

Разработка и исследование композиционных материалов для нерасходуемых анодов в экологически чистом электролизе алюминия

А.Ю. Вшивков, В. И. Кирко, Г.Е. Нагибин, М.М. Колосова, О.А. Резинкина

НТЦ Инновационных технологий СФУ, ИИФиРэ СФУ, г. Красноярск

Тел конт: 8-950-981-73-49, e-mail: Apreach@mail.ru

Алюминий является важнейшим металлом, объём его производства намного опережает выпуск всех остальных цветных металлов и уступает только производству стали. Высокие темпы прироста производства алюминия обусловлены его уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым он нашел широкое применение в электротехнике, авиа- и автостроении, транспорте, производстве бытовой техники, строительстве, упаковке пищевых продуктов и пр.

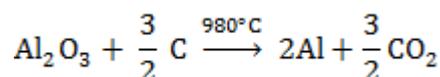
В связи с непрерывно возрастающей потребностью в алюминии различных отраслей промышленности, увеличением стоимости основных ресурсов, используемых при его получении, а также напряженностью экологической обстановки во всем мире, необходимо искать методы снижения себестоимости, в том числе и за счёт возвращения в производство продуктов вторичного использования (отходов электролиза), а также увеличение срока службы электролизёров, что на прямую зависит от качества и физико-механических свойств материалов.

Это вынуждает учёных разрабатывать новые материалы, и приобретает особую значимость в связи с интенсивным развитием в Сибири предприятий по производству алюминия. Регионы Сибири имеют существенное преимущество в развитии экономического потенциала за счет соединения природных ресурсов и современных.

Уровень развития природоохранных систем на предприятиях алюминиевой отрасли в России значительно отстает от зарубежного. Специфика производства алюминия в России заключается в том, что в эксплуатации находится три типа электролизеров – с самообжигающимися анодами (с верхним и боковым токоподводом) и с обожженными анодами, причем на 90% доминирующим является производство алюминия в электролизерах с самообжигающимися анодами (анодами Содерберга).

На сегодняшний день алюминиевая промышленность является одним из лидеров по выделениям и выбросам в атмосферу фторидов, диоксида серы, канцерогенных соединений, пыли и других соединений. Количество выделяющихся веществ зависит от целого ряда факторов – типа, конструкции и мощности электролизеров, технологического режима электролиза, качества и состава сырья, мощности завода в целом, а также материалами, используемыми для футеровки и анодов. На современном алюминиевом заводе средней мощности из электролизера выделяется в расчете на одну тонну алюминия от 20 до 25 кг фтористых соединений (в пересчете на фтор), от 6 до 30 кг сернистого ангидрида, глиноземная пыль, смолистые вещества, оксид углерода и др. /1/

В последние десятилетия проявляется тенденция разработки новых конструкционных материалов с целью использования в электролитическом процессе производства алюминия. Самым значимым и сложным представляется вопрос разработки несгораемого анодного материала. В существующем процессе Холла-Эру применяют углеродистые аноды, в этом случае основная реакция электролиза выражается уравнением:



Алюминий выделяется на катоде и образует расплавленную лужу на дне ванны, а кислород разряжается на аноде, реагирует с материалом анода и удаляется в виде CO_2 и CO (до 50%) /2/. Отходящие газы содержат также канцерогенные полициклические углеводороды (наиболее известный – бензопирен), фториды углерода. Кроме того, производство исходных материалов для анодной массы (кокс, пек) и самих анодов также сопровождается значительным количеством вредных выбросов.

Большое внимание в последние десятилетия уделяется разработке новых конструкционных материалов с целью использования их в электролитическом процессе производства алюминия. Самым значимым и сложным является вопрос разработки несгораемых анодных материалов.

Первоначально исследования по несгораемому аноду проводили на металлах, позднее на оксидах и их соединениях и, наконец, на металло-оксидных композитах-керметах.

Металлы, за исключением платины и золота, оказались вследствие окисления, а также загрязнения Al примесями, непригодными. Наиболее стойкими из неблагородных металлов, испытанных в опытных электролизерах с величиной тока 10кА, оказалась медь. Алюминий содержал 18.5% Cu.

В лабораторных условиях также изучены Cu, Fe, Ni, Ag. Во всех случаях наблюдалось интенсивное разрушение анода/3/

Беляевым А.И. и Баймаковым Ю.В. впервые были испытаны аноды из оксидов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , SnO_2 , CuO и их соединений – ферритов, имеющих относительно невысокую растворимость в криолит-глиноземном расплаве и достаточно высокую для оксидов электропроводность. Эти работы и ис-

следования Казакова Е.И./4/ по растворимости оксидов в криолите позволили рекомендовать в качестве не-сгораемых анодов оксиды железа и олова, а также ферриты из индивидуальных оксидов/5/.

Как известно, одна из основных технологических проблем при создании качественных композиционных материалов часто состоит в достижении максимально возможной дисперсности фазовых составляющих и однородности в их распределении по объему. Для рассматриваемых в работе электропроводящих композитов гомогенизация их структуры также является общей задачей. Она решается различными методами (применение специально получаемых высокодисперсных порошков, обработка компонентов в энергонапряженных аппаратах, совместное осаждение (соосаждение) из растворов, внутреннее окисление сплава и пр.).

Использование термина «гомогенизация» в применении к гетерогенной системе несет определенную условность. Под гомогенизацией здесь подразумевается совокупность процессов, направленных на получение достижимого, в данных условиях целесообразности, уровня дисперсности и статистической однородности гетерогенной системы.

Основная технологическая проблема создания качественных электропроводящих композитов – достижение максимально возможной статистической однородности в распределении фазовых составляющих и максимально возможная их дисперсность. Для гомогенизации структуры и конкретных классов медьсодержащих композитов, рассматриваемых в работе, необходимы новые способы – производительные и экономически целесообразные при массовом производстве.

Основные характеристики анодного материала – электропроводность, коррозионная стойкость, прочность – существенно зависят от его относительной плотности, т.е. пористости.

Основными технологическими факторами, оказывающими существенное влияние на свойства порошкового материала, являются следующее:

- степень смешения исходных компонентов (однородность шихты);
- дисперсность компонентов шихты;
- наличие и качество связки;
- давление прессования (исходная плотность заготовок);
- режимы отжига и спекания (скорости нагрева-охлаждения, время выдержки при максимальной температуре), атмосфера.

В лаборатории НТЦ Инновационных технологий изготовление образцов проводили двумя способами:

I способ. Приготовление образцов выполнено по керамической технологии порошковым методом: измельчение и смешивание исходных порошков → приготовление пресс-порошка → прессование → сушка → спекание.

Компоненты шихты взвешивали в соответствии с рецептом, приведенным в таблице 1, смешивание компонентов шихты проводили в шаровой фарфоровой мельнице, в течении 1 часа.

Таблица 1

№ состава	Состав шихты, %							
	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	CuO	AgO	УДП добавки, св. 100%			
					TiO ₂	Cr ₂ O ₃	AgO	Al ₂ O ₃
1	97	1.5	1.5	-	-	-	-	-
2	97	1.5	1.5	-	-	-	-	0.5
3	97	1.5	1.5	-	-	-	-	1.0
4	97	1.5	1.5	-	-	-	-	1.5
5	97	1.5	1.5	-	1.0	-	-	-
6	97	1.5	1.5	-	-	-	1.5	-
7	97	1.5	1.5	-	-	1.0	-	-
8	97	1.5	-	1.5	-	-	-	-

В качестве связующего вещества использовали 5% поливиниловый спирт (ПВС), в количестве 3%. Для тщательного перемешивания порошка и связки усреднение проводили через сито №0.63, протирку проводили 5 раз.

Прессование образцов проводили методом полусухого прессования в металлических формах на прессе ИП-100, при давлении 50 и 100 кН. Диаметр образцов 35мм, высота 10мм, навеска составляла 35 гр.

Спрессованные образцы высушивали в сушильном шкафу ШСС-80-У42 при температуре 110°C до влажности 2-4 %. После зачистки образцы отправляли на обжиг. Обжиг проводили в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 1270°C.

II способ. Приготовление шихты проводили аналогично I способу, однако для интенсификации процесса смешения шихту подготавливали «мокрым способом» путем введения 40% воды. После выдержки в течение 24 часов, полученную шихту предварительно обжигали при 1100°C, далее изготовление образцов вели по выше описанному способу.

Результаты исследований полученных образцов приведены в таблице 2.

Для определения электрофизических свойств образцов проведена их металлизация пастой на основе азотнокислого серебра, методом вжигания.

Таблица 2

№ состава	Способ изготовления	Усилие прес-сования, кН	Плотность, кг/м ³	Открытая пористость, %	Прочность, МПа	Удельное сопротивление, Ом·м
1	I	100	5666	15.8	141.6	6.14
1	II	100	5358	20.6	117.0	6.73
2	I	50	4603	32.9	72.9	3.55·10 ⁴
3	I	50	4606	28.1	132.6	1.14·10 ⁴
4	I	50	4493	31.9	132.6	4.66·10 ⁴
5	II	100	5940	10.27	162.6	3.87·10 ⁴
6	II	100	5061	25.7	136.9	5.3
7	II	100	4753	30.13	132.6	153·10 ⁴
8	II	100	4553	17.2	87.2	0.013

Анализ исследований, проведенных в лаборатории НТЦ Инновационных технологий показал

1. Лучшим составом по плотности и электрической проводимости является керамика следующего состава (масс %):



2. Лучшие показатели получены с добавкой УДП 1%TiO₂ и составляют: плотность образца 83,2% от теоретической (6950кг/м³), прочность 162,6 МПа, открытая пористость 10,27%
3. Замена в базовом составе CuO на AgO позволяет снизить сопротивление до 0,013 Ом*м при н.у.
4. Образцы с добавкой УДП Al₂O₃ имеют более высокую открытую пористость (20,6-32,9%) и более высокое удельное сопротивление по отношению к базовому (образец 1)
5. Более высокие показатели имеют образцы, изготовленные «мокрым способом».

Анализ литературных данных выявил, что, несмотря на расширяющиеся возможности, использования исследований по композиционным материалам на основе олова недостаточно. Это касается как материаловедческих вопросов в связи с их технологией, так и физико-химических и электрических свойств. Изучение указанных проблем необходимо для целенаправленной работы по созданию перспективных композиционных материалов на основе олова.

Возрастающие объемы электрохимических производств, в частности алюминия, связанных с большим потреблением электроэнергии и углеродных компонентов, а также с экологическими проблемами загрязнения окружающей среды продуктами горения угольно-графитовых анодов в технологическом процессе.

Поиск решения связанных с этим проблем ведется в основном, в направлении создания новых материалов и, в частности, разработки и замены существующих углеграфитовых анодов на так называемые негоряемые или, по другому, «инертные», «нерасходуемые». Решение этой задачи позволит повысить эффективность технологического процесса производства алюминия и сделать его экологически чистым.

1 «Экологические проблемы алюминиевой промышленности (по материалам TMS 2008)» - Сборник статей международной конференции «Алюминий Сибири 2008»/ Е.В. Сугак, П.В. Поляков и др.

2 Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. /Костюков А.А., Киль И.Г., Никифоров В.П. и др. М.: Металлургия, 1971. 560с.

3 Беляев А.И., Студенцов Я.В. Электролиз глинозема с негоряемыми (металлическими) анодами.//Легкие металлы. 1936. № 3. С. 15-24.

4 Беляев А.И., Студенцов Я.В. Электролиз глинозема с негоряемыми анодами из окислов. //Легкие металлы. 1937. № 3. С. 17-21.

5.Беляев А.И. Электролиз глинозема с негоряемыми анодами из ферритов. //Легкие металлы. 1936. № 1. С. 7-20.