ սեպտի-ի՝



2. Ալյումինիումի էլեկտրոլիզուրի անոդի վրա և նրա շրջապատում ֆուորի, ալյումինիումի սուբֆուորիդի, օքսիդների քառաբանք ֆուորիդի, ջրածնի ֆուորիդի և անոդի միներալական խառնուրդների ֆուորիդի մասին հետևանքով առաջանում է սիլիցիումի սիլիկատ ֆուորիդ՝



Վերջինյալ սեսակամուրեն ալյումինիումի սուսցման ընթացքում կարևոր նշանակություն ունի հետևյալը 99,9% և ավելի բարձր ալյումինիումի սուսցման գեղարված:

ЛИТЕРАТУРА - УРЦЦЦЦЦЦЦЦЦЦ

- Ю. В. Баймаков. Электролиз в металлургии, т. 2. Металлургиядзат, 1944.
- А. И. Беляев. Металлургия легких металлов, Metallurgydзат, 1940, 1944, 1972.
- В. П. Машовец, М. Ф. Дограмаджи, Е. М. Флеринская. Исследование состава
водных газов при электролизе криолит-глиноземного расплава, „Журнал прикладной
химии“, т. 25, вып. 9, 1952 • В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин. Техно-
логия электрохимических производств, Госхимиздат, 1949 • М. Х. Каралымянц. При-
меры и задачи по химической термодинамике, Росвуиздат, 1963 • Краткий справоч-
ник физико-химических величин, Государственное научно-техническое издательство
химической литературы, Л., 1959. • М. Х. Каралымянц, М. Л. Каралымянц. Таб-
лицы некоторых термодинамических свойств различных веществ, Труды Московский
ириена Ленина химико-технологический институт имени Д. И. Менделеева, Мини-
стерство высшего и среднего образования РСФСР, выпуск 34, М., 1961. • Е. Геллер,
К. С. Питрар, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5259, 1953 • Р. Л. Алтман, J. Chem. Phys.,
31, 1035, 1959. • Л. И. Наанова, Термодинамические функции Al_2C_3 , Si , SiO_2 , SiC ,
 AlF_3 и Na_2AlF_6 , ЖОХ, т. 21, вып. 3, 1951.

ПА-6303

