



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 19.10.1972 (P. 158371)

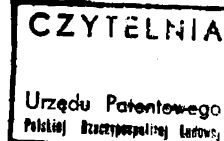
Pierwszeństwo: 26.0.1971 dla zastrz. 1—16
Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 15.10.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1976

MKP C22d 3/12

Int. Cl.²
C25C 3/06



Twórcy wynalazku: Allen Stevenson Russell, Lester Leroy Knapp,
Warren Emerson Haupin

Uprawniony z patentu: Aluminum Company of America, Pittsburgh
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Ciągły sposób wytwarzania aluminium

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania aluminium przez elektrolizę chlorku glinowego rozpuszczonego w stopionej soli.

Jednym ze sposobów wytwarzania aluminium na skalę przemysłową jest proces Hall-Heroult'a, w którym redukuje się elektrolitycznie tlenek glinowy rozpuszczony w kąpeli fluorokowej, zwykle kriolitowej. W literaturze opisano również wytwarzanie aluminium przez elektrolizę chlorku glinowego rozpuszczonego w stopionym elektrolicie, składającym się z jednego lub kilku halogenków o wyższym potencjale rozkładowym niż chlorek glinu, takich jak halogenki metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, na przykład Z. für Electrochemie, tom 54, opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1296575, 1854684, 2919234 i 3103472 oraz kanadyjski opis patentowy nr 502977. Chociaż wytwarzanie aluminium przez elektrolizę chlorku glinowego w porównaniu z procesem Hall-Heroult'a daje pewne potencjalne korzyści, takie jak prowadzenie procesu w niższej temperaturze oraz uniknięcie zużycia się elektrod węglowych, powodowanego utlenianiem przez tlen wydzielający się podczas elektrolizy tlenku glinowego, to jednak wady tego procesu przeważały i sposób wytwarzania aluminium przez elektrolizę chlorku glinowego nie znalazł szerszego zastosowania.

Główny problem, który skutecznie przeszkadza w opłacalnym prowadzeniu w sposób ciągły elek-

2

trolizy chlorku glinowego rozpuszczonego w stopionych solach w temperaturze wyższej od temperatury topnienia glinu, wynika z obecności w kąpeli elektrolitycznej tlenków metali, takich jak tlenek glinowy, krzemionka, dwutlenek tytanu i tym podobnych. Zawarte w kąpeli tlenki metali, a zwłaszcza nierozpuszczone tlenki metali, są głównym czynnikiem, powodującym stopniowe gromadzenie się na katodach elektrolizera lepkiej warstwy silnie rozdrobnionych ciał stałych, ciekłych składników kąpeli i kropelek stopionego aluminium. Warstwa ta, nazywana dalej szlamem, opóźnia lub uniemożliwia ciągły dostęp kąpeli elektrolitycznej do katody, co powoduje, że po wyczerpaniu się w warstwie szlamu chlorku glinowego na skutek elektrolizy następuje elektroliza rozpuszczalnika z kąpeli, czemu towarzyszy strata wydajności prądowej procesu wytwarzania aluminium. Warstwa szlamu przeszkadza również w cyrkulacji kąpeli elektrolitycznej, pogarszając wydajność prądową procesu. Ponadto, gdy kąpiel zawiera jako rozpuszczalnik chlorku glinowego halogenki metali alkalicznych lub halogenki metali ziem alkalicznych, wówczas węglowe katody elektrolizera są atakowane przez metale alkaliczne lub metale ziem alkalicznych, wytwarzane przez elektrolizę soli tych metali, powodując wykruszanie się i rozdrabnianie katod i towarzyszącą temu zmianę odległości pomiędzy anodą i katodą, co zwiększa koszty prowadzenia procesu oraz powoduje

wprowadzanie do elektrolitu cząstek węgla, które przyczyniają się do tworzenia szlamu przy katodzie.

Problem tworzenia się w kąpeli szlamu z tlenków metali komplikowany jest przez to, że w zasadzie im niższe jest stężenie tlenku glinowego w kąpeli, tym lepsze jest przewodnictwo elektryczne. Z punktu widzenia optymalnego przewodnictwa elektrycznego kąpeli i towarzyszącego temu zmniejszenia zużycia mocy, pożądanym jest prowadzić proces elektrolizy przy minimalnym stężeniu chlorku glinu w kąpeli, wynoszącym 1—15% wagowych, podczas gdy przy takich stężeniach chlorku glinowego tlenki metali są tylko bardzo słabo rozpuszczalne w kąpeli. Tak więc, prowadzenie procesu przy pożądanym zakresie stężeń chlorku glinowego uwydatnia problem tworzenia się szlamu.

Dalszą wadą wynikającą z obecności tlenków metali w kąpeli elektrolitycznej jest to, że rozpuszczone tlenki metali mają niższy potencjał rozkładowy niż chlorek glinowy i podczas elektrolizy wydzielają na anodach elektrolizera tlen. Najlepszym materiałem anodowym, stosowanym w praktyce, jest węgiel, ale wydzielany tlen reaguje z węglem, tworząc gazowe tlenki. Takie zużywanie się węglowej anody oddziałuje szkodliwie na charakterystykę elektrolizera, zmieniając odległość między katodą a anodą, jak również powoduje dodatkowe koszty.

Celem wynalazku jest ulepszenie sposobu wytwarzania aluminium przez elektrolizę chlorku glinowego, a zwłaszcza zwiększenie wydajności elektrycznej elektrolizerów i tym samym zmniejszenie kosztów procesu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że chlorek glinowy rozpuszczony w stopionych solach o wyższym potencjale rozkładowym niż potencjał rozkładowy chlorku glinowego, takich jak halogenki metali alkalicznych lub halogenki metali ziem alkalicznych, rozkłada się elektrolitycznie w sposób ciągły, przy czym stężenie chlorku glinowego w kąpeli elektrolitycznej z soli i chlorku glinowego wynosi 1—15% wagowych, a korzystnie 3—10% wagowych i jest utrzymywane w tych granicach przez dodawanie do kąpeli, w sposób ciągły lub okresowy, chlorku glinowego, w celu zastąpienia tej jego ilości, która uległa elektrolitycznemu rozkładowi. Wytworzone stopione aluminium osadza się z kąpeli i jest usuwane z elektrolizera w dowolny dogodny sposób, taki jak spuszczenie lub syfonowanie.

Stwierdzono, że przy prowadzeniu procesu w sposób ciągły, na przykład w ciągu ponad 700 godzin, w takich warunkach, że do kąpeli elektrolitycznej wprowadza się tlenki metali, jest rzeczą bardzo ważną, aby stężenie tych tlenków w kąpeli, wyrażone ilością tlenu, utrzymać poniżej 0,25% wagowych, a korzystnie poniżej 0,1% wagowych, najkorzystniej zaś poniżej 0,05%. Tlenki metali, takie jak tlenek glinowy, krzemionka (krzem uznano tu za metal chociaż jest on metaloidem), tlenek żelaza, dwutlenek tytanu i wapno są jedynie nieznacznie rozpuszczalne w kąpeli elektrolitycznej i jak podano poprzednio, są one przede wszystkim

przyczyną tworzenia się wspomnianego wyżej szlamu. Ponadto, chociaż tlenki metali są tylko nieznacznie rozpuszczalne w kąpeli, to jednak rozkład elektrolityczny rozpuszczonych tlenków powoduje wydzielanie się na węglowych anodach elektrolizera tlenku, utleniającego węgiel, przez co następuje w elektrolizerze zwiększenie odległości pomiędzy katodą i anodą co powoduje stopniowy wzrost oporności elektrycznej.

Utrzymując stężenie tlenków metali w kąpeli poniżej 0,25% wagowych, jak podano wyżej, można prowadzić elektrolizę chlorku glinowego w ciągu praktycznie nieograniczonego czasu bez tworzenia się przy katodach szlamu w ilościach, które miałyby znaczący szkodliwy wpływ na przebieg procesu lub stosowane urządzenia. Na przykład przy odległości pomiędzy anodą a katodą mniejszej niż 2,54 cm, gęstość prądu katodowego około 10 amperów i różnicy potencjałów pomiędzy anodą a katodą mniejszej niż 5 woltów, można prowadzić proces praktycznie w nieskończoność, z wydajnością prądową powyżej 80% w przeliczeniu na chlorek glinowy poddawany elektrolizie.

Tlenki metali mogą dostawać się do kąpeli w różny sposób, np. jako zanieczyszczenia wprowadzanych do elektrolizera składników kąpeli, to jest chlorku glinowego i rozpuszczalnika. Także wilgość, która przedostaje się do elektrolizera bądź też znajduje się w jego ściankach lub w składnikach kąpeli, reaguje w elektrolizerze ze stopionym aluminium, tworząc tlenek glinowy. Podobnie również, stykanie się kąpeli z obudową elektrolizera lub innymi jego częściami zawierającymi tlenki metali, takimi jak materiały ogniotrwałe; zawierające tlenek glinowy lub krzemionkę, może powodować wprowadzenie tych tlenków do kąpeli.

W procesie wytwarzania aluminium sposobem według wynalazku, wprowadzanie do kąpeli tlenków metali jest kontrolowane jak wskazano poprzednio. Ponadto, prowadząc proces elektrolizy w sposób ciągły, z ciągłym lub okresowym zasilaniem kąpeli w chlorek glinowy w celu zastąpienia chlorku glinowego, który uległ elektrolizie, szczególnie ważne jest utrzymywanie podanego poprzednio niskiego stężenia tlenków metali w kąpeli, to jest aby chlorek glinowy wprowadzany do kąpeli miał całkowitą zawartość tlenków metali poniżej 0,25% wagowych, korzystnie poniżej 0,1% wagowych, a szczególnie korzystnie poniżej 0,05% wagowych. To, co powiedziano odnośnie tlenków metali odnosi się także do związków utlenionych zawierających oprócz jonów metali i tlenu także inne jony, na przykład do tlenohalogenków i tlenoazotków.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stosowany elektrolit stanowi korzystnie zasadniczo jeden lub kilka halogenków metali alkalicznych lub halogenków metali ziem alkalicznych, mających wyższy potencjał rozkładowy niż chlorek glinowy, przy czym korzystnie stosuje się chlorki, a proces prowadzi w temperaturze poniżej 730°C, ale wyższej od temperatury topnienia glinu (660°C). Na przykład szczególnie odpowiednia jako elektrolit jest mieszanina wagowo równych ilości

chlorku sodu i chlorku litu. Oczywiście w miarę potrzeby, w celu zmodyfikowania charakterystyki kąpieli, dodaje się do niej inne składniki.

Do wytwarzania aluminium sposobem według wynalazku stosuje się znane typy elektrolizerów z rozmieszczonymi w odpowiednich odległościach pomiędzy zaciskami anody i katody elektrodami mono lub bipolarnymi. Zwłaszcza odpowiedni jest elektrolizer opisany w Bl 178650.

W celu usunięcia z elektrolizera wilgoci i odzyskania substancji gazowych uwalnianych podczas elektrolizy, pożądane jest, aby elektrolizer był zamknięty, za wyjątkiem jednego lub kilku wylotów dla tych gazowych substancji i jednego lub kilku wlotów służących do zasilania elektrolizera chlorkiem glinowym. Pożądane jest też uniknięcie w konstrukcji elektrolizera części stykających się z kąpielą elektrolityczną wykonanych z materiału, który powodowałby wprowadzanie do kąpieli tlenków metali. Również przed rozpoczęciem produkcji aluminium w nowym elektrolizerze korzystne jest usunięcie wilgoci obecnej w ściankach elektrolizera, elektrodach i w innych częściach konstrukcyjnych, aby uniknąć reakcji takiej wilgoci ze stopionym aluminium i wytwarzania w kąpieli tlenku glinowego. Wilgoć tę można usuwać w sposób znany, przez wprowadzenie do elektrolizera stopionego elektrolitu i utrzymanie go w podwyższonej temperaturze wystarczająco długo, aby wilgoć w elektrolizerze odparowała i uszła w postaci pary przez wyloty elektrolizera, takie jak wyloty oparów wydzielanych podczas elektrolizy.

Stworzenie wspomnianych wyżej warunków umożliwia istotną poprawę ekonomiki procesu wytwarzania aluminium przez elektrolizę chlorku glinowego, będącą wynikiem polepszenia wydajności prądowej dzięki uniknięciu tworzenia się szlamu i niszczenia elektrod. Pozwala to także zmniejszyć nakłady eksploatacyjne na węglowe katody i anody.

Jeśli zdarzy się, że podczas procesu elektrolizy ilość nierozpuszczonych tlenków metali w kąpieli znacznie wzrosnie, przekraczając założony poprzednio pożądany poziom, można ją skorygować w różny sposób. Nierozpuszczony tlenek metalu, w celu obniżenia jego stężenia w kąpieli dożądanego poziomu, można oddzielać od kąpieli przez filtrację. Inną alternatywę stanowi okresowa zmiana warunków prowadzenia procesu elektrolizy tak, aby nierozpuszczony w kąpieli tlenek metalu uległ rozpuszczeniu i elektrolizie, a tym samym jego stężenie w kąpieli powróciło do żądanej poziomu. Na przykład, tlenek nierozpuszczony w kąpieli można rozpuścić przez chwilowe zwiększenie zdolności kąpieli do rozpuszczania tlenku metalu. Osiąga się to przez zwiększenie stężenia chlorku glinowego w kąpieli lub przez obniżenie temperatury kąpieli w stopniu wystarczającym do tego, aby odpowiednia ilość dodatkowego tlenku metalu rozpuściła się i uległa rozkładowi elektrolitycznemu, aż do osiągnięcia takiego stężenia tlenku metalu w kąpieli, które odpowiada założonemu. Następnie przywraca się poprzednie stężenie chlorku glinowego w kąpieli lub poprzednią temperaturę.

Innym sposobem zwiększenia zdolności kąpieli do rozpuszczenia tlenków metali tak, aby można je było usunąć przez rozkład elektrolityczny jest dodawanie do kąpieli odpowiedniego składnika. Na przykład, gdy rozpuszczalnikiem chlorku glinowego w kąpieli jest chlorek metalu alkalicznego, można w tym celu dodawać niewielką ilość fluorku, np. około 1% wagowy w przeliczeniu na fluor. Jako fluorek stosuje się np. fluorek magnezowy, fluorek glinowy, fluorek sodowy, fluorek wapniowy lub kriolit.

Inny sposób postępowania polega na zmniejszeniu gęstości prądu w elektrolizerze do poziomu, przy którym szybkość elektrolizy rozpuszczonego tlenku metalu wzrasta w stosunku do szybkości elektrolizy chlorku glinowego i utrzymywaniu tej zmniejszonej gęstości prądu, dopóki dostateczna ilość tlenku metalu nie ulegnie elektrolizie tak, że ilość tlenku metalu w kąpieli powraca do żądanej poziomu. Następnie podnosi się gęstość prądu ponownie do poziomu początkowego.

Przykład. Aluminium wytwarza się sposobem według wynalazku w ciągłym procesie elektrolizy chlorku glinowego w temperaturze 695—700°C i w elektrolizerze opisanym w Bl. 178650, składającym się z metalowej obudowy mieszczącej komorę elektrolizy wyłożoną stopioną krzemionką związaną za pomocą azotku krzemu, wyposażonej w górnej części w grafitową sondę, a w części dolnej w grafitową katodę. Pomiedzy anodą i katodą, rozdzielając je, umieszczone są poziomo jedna nad drugą dwie płyty grafitowe, tworzące pomiędzy anodą i katodą trzy przedziały elektrolizy, przy czym wspomniane płyty grafitowe działają jak elektrody bipolarnie. Odległość pomiędzy przeciwległymi elektrodami wynosi około 2,5 cm. Elektrolizer jest zamknięty, za wyjątkiem wlotu w górnej części do zasilania kąpieli elektrolitycznej w chlorek glinowy, wylotu w górnej części do usuwania chloru i powstałych par chlorku glinowego oraz odpływu do usuwania otrzymanego stopionego aluminium.

Wspomniane wyżej przedziały elektrolizera utrzymuje się zanurzone w kąpieli elektrolitycznej składającej się w zasadzie z chlorku sodu i chlorku litu z dodatkiem 6—7% chlorku glinowego. W celu zastąpienia chlorku glinowego rozłożonego elektrolitycznie i utrzymania zawartości chlorku glinowego w kąpieli na poziomie 6—7% wagowych, kąpiel zasila się w sposób ciągły chlorkiem glinowym o całkowitej zawartości tlenku metalu poniżej 0,03% wagowych i wolnym od wilgoci. Elektrolizer pracował w sposób ciągły w ciągu 120 dni przy różnicy potencjałów 3,3 wolta na przedział elektrolizy i przeciętnej gęstości prądu katodowego 1,24 ampera na 1 cm², bez zauważalnego tworzenia się w kąpieli szlamu. Stężenie tlenków metali w kąpieli elektrolitycznej podczas procesu elektrolizy pozostawało na poziomie poniżej 0,002% wagowych w przeliczeniu na tlen. Otrzymane stopione aluminium gromadziło się w dolnej części komory elektrolizera i było okresowo usuwane. Na 1 kg otrzymanego aluminium zużywano 11,43 kilowatogodzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłego wytwarzania aluminium przez elektrolizę chlorku glinowego rozpuszczonego w stopionym rozpuszczalniku mającym wyższy potencjał rozkładowy niż chlorek glinowy, przy użyciu 5 kąpieli elektrolitycznej składającej się z chlorku glinowego i rozpuszczalnika i zawierający tlenek metalu, przy czym kąpiel ta jest uzupełniana chlorkiem glinowym w celu zastąpienia rozłożonego chlorku glinowego, **znamienny tym**, że w kąpeli elektrolitycznej ogranicza się zawartość tlenku glinowego tak, aby jego stężenie w przeliczeniu na tlen wynosiło najwyżej 0,25% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel elektrolityczną zawierającą chlorek glinowy o stężeniu 1—15% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel, w której zawartość tlenku wynosi najwyżej 0,1% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel, w której zawartość tlenku wynosi najwyżej 0,05% wagowych.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że do kąpieli elektrolitycznej dodaje się chlorek glinowy zawierający najwyżej 0,25% wagowych tlenku metalu.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że do kąpieli elektrolitycznej dodaje się chlorek glinowy zawierający najwyżej 0,1% wagowych tlenku metalu.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że do kąpieli elektrolitycznej dodaje się chlorek glinowy zawierający najwyżej 0,05% wagowych tlenku metalu.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**,

że z kąpieli usuwa się tlenek metalu przez zwiększenie zdolności kąpieli do rozpuszczania tlenku metalu, a następnie rozkłada się elektrolitycznie rozpuszczony tlenek metalu w takim stopniu, aby jego stężenie w kąpeli powróciło do założonego 5 żądanego poziomu.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że zwiększenie zdolności kąpieli do rozpuszczania tlenku metalu osiąga się przez podwyższenie stężenia chlorku glinowego w kąpeli.

10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że zwiększenie zdolności kąpieli do rozpuszczania tlenku metalu osiąga się przez obniżenie temperatury kąpieli.

11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się w zasadzie chlorek metalu alkalicznego, a wzrost zdolności kąpieli do rozpuszczania tlenku metalu osiąga się przez dodanie do kąpieli fluorku.

12. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że tlenek metalu usuwa się z kąpieli przez chwilowe zmniejszenie gęstości prądu, wystarczające do zwiększenia szybkości elektrolitycznego rozkładu tlenku metalu w roztworze.

13. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że tlenek metalu usuwa się z kąpieli przez odfiltrowanie nierozpuszczonego tlenku.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się w komorze elektrolitycznej zawierającej anodę i katodę, przy czym katoda jest umieszczona poniżej anody.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się katodę węglową.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się w komorze elektrolitycznej zawierającej anodę węglową.