

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СМАЧИВАЕМЫХ КАТОДОВ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Черных А.П.

научный руководитель канд. физ. - мат. наук Нагибин Г. Е.

Сибирский федеральный университет

Алюминий широко используется во многих отраслях народного хозяйства. Вследствие его относительно малой плотности и относительно высокой прочности, особенно в составе сплавов, он нашел применение в самолетостроении, машиностроении, строительстве. Производство алюминия непрерывно увеличивается, открываются новые области его применения.

Основным способом получения алюминия в настоящее время служит электролиз криолит-глиноземной расплава, содержащего растворенный глинозем Al_2O_3 , при температуре 940-970⁰С. Этот способ был открыт в 1886 году и называется способом Эру-Холла по имени его изобретателей. Современный процесс Эру-Холла реализуется в электролизерах с обожженными углеграфитовыми анодами, которые сгорают в выделяющемся кислороде, загрязняя атмосферу. Одновременно на жидком алюминиевом катоде происходит разряд ионов алюминия с образованием металла. В упрощенном виде суммарная реакция, протекающая в электролизере, может быть записана следующим образом:



Основная цель, стоящая перед этой металлургической отраслью – создание эффективной, экологически чистой технологии электролиза алюминия на основе использования новых инертных анодных и смачиваемых алюминием катодных материалов. Эта работа интенсивно ведется, начиная примерно с 80-х годов прошлого столетия во всех ведущих странах. Однако, вследствие сложности и многогранности общей задачи, до промышленной реализации разработки еще довольно далеки.

Анализ специальной литературы показывает, что главное социальное и экологическое преимущество технологии электролиза с использованием инертных анодов и катодов связано с тем, что исключается выделение в атмосферу экологически вредных веществ – оксидов углерода и серы (CO_2 , CO , SO_2), фторуглеродов (CF_4 , C_2F_6), канцерогенных полиароматических углеводородов (ПАУ). Кроме того, значительно сокращается испарение фторидов, вынос глиноземной пыли из-за уменьшенной частоты замены анодов.

Экономические преимущества новой технологии электролиза могут быть получены в случае совместного использования малорасходуемого анода и смачиваемого катода, когда появляется возможность реализации ванн новых конструкций (дренированного типа или с вертикальными электродами) с достаточно малым МПР (межполюсное расстояние). Это позволит понизить напряжение на ванне до уровня действующих в настоящее время значений (~ 4,2 В) и улучшить показатель удельного расхода электроэнергии с 14-15 до 10-12 кВт ч/кг Al .

К экономическим преимуществам технологии можно отнести также:

- снижение энергозатрат (до 10 %) за счет уменьшения МПР;
- повышение срока службы защищенной смачиваемым покрытием подины в результате снижения проникновения электролита и натрия;
- снижения эксплуатационных затрат;
- выделяющийся на анодах кислород может быть утилизирован и использован как побочный продукт.

Принципиальные проблемы создания новой, экологически безопасной технологии электролиза алюминия связаны с решением следующих наиболее значимых взаимосвязанных задач:

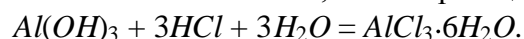
- разработка материала несгораемого анода, достаточно стойкого в процессе электролиза в криолит-глиноземном расплаве;
- разработка материала, технологии изготовления и использования смачиваемого алюминием катода;
- разработка конструкции и материалов токоподводов, длительно стабильных в высокотемпературной зоне агрессивной парогазовой атмосферы электролизной ванны.

Таким образом, одной из основных фундаментальных материаловедческих задач в данном направлении является создание смачиваемого алюминием композиционного катодного материала с необходимым набором функциональных свойств, что возможно только на базе научного понимания комплекса многообразных процессов и явлений на таком катоде.

Катодный композит на алюмооксидном вяжущем – продукте термолиза

АТХ: Известно, что основные соли алюминия – гидроксохлориды и гидроксонитраты $Al(OH)_2Cl$, $Al_2(OH)_5Cl$, $Al(OH)_2NO_3$, $Al_2(OH)_5NO_3$, $Al_3(OH)_8NO_3$ и т.п. можно использовать в качестве связующих материалов в энергосберегающем производстве порошковых керамических композитов, получаемых обжигом при температурах значительно ниже температур спекания. Эти соединения подвергаются твердению при низких температурах, обеспечивая прочность заготовок как связки, и подвергаются процессам термолиза и поликонденсации при повышенных температурах, связывая порошковое тело в монолит и действуя при этом как высокотемпературный цемент. В то же время, эти соединения достаточно просто производить при низкой их себестоимости. Например, путем неполного термолиза трихлорида алюминия получают его гидроксохлориды. При синтезе корундовой керамики, когда органические вещества (поливиниловый спирт, поливинилацетат, парафин, метилцеллюлоза, каучук и др.), входящие в состав керамических формовочных масс, заменяются водными растворами гидроксосолей алюминия, это активизирует спекание керамики и способствует повышению качества конечной продукции.

Для получения катодных композитов TiB_2/Al_2O_3 в качестве вяжущего был предложен раствор алюминия трихлорида (АТХ). В основе синтеза АТХ лежит реакция между гидроксидом алюминия и соляной кислотой, то есть реакция нейтрализации



Оценка вяжущих свойств АТХ: Этап формования заготовок порошковых изделий следует за приготовлением порошковой шихты и может выполняться множеством известных и применяемых в практике способов. Наиболее распространенные и эффективные способы формования были испытаны с целью выявления вяжущих свойств АТХ, а также для выяснения технологических особенностей применяемых порошковых масс. Компактные образцы были изготовлены следующими способами формования:

- набивка полупластичных масс в металлические формы (наиболее простой, не требующий специального оборудования и сложной технологической оснастки, метод);
- вибро-прессование литевых масс.
- полусухое прессование.

Образцы композитов, изготовленные набивкой в форму полупластичной массы и полученные из порошка TiB_2 и связующего АТХ, были отформованы и просушены при различных режимах нагрева. Содержание связующего в шихте варьировали от 2 до 12 мас.%. Для получения одинаковой влажности шихтовой композиции в связующее добавляли воду до общего содержания 12% (вода+АТХ). Во всех экспериментах

прочность образцов была невелика, материал достаточно легко разрушался при небольшом усилии. Испытание различных режимов сушки (выдержка в сыром состоянии, скорость подъема температуры, продолжительность термообработки и максимальная температура сушки – 373-473К) не привело к значительному упрочнению образцов, что свидетельствует о неудовлетворительных низкотемпературных связующих свойствах АТХ при данном способе формования.

Для получения образцов методом вибро – литья были опробованы те же вышеприведенные составы. Для получения пластично – текучего состояния шихты в составы дополнительно вводили изопропиловый спирт (ИПС) или воду в таком количестве, чтобы сумма АТХ+вода/ИПС составляла около 20% от массы шихты. Проведенные эксперименты показали, что данная технология также является малоприменимой для получения изделий, поскольку сроки твердения композиций достаточно велики и составляют не менее семи суток.

Основываясь на изложенных отрицательных результатах применимости указанных способов, дальнейшие усилия были направлены на получение и исследование образцов катодных композитов методом полусухого прессования, который положительно показал себя в предварительных опытах. Метод эффективен тем, что в широких пределах позволяет варьировать уплотнение порошковых масс и как следствие этого – влиять на ряд важных свойств (плотность, пористость, прочностные характеристики, электро- и теплопроводность) как сырьевых заготовок, так и готовых обожженных изделий.

Приготовление материала способом полусухого прессования: приготовление образцов материалов в лабораторных условиях выполнено по керамической технологии способом полусухого прессования: взвешивание и смешивание исходных порошков → приготовление пресс-порошка → прессование → сушка → обжиг.

Компоненты шихты взвешивали в соответствии с составами, приведенными в таблице 10, расчет навесок для каждого образца при пересчете на мас.%, проводили с учетом размеров заготовок, которые получается при формировании образца в виде плиток размером 105×70×15 мм.

Навески шихты перемешивали в сухом виде, для более тщательного усреднения компонентов проводили трехкратную протирку через сито № 0,63. Затем добавляли нужное количество связующего АТХ и усредняли через сито № 1,0 до равномерного увлажнения шихты раствором.

Формование образцов проводили методом полусухого прессования в металлических пресс-формах на прессе ИП-1000 при давлениях 16, 32, 64 МПа. Отформованные образцы выдерживали в течение суток в естественных условиях.

Следующие технологические операции – сушка и обжиг образцов. Сушку осуществляли в сушильном шкафу ШСС-80-У42 при температуре 383К в течение 3 ч. После сушки плитки сохраняют свою прочность, достаточную для последующей операции разрезания на образцы определенного назначения заданной формы и количества. Для определения физико-механических свойств использовали образцы прямоугольной формы размером около 10×(10÷15)×(10÷15) мм, а для электрохимического тестирования – бруски, как правило, квадратного сечения размером около 105×(10÷15)×(10÷15) мм. После зачистки образцы подвергали обжигу.

Заключение:

Исходя из поставленной задачи, усилия были сосредоточены на изучении комплекса служебных свойств материала с целью выяснения зависимостей его функциональных свойств от состава, микроструктуры, технологических особенностей. Главное внимание было уделено исследованию катодных композитов с участием диборида титана и высокодисперсного оксида алюминия, как связующего.

Отработана общая технологическая схема изготовления смачиваемого катодного материала в рамках физико-химической концепции и технологического подхода продукта термолитиза кислого, насыщенного раствора трихлорида алюминия (АТХ). Схема лабораторно апробирована, получены серии образцов, для физико-химического тестирования, определены ключевые параметры материала: плотность, пористость, их зависимость от давления прессования заготовок и температуры термообработки, максимальное напряжение сжатия, электропроводность и ее зависимость от температуры.

Изученные составы композитов имеют значения удельного сопротивления, порядка $10^{-1} \div 10^{-3}$ Ом·м, что можно считать приемлемым уровнем, обеспечивающим пуск и начальную работу электролизера. Пропитка композитов углеродсодержащим компонентом – ФФС эффективна, как с точки зрения снижения общего электросопротивления, так и улучшения стабильности электрических свойств.

Была изготовлена серия экспериментальных образцов катодных композитов TiB_2/Al_2O_3 для электрохимических испытаний. Отработаны технологические стадии получения прочного, электропроводящего, смачиваемого алюминием материала. Определены параметры термообработок (температуры, продолжительность, скорости нагрева). Образцы катодов предполагается испытать в составе вертикальных электродных сборок в укрупненном лабораторном электролизере.

Список литературы

- 1 Бакунов, В. С. и др. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.
- 2 Ильинский, Г. А. Определение плотности минералов. / Л.: Недра, 1975. – 119 с.
- 3 Брюханов, А. А., Новое о свойствах карбидов железа / Бойм Л. А. – Украинский физ. ж., т. 14, 1969, № 6, С. 945-948.
- 4 Косолапова, Т. Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – 299 с.
- 5 Куликов, И. С. Термодинамика карбидов и нитридов. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 320 с.
- 6 Леонидова, М. Н. Физико-химические основы взаимодействия металлов с контролируемыми атмосферами / М. Н. Леонидова, Л. А. Шварцман, Л. А. Шульц – М.: Металлургия, 1980. – 264 с.
- 7 Корецкий, Я. Цементация стали. – Л.: Судпромгиз, 1962. – 230 с.
- 8 Сычев, М. М. Неорганические клеи. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.
- 9 Гордеев, С. Я. Шихта для изготовления вакуумплотной керамики. / Безлепкин В. А. – Б.и., 1979, №10.
- 10 Безлепкин, В. А. Получение глиноземной связки и исследование ее свойств / В. А. Безлепкин, С. Я. Гордеев, Э. В. Дегтярева – Известия вузов, Химия и химическая технология, 1982. т.25, вып.6. – С. 740-743.
- 11 Иванов, В. В. Бориды и материалы на их основе. Киев: Изд-во ИПМ АН УССР. 1986. – 201 с.
- 12 Кислый, П.С. Спекание тугоплавких соединений. / М. А. Кузенкова – Киев: Наукова думка, 1980. –168 с.
- 13 Косолапова, Т. Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Бартницкая – М.: Металлургия, 1985. –224 с.
- 14 Косолапова, Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. – М.: Металлургия, 1986. –928 с.