

Проф. докт. В. М. ГУСЬКОВ

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ
РАФИНИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ**

МЕТАЛЛУРГИЗДАТ

1 9 4 5



Проф. докт. В. М. ГУСЬКОВ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1945

Книга содержит описание оригинальных исследований автора по разработке и освоению в промышленном масштабе процесса электролитического рафинирования алюминия — получения металла чистотой 99,90—99,99% Al.

Приводятся показатели плавкости и удельные веса электролитов. Детально рассматривается технологический процесс рафинирования алюминия в ваннах на 10 000 а. Описывается контроль производства и даются технико-экономические соображения по проектированию цеха электролитического рафинирования алюминия на 1000 т металла в год.

Книга рассчитана на научных работников, студентов старших курсов вузов, а также инженерно-технический персонал промышленных предприятий цветной металлургии.

ВВЕДЕНИЕ

Первичный алюминий, получаемый электролизом криолито-глиноземных расплавов, обычно содержит примеси. Полный экспертный анализ торгового алюминия, выполненный на французском заводе Ларжантьер, показал, что в металле первого сорта, содержатся следующие компоненты: 99,5% Al, 0,291% Fe + Si, 0,1% Al₂O₃, 0,05% C, 0,02% Zn, 0,009% Ti, по 0,005% Na, Ca, Mg; по 0,003% Sb, V, Mn; по 0,002% Cu и As и по 0,001% P и S.

Применяя особо чистые исходные материалы и тщательно обслуживая электролизные ванны, можно получить металл, содержащий 99,85% Al.

Но проблема непосредственного получения алюминия чистой 99,9% (и выше) до сих пор не решена. Потребность же в таком металле имеется. Поэтому неоднократно ставился вопрос об электролитическом рафинировании алюминия.

Электролитическое рафинирование алюминия проводят для того, чтобы получить металл чистой 99,90—99,99% Al и даже выше.

Алюминий такой чистоты обладает повышенной электропроводностью, большой пластичностью и стойкостью против коррозии. Благодаря этим свойствам алюминия высокой чистоты из него изготавливают электролитические конденсаторы и производят высококачественную фольгу. Им плакируют различные алюминиевые сплавы. Таким алюминием пользуются для шоопирования железных и стальных деталей. Он входит как компонент в некоторые высококачественные алюминиево-магниево-магниевые сплавы. Кроме того, из него изготавливают химическую аппаратуру, например для производства концентрированной азотной кислоты.

На различных этапах развития науки и техники в качестве электролита при электролитическом рафинировании алюминия применяли водные и неводные (органические) растворы и расплавленные среды.

Водные растворы алюминиевых солей были вскоре оставлены, так как во время электролиза (даже при высоких концентрациях

соли) при больших катодных плотностях тока и при низких температурах соотношение потенциалов выделения катионов водорода и алюминия таково, что на катоде выделяется преимущественно водород. Неводные (органические) растворители также не нашли практического применения при рафинировании алюминия из-за их дороговизны и нестойкости, а также и потому, что при этом требуются высокие напряжения на клеммах электролизера и низкие катодные плотности тока.

Существенный недостаток выделения металлического алюминия из водных и неводных (органических) растворов заключается также и в том, что при этом не удается получить более или менее толстый и плотный осадок на катоде.

Наилучшие электролиты для промышленного электролитического рафинирования алюминия представляют в настоящее время расплавленные среды при осуществлении процесса выше температуры плавления алюминия по так называемому трехслойному методу. Наибольшее практическое применение пока нашел трехслойный метод Бетса-Хупса-Гадо.

В работе, проведенной автором, была поставлена цель определить оптимальный состав электролита, его физико-химические свойства (плавкость, удельный вес и взаимодействие с воздухом), разработать способ его приготовления и очистки от вредных примесей, а также найти оптимальные условия ведения технологического процесса электролитического рафинирования по трехслойному методу. Кроме того, автор ставил себе задачу испытать особую конструкцию электролизера, отличающегося применением алюминиевых токоотводов от катодного металла.

Для выбора оптимального состава электролита (с точки зрения его плавкости, плотности и взаимодействия с воздухом) были взяты электролиты, составленные из фтористого алюминия, фтористого натрия и хлористого бария; затем из фтористого алюминия, фтористого натрия и фтористого бария и, наконец, из фтористого алюминия, фтористого натрия, фтористого бария и фтористого магния.

Необходимо также отметить, что при изучении этих электролитов исследованы составы, наиболее приближающиеся к электролитам промышленного процесса.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ И АНОДНОГО СПЛАВА

ПЛАВКОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При определении плавкости системы хиолит—фтористый барий обычным методом было установлено, что на кривых охлаждения не получалось отчетливых остановок ни при начале кристаллизации, ни при дальнейших превращениях застывающих расплавов. Поэтому для определения начала кристаллизации охлаждаемого расплава выбран визуальный метод.

Недостатком визуального метода является возможность получать лишь поверхность ликвидуса изучаемой системы. Однако для практических целей этого вполне достаточно.

Система $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaCl}_2$

исследованы следующие разрезы системы: криолит — хлористый барий, «закриолитная» смесь (48% AlF_3 и 52% NaF) — хлористый барий, хиолит—хлористый барий и «захиолитная» смесь (57,5% AlF_3 и 42,5% NaF) — хлористый барий. Кроме того, определены температуры плавления фтористого натрия, криолита и хиолита.

На фиг. 1 приведен концентрационный треугольник с указанием исследованных разрезов (римские цифры) и составов (арабские цифры).

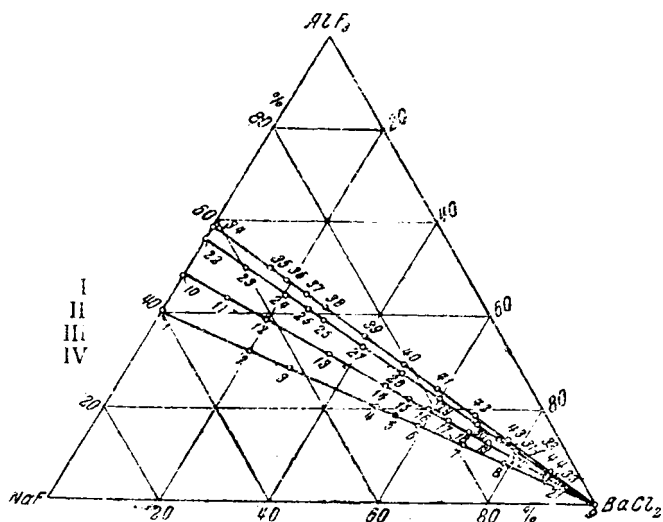
Система криолит — хлористый барий. Результаты определений сведены в табл. 1 и показаны на фиг. 2.

Диаграмма плавкости относится к типу простейших диаграмм с одной эвтектикой, которой соответствуют содержание 54% BaCl_2 и температура плавления 700°.

Таблица 1
Плавкость системы
 $3 \text{ NaF} \cdot \text{AlF}_3\text{—BaCl}_2$

№ опыта	Состав электролита, %* (вес.)			Температура начала кристаллизации, °С
	NaF	AlF_3	BaCl_2	
1	60	40	—	1104
2	48	32	20	923
3	36	24	40	803
4	30	20	50	731
5	27	18	55	711
6	24	16	60	727
7	18	12	70	754
8	12	8	80	780
9	—	—	100	960

Система «закриолитная» смесь — хлористый барий. Результаты определений сведены в табл. 2 и показаны на фиг. 3.



Фиг. 1. Концентрационный треугольник системы NaF — AlF₃ — BaCl₂ (римские цифры означают исследованные разрезы, арабские — составы)

Таблица 2

Плавкость системы «закриолитная» смесь — BaCl₂

№ опыта	Состав электролита, % (вес.)			Температура начала кристаллизации, °С
	NaF	AlF ₃	BaCl ₂	
10	52,0	48,0	—	984
11	46,8	43,2	10	928
12	41,6	38,4	20	855
13	33,8	31,2	35	764
14	26,0	24,0	50	709
15	23,4	21,6	55	694
16	20,8	19,2	60	712
17	18,2	16,8	65	698
18	15,6	14,4	70	684
19	13,0	12,0	75	671
20	10,4	9,6	80	679
21	5,2	4,8	90	792

Таблица 3

Плавкость системы 5NaF·3AlF₃ — BaCl₂

№ опыта	Состав электролита, % (вес.)			Температура начала кристаллизации, °С
	NaF	AlF ₃	BaCl ₂	
22	45,4	54,6	—	868
23	40,9	49,1	10	770
24	36,5	43,5	20	688
25	34,0	41,0	25	675
26	31,8	38,2	30	686
27	27,0	33,0	40	703
28	22,7	27,3	50	715
29	18,0	22,0	60	688
30	13,6	16,4	70	662
31	11,4	13,6	75	661
32	9,0	11,0	80	756
33	4,5	5,5	90	792

Кривая ликвидуса исследуемой системы имеет две эвтектики (при содержании 45% BaCl₂ и температуре 690°, при содержании 78% BaCl₂ и температуре 660°) и незначительный максимум, отвечающий содержанию 60% BaCl₂ и температуре 712°.

Система хиолит — хлористый барий. Результаты определений сведены в табл. 3 и показаны на фиг. 4.

Кривая ликвидуса также имеет две эвтектики (при содержании 23% $BaCl_2$ и температуре 664° , при содержании 73% $BaCl_2$ и температуре 650°) и расплывчатый максимум, отвечающий содержанию 50% $BaCl_2$ и температуре 715° .

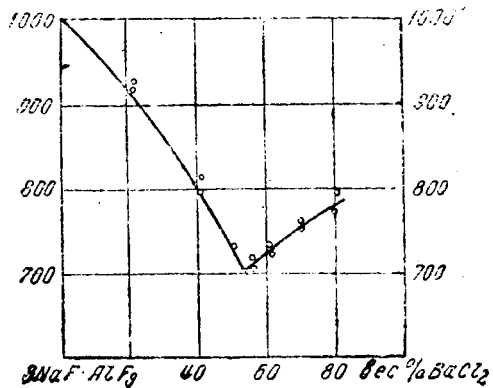
Система «захиолитная» смесь — хлористый барий. Результаты определений сведены в табл. 4 и показаны на фиг. 5.

Кривая ликвидуса имеет две эвтектики (при содержании 25% $BaCl_2$ и температуре 660° , при содержании 73% $BaCl_2$ и температуре 630°) и максимум, отвечающий содержанию 40% $BaCl_2$ и температуре 690° .

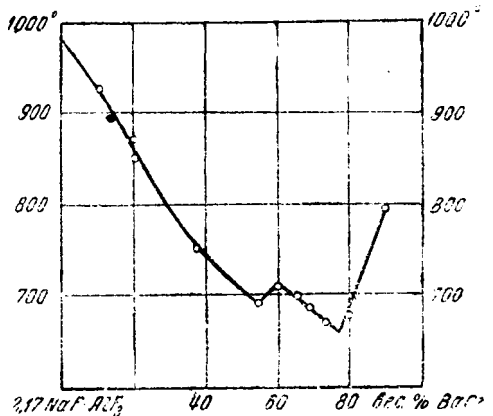
На фиг. 6 представлена общая характеристика изученной области тройной системы $AlF_3-NaF-BaCl_2$. По фигуре видно, что наименьшей температурой плавления обладает электролит следующего состава: 15,5% AlF_3 , 11,5% NaF и 73% $BaCl_2$, которому соответствует температура плавления 630° .

Система $AlF_3-NaF-BaF_2$

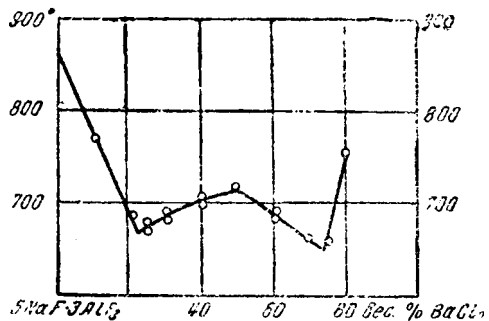
Плавокость этой системы определяли для следующих разрезов: криолит — фтористый барий, хиолит — фтористый барий и «закриолитная» смесь (53% AlF_3 и 47% NaF) — фтористый барий.



Фиг. 2. Плавокость системы криолит — хлористый барий



Фиг. 3. Плавокость системы «закриолитная» смесь — хлористый барий



Фиг. 4. Плавокость системы хиолит — хлористый барий

Система криолит — фтористый барий. Результаты измерений плавкости сведены в табл. 5.

На фиг. 7 показан ход кривой ликвидуса исследуемой системы, представляющей собой простейший тип диаграммы с одной эвтектикой, отвечающей содержанию 62% BaF_2 и температуре 832°.

Таблица 4
Плавкость системы «закриолитная» смесь $BaCl_2$

№ опыта	Состав электролита, % (вес.)			Температура начала кристаллизации, °С
	NaF	AlF_3	$BaCl_2$	
34	42,5	57,5	—	736
35	36,1	48,9	15	698
36	34,0	46,0	20	679
37	31,8	43,2	25	666
38	29,8	40,2	30	678
39	25,5	34,5	40	683
40	21,2	28,8	50	671
41	17,0	23,0	60	676
42	12,8	17,2	70	641
43	8,5	11,5	80	716
44	4,2	5,8	90	802

Таблица 5
Плавкость системы $3NaF \cdot AlF_3 - BaF_2$

№ опыта	Состав электролита, % (вес.)			Температура начала кристаллизации, °С
	NaF	AlF_3	BaF_2	
1	60	40	—	1004
2	54	36	10	998
3	48	32	20	979
4	42	28	30	961
5	36	24	40	938
6	30	20	50	890
7	24	16	60	843
8	18	12	70	907
9	12	8	80	992

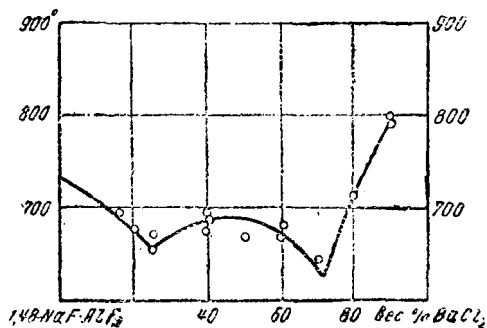
Система «закриолитная» смесь — фтористый барий. Результаты определений этой системы сведены в табл. 6 и даны на фиг. 8. При добавках фтористого бария в количествах больше 80% электролит становился мутным вследствие разложения фтористого алюминия и образования окиси алюминия, которая находилась в электролите во взвешенном состоянии.

Система криолит — фтористый барий. Для данной системы производили наблюдение кривых охлаждения, но температуры начала кристаллизации смесей удалось определить только визуальным методом. В табл. 7 приведены средние результаты из двух измерений.

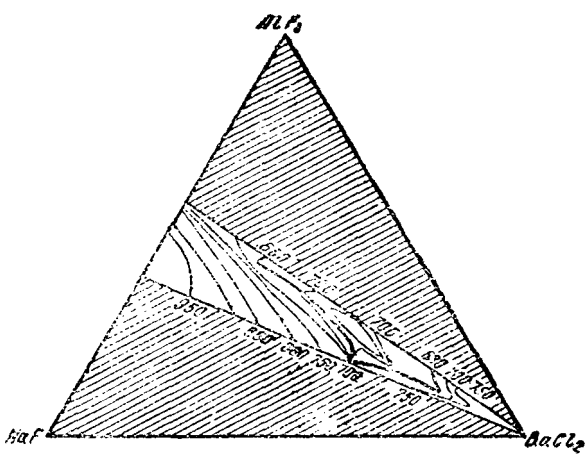
На фиг. 9 показана кривая ликвидуса изученных составов. Кривая имеет две эвтектики (при содержании 5% BaF_2 и температуре 850°, при содержании 67% BaF_2 и температуре 830°) и довольно высокий максимум (при содержании 33% BaF_2 и температуре 918°).

Для смесей с небольшим содержанием фтористого бария отмечались две остановки значительно ниже температуры начала кристаллизации. Одна из них отвечает температуре разложения криолита, вторая — превращения криолита.

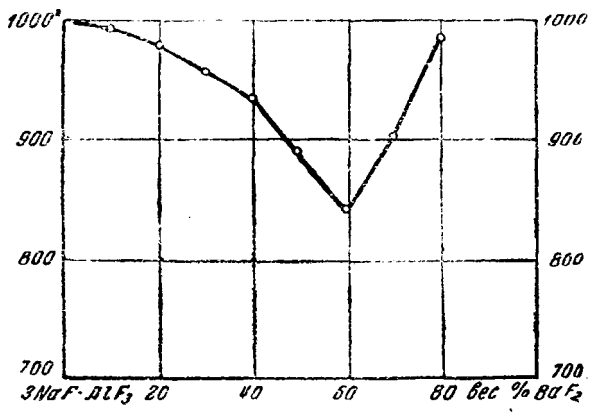
В тройной системе имеется эвтектика, отвечающая следующему составу: 65% BaF_2 , 20,5% AlF_3 , 14,5% NaF при температуре 770°, и максимум следующего состава: 20% BaF_2 , 43% AlF_3 и 37% NaF при температуре 916°.



Фиг. 5. Плавкость системы "захиолитная" смесь — хлористый барий

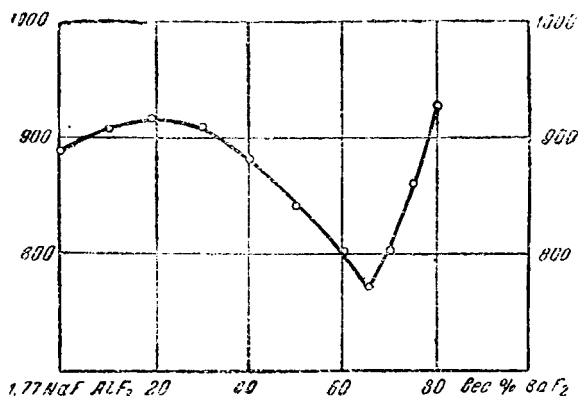


Фиг. 6. Плавкость системы NaF — AlF₃ — BaCl₂ (изученная область)

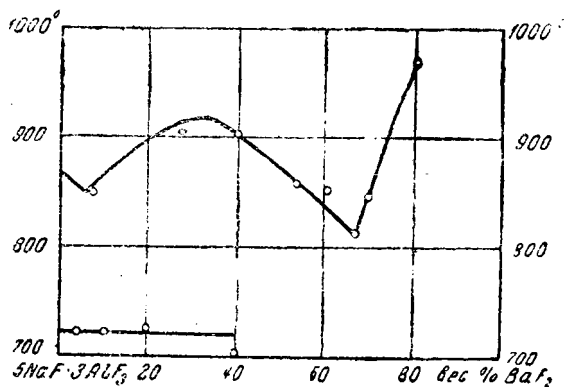


Фиг. 7. Плавкость системы криолит — фтористый барий

Приведенные результаты показывают, что с увеличением содержания фтористого алюминия температура плавления электролита значительно понижается. Добавка фтористого бария наиболее сильно сказывается при больших количествах фтористого алюминия. Наимизшей температурой плавления (770°) из числа изученных составов обладает электролит, содержащий 20,5% AlF_3 , 14,5% NaF и 65% BaF_2 .



Фиг. 8. Плавкость системы „закриолитная“ смесь — фтористый барий



Фиг. 9. Плавкость системы хиолит — фтористый барий

Система AlF_3 — NaF — BaF_2 — MgF_2

Определение плавкости этой четверной системы имело целью установить температуру плавления электролита состава, рекомендуемого в швейцарском патенте № 188371 от 1937 г., а также температуры плавления составов, отличающихся от патентного (основного) некоторым отклонением в одну и другую сторону каждого из четырех компонентов. Принятые нами отклонения в 5% для каж-

лого компонента условны. Мы предполагаем, что примерно такие же изменения состава электролита возникают и в процессе электролиза.

Найденные значения температур плавления выбранных нами составов приведены в табл. 8.

Таблица 6

Плавкость системы «закрио-литная» смесь—BaF₂

№ опы-та	Состав электролита, % (вес.)			Температура начала кристаллизации, °С
	AlF ₃	NaF	BaF ₂	
21	53	47	—	888
22	48	42	10	908
23	43	37	20	916
24	38	32	30	908
25	33	27	40	880
26	28	22	50	840
27	23	17	60	800
28	20,5	14,5	65	770
29	18	12	70	809
30	15,5	9,5	75	860
31	13	7	80	928

Таблица 7

Плавкость системы 5NaF·3AlF₃—BaF₂

№ опыта	Состав электролита, % (вес.)			Температура, °С		
	NaF	AlF ₃	BaF ₂	начало кристаллизации	первая остановка	вторая остановка
10	45,4	54,6	—	868	724	550
11	43,3	51,7	5	850	722	574
12	41,0	49,0	10	864	722	574
13	36,3	43,7	20	894	726	550
14	33,2	39,8	27	908	—	—
15	31,8	38,2	30	918	—	—
16	27,3	32,7	40	904	707	574
17	18,2	21,8	60	855	—	—
18	15,0	18,0	67	815	—	—
19	13,7	16,3	70	850	—	—
20	9,1	10,9	80	982	—	—

Таблица 8

Плавкость некоторых составов системы AlF₃—NaF—BaF₂—MgF₂

№ опы-та	Состав электролита, % (вес.)				Температура начала кристаллизации °С	Примечание
	AlF ₃	NaF	BaF ₂	MgF ₂		
1	43,9	14,6	30,6	10,9	880	Основной (патентный) BaF ₂ на 5% больше BaF ₂ на 5% меньше MgF ₂ на 5% больше MgF ₂ на 5% меньше NaF на 5% больше NaF на 5% меньше AlF ₃ на 5% больше AlF ₃ на 5% меньше
2	40,7	13,5	35,7	10,1	840	
3	47,0	15,6	25,7	11,6	914	
4	41,4	13,8	28,9	15,9	936	
5	46,3	15,4	32,4	5,9	800	
6	41,3	19,6	28,9	10,2	848	
7	46,4	9,6	32,5	11,5	880	
8	48,9	13,3	27,9	9,9	920	
9	38,9	15,9	33,4	11,8	870	

Из табл. 8 следует, что увеличение содержания фтористого бария и натрия на 5% против основного (патентного) понижает температуру плавления электролита на 40°, а увеличение содержания фтористого магния и алюминия на 5% повышает ее на 40—56°. Наиниžшую температуру плавкости (800°) имеет расплав следующего состава: 5,9% MgF₂, 15,4% NaF, 46,3% AlF₃ и 32,4% BaCl₂.

Удельные плотности системы AlF_3 — NaF — BaCl_2

№	Разрез криолит — хлористый барий						Разрез криолит — хлористый барий						Разрез „захиолитная“ смесь—хлор. барий										
	25% BaCl_2		50% BaCl_2		60% BaCl_2		75% BaCl_2		100% BaCl_2		100% BaCl_2		25% BaCl_2		46% BaCl_2		60% BaCl_2		75% BaCl_2				
	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d			
1	855	2,310	779	2,660	778	2,722	823	2,809	742	2,326	759	2,537	829	2,798	743	2,272	810	2,458	783	2,673	779	2,929	
2	941	2,256	803	2,655	799	2,686	841	2,790	772	2,293	777	2,519	857	2,777	782	2,232	859	2,419	817	2,655	781	2,976	
3	978	2,223	840	2,629	833	2,663	879	2,760	812	2,255	825	2,468	865	2,767	820	2,191	899	2,381	879	2,576	859	2,847	
4	1019	2,184	876	2,595	882	2,620	896	2,742	825	2,233	865	2,430	902	2,741	1059	3,108	849	2,162	939	2,356	918	2,544	
5	1088	2,152	903	2,565	941	2,564	902	2,734	919	2,153	915	2,391	950	2,707	1079	3,095	886	2,136	967	2,323	964	2,497	
6	1081	2,180	943	2,532	1007	2,509	977	2,260	1008	2,077	947	2,357	978	2,681	1140	3,059	913	2,110	1000	2,292	1010	2,460	

Выводы. В системе AlF_3 — NaF — BaCl_2 из всего числа исследованных составов наименьшей температурой плавления (630°) обладает электролит следующего состава: 15,5% AlF_3 , 11,5% NaF и 73% BaCl_2 .

В системе AlF_3 — NaF — BaF_2 установлена эвтектика состава 20,5% AlF_3 , 14,5% NaF и 65% BaF_2 с температурой плавления 770°. Отвечающий этой эвтектике состав электролита имеет наиболее низкую температуру плавления. из всего числа исследованных для этой системы составов.

В четверной системе AlF_3 — NaF — BaF_2 — MgF_2 из числа изученных составов наименьшую температуру плавления (800°) имеет электролит с таким составом: 46,3% AlF_3 , 15,4% NaF , 32,4% BaF_2 и 5,9% MgF_2 .

С практической точки зрения наибольшего внимания заслуживает электролит, составленный из фтористого алюминия, фтористого натрия и хлористого бария. В этом случае можно иметь несколько составов электролита, позволяющих вести процесс рафинирования при температуре 680—710°.

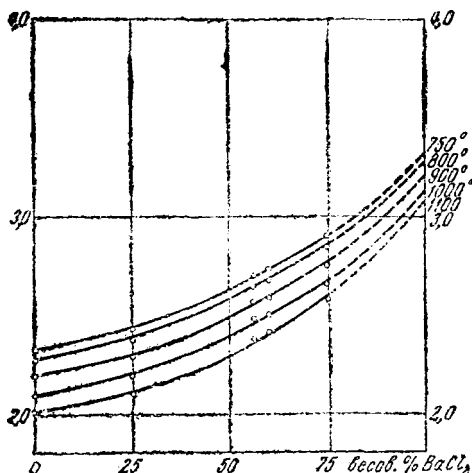
ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Плотность электролита, применяемого при рафинировании алюминия по трехслойному методу, может колебаться в очень небольших пределах от 3,0—3,5 (удельный вес анодного сплава) до 2,3 (удельный вес алюминия). Отсюда ясно, насколько важно знать зависимость плотности электролита от его состава и температуры. Для определения плотности применили метод гидростатического взвешивания, как достаточно точный и наиболее простой.

Система $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaCl}_2$

Исследованы три разреза для этой системы: первый разрез — 60% NaF и 40% AlF_3 (во всех случаях проценты весовые) отвечает криолиту; второй разрез — 45,4% NaF и 54,6% AlF_3 — хиолиту, третий разрез — 42,5% NaF и 57,5% AlF_3 «захиолитной» смеси.

Простой ход кривой зависимости удельной плотности от состава дал возможность ограничиться исследованием трех-четырех точек, не считая чистых компонентов, с различными концентрациями хлористого бария для каждого разреза.



Фиг. 10. Изотермы удельных плотностей системы криолит — хлористый барий

Для разреза криолит — хлористый барий исследовали составы с 25, 56, 60 и 75% BaCl_2 . Для разреза хиолит — хлористый барий исследовали составы с 25, 46 и 72% BaCl_2 . Для разреза «захиолитная» смесь — хлористый барий исследовали составы с 25, 46, 60 и 75% BaCl_2 .

Плотность каждого состава измеряли только один раз. Если результаты измерений внушали сомнения, ставили контрольные опыты.

Зависимость удельной плотности от температуры для всех исследованных составов (для данной системы и для последующих) линейная.

В табл. 9 помещены опытные данные для всех трех разрезов системы. По ним построены интерполяционные прямые.

Интерполяционные данные для различных температур приведены в табл. 10, а изотермы удельных плотностей для температур 750, 800, 900, 1000 и 1100° показаны на фиг. 10, 11 и 12.

Как видно по диаграммам, все кривые имеют один и тот же простой ход: все они слегка вогнуты в направлении оси абсцисс. Интересно отметить, что, начиная примерно с содержания 55% BaCl₂ и выше, изменение отношения фтористого натрия к фтори-

Таблица 10

Изотермы удельных плотностей систем AlF₃-NaF-BaCl₂

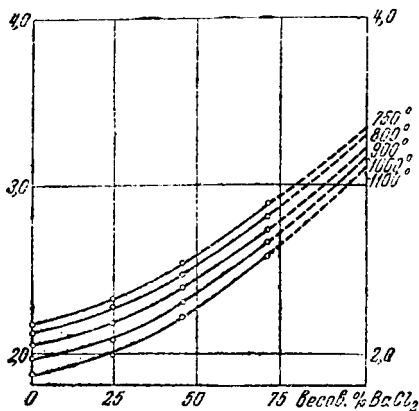
Разрез	BaCl ₂ % (вес.)	750°	800°	900°	1000°	1100°	Температурные коэффициенты α · 10 ⁵
Захиолитная смесь—хлористый барий	0	2,087	2,040	1,948	1,855	1,763	92
	25	2,263	2,213	2,114	2,014	1,915	99
	46	2,510	2,467	2,382	2,296	2,210	86
	60	2,699	2,652	2,560	2,467	2,375	92
	75	2,956	2,904	2,800	2,695	2,590	105
	100	3,310	3,279	3,217	3,155	3,093	62
Хиолит—хлористый барий	0	2,140	2,101	2,020	1,940	1,860	80
	25	2,312	2,266	2,173	2,081	1,988	93
	46	2,538	2,493	2,404	2,314	2,224	90
	72	2,850	2,821	2,742	2,663	2,583	79
	160	3,310	3,279	3,217	3,155	3,093	62
Криолит—хлористый барий	0	2,329	2,284	2,196	2,110	2,023	87
	25	2,440	2,396	2,298	2,204	2,110	94
	56	2,701	2,657	2,571	2,486	2,400	83
	60	2,739	2,694	2,604	2,514	2,424	90
	75	2,874	2,829	2,739	2,649	2,560	90
	100	3,310	3,279	3,217	3,155	3,093	62

Удельные плотности

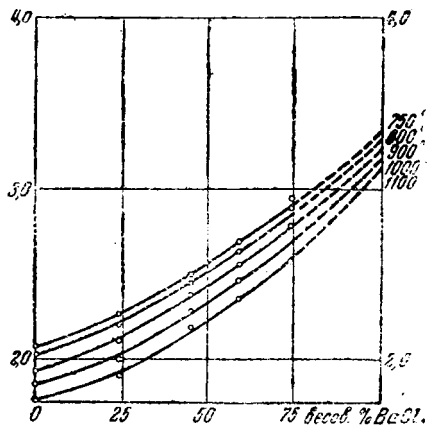
№ опыта	Разрез криолит—фтористый барий										Разрез хиолит—фтористый					
	20% BaF ₂		35% BaF ₂		50% BaF ₂		65% BaF ₂		80% BaF ₂		Хиолит		120% BaF ₂		360% BaF ₂	
	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d
	1	981	2,382	960	2,692	919	2,986	929	3,285	1079	3,626	948	1,982	920	2,184	921
2	1020	2,346	979	2,678	943	2,967	947	3,263	1118	3,593	975	1,962	961	2,153	944	2,626
3	1054	2,312	1027	2,632	978	2,940	1001	3,220	1148	3,567	993	1,943	965	2,118	987	2,578
4	1057	2,314	1060	2,605	1040	2,889	1043	3,181	1178	3,544	1038	1,908	1020	2,083	1019	2,539
5	1100	2,270	1117	2,567	1087	2,847	1084	3,147	1208	3,517	1081	1,873	1071	2,048	1055	2,495
6	1141	2,233	1157	2,538	1121	2,815	1120	3,119	—	—	1120	1,844	1083	2,041	1070	2,460
7	1178	2,204	1181	2,520	1158	2,789	1162	3,082	—	—	1168	1,809	—	—	—	—

стому алюминию от 1,5 (криолит) до 0,74 («захиолитная» смесь) не влияет на изменение удельной плотности. Так, например, для температуры 750° и содержания 55% BaCl₂ удельная плотность в системе криолит—хлористый барий — 2,631, хиолит—хлористый барий — 2,640 и «захиолитная» смесь—хлористый барий — 2,629, т. е.

разница между первым и третьим составами около 1,5%. Для температуры 750° и содержания 65% BaCl₂ удельная плотность в системе криолит—хлористый барий — 2,790, хиолит—хлористый барий — 2,770 и «захиолитная» смесь — хлористый барий — 2,775, т. е. разница между первым и третьим составами уже около 0,5%. При более высоком содержании хлористого бария эта разница совершенно исчезает.



Фиг. 11. Изотермы удельных плотностей системы криолит — хлористый барий



Фиг. 12. Изотермы удельных плотностей системы „захиолитная“ смесь — хлористый барий

При пересчете состава на молекулярные проценты ход кривых для всех трех разрезов не изменяется. Изотермы при этом получались немного более вогнутыми.

Т а б л и ц а 11

системы AlF₃—NaF—BaF₂

барий		Разрез „захиолитная“ смесь—фтористый барий													
56,3% BaF ₂		81% BaF ₂		Захиолитная смесь		20% BaF ₂		35% BaF ₂		50% BaF ₂		65% BaF ₂		80% BaF ₂	
°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d
838	3,583	1036	3,794	787	2,057	897	2,351	898	2,720	899	3,087	826	3,523	976	3,790
860	3,562	1064	3,770	819	2,024	920	2,325	900	2,717	918	3,069	862	3,487	1008	3,759
873	3,554	1100	3,739	847	1,992	940	2,302	928	2,681	956	3,026	884	3,462	1030	3,724
917	3,509	1121	3,720	880	1,960	985	2,259	929	2,651	1014	2,957	913	3,442	1060	3,697
958	3,466	1150	3,698	901	1,946	1054	2,195	994	2,614	1038	2,934	945	3,397	1079	3,680
1000	3,423	1180	3,672	958	1,896	1100	2,159	1036	2,567	1080	2,887	979	3,364	1124	3,646
1100	3,321	—	—	1005	1,855	1183	2,081	1100	2,502	1112	2,857	1043	3,294	1159	3,611

Система AlF₃—NaF—BaF₂

Для этой системы также изучены три разреза: криолит—фтористый барий, хиолит — фтористый барий и «захиолитная» смесь — фтористый барий. Для разреза криолит—фтористый барий исследо-

вали составы с 20, 35, 50, 65 и 80% BaF_2 (проценты во всех случаях весовые), для разреза хиолит — фтористый барий составы с 12, 36, 66,3 и 81% BaF_2 и для разреза «захиолитная» смесь — фтористый барий составы с 20, 35, 50, 65 и 80% BaF_2 .

Результаты измерений для всех трех разрезов помещены в табл. 11, интерполяционные данные для температур 800, 900, 1000 и 1100° — в табл. 12. По ним построены изотермы удельный вес — состав (фиг. 13, 14 и 15).

Таблица 12

Изотермы удельных плотностей системы $\text{AlF}_3 - \text{NaF} - \text{BaF}_2$

Разрез	BaF_2 % (вес.)	800°	900°	1000°	1100°	Температурный коэффициент $\alpha \cdot 10^5$
„Захиолитная“ смесь — фтористый барий	0	2,040	1,948	1,855	1,763	92
	20	2,436	2,342	2,249	2,156	93
	35	2,814	2,710	2,607	2,503	103
	50	3,192	3,083	2,976	2,868	108
	65	3,551	3,446	3,341	3,237	105
	80	3,950	3,855	3,760	3,664	94
Хиолит—фтористый барий	0	2,101	2,020	1,940	1,860	80
	12	2,292	2,202	2,112	2,023	90
	36	2,796	2,679	2,561	2,443	118
	66	3,624	3,522	3,422	3,322	100
	81	3,996	3,910	3,824	3,739	86
Криолит—фтористый барий	0	2,284	2,196	2,110	2,023	87
	20	2,548	2,456	2,364	2,272	92
	35	2,818	2,739	2,660	2,582	79
	50	3,090	3,004	2,918	2,832	86
	65	3,386	3,302	3,218	3,134	84
	80	3,752	3,671	3,590	3,508	82

Для всех трех разрезов кривые имеют один и тот же простой ход. Во всех трех случаях удельные плотности возрастают с увеличением содержания фтористого бария почти линейно. При этом кривые изотермы удельного веса по составу для случая криолита слегка вогнуты. Для хиолита изотермы имеют удлиненный плоский перегиб примерно при 50% фтористого бария. Для «захиолитной» смеси изотермы приближаются к прямой линии.

При пересчете состава на молекулярные проценты изотермы удельной плотности характера не изменяют, становясь более вогнутыми.

Система $\text{AlF}_3 - \text{NaF} - \text{BaF}_2 - \text{MgF}_2$

В этой системе были определены удельные плотности для девяти составов, приведенных в табл. 8.

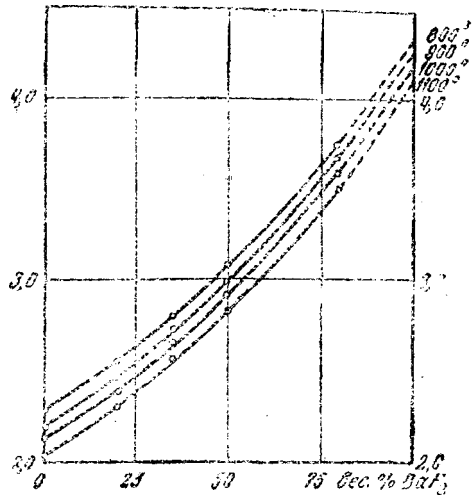
Результаты измерений приведены в табл. 13 и на фиг. 16 и 17.

Интерполяционные данные удельных плотностей для температур 750, 800, 900, 1000 и 1100° приведены в табл. 14.

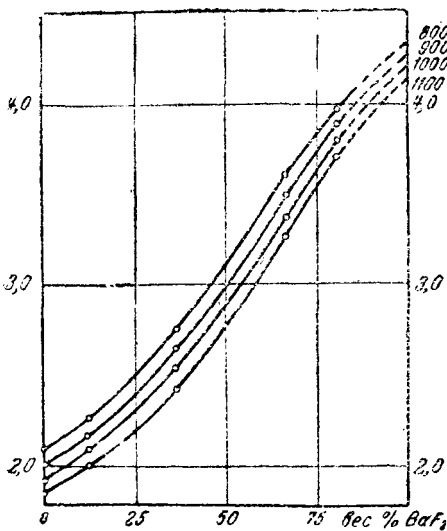
Из табл. 13 (и фиг. 16 и 17) следует, что заметное влияние на изменение удельной плотности оказывают лишь фтористый барий и фтористый алюминий.

Так, для температуры 800° при увеличении содержания фтористого алюминия на 5% удельная плотность падает с 2,700 до 2,584, т. е. на 4,3%, при уменьшении содержания фтористого алюминия на 5% удельная плотность возрастает на 2,34%. При увеличении содержания фтористого бария на 5% (при температуре 800°) удельная плотность возрастает на 4,2%, при уменьшении же содержания фтористого бария на 5% падает почти на столько же, т. е. на 4,8%.

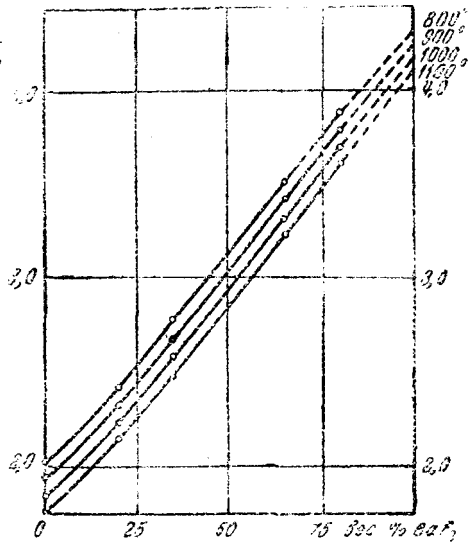
Увеличение содержания фтористого натрия на 5% уменьшает удельную плотность всего на 0,7%, уменьшение содер-



Фиг. 13. Изогермы удельных плотностей системы криолит — фтористый барий



Фиг. 14. Изогермы удельных плотностей системы криолит — фтористый барий



Фиг. 15. Изогермы удельных плотностей системы «криолитная» смесь — фтористый барий

жания фтористого натрия на 5% повышает удельную плотность на 0,9%. Изменение содержания фтористого магния почти не оказывает влияния на удельную плотность системы. Так, при

Удельные плотности системы $AlF_3 - NaF - BaF_2 - MgF_2$

№ п/пор.	№ электролита (см. табл. 8)																	
	1		2		3		4		5		6		7		8		9	
	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d	°C	d
1	857	2,641	791	2,820	901	2,432	919	2,565	808	2,668	809	2,672	880	2,644	869	2,517	885	2,682
2	902	2,591	868	2,743	937	2,398	940	2,529	841	2,619	849	2,626	917	2,611	914	2,467	917	2,651
3	931	2,552	902	2,705	977	2,360	999	2,471	883	2,566	902	2,553	993	2,524	939	2,440	947	2,618
4	981	2,500	939	2,612	1019	2,325	1039	2,435	920	2,527	959	2,494	1,019	2,507	940	2,438	978	2,585
5	1034	2,453	1022	2,577	1059	2,263	1080	2,400	998	2,488	1008	2,445	1,043	2,488	981	2,397	1008	2,561
6	1060	2,427	1080	2,526	1124	2,245	1104	2,382	990	2,454	1051	2,401	1,076	2,465	1023	2,361	—	—

уменьшении содержания фтористого магния на 5% удельная плотность падает всего на 0,1%.

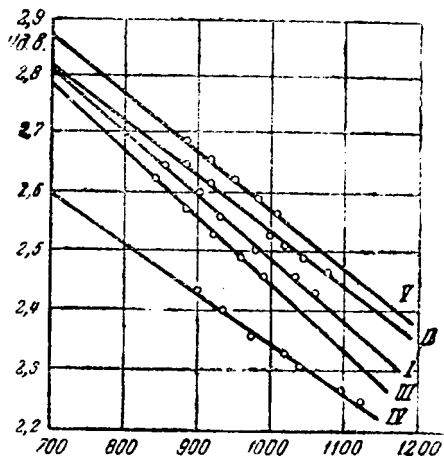
Выводы. Удельная плотность расплавов в системе $AlF_3 - NaF - BaCl_2$ с увеличением содержания хлористого бария возрастает. Изотермы удельных плотностей в области изученных составов представляют собой монотонные слегка вогнутые кривые, поднимающиеся в сторону чистого хлористого бария. При содержании больше чем 55% $BaCl_2$, изменение молекулярного отношения фтористого алюминия к фтористому натрию в расплаве от 0,67 до 1,35 заметного влияния на изменение удельной плотности не оказывает.

Аналогичные выводы можно сделать и об удельной плотности расплавов в системе $AlF_3 - NaF - BaF_2$. Изотермы удельных плотностей в области изученных составов также представляют собой монотонные почти прямые линии, но более круто поднимающиеся в сторону чистого фтористого бария.

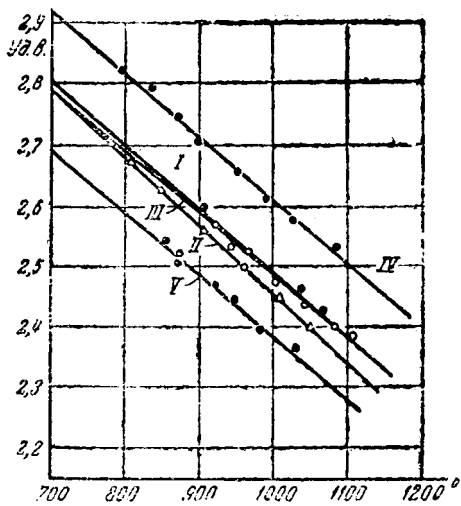
Удельная плотность расплавов в системе $AlF_3 - NaF - BaF_2 - MgF_2$ заметно изменяется только в зависимости от изменения содержания фтористого бария и фтористого алюминия. Так, увеличение содержания фтористого алюминия на 5% уменьшает удельную плотность расплава на 4,3%, а увеличение содержания фтористого бария на 5% увеличивает удельную плотность расплава на 4,2%. Изменение содержания фтористого натрия или магния на 5% в сторону увеличения или уменьшения вызывает изменение удельной плотности меньше чем на 1%. Таким образом добавка фтористого магния, заметно снижая температуру

плавления расплавов системы $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaF}_2$, почти не изменяет их удельной плотности.

Монотонный и почти прямолинейный ход изотерм удельной плотности расплавов систем $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaCl}_2$ и $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaF}_2$ свидетельствует об отсутствии заметных взаимодействий между разнородными молекулами расплава.



Фиг. 16. Зависимость удельных плотностей в системе $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaF}_2\text{—MgF}_2$ от температуры:
I — состав № 1; II — состав № 7; III — состав № 5; IV — состав № 3 и V — состав № 9 (по табл. 8)



Фиг. 17. Зависимость удельных плотностей в системе $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaF}_2\text{—MgF}_2$ от температуры:
I — состав № 1; II — состав № 6; III — состав № 4 IV — состав № 2; V — состав № 8; (по табл. 8)

Таблица 14

Изотермы удельных плотностей системы $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaF}_2\text{—MgF}_2$

№ электролита (см. табл. 8)	750°	800°	900°	1000°	1100°	Температурный коэффициент · 10 ⁵
1	2,753	2,700	2,593	2,487	2,380	107
2	2,867	2,814	2,707	2,601	2,496	106
3	2,570	2,524	2,433	2,341	2,249	92
4	2,743	2,691	2,586	2,482	2,377	105
5	2,719	2,663	2,552	2,441	2,330	111
6	2,739	2,681	2,566	2,450	2,335	115
7	2,773	2,725	2,627	2,529	2,431	98
8	2,633	2,584	2,486	2,388	2,290	98
9	2,815	2,763	2,666	2,568	2,470	98

В изученных системах имеется сравнительно большая область составов электролитов, удовлетворяющих требованиям практического их применения для рафинирования алюминия. Всегда

можно подобрать такой состав электролита, удельная плотность которого имела бы промежуточное значение (среднее) между удельными весами чистого алюминия и анодного сплава.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВОЗДУХОМ

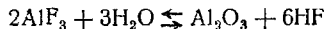
Воздух, содержащий кислород и влагу, при соприкосновении с расплавленным электролитом может вызвать изменение его состава, если в электролите содержатся компоненты, вступающие в химическое взаимодействие с кислородом и парами воды.

Явление гидролиза от воздействия на электролит паров воды, содержащихся в воздухе, общеизвестно. Оно действительно и для электролитов, содержащих фтористый или хлористый алюминий.

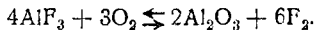
Так, если выдерживать криолит в расплавленном состоянии при условии соприкосновения с кислородом или влагой воздуха, то произойдет гидролиз фтористого алюминия с образованием окиси алюминия и потерей фтора.

Некоторые авторы указывают на то, что при длительном соприкосновении расплавов, содержащих фтористый алюминий, с воздухом образуется глинозем и теряется фтор. Повышение температуры увеличивает скорость этого процесса.

При взаимодействии электролита с воздухом возможны следующие реакции:



и



Обе эти реакции приводят к образованию глинозема и к потерям фтора (аналогичны реакции и для электролитов, содержащих хлористый алюминий).

Так как применяющийся при рафинировании алюминия электролит содержит фтористый алюминий (кроме того, этот электролит почти не растворяет глинозема), то вопрос изучения взаимодействия электролита с влажным воздухом имеет следующее значение: во-первых, с точки зрения изменения состава электролита и возможности его корректировки; во-вторых, с точки зрения образования шлама в рафинировочных ваннах (выпавший глинозем).

Изменение состава электролита и шламообразование могут нарушить процесс рафинирования, так как вместе с изменением состава электролита изменяются и все остальные его физико-химические свойства (температура плавления, удельный вес, электропроводность и др.).

Выпадение шлама ведет к постепенному загустеванию электролита и к образованию на поверхности анодного сплава изолирующего слоя. Образование такого слоя в свою очередь приводит к увеличению электросопротивления в ванне.

При исследовании ставили целью изучить действие влажного воздуха на расплавленный электролит, содержащий фтористый алюминий.

Для проведения опытов собрали установку, показанную на фиг. 18.

Опыты вели следующим образом. Навеску исходной смеси солей в количестве 13 г помещали в платиновую коническую пробирку высотой 80 мм, объемом 20 см³ или в платиновый тигель высотой 40 мм объемом 20 см³. Пробирку или тигель вместе с навеской помещали в предварительно нагретую (до заданной температуры) печь.

В расплавленный электролит подавали воздух или азот через платиновую трубку, опущенную в электролит до дна пробирки или тигля.

Изучали изменение состава электролита в зависимости от его температуры и времени взаимодействия расплава с сухим и влажным воздухом и инертным сухим газом.

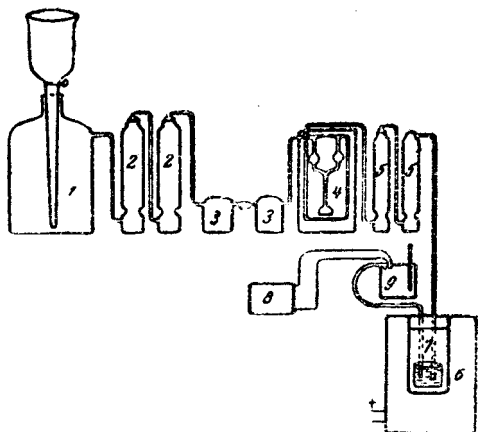
Перед подачей азота в расплав его сушили (пропуская через склянки с серной кислотой и колонки с фосфорным ангидридом) и обезкислороживали (пропуская через колонки, содержащие желтый фосфор). Во всех опытах наблюдалось изменение состава электролита, в частности обеднение фтором и одновременно обогащение алюминием и натрием.

Система $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaCl}_2$

Элементарный состав исходного продукта, с которым производились испытания, следующий: 39,6% Ba, 22,9% F, 19,8% Cl, 9,6% Na и 7,8% Al. Поставили две серии опытов. В первом случае продолжительность опыта оставалась постоянной, равной 3 час., изменялась лишь температура (700, 800 и 900°). Во втором случае температура была постоянной (800°), но изменялась продолжительность опыта (3, 6 и 12 час.).

Результаты опытов (данные анализа) приведены в табл. 15 и 16.

Из табл. 15 следует, что при воздействии на электролит сухого и влажного воздуха и сухого азота уменьшается концентрация хлора и фтора и увеличивается концентрация бария, натрия и алюминия. Так, при температуре 900° содержание фтора с 22,9% (исходный продукт) снизилось до 21,1% при воздействии сухого азота, до 20,69% при воздействии сухого воздуха и до 19,74%



Фиг. 18. Схема установки для определения взаимодействия воздуха с расплавленным электролитом;

1 — газометр; 2 — колонки с фосфором; 3 — склянки Тищенко с серной кислотой; 4 — реометр; 5 — колонки с фосфорным ангидридом; 6 — печь сопротивления; 7 — термомпара; 8 — милливольтметр; 9 — сосуд с кипящей водой

Таблица 15

Температура опыта, °С	Состав электролита после пропускания в течение 3 час., % (вес.)																				
	сухого воздуха							влажного воздуха							сухого азота						
	Ba	F	Cl	Na	Al	Ba	F	Cl	Na	Al	Ba	F	Cl	Na	Al	Ba	F	Cl	Na	Al	
700	40,8	21,40	16,50	9,9	7,62	40,8	21,05	16,15	10,26	8,61	39,4	21,43	18,25	9,81	7,09						
800	41,5	21,05	16,42	10,10	8,79	42,08	20,68	16,0	10,43	8,84	39,62	21,71	17,61	9,9	7,24						
900	42,29	20,68	16,19	10,38	9,06	42,3	19,74	14,83	10,55	9,85	40,4	21,1	17,26	10,00	7,52						

Таблица 16

Время, час.	Состав электролита после пропускания при температуре 800°, % (вес.)																				
	сухого воздуха							влажного воздуха							сухого азота						
	Ba	F	Cl	Na	Al	Ba	F	Cl	Na	Al	Ba	F	Cl	Na	Al	Ba	F	Cl	Na	Al	
3	41,56	21,05	16,42	10,10	8,79	42,08	20,68	16,0	10,43	8,84	39,4	21,71	17,61	9,9	7,24						
6	41,96	19,58	15,21	10,12	8,89	42,77	17,48	15,10	10,38	10,13	40,56	21,05	16,8	10,05	7,34						
12	41,6	18,11	14,81	10,53	9,18	42,4	16,17	12,99	10,78	11,76	40,64	20,11	16,8	9,34	7,85						

при воздействии влажного воздуха. Концентрация хлора соответственно составляет 19,8, 17,26, 16,19%¹ и 14,83%.

Увеличение содержания бария характеризуется следующими цифрами: 39,6% — исходный продукт, 40,4% — сухой азот, 42,29% — сухой воздух и 42,3% — влажный воздух. Такая же закономерность наблюдается для натрия и алюминия.

Изменение концентрации отдельных элементов в зависимости от продолжительности опыта (табл. 16) характеризуется такой же закономерностью: наблюдается увеличение концентрации натрия, бария и алюминия и уменьшение концентрации фтора и хлора; изменение концентрации тем больше, чем продолжительнее воздействие соответствующей газообразной фазы на электролит.

Система $\text{AlF}_3\text{—NaF—BaF}_2$

Элементарный состав исходного продукта таков: 46,7% Ba, 35,0% F, 10% Na и 6,6%¹ Al.

Результаты опытов, проведенных при температуре 820° с влажным воздухом, приведены в табл. 17.

Как следует из табл. 17, концентрация фтора уменьшается, а концентрация бария, натрия и алюминия возрастает. За 12 час. концентрация фтора уменьшилась на 3,8%, концентрация бария возросла на 3%, а алюминия — на 19%.

Таким образом, при действии на расплав сухого и особенно влажного воздуха герметизированного электролита, состоящего

Таблица 17

Изменение состава электролита при пропускании влажного воздуха

№ опыта	Условия опыта		Состав, %			
	продолжительность, час.	пропущено влажного воздуха, л	Ba	F	Na	Al
1	Исходный	продукт	46,7	35,0	10,0	6,6
2	3	4	47,7	34,5	9,2	7,5
3	6	8	47,9	34,2	9,6	7,8
4	12	14,5	48,2	33,7	9,7	7,9

из фтористого алюминия, фтористого натрия и хлористого бария, и фтор — в электролите, состоящем из фтористого алюминия, фтористого натрия и фтористого бария. Одновременно увеличивается содержание алюминия, натрия и бария для обоих электролитов. Состав электролита при этом изменяется тем больше, чем выше его температура и чем дольше время его взаимодействия с воздухом. Концентрация фтора и хлора уменьшается вследствие взаимодействия фтористого или хлористого алюминия с влажной воздухом. Одновременное уменьшение концентрации фтора и хлора в электролите, состоящем из фтористого алюминия, фтористого натрия и хлористого бария, свидетельствует о наличии в расплаве катиона алюминия и анионов хлора и фтора.

Удаление последних двух приводит к эквивалентному количеству образующегося глинозема.

ПЛАВКОСТЬ НЕКОТОРЫХ СОСТАВОВ СИСТЕМЫ Al — Cu — Fe — Si

При электролитическом рафинировании алюминия в качестве исходного анодного сплава применяется сплав, содержащий 65% Al и 35% Cu. Во время работы ванны в анодный сплав непрерывно добавляют алюминий-сырец, содержащий до 0,5% Fe + Si. На аноде растворяется только алюминий, а медь, кремний и железо остаются в сплаве. Так как содержание меди поддерживается по возможности постоянным, то анодный сплав постепенно обогащается кремнием и железом и обедняется алюминием. Через некоторое время такой сплав (весь или частично) необходимо удалять из ванны и заменять новым.

По вопросу предельного насыщения анодного сплава кремнием и железом существуют различные мнения. Некоторые исследователи указывают на то, что сплав может содержать до 10% Si и 10% Fe без нарушения процесса рафинирования. Однако наши опыты по рафинированию алюминия показали, что это далеко не так. Кроме того, было отмечено самоочищение анодного сплава от примесей при очистке ванны от шлама во время некоторого переохлаждения электролита. Поэтому были проведены специальные исследования плавкости некоторых составов системы Al—Cu—Fe—Si и определены условия, при которых из анодного сплава имеется возможность удалять избыточные количества кремния и железа, не производя замены всего (или части) анодного сплава.

Для измерения температур плавления пользовались обычной методикой определения температурных остановок на кривой охлаждения (температура — время). Однако в этом случае были отмечены некоторые остановки, внушающие сомнение в их правильности. Поэтому все составы, исследованные этим методом, вторично проверялись на самопишущем пирометре Курнакова.

Исследованы две тройные системы (Al—Cu—Fe и Al—Cu—Si) и одна четверная (Al—Cu—Fe—Si). Содержание меди во всех случаях оставалось почти постоянным, а содержание железа и кремния в соответствующих сплавах составляло, 2, 4, 6, 8 и 10% (исходные).

Условия, при которых возможно удаление избыточного количества кремния и железа, определяли следующим образом. В нагретую печь сопротивления устанавливали зинтер-корундовый тигель, куда предварительно загружали соответствующую шихту. После расплавления и достижения определенной температуры в сплав вставляли платино-платинородиевую термомпару, и силу тока в цепи несколько уменьшали. Температура сплава при этом снижалась до заданной. После этого тигель быстро вынимали из печи, жидкую фазу сплава сливали, охлаждали и отдавали на анализ. В тигле оставалась труднорастворимая составляющая, выделившаяся при данной температуре.

Температуры затвердевания выбранных составов тройных систем (Al—Cu—Si и Al—Cu—Fe) представлены в табл. 18, а четверной системы (Al—Cu—Fe—Si) в табл. 19.

Таблица 18

Температуры плавления изученных составов систем
Al—Cu—Si и Al—Cu—Fe

№ опыта	Состав исходного сплава, % (вес.)			Температура кристаллизации, °С			Состав исходного сплава, % (вес.)			Температура кристаллизации, °С			
	Al	Cu	Si	1-й	2-й	эвтектики	Al	Cu	Fe	1-й	2-й	3-й	эвтектики
1	63,28	35,11	1,61	552	539	522	63,14	35,15	1,71	678	553	—	547
2	61,23	35,30	3,47	554	?	224	60,99	35,02	3,99	787	686	555	546
3	59,35	35,54	5,11	548	?	522	58,19	36,23	5,58	?	698	564	548
4	58,61	35,55	5,84	552	549	523	55,43	36,20	8,37	?	712	572	546
5	55,69	34,94	9,38	650	552	522	52,54	37,64	9,82	?	722	584	547

Таблица 19

Температуры затвердевания изученных составов системы Al—Cu—Fe—Si

№ опыта	Состав исходного сплава, % (вес.)				Температура кристаллизации, °С			
	Al	Cu	Fe	Si	1-й	2-й	3-й	эвтектики
1	60,55	35,91	2,06	1,48	664	554	523	520
2	59,59	36,70	4,07	3,64	684	567	556	522
3	52,27	36,48	6,13	5,12	718	594	569	524
4	47,75	36,08	8,76	7,41	751	596	571	522
5	44,63	36,57	9,62	9,15	788	617	575	521

Результаты разделения труднорастворимых составляющих анодного сплава и его эвтектики приведены в табл. 20.

Таблица 20

Результаты опытов по разделению анодного сплава

№ опыта	Состав исходного сплава, % (вес.)				Температура расплава, °С	Состав жидкой фазы, % (вес.)			
	Al	Cu	Fe	Si		Al	Cu	Fe	Si
1	52,5	35,5	6,2	5,1	705	—	—	3,51	3,95
2	52,5	35,5	6,2	5,1	550	—	—	1,61	4,87
3	56,0	36,5	4,2	3,5	627	57,56	36,55	1,94	3,55
4	56,0	36,5	4,2	3,5	540	61,42	33,84	0,59	4,15

Рассматривая данные табл. 18 и 19, видим, что увеличение содержания одного кремния в анодном сплаве не вызывает каких-либо затруднений в технологическом процессе рафинирования.

Даже при содержании 9,38% Si температура плавления сплава (650°) значительно ниже температуры процесса рафинирования (715°). Совершенно другое наблюдается в том случае, если анодный сплав обогащается одним железом. При содержании около 3% Fe температура затвердевания сплава приблизительно равна температуре электролиза. Следовательно, насыщение анодного сплава железом ограничено примерно 3%. В том случае, когда анодный сплав одновременно обогащается кремнием и железом, растворимость железа возрастает. Так, максимальное содержание железа в анодном сплаве при температуре рафинирования 6% при содержании 6% Si. Дальнейшая загрузка алюминия вызовет пресыщение анодного сплава железом и выпадение труднорастворимой составляющей $FeAl_3$. Если учесть, что температура анодного сплава в загрузочном кармане значительно ниже (675°), чем в ванне, делается понятным появление твердой металлической фазы в кармане при загрузке алюминия и содержании в анодном сплаве около 5% Fe и 8% Si.

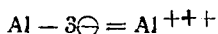
Рассматривая данные табл. 20, видим, что жидкая фаза (эвтектическая) содержит больше кремния, чем железа. Следовательно, выпадающая труднорастворимая составляющая (твердая металлическая фаза) всегда содержит больше железа, чем кремния. Эти же данные говорят о том, что методом слива можно сравнительно полно очистить анодный сплав от железа и кремния (0,59% Fe и 4,15% Si).

Таким образом в системе Al — Cu — Si при содержании 35% Cu содержание до 10—12% Si не вызывает каких-либо осложнений в процессе рафинирования. Температура затвердевания таких сплавов лежит ниже температуры процесса рафинирования. В системе Al — Cu — Fe при содержании 35% Cu максимальное содержание железа может быть не выше 3%. Температура затвердевания таких сплавов не выше температуры рафинирования (715°). В системе Al—Cu—Fe—Si при содержании 35% Cu максимальное содержание железа и кремния может быть около 5% каждого.

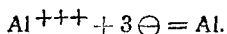
К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА ЭЛЕКТРОДАХ И Э. Д. С. ПОЛЯРИЗАЦИИ

При электролитическом рафинировании алюминия на аноде происходит следующая электрохимическая реакция:

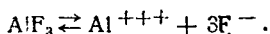


а на катоде:



Таким образом анодный и катодный процессы отличаются только лишь по направлению (по знаку). Энергия этих двух процессов равна нулю. Следовательно, «напряжение разложения» электролита равно нулю и не входит в слагаемое обратной э. д. с.

Течение этих электрохимических реакций возможно при условии, если предположить, что фтористый алюминий в расплаве ионизирован по уравнению:



При наличии электролитической диссоциации у хлористого бария и фтористого натрия первичным катодным процессом все же будет разряд иона алюминия, обладающего наиболее положительным потенциалом по сравнению с зарядом катионов натрия или бария.

На аноде первичный процесс — это растворение (образование катионов) алюминия, так как из всех возможных процессов (разряд иона хлора или фтора) процесс растворения алюминия обладает наиболее отрицательным потенциалом.

Обратная э. д. с. получается только из-за различной упругости растворения алюминия на аноде и на катоде, а также из-за различной концентрации катионов алюминия у анода и у катода.

Полагая электролитическую упругость растворения алюминия величиной пропорциональной концентрации этого металла на катоде (100%) и в анодном сплаве (40%), можно подсчитать обратную э. д. с., обусловленную разностью электролитической упругости растворения, по формуле

$$E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

Подставляя в эту формулу соответствующие цифры, найдем, что при температуре 730° э. д. с. равна:

$$E_1 = \frac{8,313 \cdot 2,303 \cdot 1003}{3,96 \cdot 500} \lg \frac{100}{40} = 0,026 \text{ в.}$$

Точное значение концентрации ионов алюминия у катода и анода нам неизвестно. Можно лишь предположить, что у катода минимальное ее значение около 1% (выделение натрия), а у анода максимальное около 11% (растворимость фтористого алюминия в электролите). Тогда обратная э.д.с. концентрационного элемента определится формулой:

$$E_2 = \frac{8,313 \cdot 2,303 \cdot 1003}{3,96 \cdot 500} \lg \frac{11}{1} = 0,066 \text{ в}$$

Общая обратная э. д. с. равна:

$$E = E_1 + E_2 = 0,026 + 0,066 = 0,092 \text{ в.}$$

Вычисленная таким образом обратная э. д. с. хорошо согласуется с опытной величиной, найденной при измерении э. д. с. поляризации, наблюдаемой при выключении ванны.

Состав электролита

Состав электролита в процессе электролитического рафинирования алюминия не остается постоянным. Изменение числа компонентов приводит прежде всего к изменению температуры плавления и удельного веса электролита.

Температура плавления электролита состава 60% BaCl_2 , 23% AlF_3 и 17% NaF равняется 670° . В тройной системе, практически возможной при электролитическом рафинировании алюминия, наименьшей температурой плавления (630°) обладает электролит, отвечающий составу 73% BaCl_2 , 15,5% AlF_3 и 11,5% NaF . При тех изменениях состава электролита, которые получаются при различных плавках, температура его плавления всегда на $30\text{--}40^\circ$ ниже нормальной температуры рафинирования (715°). Можно сказать, что увеличение отношения фтористого натрия к фтористому алюминию приводит к повышению температуры плавления электролита; однако это увеличение не превышает $20\text{--}30^\circ$.

Удельный вес электролита принятого состава при температуре 730° равен 2,72. Зависимость удельного веса от температуры выражается формулой:

$$d_t = 2,72 + 0,00092 (730 - t),$$

где d_t — удельный вес электролита при температуре t ; 0,00092 — температурный коэффициент.

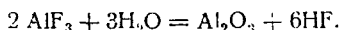
Удельный вес электролита в значительной степени зависит от содержания в нем хлористого бария. Изменение концентрации хлористого бария на $\pm 5\%$ вызывает изменение удельного состава приблизительно на $\pm 0,085$.

Начиная примерно с содержания 55% BaCl_2 и выше, изменение отношения фтористого натрия к фтористому алюминию от 1,5 до 0,74 почти не влияет на величину удельного веса.

Приведенные величины температур плавления и удельных весов, а также их изменения в зависимости от состава электролита (для температур плавления и удельных весов) и от температуры (для удельных весов) свидетельствуют о том, что при тщательном приготовлении шихты из хорошо обезвоженных исходных материалов всегда можно получить электролит, близкий по составу к электролиту, принятому для рафинирования.

Шламообразование в ванне и изменение состава электролита

Основной причиной шламообразования является (как мы установили выше) гидролиз фтористого алюминия, происходящий по реакции



Источников попадания влаги в электролит имеется несколько. Прежде всего — это влага, остающаяся в исходных материалах при их обезвоживании; затем — влага футеровки ванны, особенно в том случае, если швы кладки залиты гипсовым раствором и при условии, если ванна плохо прогрета перед пуском. Наконец, третьим источником попадания влаги в электролит является влага воздуха. Влага воздуха взаимодействует с расплавом или корочкой застывшего на катодном металле электролита, вызывая гидролиз фтористого алюминия.

Вторым источником шламообразования является окисление алюминия, происходящее на его поверхности. Особенно заметно это при извлечении металла из ванны, когда катодный алюминий непосредственно соприкасается с воздухом.

Еще один немаловажный источник шламообразования представляет пыль. Особенно большое значение это имеет в летний период работы ванны, когда все окна и двери цеха электролиза открыты.

Глинозем, тем или иным путем попавший в электролит, оседает на дно ванны, где он вместе с электролитом образует куски различных размеров (шлам). Растворимость глинозема в электролите в условиях рафинирования не превышает десятых долей процента.

Состав электролита изменяется не только вследствие гидролиза фтористого алюминия, но и вследствие выделения на катоде натрия, что наблюдается при больших катодных плотностях тока. Это бывает при работе в начальный период ванны, когда на поверхности нет сплошного слоя катодного металла.

Наконец, состав электролита значительно изменяется в начальный период работы ванны, когда пропитывается самая футеровка. Поры кирпича, объемная пористость которого доходит до 20—25%, пропитываются электролитом, а все взвешенные частицы (шлам) как бы отфильтровываются и остаются в ванне. Это приводит к объемному увеличению шлама в ванне и вызывает изменение состава электролита.

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ

КОНСТРУКЦИЯ ВАННЫ

Мощность электролизера была выбрана на основании литературных данных, имеющихся по этому вопросу, а именно: сила тока 10 000 а, напряжение 7 в.

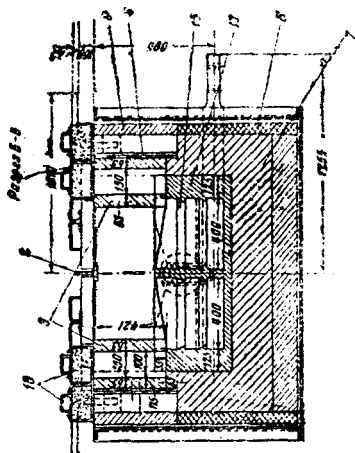
Ванну на большую силу тока проектировать и строить не решились, опасаясь, что при развитой поверхности катодного металла он будет значительно провисать, что может вызвать короткое замыкание. Кроме того, предполагали, что катодный металл будет заметно циркулировать (перемещаться по поверхности электролита) вследствие того, что он должен будет находиться в сильном электромагнитном поле. Это в свою очередь может привести к перемещению катодного металла и анодного сплава.

Так как ванну должны были монтировать на заводе, где сила тока в серии значительно выше, чем принятая для рафинировочной ванны, то запроектировали способ питания током, позволяющий работать при силе тока 10 000—12 000 а. Для этого параллельно с каждой ванной запроектировали шунт-реостат, рассчитанный на такую силу тока, чтобы на ванне обеспечивалась необходимая мощность. Для проведения опытов соорудили две ванны.

Кожух ванн (фиг. 19) сварной, изготовили из листового железа толщиной 6 мм. Внутренние размеры кожуха следующие: 2500 × 1752 мм, высота 1186 мм. Для жесткости кожуха к его сторонам приварили вдоль вертикальной оси ванны уголки размерами 60 × 60 × 6 мм. К верхним бортам кожуха болтами укрепили настил, состоящий из четырех полос толщиной 6 мм, сваренных между собой. Настил представлял собой рабочую площадку ванны. В боковой стенке кожуха вырезали четыре отверстия диаметром 150 мм для анодных стержней. К кожуху в одной из торцевых стенок укрепили летку для выливания анодного сплава.

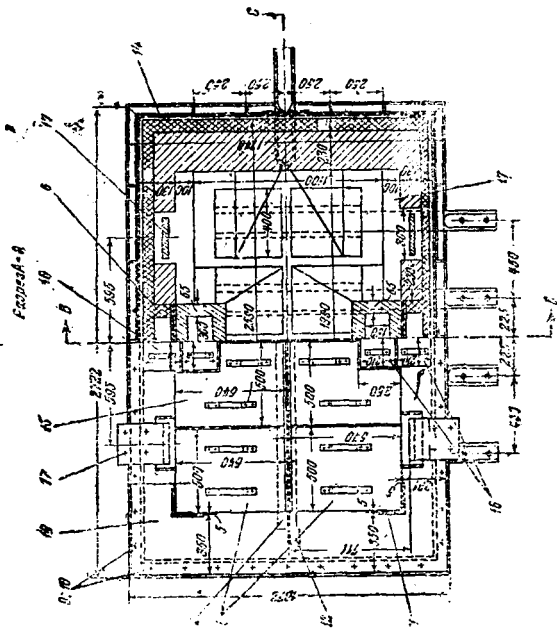
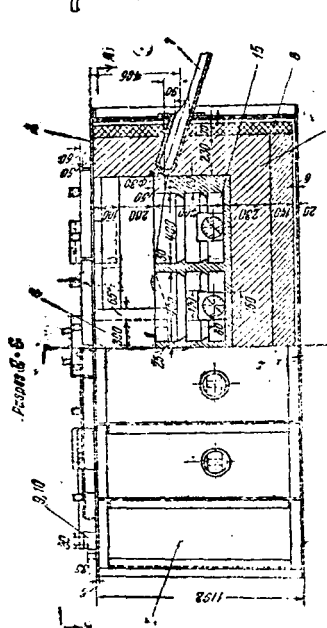
Дно и стенки кожуха выложили асбестовым картоном толщиной 7 мм. Теплоизоляцию стенок сделали из кизельгурового кирпича, выложенного на ребро (четверть кирпича). На дно ванны в три ряда положили шамотные кирпичи, затем слой из угольной массы толщиной 20 мм и, наконец, угольные подовые секции. В каждой секции установили два угольных блока размерами 400 × 400 × 400 мм. Всего установили четыре секции. В каждую сек-

цию залили железный стержень (завивка чугуном) диаметром 120 мм и длиной 1 180 мм. Пространство между блоками, а также между блоками и стенками ванны набили угольной массой. Начиная от нижнего основания подовых секций и до рабочей площадки, ванну футеровали магнезитовым кирпичом так, что между ним и кизельгуровым кирпичом оставался шов в 8—10 мм. Толщина



Фиг. 19. Ванна для электролитического рафинирования алюминия на 10 000 а:

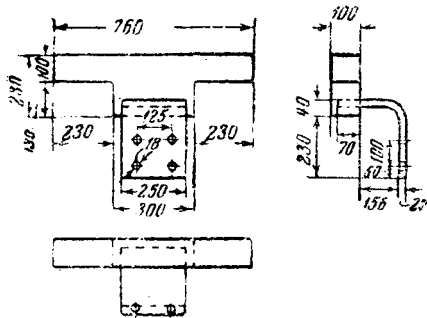
- 1 — летка; 2 — балка; 3 — карман; 4 — пайтка; 5 — кизельгуровый кирпич; 6 и 7 — футеровка; 8 — засылка; 9 — болт; 10 — тайка; 11 — ограничитель; 12 — уголок; 13 — угольная масса; 14 — кожух ванны; 15 — анодный блок; 16 — катодный блок; 17 — мастиль



магнезитовой кладки 250 мм. Шов между кладкой, а также все швы кирпичной кладки залили гипсовым раствором. Размеры рабочего пространства ванны (без учета загрузочных карманов) следующие: 1950 × 1100 × 300 мм.

Два загрузочных кармана, служащие для питания ванны алюминием-сырцом, выложили посредине продольных стен ванны (в магнетитовой футеровке) из магнетитовых кирпичей на цементном растворе. Внутренние размеры кармана таковы: 300×150 мм; глубина 420 мм; толщина стенок кармана 65 мм. В нижней части кармана сделали три канала для сообщения с рабочим пространством ванны. Подине ванны придали наклон в сторону загрузочных карманов и летки.

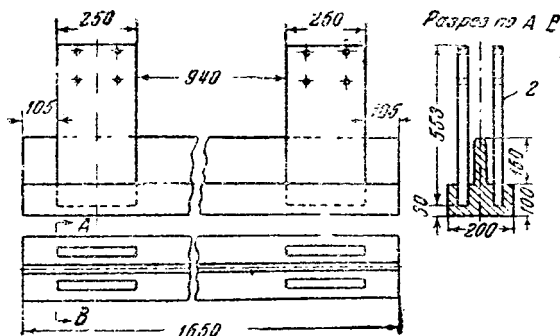
В ванне было два нагревательных кармана, расположенных рядом с загрузочными карманами. Предназначались они для того,



Фиг. 20. Алюминиевый башмак — токоотвод от рафинированного алюминия.

чтобы предотвратить застывание металла в загрузочном кармане, что наблюдалось при испытании ванны на силу тока 1000 а. Размеры нагревательного кармана следующие: 300×110 мм, глубина 500 мм. В качестве нагревательного элемента использовали никромовую проволоку, намотанную на раму, входящую в нагревательный карман, или два графитовых электрода, вставляемых в карман, наполненный криптолом. Ток к нагревательному карману подводили от специально трансформатора. Ванна закрывалась сверху алюминиевыми крышками.

Токоотводом от катодного металла служили алюминиевые башмаки длиной 760 мм и сечением 100×100 мм (фиг. 20). В средней части башмака имелось утолщение в 150 мм, куда при отливке башмака вставили алюминиевую шину размером 250×29 мм.



Фиг. 21. Алюминиевый башмак (2-й вариант):

1 — катод; 2 — шина

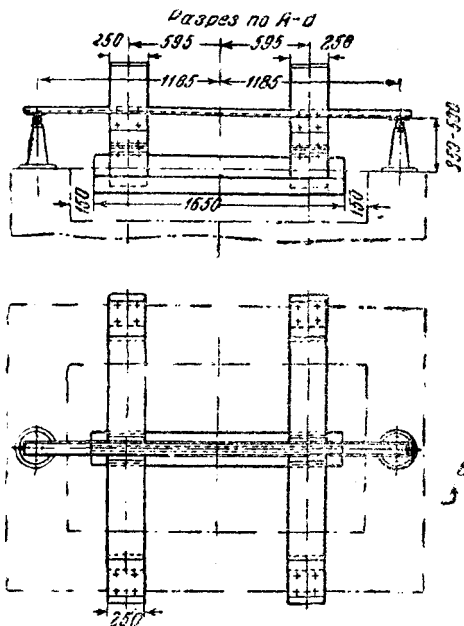
шин, приболоченных к алюминиевой шине, залитой в башмак при его отливке.

В качестве второго варианта токоотвода от катодного металла предусмотрели алюминиевую балку длиной 1650 мм, сечением 200×100 мм (фиг. 21). Для лучшей теплоотдачи по всей длине балки сделали ребро сечением 150×30 мм, проходящее через ось

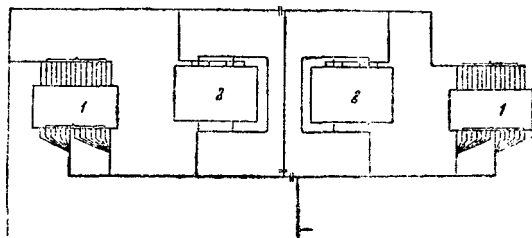
верхней плоскости балки. Во время отливки этого токоотвода (катода) закладывали четыре шинки сечением 250×29 мм, к которым крепили гибкие пакеты алюминиевых шин. Этот катод поддерживала железная балка, установленная на двух домкратах. Домкраты приболчивали к рабочей площадке ванны. Опуская балку, ею касались катодного металла (фиг. 22).

В качестве третьего варианта отвода тока от катодного металла предусмотрели возможность применять алюминиевые катоды. В этом случае на рабочей площадке ванны устанавливали несколько укороченную анодную раму алюминиевых ванн. Для изоляции катодного устройства от кожуха ванны применяли листовую асбест. Места изоляции те же, что и в обычной алюминиевой ванне. Алюминиевые катоды при помощи хомутов и клиньев прижимались к катодным шинам. Вращая штурвал, можно регулировать высоту подъема катодов, чем достигается определенное межполюсное расстояние в ванне. Шунт-реостаты монтировали параллельно ваннам.

Ошиновку ванн и шунт-реостатов выполнили алюминиевыми



Фиг. 22. Схемы подвода тока к алюминиевому башкаму



Фиг. 23. Схема ошиновки ванн:

1 — шунт-реостат; 2 — ванна для рафинирования алюминия на 10 030 а

шинами сечением 250×29 мм. К анодным стержням ток подводился при помощи пакета медных лент сечением 250×2 мм каждая.

Схема ошиновки ванн показана на фиг. 23.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Исходные материалы

Хлористый барий, применяемый для составления шихты, должен содержать минимальное количество примесей железа и кремния. Лучше всего для этой цели пользоваться хлористым барием марки «технически чистый, 1-й сорт». Анализ его сделан на содержание бария, хлора, железа, кремния, серы и воды. Обычно хлористый барий содержит около 20% H_2O и до 1,2% веществ, не растворимых в воде. Перед составлением шихты хлористый барий необходимо тщательно высушить.

Фтористый алюминий также должен содержать минимальное количество железа и кремния. Анализируют его на алюминий, натрий, фтор, железо, кремний, серу и воду. Обычно фтористый алюминий содержит до 4—8% H_2O . Перед составлением шихты он также должен быть тщательно высушен.

Криолит анализируют на алюминий, натрий, фтор, кремний, железо и воду. Содержание примесей в нем также должно быть минимальным. Обычно он содержит до 2—3% H_2O . Однако можно выбрать партию криолита с влажностью, не превышающей 0,5%. В этом случае его можно не сушить.

Состав исходных материалов приведен в табл. 21.

Таблица 21

Состав исходных материалов

$BaCl_2$		Материал	$3NaF \cdot AlF_3$	AlF_3
состав	%	состав	%	%
H_2O при 150°	12,9—17,2	Потери при прокаливании	0,82—2,0	6,4—6,8
Потери при прокаливании при 350°	15,8—18,7	SiO_2	0,04—0,36	Следы—0,04
$BaCl_2$	77,6—79,6	Fe_2O_3	0,12—0,24	0,15—0,22
		CaO	0,15—0,38	0,11—0,18
Не растворим в H_2O	1,10—1,17	Na	26,2—30,3	5,7—6,6
		Al	13,7—15,9	29,9—30,9
Не растворим в HCl	0,7—1,13	F	53,0—53,4	60,0—60,1
$Cl_{общ}$	27,3—28,3	SO_4	Следы—1,34	0,92—2,18
Fe_2O_3	0,12—0,14			
H_2O после сушки	0,10—0,25	H_2O после сушки	0,01—0,03	0,3—0,5

Сушка исходных материалов

Исходные материалы сушили в специальных жаровнях, сваренных из листового железа толщиной 5—6 мм и вмазанных в кирпичную кладку, имеющую топку, обогреваемую дровами.

Размеры жаровни следующие: $800 \times 1600 \times 150$ мм. Одновременно в жаровню загружают 50—100 кг материала, подлежащего сушке.

Хлористый барий сушили при температуре 500—700°. Продолжительность сушки одной порции 6—8 час. Фтористый алюминий сушился при температуре 450—550°. Продолжительность сушки 5—7 час. Криолит сушился при температуре 500—700° в течение 7—8 час.

При сушке исходных материалов их необходимо тщательно перемешивать так, чтобы все кусочки могли подвергаться действию высокой температуры. При этом особое внимание нужно обратить на то, чтобы исходные материалы не могли загрязниться окалиной, образующейся на железной жаровне.

В отдельных случаях содержание окиси железа в высушенном продукте может повыситься до 3%. Такое загрязнение вызывает необходимость более длительной обработки электролита металлическим алюминием, что приводит к излишним затратам и к увеличению шламообразования.

Процесс сушки считается выполненным удовлетворительно, если содержание влаги в каждом материале составляет десятые доли процента. Нужно помнить, что, чем лучше высушены исходные материалы, тем меньше шлама получается при переплавке электролита.

Сушка исходных материалов на жаровнях дает хорошие результаты. Однако к. п. д. такой установки незначителен. Лучше производить сушку в более совершенных агрегатах, например во вращающейся печи.

Составление шихты

Шихту, поступающую на переплавку, составляют в соответствии с химическим анализом исходных материалов. Конечный электролит после переплавки должен содержать 60% BaCl_2 , 28% Na_3AlF_6 и 12% AlF_3 . Так как фтористый алюминий содержит фтористый натрий и примеси, а криолит почти никогда не отвечает криолитной формуле, то сперва необходимо подсчитать процентное содержание фтористого натрия и фтористого алюминия, и в исходном фтористом алюминии и в криолите. Этот подсчет производится на основании элементарного анализа исходных материалов.

Фтор, содержащийся во фтористом алюминии, связывается с натрием, а затем с алюминием. То же делается и для криолита. Из полученных данных вычисляют процентное содержание фтористого алюминия и фтористого натрия в криолите и во фтористом алюминии.

Приводим примерный расчет для криолита следующего состава: 13,9% Al, 30,3% Na, 53,4% F, 0,4% H₂O, 0,24% Fe₂O₃, 0,15% CaO, 0,82% потери при прокаливании:

количество фтора, связанного с натрием,

$$x = \frac{30,3 \cdot 19}{23} = 25,03\%;$$

количество фтора, связанного с алюминием,

$$y = 53,4 - 25,03 = 28,37\%;$$

количество фтористого натрия в криолите

$$a = 30,3 + 25,03 = 55,33\%;$$

количество фтористого алюминия в криолите

$$b = 13,9 + 28,37 = 42,27\%;$$

количество фтористого натрия и фтористого алюминия в криолите

$$(a + b) = 55,33 + 42,27 = 97,60\%.$$

Аналогично вычисляется содержание NaF и AlF₃ во фтористом алюминии. Предположим, что в нем содержится 12,1% NaF и 79,3% AlF₃. Обозначим процентное содержание первого буквой *c*, а второго буквой *d*. Тогда сумма

$$c + d = 12,1 + 79,3 = 91,4\%.$$

На основании полученных результатов рассчитывают количества криолита и фтористого алюминия, необходимые для приготовления шихты, состоящей из 60% BaCl₂, 23% AlF₃ и 17% NaF.

Рассчитывают по формулам:

$$ax + cy = 17$$

и

$$bx + dy = 23,$$

где *x* — весовое количество криолита;

y — весовое количество фтористого алюминия (необходимое для составления шихты общим весом, например, 100 кг).

Подставляя соответствующие значения из рассмотренных примеров, получим два уравнения:

$$\frac{55,33 \cdot x}{97,60} + \frac{12,1 \cdot y}{91,4} = 17$$

и

$$\frac{42,27 \cdot x}{97,60} + \frac{79,3 \cdot y}{91,4} = 23.$$

Решая эти два уравнения совместно относительно *x* и *y*, найдем количество криолита и фтористого алюминия, соответствующее 0,6 · 100 *p* кг хлористого бария (где *p* — процентное содержание хлористого бария в исходном хлористом барии).

Для составления шихты исходные материалы взвешивали с точностью до 0,1 кг и тщательно перемешивали. После этого шихта поступала на электрохимическую очистку или на переплавку и химическую очистку.

Электрохимическая очистка электролита

В этом случае электролит должного состава готовили из расплавленного криолита, заливаемого в ванну-матку из одной какой-либо ванны серии, а также хлористого бария и фтористого алюминия, смешанных в соответствии с составом всех трех компонентов и количеством расплавленного криолита, заливаемого в ванну-матку. Так как расплавленного криолита брали около 500 кг, то количества хлористого бария и фтористого алюминия рассчитывали только на этот вес криолита. Кроме того, в ванну-матку загружали шихту, рассчитанную по приведенным выше формулам.

Предварительно у ванны-матки были переменены полюсы, т. е. подина была сделана анодом, а угольные электроды (аноды) — катодами. Такое изменение полюсов в ванне необходимо для того, чтобы предотвратить выделение хлора в помещение цеха. В остальном монтаж этой ванны ничем не отличался от монтажа обычной алюминиевой ванны.

Ванну-матку разогревали на «орешках» точно так же, как и при обычном пуске алюминиевых ванн. Разогрев был выполнен при серийной силе тока и продолжался 18 час.

После тщательной очистки ванны от «орешков» и пыли (сжатым воздухом) под катоды были подложены медные пластины размером $300 \times 200 \times 10$ мм, нарезанные из катодных листов электролитической меди. Общий вес всех пластин 170 кг. Затем по бортам ванны засыпали шихту, приготовленную из хлористого бария и фтористого алюминия (расчет вели на 500 кг расплавленного криолита). Наконец, в ванну залили 400 кг расплавленного алюминия и 500 кг расплавленного криолита, взятого из ванны № 1 серии после возникновения там анодного эффекта (для уменьшения количества глинозема, вводимого в ванну-матку).

Произведя все перечисленные операции, приподняли катоды над подиной ванны и установили напряжение на последней 5,5—6 в. При этом ванна начала разогреваться, вся медь растворилась в алюминии, а образовавшийся сплав покрыл всю подину ванны. После этого начали подплавлять шихту, лежащую по бортам ванны, а затем шихту из криолита, хлористого бария и фтористого алюминия. Операция наплавления электролита сопровождалась сильным его кипением, вследствие выделения больших количеств воды (из-за недостаточной сушки исходных материалов, содержащих 2—3% H_2O), фтористого водорода и сернистого газа. Обслуживать ванну в этот период ее работы было очень трудно. По расплавлению всей шихты газовыделение прекратилось. На ванне установили такое напряжение, чтобы температура электролита была 800—850°.

В течение последующих 12—13 час. электролит прорабатывали для того чтобы удалить железо и кремний. Проработанный электролит вычерпывали ложками в ковш, служащий для выливки алюминия, а последний подавался мостовым краном к помещению опытных ванн. Здесь его содержимое разливали в графитовые тигли на 250 марок, а последние вручную подавали к опытным

ваннам. Из графитовых тиглей расплавленный электролит заливали в рафинировочную ванну. Оставшийся после заливки ванны электролит вычерпывали из ванны-матки и разливали в железные формы-ящички, где он охлаждался; затем его вручную дробили на куски размером до 50—70 мм, после чего он поступал на размол.

Анодный сплав из ванны-матки вычерпывали через цветочный горшок в железные тигли; последние подавали к опытным ваннам для заливки при пуске. Следует отметить, что в опытную ванну вначале заливали анодный сплав, а затем электролит. Для этой цели операции вычерпывания анодного сплава и электролита из ванны-матки производили так, чтобы эту последовательность можно было соблюсти.

Электролит, полученный в ванне-матке, был относительно низкого качества. Состав этого электролита приведен в табл. 22.

Таблица 22

Состав электролита различных плавов, % (вес.)

Электролит	Ba	Al	Na	F	Cl	Fe
Теоретический	39,6	7,4	9,3	23,3	20,4	—
Различных плавов	37,2—39,5	6,7—7,9	8,6—10,5	21,5—23,6	18,2—20,4	0,02—0,08
После электрохимической обработки *)	34,7—36,7	10,6—9,9	10,1—11,5	18,0—21,1	15,6—18,4	0,01—0,05

*) Примечание. Следы Si, 2,6% CaO, 2% C.

Из табл. 22 следует, что электролит содержит повышенное количество алюминия (в форме глинозема), значительное количество окиси кальция и углерода.

Переплавка и очистка электролита от примесей

Электролит переплавливали в графитовых тиглях емкостью 250 марок.

Процесс протекал следующим образом. Тигли устанавливали в горны, в них насыпали шихту, которую затем утрамбовывали. После этого горны нагревали до температуры расплавления шихты. Нагрев горнов осуществлялся с помощью мазута, подаваемого из напорного бачка. Сжатый воздух брали от компрессора, обеспечивающего давление в 4 ат.

Как только основная часть шихты в тигле расплавлялась, в тигель насыпали новые порции шихты. Эту операцию повторяли до тех пор, пока не наплавлялся полный тигель. Если исходные материалы высушены очень хорошо, то процесс наплавления шихты идет спокойно, в противном случае при загрузке новых порций шихты в тигель расплав разбрызгивается.

При наплавлении электролита фтористый алюминий гидролизуется. В результате этого образуется глинозем и выделяется фтористый водород. Если исходные материалы обезвожены недостаточно, то обслуживать горны очень трудно, так как фтористый водород отравляет воздух в цехе. После наплавления электролита его перегревают до температуры 850—900°, а затем снимают с поверхности шлак.

Для того чтобы удалить из электролита примеси железа и кремния, его обрабатывают металлическим алюминием. Эту операцию производят после того, как с поверхности электролита снят шлак.

Обрабатывают электролит следующим образом. Алюминиевую шинку тщательно сушат и погружают в расплавленный электролит; содержимое тигля тщательно перемешивают. Окислы кремния и железа при этом восстанавливаются до кремния и железа, которые переходят в расплавленный алюминий.

В первое время при перемешивании наблюдается «кипение» электролита и появление на его поверхности желтых огоньков. Кипение электролита иногда бывает настолько сильным, что он выбрасывается из тигля. Поэтому в начале обработки алюминиевую шинку необходимо периодически, на короткое время, вынимать из электролита. Алюминиевая шинка подплавляется, и расплавленный алюминий плавает на поверхности электролита. Обработку расплава алюминием прекращают после того, как заканчиваются кипение электролита и появление желтых огоньков на его поверхности. Затем расплав еще немного подогревают, форсунки выключают, горны закрывают крышками и электролиту дают отстояться в течение 30—40 мин. После отстаивания специальными ложками из тигля вычерпывают расплавленный алюминий. Ложки не следует опускать глубоко в электролит, чтобы расплав не перемешался со шлаком. Затем тигель вынимают из горна, и электролит, нагретый до температуры 720°, осторожно сливают в специальную форму, выложенную из магнезитового кирпича. Выливать расплав в железные или чугунные формы (тигли, изложницы и т. п.) не рекомендуется, так как электролит при этом загрязняется окислами железа.

При хорошем отстое электролит совершенно прозрачен, а шлак плотным слоем остается на дне. Отделить электролит от шлака очень легко. При недостаточном отстое электролит мутен, и отделить его от шлака очень трудно. Если исходные материалы высушены тщательно, то на 70 кг электролита получается 2—3 кг шлама и шлаков.

Содержание примесей железа и кремния в сумме не превышает 0,02%; если обработка расплава алюминием выполнена достаточно хорошо (см. табл. 22).

Графитовые тигли выдерживают четыре-шесть плавов. Принимая во внимание периодичность работы горна, можно считать, что такой способ переплавки неэкономичен. Более совершенным был бы аппарат непрерывного действия, например электрическая печь соляно-калочного типа.

Размол электролита

После охлаждения электролит дробили вручную на куски размером до 70—80 мм, а затем он поступал на размол. Размалывали электролит на бегунах. Бегуны перед началом работы тщательно очищали от пыли. Для этого на них размалывали какой-либо второсортный электролит, после чего продували сжатым воздухом.

Размолотый на бегунах электролит просеивали через сито с отверстиями 0,5 мм. Мелкая фракция поступала на питание ванны, а более крупные куски — на вторичный размол. Чем тоньше помол электролита, тем лучше он растворяется при загрузке в ванну.

При транспортировании электролита на бегуны, при его размоле и при перевозке в цех для питания ванн следили за тем, чтобы он не увлажнялся.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АНОДНОГО СПЛАВА

Анодный сплав готовили из алюминия (65%) и электролитной меди (35%). Сплав расплавляли в железных тиглях, обмазанных внутри шамотовой глиной. Тигли устанавливали в жаровни, обогреваемые коксом; в них загружали отвешенное количество алюминия и меди. Для создания необходимой температуры применяли дутье. Сжатый воздух брали от компрессора, обеспечивающего давление 4 ат.

Процесс наплавления тигля (110 кг сплава) заканчивался в течение 5—6 час. После расплавления всей шихты содержимое тигля тщательно перемешивали, с поверхности сплава снимали шлак, отбирали пробу для анализа и тигли транспортировали к ванне для заливки анодного сплава.

Приготовление сплава в тиглях таким образом вызывает значительные затраты времени и средств. Более совершенным мог бы быть аппарат, применяемый для переплавки алюминия, например печь типа Русса.

В том случае, когда электролит переплавляли и очищали в ванне-матке, анодный сплав готовился в самой ванне-матке. Он поступал на заливку в рафинировочные ванны после его вычерпывания с помощью цветочного горшка.

Операция приготовления анодного сплава в этом случае не легче, чем в графитовых или железных тиглях. При этом значительно затрудняется пуск ванны-матки. Лучше было бы приготовить его в печи типа Русса, а в ванну-матку заливать уже приготовленным и в расплавленном состоянии.

РАЗОГРЕВ И ПУСК ВАННЫ

Ванну разогревали на «орешках». «Орешки» загружали таким слоем (8—10 см), чтобы напряжение на ванне при силе тока 10 000 а было 6—8 в. Для разогрева в ванну устанавливали шесть однонипельных анодов, плотно прижимаемых к слою «орешков». Для лучшей сушки футеровки и для более равномерного разогрева

последний продолжался 36—48 час. В начале разогрева сила тока была 5000 а и напряжение 5 в. На ванне постепенно повышалась мощность, так что к концу разогрева она составляла 70—80 квт. Мощность подводимого тока регулировали, выключая рубильники шунт-реостата. Наличие такого реостата позволяет изменять мощность подводимого тока в любом интервале.

После тщательного разогрева включали все рубильники шунт-реостата, электроды отклоняли и вынимали из ванны. Самую ванну сначала очищали от «орешков», а затем продували сжатым воздухом для удаления пыли. Ванну очищали в течение 40 мин.

В очищенную ванну заливали 420 кг анодного сплава с 35% Си (приготовление его см. выше) и 120 кг расплавленного электролита. Заливку производили посредством лотка, изолированного от кожаной ванны асбестом. Эту операцию заканчивали в течение 30 мин. При заливке анодного сплава необходимо следить за тем, чтобы струя металла не касалась катодов. В противном случае происходит короткое замыкание, и металл разбрызгивается.

Перед заливкой анодного сплава и электролита катодную раму устанавливали в среднее положение и к ней крепили угольные или алюминиевые катоды.

Ванну пускали после заливки сплава и электролита вначале на угольных, а затем на алюминиевых катодах. В первом случае к катодной раме при помощи хомутов и клиньев крепили четыре однонипельных катода (аноды обыкновенной алюминиевой ванны). Как только операция заливки кончалась, катоды, предварительно хорошо подогретые, опускали на 10—30 мм в электролит. Во втором случае к катодной раме крепили четыре алюминиевых катода, которые попружали в электролит на 10—20 мм после того, как он был залит в ванну. Алюминиевые катоды предварительно также хорошо прогревали. В первое время работы ванны напряжение было равно 15 в, а сила тока 8000 а.

По мере разогрева ванны сила тока возрастала, а напряжение снижалось, так что приходилось включать рубильники шунт-реостата.

После заливки анодного сплава и электролита уровень первого в ванне составлял 63 мм, а второго 30—40 мм. Через 3—4 часа на ванне устанавливалась температура 760°. В течение этого времени загружали электролит для повышения уровня; его расплавляли в трех тиглях; после этого электролит обрабатывали алюминием, он отстаивался и его заливали в ванну. Если уровень был недостаточным, то расплавляли и заливали новую порцию электролита.

В первый период после пуска футеровка пропитывается электролитом, поэтому его уровень постепенно снижается. В это время приходится загружать повышенное количество электролита и поддерживать температуру расплава 760°. После того как электролит наплавлен до нормального уровня (100—130 мм), температуру снижают до 720°. Затем в ванну заливают катодный алюминий марки А₀ и начинается нормальный процесс рафинирования. Катодный металл в ванну можно не заливать. В этом случае выделяющийся

на катодах алюминий собирается на поверхности электролита, постепенно закрывает всю поверхность и становится катодом.

Выделяющийся в это время алюминий загрязнен примесями, поэтому его лучше через каждые 2—3 часа вычерпывать из ванны. Если это делать в течение первых 6—10 час., то следующие порции металла будут уже качественными, и алюминий не вычерпывают до тех пор, пока слой катодного металла не станет равным 30—50 мм, что происходит через двое суток после последнего вычерпывания. Как только слой катодного металла достигнет 30—50 мм, начинается нормальное обслуживание ванны по вычерпыванию катодного металла. Поверхность катодного металла все время засыпают тонким слоем электролита.

Алюминий-сырец можно начинать загружать через 6—8 час. после пуска ванны. Вначале его загружают в количестве 1,5—2 кг в час, а в последующие дни — в соответствии с составом анодного сплава.

При пуске ванны на угольных катодах электролит значительно загрязняется из-за осыпания угольной мелочи с катодов, а также в результате карбидообразования (карбидообразование возникает вследствие выделения алюминия на этих катодах). Слой карбида составлял обычно 30—40 мм и распространялся по всему сечению катодов. Если применять алюминиевые катоды, то это явление устраняется, но на поверхности катодов образуются наросты, состоящие из металлического алюминия, натрия и электролита. Такие наросты в дальнейшем необходимо удалять. Это лучше всего делать при очистке ванны от шлама.

После того как электролит в ванне наплавлен до нормального уровня (закончено пропитывание футеровки), установлена соответствующая концентрация алюминия в анодном сплаве, вся поверхность электролита покрыта слоем катодного металла толщиной 30—50 мм и поверхность металла покрыта тонкой корочкой застывшего электролита, начинается период нормальной работы ванны.

ОБСЛУЖИВАНИЕ ВАННЫ В ПЕРИОД НОРМАЛЬНОЙ РАБОТЫ

Загрузка алюминия

Алюминий загружали в ванну через загрузочные карманы кусками весом 3—4 кг. Перед загрузкой содержимое кармана тщательно перемешивали. Если на поверхности сплава в кармане имелась корочка электролита, ее оббивали и извлекали. В течение суток в ванну загружали 65—75 кг алюминия-сырца. Перед загрузкой алюминий хорошо нагревали, чтобы избежать возможного разбрызгивания металла. Во время загрузки поворотом штурвала катодную раму поднимали вверх на определенную высоту.

Загружали алюминий равномерными порциями, с таким расчетом, чтобы среднечасовая загрузка оставалась постоянной. Обычно алюминий загружали в течение 21 часа. Затем в течение 3 час. загрузки не было. В это время, через каждые 30 мин. содержимое кармана тщательно перемешивали. Делали это для того, чтобы

выравнивать концентрацию алюминия во всем объеме анодного сплава. После этого брали пробу на анализ. Ежедневно анализировали содержание меди, а через каждые пять дней определяли содержание железа и кремния, чтобы проследить за накоплением этих примесей в анодном сплаве. Оптимальное содержание меди в анодном сплаве 35%.

Стенки кармана периодически очищали от настылей, состоящих из электролита и окиси алюминия. Корочку застывшего электролита обивали специальным зубилом, причем обращали внимание на то, чтобы не нарушить футеровку кармана.

Канал, соединяющий загрузочный карман с рабочим пространством ванны, прочищали кочергой, чтобы в нем не скапливался шлам. Это могло бы привести к застыванию в кармане сплава вследствие плохой теплопроводности шлама.

Вычерпывание катодного алюминия

Рафинированный алюминий вычерпывали один раз в сутки. Единоновременно вычерпывали 55—60 кг. Предварительно ложку погружали в расплавленный криолит, который застывал на ее поверхности тонким слоем.

При вычерпывании обращали внимание на то, чтобы электролит не попадал в ложку и, самое главное, в изложницу. Кроме того, наблюдали, чтобы ложка не опускалась глубоко в электролит, так как при этом можно коснуться анодного сплава и вызвать загрязнение катодного металла.

По мере вычерпывания поворотом штурвала опускали катодную раму с таким расчетом, чтобы сила тока и напряжение на ванне оставались постоянными. Вычерпывание прекращали после того, как слой катодного металла становился равным 30—20 мм. Толщину слоя металла измеряли штырьком, покрытым электролитом.

Вычерпываемый металл разливали в графитовые изложницы, предварительно хорошо нагретые. При заливке в изложницы с поверхности металла снимали шлак.

Чушки хранили в специальных ящиках. На каждой партии полученного металла делали отметку (дата выливки). От каждой партии брали пробу на анализ (определяли содержание меди, кремния, железа и периодически — бария и натрия).

Получаемый металл имел серебристо-белый цвет, иногда с голубоватым оттенком.

Загрузка электролита

Электролит загружали только на открытую поверхность металла для образования корочки. Обычно электролитом «припудривали» места катодного алюминия, где не было корочки. При таком способе загрузки электролита расход его в сутки составлял 0,5—1 кг.

При вычерпывании металла часть корочки опиковывали на такой площади, чтобы ложка могла свободно проходить через отверстие. По окончании вычерпывания металла это место засыпали электролитом. Расход его составлял около 1—2 кг в сутки.

Основное количество электролита загружали в ванну в том случае, когда нужно было наплавить его уровень, уменьшившийся, например, вследствие пропитывания футеровки или после очистки ванны от шлама. В этом случае электролит насыпали тонким слоем по всей поверхности расплава. Здесь он быстро расплавлялся, и операцию повторяли до наплавления нужного уровня. Единоразовая загрузка электролита составляла 5—6 кг. Операцию загрузки повторяли через 30—40 мин. Таким образом в течение смены (6 час.) загружали 50—60 кг электролита.

Уровень электролита изменялся в интервале 75—130 мм. Оптимальный уровень составлял 90—100 мм. При уровне, меньшем 75 мм, возможно замыкание анодного сплава и катодного алюминия накоротко. При уровне, большем 130 мм, на ванне необходимо поддерживать повышенное против нормального напряжение.

В начале работы ванны, когда еще пропитывалась футеровка электролитом, уровень его уменьшался очень быстро. В этом случае в ванну заливали 70—140 кг расплавленного электролита. Заливать электролит нужно или через специальный карман, или после того, как вычерпан весь катодный металл. В противном случае катодный металл в значительной степени запрязнится примесями.

Извлекаемый из ванны рабочим инструментом (ложки, штырки и т. п.) электролит собирали, переплавляли в тиглях. Затем он вновь поступал на питание ванны.

Очистка ванны от шлама

Вследствие того, что шлам в ванне постепенно накапливался, его периодически извлекали. Наличие большого количества шлама определяли, погружая штырек в электролит (в этом случае штырек опускается в ванну с некоторым усилием). Кроме того, при большом количестве шлама напряжение на ванне повышается на 1—1,5 в против нормального.

Очищали ванну от шлама следующим образом. Из ванны вычерпывали весь катодный металл. Снимали два противоположных катода и шумовкой извлекали куски шлама под ними. Электролит при этом стекал в ванну через отверстия в шумовке. После того как извлекали весь шлам в этом месте ванны, устанавливали первые два катода и вынимали следующие два катода. Операцию продолжали до тех пор, пока весь шлам не извлекали из ванны.

Перед очисткой ванны от шлама температуру электролита искусственно повышали до 750—760°, чтобы избежать образования корочек на его поверхности.

Из ванны извлекали 50—80 кг шлама.

После очистки ванны от шлама в нее заливали расплавленный электролит до нормального уровня. Затем, уменьшая мощность подводимого тока, в ванне устанавливали нормальную температуру.

В том случае, если уровень электролита в ванне был невысок, очищали ее от шлама следующим образом. В ванну заливали один-два тигля электролита, извлекали шлам, а затем заливали электролит до нормального его уровня.

Во время извлечения шлама катоды, вынутые из ванны, очищали от наростов электролита.

Обычно после очистки ванны катодный металл становился более загрязненным примесями. Поэтому в течение первых 5—6 час. выделявшийся на катоде металл вычерпывали, после чего его вновь загружали в карман. При нормальном течении процесса вторая (а иногда и первая) выливка металла после очистки ванны давала качественный алюминий.

Регулирование катодов

Эту операцию обычно производили после того, как металл вылит из ванны. Равномерность нагрузки определяли при помощи буссоли. Перегруженные катоды поднимали вверх, а недогруженные опускали.

При небольшой перегрузке или недогрузке катодов их не регулировали. Если отдельные катоды перегружены были так, что под ними начиналось выделение дыма или они становились красными, то их регулировали еще до выливания металла.

Бурление под катодами устраняли, регулируя их и засыпая под них холодный электролит. Такое бурление является следствием общего перегрева ванны или повышенной катодной плотности тока (местный перегрев).

Катодную раму поднимали следующим образом. Два противоположных катода опускали в электролит на глубину 40—50 мм, а затем, поворачивая штурвал, поднимали всю раму до тех пор, пока сила тока не снижалась до 5000—6000 а. Затем в электролит опускали на такую же глубину следующую пару катодов. Сила тока при этом возрастала до 8000—9000 а. Поворачивая штурвал, опять поднимали раму. Затем опускали первую пару катодов и т. д., до тех пор, пока рама не поднималась в верхнее положение. После этого опускали остальные катоды на нормальную глубину и регулировали по буссоли нагрузку всех катодов. Таким образом можно было поднимать раму на 200—300 мм, не снижая силы тока на серии.

Регулирование катодов — операция очень трудная и ответственная. Особенно трудно отрегулировать катоды при наличии большого количества в ванне катодного алюминия. Легче регулировать после того, когда весь катодный металл вылит или когда его остается такое количество, чтобы между катодами и катодным металлом образовался слой (кольцо) электролита.

Измерение температуры, силы тока и напряжения

Измерять температуру особенно важно при применении алюминиевых катодов или башмаков, так как повышение температуры против нормальной может вызвать их подплавление. Температуру измеряли платино-платинородиевой термоларой, погруженной в электролит на глубину 40—50 мм. Термолара была защищена железной трубкой с графитовым наконечником. Наконечник этот разрушался на линии раздела электролит—воздух, и его приходи-

лось периодически заменять новым. В противном случае железная трубка растворялась, и катодный металл загрязнялся железом.

Соединительные провода термопары тщательно изолировали от железных частей ванны и от пола цеха. Милливольтметр помещали в железный ящик, сваренный из 10-миллиметрового железа, потому что в цехе имелись сильные электромагнитные поля. Температуру замеряли через каждые 30 мин.

Оптимальная температура рафинирования 715°. При измерении температуры особое внимание обращали на то, чтобы конец термопары не опускался до анодного сплава, так как это может вызвать короткое замыкание между сплавом и катодным алюминием.

Силу тока измеряли через каждые 30 мин. Милливольтметр, проградуированный на амперы, подключали к медному шунту, включенному в цепь тока. Обращали внимание на тщательность выполнения контакта шунт—алюминиевые шины. Для защиты от электромагнитного поля амперметр помещали в железный кожух, сваренный из листового железа толщиной 10 мм. Точность измерения силы тока ± 100 а. Цена деления амперметра 100 а. Шкала рассчитана на 12 000 а.

Напряжение измеряли вольтметром, монтированным на мраморной доске вблизи ванны, через каждые 30 мин.

ИЗМЕНЕНИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВАННЫ

Тепловая изоляция

Тепловая изоляция ванны оказалась недостаточной. В первых опытах ванна работала холодно, несмотря на то, что в отдельные дни сила тока была выше 13 000 а. Для улучшения теплоизоляции вначале пришлось обложить ванну (с внешней стороны) кирпичной стенкой толщиной в один кирпич. Такую теплоизоляцию сделали временно; впоследствии ее пришлось изменить.

Окончательно дополнительная теплоизоляция была сделана следующим образом. Вокруг кожуха ванны на расстоянии 100—120 мм выложили стенку из шамотового кирпича толщиной в полкирпича. Пространство между кожухом и стенкой засыпали кизельгуром. Верхний ряд кирпича уложили перпендикулярно к кожуху так, что он закрывал кизельгур и лежал в одной плоскости с рабочей площадкой ванны.

Загрузочный карман

Загрузочному карману для лучшего отделения металла, находящегося в кармане, от рабочего пространства ванны была придана новая форма. Вместо двух прежних карманов, расположенных в середине продольных стен ванны, сделали два кармана, расположенные у той торцевой стенки ванны, где нет летки.

Для этого часть рабочего пространства ванны отделили стенкой, состоящей из двух угольных плит, соединяющихся между собой внахлестку (фиг. 24, 1-й вариант). Для того чтобы не происходило короткого замыкания между анодным сплавом

и катодным алюминием через угольные плиты, их со стороны рабочего пространства ванны защищала стенка из магнезитового кирпича толщиной в полкирпича. Шов между стенкой и угольными плитами в 20—30 мм набивали угольной массой точно так же, как набиваются швы между подовыми блоками в алюминиевой ванне. Толщина угольных плит 60 мм.

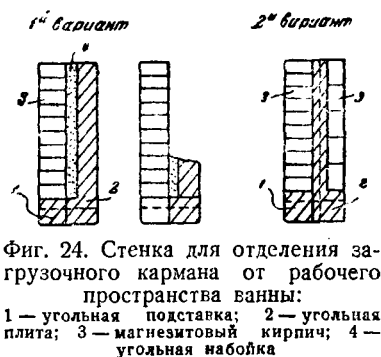
Угольные плиты применили для того, чтобы уменьшить число швов в загрузочном кармане. Угольную набойку сделали с целью закрытия шва в месте стыка двух угольных плит. Для того чтобы плиты не выпирало при набивке угольной массы в месте шва (середина ванны), из кирпича был выложен столбик, разделяющий загрузочный карман на две части.

Внизу стенки, отделяющей загрузочный карман от ванны, имелось два отверстия, служивших для сообщения кармана с ванной. Высота отверстия 50—60 мм, ширина его 300—400 мм. При такой высоте отверстия уровень анодного сплава в ванне должен был быть не менее 70 мм. В противном случае электролит из ванны мог попасть в загрузочный карман. Оба кармана работали непродолжительное время. Угольные пластины над анодным сплавом полностью разрушились (нижняя их часть сохранилась хорошо). Осталась одна стенка из магнезитового кирпича, но в ней образовались сквозные щели. Это приводило к попаданию электролита в карман и могло послужить одной из причин загрязнения катодного металла.

В дальнейшем стенку, отделявшую загрузочный карман от рабочего пространства ванны, изменили следующим образом (фиг. 24, 2-й вариант): угольные пластины толщиной 55 мм обложили магнезитовым кирпичом и со стороны рабочего пространства ванны и со стороны загрузочного кармана. В первом случае ширина стенки составляла полкирпича, во втором — четверть кирпича. Кирпич клали на гипсовом растворе. Все щели между кирпичом и угольными плитами заливали гипсовым «молоком». Такая конструкция стенки полностью себя оправдала. Стенки работали 16 мес. На другой ванне, для того чтобы лучше герметизировать угольные плиты, стенку выложили несколько иначе.

В этом случае угольные плиты сделали меньшей высоты, чтобы верхняя их грань не поднималась выше уровня электролита. Магнезитовый кирпич выложили так же, как и в предыдущем случае. Пространство между магнезитовым кирпичом залили гипсом. Верх стенки для предохранения от механических воздействий закрыли железным корытом, стягивающим своими боками кирпичную кладку.

Нужно отметить, что при сушке и разогреве ванны с такой стенкой последняя полностью не высохла, и гипс не потерял своей

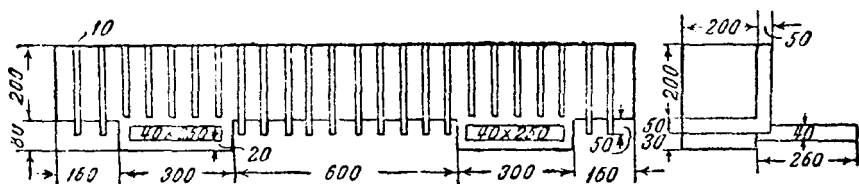


Фиг. 24. Стенка для отделения загрузочного кармана от рабочего пространства ванны:
1 — угольная подставка; 2 — угольная плита; 3 — магнезитовый кирпич; 4 — угольная набойка

кристаллизационной воды. Поэтому, после того как в ванну залили электролит, возле стенки в течение долгого времени наблюдалось бурление электролита из-за выделения паров воды. При этом в ванне образовалось значительное количество шлама.

Алюминиевые башмаки

Алюминиевые башмаки изменили следующим образом. Вместо четырех башмаков установили только два (сечением 200×200 мм, длиной 1520 мм). Для лучшей теплоотдачи (чтобы устранить перегрев башмаков и уменьшить их подплавление) башмаки снабдили ребрами толщиной 10 мм, высотой 50 мм. В каждый башмак при его отливке заливали алюминиевые шины длиной 400 мм, сечением 250×40 мм. К этим шинам болтами крепили гибкие пакеты алюминиевых токоподводящих шин.



Фиг. 25. Алюминиевый башмак с ребрами для охлаждения

На фиг. 25 показан алюминиевый башмак и даны его основные размеры. Каждый башмак укладывали в кирпичную кладку продольной стенки ванны так, что его нижняя поверхность находилась на расстоянии 200 мм от подины ванны. Так как ребра башмаков при этом должны выступать над рабочей площадкой, то ее частично обрезали.

Для перевода ванны на башмаки провели соответствующую подготовку: добавили 240 кг анодного сплава и залили 160 кг электролита. Сделано это было для того, чтобы башмаки оказались погруженными в электролит на 40—50 мм. После подключения башмаков ванна первое время работала одновременно на катодах и башмаках. Через 6 час. сняли первые два катода, а через некоторое время еще два. После того как вся поверхность электролита покрылась слоем катодного металла, сняли остальные четыре катода, и ванна начала работать на одних башмаках.

Через 16 дней работы башмаки частично подплавились. Один башмак подплавился настолько сильно, что работать на нем больше не представлялось возможным.

Подплавление башмаков и невозможность регулировать расстояние от башмаков до анодного сплава свидетельствуют о недостатках такой конструкции токоотвода катодного металла.

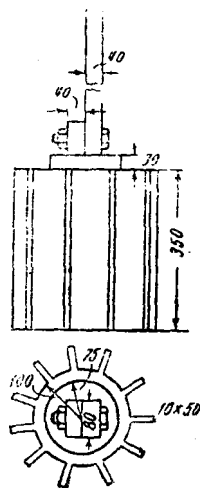
Аналогичные затруднения возникли бы и при очистке ванны от шлама. В этом случае уровень электролита резко изменяется, а регулировать междуполосное расстояние нельзя. Особенно боль-

шие затруднения могут быть при работе на башмаках в момент пуска ванны, когда резко изменяется высота уровня электролита вследствие пропитывания им футеровки и т. п., регулировать же междуполюсное расстояние нельзя.

Алюминиевые катоды

Алюминиевые катоды испытали после того, как угольные дали отрицательные результаты. Вначале их брали прямоугольного сечения размерами 250×100 мм. Такие катоды прибалчивали к катододержателям — алюминиевым шинкам сечением 80×40 мм, длиной 1600 мм. Эти шинки при помощи хомутов и клиньев плотно прижимались к катодной раме. В ванну устанавливалось шесть катодов. Однако такие катоды сравнительно быстро подплавлялись из-за большой контактной плотности в месте катод — катодный металл.

Впоследствии катодам придали другую форму: вместо прямоугольного сечения катоды имели круглую форму и были снабжены ребрами для лучшего охлаждения. На фиг. 26 показан такой катод и даны его размеры. На каждую ванну устанавливали шесть — восемь катодов. Крепили их к катодной раме обычным способом. Эти катоды работали хорошо. Расход их незначителен. Бывали случаи, когда в течение 2—3 мес. катоды совершенно не изменялись. Расход катодов всецело определялся температурой процесса рафинирования и катодной плотностью тока.



Фиг. 26. Алюминиевый катод

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ И ТЕПЛОВЫЙ БАЛАНСЫ ВАНН

Методика измерения

Электрический и тепловой балансы снимали на обеих ваннах и при работе на катодах и при работе на башмаках. При снятии электрического баланса, помимо регистрации показателей цеховых приборов (амперметра, вольтметра и счетчика вольт-часов), замеряли перепад напряжений на различных участках электрической цепи. Для этого служил отградуированный милливольтметр фирмы Сименс и Гальске с наружным добавочным сопротивлением. Приборы для предохранения от действия сильного электромагнитного поля помещали в толстостенные железные ящики-экраны, сваренные из листового железа толщиной 10 мм.

Перепады напряжения замеряли при помощи стальных штырей, приключенных проводниками к милливольтметру. В случае необходимости штыри изолировали, опуская их в расплавленный криолит, который затем застывал.

Температуру в различных частях ванны измеряли железо-константановым термощупом с приваренной к горячему спалу медной пластинкой. Термощуп предварительно проградуйировали. Для этого

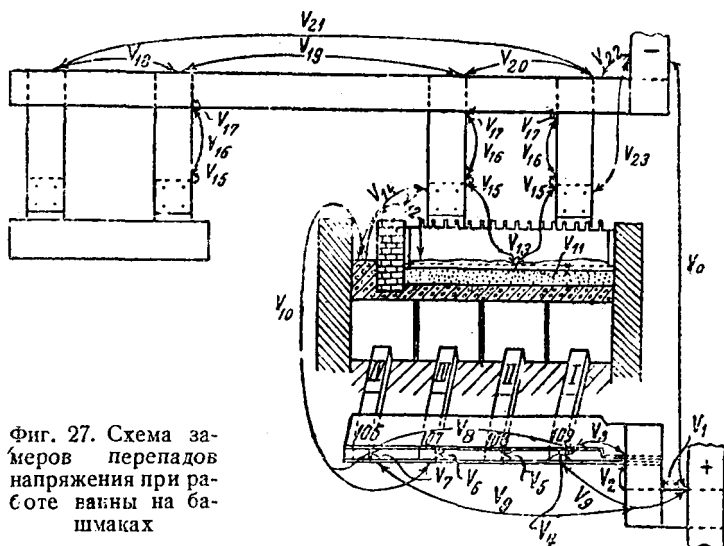
в печь поместили толстую железную окисленную пластинку, в которой высверлили отверстие. Нижний конец пластинки разогревался печью, а наружный выдавался из печи. Углубление в пластинке залили свинцом и вставили туда контрольную платино-платинородиевую термопару. Сверху свинец посыпали графитовым порошком.

Измеряли температуру в поду ванны железо-константановыми термопарами, снабженными железными кожухами. Температуру электролита измеряли цеховой платино-платинородиевой термопарой через каждые полчаса. Температуру воздуха в помещении и в котлованах измеряли при каждом тепловом замере. Силу тока и напряжение регистрировали через каждые полчаса. Показание счетчика вольт-часов отмечали один раз в сутки. В каждую смену производили по два тепловых и по два электрических замера.

Учет материалов

Основные материалы, загружаемые в ванну, — это электролит и алюминий-сырец, а выгружаемые — катодный алюминий, сплески и т. п. Учитывали поступающие в ванну и выгружаемые из нее материалы на основании записей в цеховом журнале.

Все материалы (поступающие в ванну и выгружаемые из нее) подвергали анализу. В табл. 23 приведен баланс материалов, а в табл. 24 и 24а — их химический состав.



Фиг. 27. Схема замеров перепадов напряжения при работе ванны на башмаках

Электрический баланс

Развернутая схема замеров перепадов напряжения ванны № 1 при работе на башмаках показана на фиг. 27, а ванны № 2 при работе на катодах — на фиг. 28. Средние электрические характеристики работы ванн и баланс напряжений приведены в табл. 25.

Баланс материалов

Статья баланса	Количество, кг		Статья баланса	Количество, кг	
	ванна № 1	ванна № 2		ванна № 1	ванна № 2
1. Остаток в ванне к началу баланса:			1. Выгружено из ванны:		
а) катодного алюминия	122,5	—	а) катодного алюминия	157,9	103,3
б) электролита	475,0	530,0	б) оборотного электролита	1,3	—
в) анодного сплава	806,0	437,0	в) шлака из кармана	9,5	13,0
2. Загружено в ванну:			2. Остаток в ванне к концу баланса:		
а) алюминия	163,2	194,2	а) катодного алюминия	162,0	104
б) электролита	0,3	17,9	б) электролита	467,0	535
			в) анодного сплава	777,0	420
Итого	1567,0	1179,1	Итого	1574,8	1175,3

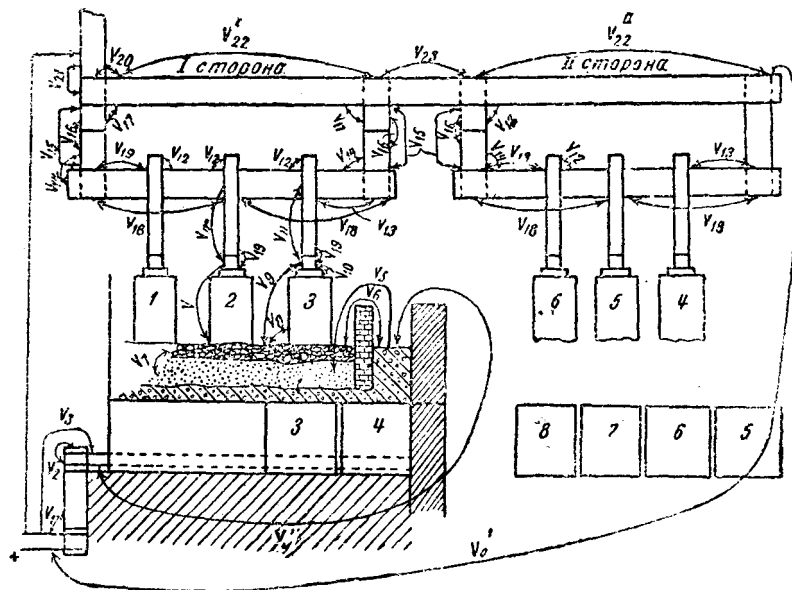
Сравнивая данные баланса напряжения ванн при работе на башмаках и на катодах, можно отметить, что общее напряжение на первой ванне несколько выше, чем на второй. Состояние контактов ошиновки у ванны № 1 несколько лучше, чем у ванны № 2. Так, в первом случае во внешней ошиновке теряется 0,379 в, а во втором — 0,7 в. Основными перепадами напряжения являются

Таблица 24

Химический состав металла, %

Металлы	Cu		Fe		Si		Al	
	ванна № 1	ванна № 2	ванна № 1	ванна № 2	ванна № 1	ванна № 2	ванна № 1	ванна № 2
Анодный сплав в начале баланса	37,08	36,32	1,87	2,40	3,24	1,64	57,81	59,64
Анодный сплав в конце баланса	35,60	35,84	2,67	2,84	3,68	2,14	58,05	59,18
Загружаемый алюминий	—	—	0,19	0,21	0,24	0,20	59,57	99,56
Катодный металл:								
1-й день баланса	0,008	0,024	0,012	0,020	0,018	0,045	99,902	99,909
2-й " "	0,008	0,020	0,015	0,012	0,016	0,040	99,961	99,928
3-й " "	0,008	0,020	0,010	0,011	0,014	0,038	99,968	99,931

контакты катодный металл — катодный токоотвод и анодный сплав — электролит, а также падение напряжения в электролите. Для уменьшения напряжения на ванне необходимо стремиться



Фиг. 28. Схема замеров перепадов напряжения при работе ванны на катодах

к лучшему соприкосновению токоотвода с катодным металлом, работать при меньшем шламообразовании и при меньшем межполюсном расстоянии (с низкими уровнями электролита).

Таблица 42а

Химический состав электролита

Электролит	Al	Na	Ca+Mg	Ba	F	Cl	Fe	Si
Электролит в начале баланса (ванна № 2) ¹	6,36	10,43	0,98	39,79	21,58	20,18	0,12	Her
Электролит в конце баланса (ванна № 2)	6,14	8,19	1,79	37,92	20,05	21,79	0,06	Her
Электролит, загружаемый в ванну	7,02	10,81	0,95	39,38	21,39	18,51	0,15	Her
Шлам из ванны после чистки	17,61	9,90	0,74	40,01	19,86	21,0	0,13	0,05

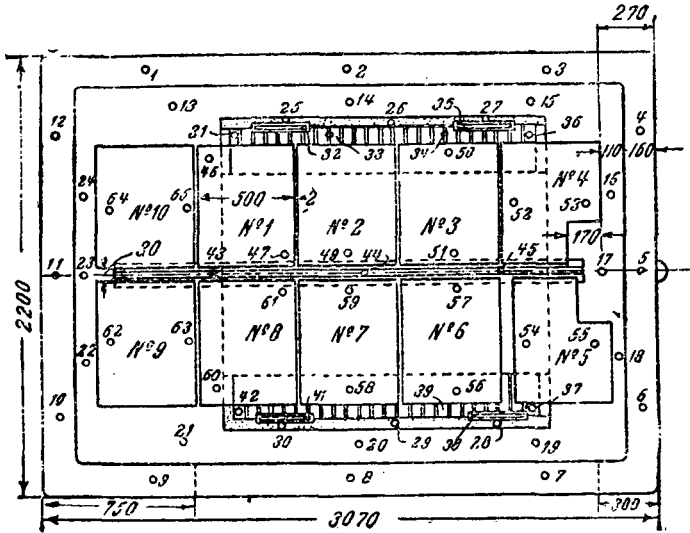
¹ Состав электролита и шлама для ванны № 1 не приводится, так как движение этих материалов за время снятия баланса было незначительным.

Средние электрические характеристики и баланс напряжений

№ л.п	Ванна № 1			№ п.п	Ванна № 2		
	Участок электрической цепи или контакта	мв	о/о		Участок электрической цепи или контакта	мв	о/о
1	Внешняя ошиновка от главной (минус) шины до башмака V ₂₃	71	0,95	1	Внешняя ошиновка от главной (минус) шины до катодов V ₂₀	39	0,54
2	Контакт гибкий пакет—башмак V ₁₅	12	0,16	2	Контакт катодная шина—катод V ₁₂	16	0,22
3	Контакт башмак—катодный металл V ₁₃	1471	19,7	3	Контакт катоды—катодный металл V ₈	1384	79,06
4	Участок катодный металл—анодный сплав V ₁₂	5343	71,48	4	Участок катодный металл—анодный сплав V ₄	4640	63,9
5	Участок башмак—анодный сплав V ₁₄	6728	90,0	5	Участок катоды—анодный сплав V ₁₁ , V ₉ и V ₆	6300	86,7
6	Участок анодный сплав—анодный стержень V ₁₀	347	4,65	6	Участок анодный сплав—анодный стержень V ₄	258	3,56
7	Внешняя ошиновка от анодного стержня до главной (плюс) шины V ₉	308	4,12	7	Внешняя ошиновка от анодного стержня до главной (плюс) шины V ₉	645	8,9
8	Невязка баланса	—22	0,28	8	Невязка баланса	22	0,30
9	Общее напряжение V ₀	7476	100	9	Общее напряжение V ₀	7260	100
10	Средняя сила тока 6580 а	—	—	10	Средняя сила тока 6800 а	—	—
11	Замеренная э. д. с. с поправкой	7330	—	11	Замеренная э. д. с. с поправкой	7400	—

Тепловой баланс

Для снятия теплового баланса все теплоотдающие поверхности ванны разбивали на несколько поясов, которые в свою очередь делились на отдельные участки. Температуру замеряли в центре каждого участка. В качестве примера на фиг. 29 показана схема расположения тепловых точек верха ванны № 1, работавшей на башмаках. Остальные схемы здесь не показаны, так как принцип их построения понятен из приведенного примера.



Фиг. 29. Схема расположения точек тепловых замеров верха ванны при работе на башмаках.

Были определены тепловые потери через верх ванны, через ее стенки и под, а также тепло, теряемое анодными стержнями и с поверхности электролита при открывании крышек; кроме того, был определен расход тепла, идущего на разогрев и расплавление загружаемых в ванну материалов, а также тепла, идущего на компенсацию обратной электродвижущей силы.

Потери с поверхностей наружной теплоизоляции ванны определялись по формулам, выведенным для лучеиспускания и конвекции.

Потери тепла лучеиспускания определялись по формуле:

$$Q_{\lambda} = cF \left[\frac{(t_1 + 273)^4}{100} - \frac{(t_2 + 273)^4}{100} \right],$$

где F — поверхность участка, m^2 ;

t_1 — средняя температура замеряемой точки;

t_2 — средняя температура воздуха в помещении;

c — коэффициент лучеиспускания, зависящий от материала поверхности, отдающей тепло.

Потери тепла конвекцией определяли по формуле:

$$Q_{\kappa} = a F \sqrt[4]{(t_1 - t_2)^5},$$

где a — коэффициент лучеиспускания (остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле).

Потери тепла лучеиспусканием из отверстий определяли по формуле:

$$Q'_a = c\Phi F \left[\frac{(t_1 + 273)^4}{100} - \frac{(t_2 + 273)^4}{100} \right],$$

где Φ — коэффициент диафрагмирования, определяемый по размерам отверстия и толщине стенки крышки (остальные обозначения те же).

Потери тепла за счет теплопроводности, например анодными стержнями, определяли по формуле:

$$Q_T = \frac{\lambda S(t_2 - t_1)}{l},$$

где λ — коэффициент теплопроводности при средней температуре стержня;

S — сечение стержня, мм²;

l — расстояние между точками, м.

Джоулево тепло, развивающееся в выступающей части стержней, определяли по формуле:

$$q = \frac{n \cdot i^2 \cdot \rho \cdot l \cdot 864}{S \cdot 1000},$$

где n — число стержней;

i — сила тока, проходящего через один стержень;

ρ — удельное сопротивление стержня;

S — сечение стержня, мм².

В табл. 26 дана сводка теплового баланса ванны, работавших на катодах и на башмаках.

Сравнивая данные тепловых балансов ванны, работавших на башмаках и на катодах, можно видеть, что их теплопотери одинаковы. Главная теплоотдача в обоих случаях происходит через верх ванны (п. 1—5, табл. 26). В первом случае она составляет 71,9%, а во втором 54,67%. Происходит это потому, что температура соответствующих точек выше при работе ванны на башмаках. Последнее можно объяснить большими уровнями анодного сплава и электролита и, следовательно, меньшим расстоянием от поверхности электролита до крышек ванны. Основная теплопотеря (28,18%) приходится на башмаки, температура которых составляет примерно 280°. Совершенно излишни потери башмаками при работе ванны на катодах (п. 5, табл. 26).

Стремиться уменьшать теплопотери поверхностью башмака, усиливая его изоляцию, совершенно нерационально, так как башмак и без того значительно подплавляется.

При одинаковом приходе и расходе тепла температура у ванны с башмаком была несколько выше (720°), чем у ванны с катодами (707°). Возможно, что это и послужило причиной подплавления башмаков. Сравнивая напряжения на обеих ваннах, можно видеть, что оно выше на ванне № 1. Следовательно, в этой ванне можно

Тепловой баланс ванн

Статьи прихода	Статьи расхода (потери тепла)	Ванна № 1		Ванна № 2	
		Кал/час	%	Кал/час	%
Тепло, развивающееся от прохождения тока:	1. Через верх ванны	3 890	9,85	2 468	6,27
Ванна № 1:	2. Крышками	9 296	23,51	1 888	4,80
$I \cdot V \cdot 864 = \frac{6580(7,33 - 0,379) \cdot 864}{1000} = 39\,530$ Кал/час	3. Через щели	4 091	10,35	6 533	16,60
	4. Катодами	—	—	6 924	17,84
Ванна № 2:	5. Башмаками	11 140	28,18	3 605	9,16
$I \cdot V \cdot 864 = \frac{6800(7,4 - 0,7) \cdot 864}{1000} = 39\,360$ Кал/час	6. Стенками ванны	2 739	6,90	4 048	10,08
	7. Анодными стержнями	876	2,22	594	1,50
	8. Через под ванны	2 180	5,51	4 830	12,27
	9. При открытых крышках	639	1,61	3 682	9,35
	10. Из открытого кармана	—	—	77	0,19
	11. Разогрев и плавление загружаемых материалов	450	1,13	572	1,45
	12. Обратная э. д. с.	570	1,44	485	1,29
	13. Незвязка баланса	3 659	9,77	3 655	9,59
	Итого	39 530	100	39 360	100

было бы, несколько уменьшив высоту слоя электролита, поддерживать более низкую температуру рафинирования.

В связи с изложенным выше перераспределились и другие тепловые потери. Так, потери через стенки ванны № 1 (башмаки) составляют 6,90%, а ванны № 2 10,08%; через под и анодные стержни эти потери соответственно равны 7,73 и 13,77%. Из последнего также можно сделать вывод, что ванна № 1 была лучше теплоизолирована, чем ванна № 2.

Снятые тепловой и электрический балансы позволят более рационально подойти к конструированию электролизера на 20 000—22 000 а.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ ВАНН

Было проведено несколько опытов по пуску ванн. В течение этих опытов наблюдали за поведением отдельных конструктивных элементов ванны и разрабатывали, уточняли и осваивали технологические условия ведения процесса электролитического рафинирования алюминия. Продолжительность каждого опыта определялась или наличием исходных материалов, или продолжительностью работы той или другой детали ванны (карман, башмаки и т. п.).

За время работы на заводе были испытаны две ванны № 1 и № 2.

Ванна № 2, снабженная катодами, работала около 16 мес.

Работа этой ванны за последние 10 мес. характеризуется показателями, приведенными в табл. 27.

Анализируя данные табл. 27, можно видеть, что в деле освоения процесса рафинирования алюминия получены вполне определенные положительные результаты.

Высокие показатели по расходу электролита объясняются прежде всего несовершенством аппаратуры, служащей для его приготовления. Частые случаи вытекания электролита из графитошамотовых тиглей при переплавке вызывают большие потери его. Недостаточная тщательность отстаивания электролита от шлама в тиглях влечет за собой попадание шлама в ванну и необходимость более часто очищать ванну.

Опыт работы показал, что даже при существующем кустарном способе приготовления электролита очищать ванну от шлама можно один раз в месяц. Применение более совершенной аппаратуры для приготовления электролита (электрические печи типа СКТ или СКО, ванны-матки и т. п.) и уменьшение запыленности в цехе позволят увеличить время работы ванны без очистки от шлама до $1\frac{1}{2}$ —2 мес. и тем резко снизить расход электролита.

Примеси в анодном сплаве накапливаются сравнительно медленно. Чем больше залито в ванну анодного сплава, тем медленнее накопление примесей. Ванна, проработав около 16 мес., ни разу не потребовала замены анодного сплава. Максимальное содержание железа в анодном сплаве достигало 5,3%. Примерно столько же было и кремния.

Во время одной очистки ванны от шлама в нем были обнаружены металлические включения, содержащие до 12% Fe, 7% Si, остальное медь и алюминий. После извлечения этих металлических

Среднемесячные показатели работы ванны № 2 с катодами

№ п.п.	I _{ср}	V _{ср}	Получено алюминия кг		Выход по току, %	Расход электролита на 1 кг Al, кг	Получено алюминия с ванны в сут. ки, кг	Расход электро-квт-ч/кг	Состав рафинированного алюминия, %			
			всего	каче- ствен- ного					Al	Cu	Fe	Si
1	7 359	8,08	1 320	941	71,6	0,45	42,6	33,6	99,933	0,040	0,011	0,016
2	7 386	7,51	1 509	1 327	84,0	0,31	50,3	26,4	99,962	0,015	0,012	0,011
3	8 165	8,46	1 399	1 206	68,6	0,32	45,1	36,7	99,946	0,027	0,016	0,012
4	7 958	7,80	1 256	1 078	62,0	0,67	40,5	38,2	99,962	0,011	0,015	0,011
5	8 712	7,67	1 287	1 214	60,5	0,78	42,9	37,6	99,947	0,023	0,012	0,011
6	9 842	7,37	1 568	1 598	63,7	0,17	50,6	34,3	99,964	0,017	0,008	0,012
7	8 485	7,67	1 516	1 378	73,9	0,28	50,5	30,8	99,953	0,031	0,009	0,007
8	8 920	7,20	1 581	1 483	70,9	0,26	51,0	30,2	99,969	0,012	0,009	0,010
9	9 365	7,28	1 604	1 264	68,5	0,27	51,8	30,4	99,950	0,020	0,013	0,017
10	8 385	7,73	1 419	1 092	72,8	0,22	54,5	29,2	99,977	0,011	0,007	0,005
Среднее	8 250	7,67	14 480	12 480	72,7	0,37	48,0	32,7	99,956	0,022	0,011	0,011

включений из ванны содержание железа в анодном сплаве снизилось до 1,5%. Произошло это потому, что при очистке ванны от шлама она не столько охладилась, и из анодного сплава выпали труднорастворимые соединения, содержащие повышенные количества железа и кремния.

Содержание примесей в катодном металле всецело определяется условиями ведения технологического процесса рафинирования алюминия. Если ванна работает нормально и не перегрета, можно получать алюминий чистотой не ниже 99,99%. Особое внимание необходимо обращать на температуру процесса. Перегрев ванны приводит к загрязнению катодного металла.

Для уменьшения напряжения на ванне необходимо работать при невысоких уровнях электролита (примерно 80—90 мм) и соблюдая условия, приводящие к уменьшению шламообразования. Катоды необходимо периодически очищать от наростов, образующихся особенно быстро при наличии шлама в электролите.

В целях увеличения выхода по току необходимо поддерживать высокий уровень катодного металла (не менее 50 мм) и стремиться к тому, чтобы ванна почти не работала без катодного металла. После очистки ванны от шлама в нее нужно заливать катодный металл (рафинированный алюминий).

После 16 мес. работы ванну остановили, хотя состояние ее было таково, что она могла работать еще сравнительно длительное время.

При остановке ванны из нее извлекли 90 кг катодного алюминия, 590 кг анодного сплава, содержащего 34,6% Cu, 2,34% Fe и 5,95% Si, 440 кг электролита и шлама, 340 кг гарниссажа, расположенного по внутренним стенкам ванны, и 30 кг наростов на катодах. Таким образом из ванны извлекли 680 кг металла и 810 кг электролита.

Состояние футеровки было хорошее. Кирпичи пропитались электролитом на 120—180 мм. Щелей, заполненных электролитом или металлом, в кладке не было. Угольные блоки сохранились хорошо. Угольная набойка в швах в большинстве мест выгорела вся, а образовавшиеся щели заполнились анодным сплавом или электролитом. Угольная плита, заложенная в стенку, отделяющую загрузочный карман от рабочего пространства ванны, сохранилась только внизу, до верхнего уровня анодного сплава. Вся верхняя часть ее превратилась в порошок, заполненный включениями электролита и шлама. Кожух ванны, ошиновка и все остальные детали сохранились на 100%. Только медные шины, присоединенные к анодным стержням, залитым в угольные блоки (между третьим и последним стержнем), сильно окислились и наполовину разрушились. Таким образом в результате демонтажа можно было сделать вывод, что ванна № 2 могла бы работать еще длительное время.

Работа ванны № 1 на башмаках в один из периодов ее испытания характеризуется показателями, приведенными в табл. 28.

Первые три дня металл не вычерпывали, пока его уровень не сделался нормальным (5 см). Результаты рафинирования стали

очевидны уже при первом выливании катодного металла. Напряжение на ванне постепенно снижалось по мере уменьшения уровня электролита.

Таблица 28

Среднесуточные показатели работы ванны № 1 на башмаках

№ опыта	I_{cp}	V_{cp}	t°_{cp}	Загружено алюминия кг/сутки	Получено алюминия кг/сутки	Состав алюминия, %				Уровни, см		
						Al	Cu	Fe	Si	катодного алюминия	электролита	анодного сплава
1	7 760	9,50	727	9,0	—	—	—	—	—	0,8	16,5	10,0
2	7 348	8,90	726	37,2	—	—	—	—	—	1,8	15,0	12,0
3	6 905	8,67	723	70,4	—	—	—	—	—	3,8	15,0	11,0
4	6 962	8,31	728	60,2	52,0	99,894	0,026	0,030	0,050	5,0	14,0	12,0
5	6 770	8,19	735	67,9	63,2	99,946	0,016	0,011	0,028	5,0	13,7	12,0
6	6 927	8,18	735	65,9	53,7	99,927	0,018	0,025	0,030	4,6	13,0	12,5
7	7 134	8,03	729	61,0	60,9	99,948	0,012	0,018	0,022	5,2	12,5	13,0
8	6 876	8,03	726	65,3	49,1	99,943	0,020	0,015	0,022	4,8	12,3	13,2
9	6 837	7,91	738	68,2	73,4	99,958	0,016	0,013	0,013	5,5	12,3	14,5
10	6 382	7,83	738	57,2	41,2	99,969	0,010	0,012	0,009	4,2	12,3	14,0
11	6 575	7,83	728	53,5	38,9	99,959	0,020	0,013	0,009	5,0	12,3	14,5
12	6 731	7,99	722	62,6	43,5	99,963	0,016	0,013	0,009	5,4	12,3	13,5
13	6 603	7,57	713	46,7	42,5	99,969	0,008	0,010	0,013	5,2	12,0	14,0
14	6 637	7,09	720	40,8	45,4	99,962	0,008	0,012	0,018	5,2	12,0	12,5
15	6 553	7,02	720	44,9	57,5	99,961	0,008	0,015	0,016	5,7	12,0	13,0
16	6 522	6,98	722	46,4	55,0	99,968	0,009	0,010	0,014	5,2	11,8	13,5
17	6 800	6,80	725	2,1	94,8	99,934	0,030	0,021	0,015	4,5	8,5	14,0
					67,8	99,798	0,140	0,042	0,020	0,75	6,5	
Среднее	6 580	7,16	727	53,7	52,9	99,951	0,014	0,016	0,019	5,1	13,0	12,2

На семнадцатые сутки башмаки значительно подплавилась, уровень электролита упал на 8,5 см, сила тока снизилась до 4000 а, напряжение на ванне возросло до 9 в. Последнее произошло потому, что через образовавшиеся от подплавления башмаков щели электролит вытек в футеровку. Когда это было обнаружено, на ванну поставили четыре алюминиевых катода. Сила тока при этом возросла до 8000 а, а напряжение снизилось до 7,2 в. После этого из ванны вылили металл. Первая его часть (94,8 кг) содержала 99,934% Al, а вторая (67,8 кг) содержала большое количество меди и железа и потому оказалась некачественной (99,798% Al). После выливки в ванне осталось катодного металла 0,75 см, электролита 6,5 см и анодного сплава 14 см (№ 17 в табл. 28). Затем в ванну залили такое количество расплавленного электролита, что его уровень стал нормальным, и ванна начала работать на катодах.

Работа ванны № 1 на катодах в течение 1 мес. характеризуется данными, приведенными в табл. 29.

10 марта вылили катодный металл и очистили ванну от шлама. Первая и вторая части выливаемого металла, составлявшие в сум-

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка		По вине
61	Таблица 29	Колонка Си ошибочно сдвинута на одну строку вверх	типографии.

В. М. Г у с ь к о в „Электролитическое рафинирование алюминия“.

ме 115,1 кг, были качественными (99,925% Al), а последняя — (67,6 кг) была уже некачественной (99,891% Al). После того как из ванны вычерпали металл, в нее залили 225 кг расплавленного электролита. Уровень с 9,5 см поднялся до 14 см. Затем из ванны извлекли 69 кг шлама и 63 кг наростов с катодов. После этого уровень электролита снизился до 11,5 см (№ 1 и 2 в табл. 29).

Таблица 29

Среднесуточные показатели работы ванны № 1 на катодах

№ опыта	I_{cp}	V_{cp}	°C	Загружено алюминия кг/сут-ки	Получено алюминия кг/сут-ки	Состав алюминия, %				Уровни, см			
						Al	Cu	Fe	Si	катодного алюминия	электролита	анодного сплава	—
1	7 736	7,30	720	40	51,4	99,930	0,048	0,050	0,009	0,013	5,5	8,0	9,5
					63,7	99,921	0,080	0,017	0,012				
					67,6	99,891	5,5	0,009	0,020				
2	9 041	9,03	721	34,2	51,8	—	0,020	0,8	0,9	—	14,0	10,0	
3	8 475	7,98	720	60,1	—	99,924	0,025	0,035	0,021	—	11,5	9,5	
4	8 279	7,71	710	72,95	—	99,941	0,024	0,018	0,016	—	11,5	9,5	
5	8 002	7,45	708	67,1	63,5	99,954	0,012	0,009	0,013	2,0	11,0	9,0	
6	7 897	7,46	714	52,9	47,6	99,971	0,005	0,008	0,009	5,0	10,0	9,0	
7	7 956	7,48	703	63,8	69,3	99,986	0,040	0,005	0,004	4,5	9,0	9,5	
8	7 918	7,70	707	52,8	65,6	99,935	0,012	0,012	0,013	5,2	9,0	9,5	
9	7 944	7,76	714	66,2	87,4	99,962	0,024	0,006	0,008	4,5	9,0	9,0	
10	8 081	7,80	719	68,0	57,4	99,977	0,012	0,005	0,006	5,3	9,0	8,5	
11	8 004	7,63	699	59,1	51,6	99,984	0,005	0,006	0,005	5,0	9,5	9,0	
12	8 450	7,76	701	74,1	61,0	99,985	0,005	0,005	0,005	5,0	9,0	9,0	
13	8 433	7,53	704	45,7	60,2	99,983	0,008	0,003	0,006	5,7	9,0	9,0	
14	8 585	7,89	717	53,7	45,5	99,989	0,003	0,004	0,004	5,2	8,5	9,5	
15	8 620	7,71	713	62,6	67,7	99,991	0,003	0,003	0,003	5,0	8,0	10,0	
16	8 610	7,81	712	66,7	55,8	99,991	0,003	0,003	0,003	5,5	8,0	9,0	
17	8 597	7,77	716	64,4	79,7	99,989	0,004	0,003	0,004	5,0	8,0	9,0	
18	8 652	7,44	719	63,6	48,2	99,986	0,006	0,004	0,004	6,0	8,0	9,0	
19	9 231	9,02	—	38,4	128,7	99,989	0,006	0,003	0,002	5,0	8,0	8,5	
Среднее	8 262	7,7	718	64,3	54,3	99,973	0,012	0,008	0,007	5,0	—	9,2	

К концу дня 11 марта из ванны вычерпали 51,8 кг некачественного металла, значительно загрязненного медью, железом и кремнием. Медь попала из анодного сплава при извлечении шлама, а железо и кремний — и из анодного сплава и в результате электролитической проработки залитого в ванну электролита. После этого из ванны двое суток не вычерпывали катодный металл, хотя каждый день брали пробу на качество металла. По табл. 29 (№ 3) можно видеть, что на второй день после того, как в ванну был залит электролит и ее очистили от шлама, началось выделение качественного металла.

В дальнейшем ванна работала нормально. В табл. 29 приведены среднесуточные показатели работы ванны. 11 апреля, т. е. через месяц, ванну вновь очистили от шлама, так как уровень электролита в ней опустился до 7,5 см. При этом из нее вылили 128,7 кг

катодного алюминия, извлекли 48 кг шлама и удалили 21 кг наростов с катодов. Таким образом ванна выдавала качественный металл 30 дней и 9 час.

Итоги работы ванны за этот месяц показывают дальнейшие успехи в деле освоения процесса рафинирования алюминия. За месяц работы получили 1775 кг качественного металла. Нужно обратить внимание на то, что в течение этого месяца был сравнительно большой период времени (13 дней), в течение которого получали металл чистотой не ниже 99,98%. В отдельные дни чистота получаемого металла доходила до 99,991%. Расход электроэнергии в течение этого месяца составил 26,12 квт-ч/кг, выход по току 87,7%, выход качественного металла 97,2%, расход электролита за месяц 240 кг.

КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА

Основным видом контроля производства электролитического рафинирования алюминия являлся химический анализ. На анализ поступали исходные материалы (криолит, фтористый алюминий, хлористый барий, алюминий-сырец, вторичный алюминий), рафинированный алюминий, анодный сплав, электролит, шлам и наросты с катодов.

Исходные материалы анализировали на содержание основных компонентов, на влагу и на примеси. От каждой партии исходного материала известным образом отбирали среднюю пробу, которая и поступала на анализ. Если исходные материалы сушили, то их анализировали также и после сушки.

Рафинированный алюминий анализировали один раз в сутки. Пробу на анализ отбирали посредством железной ложки, покрытой слоем застывшего криолита, непосредственно из ванны перед выливанием металла. В том случае, если катодный металл вычерпывали весь, пробу на анализ отбирали каждый раз после выливания 40—50 кг Al.

Электролит из ванны анализировали один раз в неделю на основные компоненты и примеси. На анализ поступал также и электролит, приготовленный переплавкой и идущий на питание ванны.

Анодный сплав поступал на анализ ежедневно. Анализировали его на медь. Один раз в неделю анодный сплав анализировали также на содержание примесей железа и кремния. Пробу для анализа брали из загрузочного кармана железной ложкой, покрытой слоем застывшего криолита.

Шлам и наросты с катодов поступали на анализ после каждой чистки ванны. Анализировали их так же, как и электролит из ванны или приготовленный переплавкой.

Ниже рассмотрим методику анализа катодного металла, анодного сплава и электролита, так как она значительно отличается от методики анализа, применяемого для контроля алюминиевого производства.

Анализ рафинированного алюминия

В рафинированном алюминии определяют медь, кремний и железо. Периодически определяют содержание бария и натрия. Содержание меди и железа определяют колориметрическим способом, а кремния — фотоколориметрическим. Образцы одной партии алюминия были подвергнуты рентгеноспектроскопическому анализу.

Определение меди. 5 г рафинированного алюминия растворяют в 150 мл горячей соляной кислоты (1 : 1) в стакане емкостью 400 мл. По окончании растворения раствор для удаления кислоты концентрируют выпариванием до начала выделения осадка хлористого алюминия. Раствор разбавляют горячей дистиллированной водой и переводят в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл. Объем раствора доводят в колбе дистиллированной водой до 150 мл и после охлаждения через него пропускают в течение 5—7 мин. струю промытого сероводорода. При этом раствор окрашивается в бурый цвет.

В другую такую же колбу берут около 150 мл свежеприготовленной сероводородной воды. В колбу прибавляют 10 мл HCl (1 : 1). После доведения растворов в колбах до одинакового уровня к «свидетелю» медленно (при взбалтывании) приливают из бюретки титрованный раствор меди. Объем раствора, необходимый для получения одинаковой окраски, дает содержание меди в металле. Титрованный раствор меди готовят таким образом (0,1 г/л Cu), чтобы 1 мл раствора соответствовал 0,002% Cu. Точность определения 0,0005%.

Определение железа. 2 г рафинированного алюминия помещают в колбу Эрленмейера из стекла пирекс емкостью 500 мл. Туда же наливают 50 мл HCl и 50 мл воды. Колбу закрывают небольшим часовым стеклом и слегка нагревают. После окончания растворения раствор кипятят (сняв стекло с колбы) до начала выделения кристаллов хлористого алюминия. При этом большая часть кислоты удаляется.

После охлаждения раствора к нему добавляют воду, 5 мл HCl, 10 мл H₂O₂ и точно 10 мл NH₄CNS. Раствор при этом окрашивается в красный цвет.

В колбу Эрленмейера емкостью 500 мл, совершенно идентичную первой, наливают дистиллированной воды и 10 мл HCl, 10 мл H₂O₂ и точно 10 мл NH₄CNS. После выравнивания уровня в обеих колбах дистиллированной водой к раствору «свидетелю» добавляют из бюретки титрованный раствор железа до одинаковой окраски. Титрованный раствор железа готовят таким образом (0,02 г/л Fe), чтобы 1 мл раствора соответствовал 0,001% Fe. Точность определения 0,0005—0,0003%.

Определение кремния. Навеску в 5 г растворяют в 50 мл 10% NaOH в железном тигле при нагревании. После растворения алюминия и кремния (железо и медь не растворяются и остаются в растворе в виде черного осадка) раствор нагревают еще в течение 5—10 мин. Затем стенки тигля обмывают горячей водой, а раствор доводят до 100 мл, охлаждают и фильтруют в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл через плотный фильтр, предварительно обработанный раствором едкого натра. Фильтрат сливают через парафинированную воронку в колбу Эрленмейера, куда предварительно наливают 50 мл 18%-ного раствора соляной кислоты. Фильтрат необходимо периодически взбалтывать.

Отфильтрованный раствор нагревают до полного растворения гидрата окиси алюминия, охлаждают, вторично фильтруют, сливая в мерную колбу емкостью 250 мл. К фильтрату добавляют 10 мл 10%-ного раствора молибденоаммониевой соли (NH₄)₂MoO₄; объем его доводят дистиллированной водой до метки; раствор хорошо взбалтывают. Затем он отстаивается в течение 10 мин. до появления окраски. Окрашенный раствор колориметрируют.

Колориметрирование производят следующим образом: за 3—4 мин. до начала измерения стабилизатор с фотоколориметром включают в сеть на 120 в; из ящика вынимают кювету, а ящик плотно вдвигают в прибор.

Через 2—3 мин. после включения прибора стрелка гальванометра устанавливается на делении 21, после чего в течение полминуты проверяют устойчивость показаний. Кювету, предварительно промытую хромовой смесью, наполняют испытуемым раствором почти до краев и помещают в ящик прибора, ко-

¹ K. Gadea, *Annal. chim. analyt.*, № 19, 1937, p. 64.

торый осторожно плотно вдвигают в прибор. Затем поднимают желтый светофильтр и наблюдают показания гальванометра.

После этого светофильтр опускают, кювету вынимают из ящика; ящик вдвигают в прибор и снова наблюдают показание гальванометра. Стрелка гальванометра должна показывать 21. Если наблюдается отклонение, то показание записывают, а в дальнейшем вносят поправку. Определений делают несколько, чтобы можно было быть уверенным в правильности показаний.

Для вычисления результатов предвзвешивательно делают холостую пробу, которую делают так же, как и рабочую, но в ней отсутствует кремний. Результаты вычисляют по графику, где на оси абсцисс нанесены разности логарифмов показаний гальванометра для холостой пробы и для испытуемого образца металла, на оси ординат — процентное содержание кремния в металле.

Определение кремния фотоколориметрическим способом основано на том, что кремнекислота с молибденоаммониевой солью дает комплекс желтого цвета, яркость которого зависит от концентрации кремнекислоты в растворе. Чем больше кремния в растворе, тем окраска гуще, тем меньше света пропускает раствор.

Рентгеноспектроскопический анализ. Образцы наиболее чистого алюминия (99,99% Al) подвергали рентгеноспектроскопическому анализу. Исследовали содержание примесей в рафинированном алюминии по спектру испускания (искра и дуга). В результате исследования, проведенного под руководством проф. Д. Н. Монастырского инж. А. В. Москвиным, установлено, что в рафинированном алюминии совершенно отсутствуют следующие элементы: золото, серебро, бор, барий, бериллий, висмут, кадмий, кобальт, хром, цезий, галлий, ртуть, иридий, калий, литий, марганец, молибден, натрий, ниобий, осмий, фосфор, свинец, палладий, платина, рубидий, родий, скандий, олово, стронций, тантал, теллур, торий, титан, таллий, уран, ванадий, вольфрам, иттрий, цинк и церий. Содержание других элементов характеризуется следующими параметрами: 2349,8, 2288,1, 2780,2, 2860,5 As; 2478,6 C, 4226,7, 3933,7, 3968,5 Ca, 3247,5, 3274,0 Cu, 3581,2, 3719,9, 3734,9, 2483,3 Fe и т. д. 2852,1, 2795,5, 2802,7 Mg, 3524,5, 3414,8 Ni, 2881,6, 2516,1, 2506,9, 2528,5 Si и т. д.

Можно считать, что мышьяк попал в алюминий вместе с медью, магнием и кальций — из футеровки и электролита.

Анализ анодного сплава

В анодном сплаве определяли содержание меди, кремния и железа. Медь определяли электролизом, а кремний и железо — обычным способом, принятым для анализа алюминия на содержание в нем примесей.

Определение меди. 0,5 г анодного сплава растворяют в 50 мл 10%-ного раствора едкого натрия в фарфоровой чашке при нагревании. Растворение считается законченным после прекращения выделения пузырьков газа. Алюминий и кремний при этом переходят в раствор, а железо и медь не растворяются и остаются в растворе в виде черных осадков. Раствор разбавляют водой и в горячем состоянии фильтруют. Осадок на фильтре промывают несколько раз водой, а затем вместе с фильтром помещают в стакан с разбавленной азотной кислотой. После растворения осадка фильтр обмывают и выбрасывают, а к раствору добавляют воду до общего объема 100 мл и 2 мл концентрированной серной кислоты. Затем раствор подвергают электролизу с платиновыми электродами. Ток подводят от двух аккумуляторов, соединенных последовательно. Платиновую сетку (катод) взвешивают до и после электролиза. Привес сетки дает содержание меди в сплаве.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ СООБРАЖЕНИЯ ПО ПРОЕКТИРОВАНИЮ ЦЕХА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ НА 1000 т в год

Испытание двух промышленных ванн на 10 000 а позволило получить данные, необходимые для проектирования цеха рафинирования алюминия. В результате проведенного испытания получили более 25 т Al чистотой 99,90—99,99%, нашедшего применение в промышленности и показавшего хорошие свойства, присущие алюминию высокой чистоты. Поэтому можно ставить вопрос об организации электролитического рафинирования алюминия в промышленном масштабе. Настоящий раздел и содержит некоторые соображения по вопросу организации производства алюминия особо высокой чистоты методом электролитического рафинирования.

Расходные коэффициенты по основным материалам и средние показатели ванны

Электролит расходуется на пропитывание футеровки ванны (0,5—0,6 т) и на образование шлама, частично он улетучивается (0,40 т/т Al).

Рафинируемый металл имеет незначительные потери (сплески, проба и пр.), и его расход составляет 1,1 т на 1 т Al.

Выход качественного металла полагаем 95%, выход по току 87%. среднее напряжение 7,3 в, удельный расход электроэнергии

$$\frac{7,3}{0,336 \cdot 0,87 \cdot 0,95} = 26,3 \text{ квт-ч/т,}$$

Прочие статьи расходов по материалам (анодная медь и алюминиевые катоды) здесь не учитываются, так как они не оказывают заметного влияния на себестоимость алюминия.

Силу тока на ванне принимаем равной 20 000 а.

Производительность цеха рафинирования алюминия и его габариты

Электрическая мощность цеха по постоянному току, рассчитанная на годовую производительность 1000 т Al, при удельном расходе электроэнергии в 26 300 квт-ч/т составит:

$$\frac{1000 \cdot 26300}{8760} = 3060 \text{ квт.}$$

При силе тока 20 000 а напряжение на серии составит:

$$\frac{3060 \cdot 10^3}{20\,000} = 153 \text{ в.}$$

Число рабочих ванн

$$\frac{153}{7,3} = 21.$$

Для снабжения цеха электроэнергией необходима станция, оборудованная моторгенераторами.

В цехе устанавливают 21 рабочую ванну, что отвечает заданной производительности в год:

$$20000 \cdot 0,336 \cdot 0,87 \cdot 0,95 \cdot 21 \cdot 8760 \cdot 10 = 1000 \text{ т.}$$

Всего в цехе устанавливают 24 ванны (одна ванна-матка и две резервные).

Ванны в цехе размещают двумя параллельными рядами. Устанавливаются ванны поперек корпуса, чем определяются следующие габариты цеха:

- а) длина цеха $12 \cdot 2,6 + 10 \cdot 3 + 3 \cdot 10 = 91 \text{ м}$;
- б) ширина цеха $2 \cdot 3,8 + 3 \cdot 5 = 23 \text{ м}$;
- в) высота цеха 8 м;
- г) площадь цеха $91 \cdot 23 = 2093 \text{ м}^2$;
- д) кубатура цеха $91 \cdot 23 \cdot 8 = 16\,745 \text{ м}^3$.

Корпус однопролетный и обслуживается одним полутонным балочным краном и одним мостовым краном. Первый служит для транспортирования ковшей с металлом и электролитом, второй — для ремонтных и монтажных операций.

Металл, выливаемый из ванн, в ковшах поступает в торец цеха, где его подогревают, хлорируют и разливают в чушки.

Для обеспечения бесперебойной работы цеха его снабжают четырьмя электрообогреваемыми ковшами, футерованными углем, двумя стендами для подогрева металла, одной хлораторной установкой и комплектом угольных изложниц.

Подготовка сырья

Суточная производительность цеха составляет:

$$\frac{1000}{365} = 2,75 \text{ т.}$$

Поэтому суточное потребление сырья составит:

хлористого бария	$2,75 \cdot 0,60 \cdot 0,4 = 0,66 \text{ т}$
криолита	$2,75 \cdot 0,28 \cdot 0,4 = 0,31 \text{ т}$
фтористого алюминия	$2,75 \cdot 0,12 \cdot 0,4 = 0,13 \text{ т}$

Всего $2,75 \cdot 1 \cdot 0,4 = 1,1 \text{ т}$

Для сушки исходных материалов устанавливают три вращающиеся печи длиной 12 м и диаметром 0,6 м, одна для фтористых солей, одна для хлористого бария и одна резервная. Вращающиеся

печи обогревают мазутом. Суточный расход мазута составит примерно

$$\frac{1100 \cdot 0,15 \cdot 600 + 1100 \cdot 0,2 \cdot 400}{0,1 \cdot 10000} = 120 \text{ кг.}$$

Очищать исходный материал после шихтовки предполагается непосредственно в серии электролиза, в одной из ванн, специально выделенной для электролитического рафинирования электролита. В том случае, если на завод поступает сырье низкого качества (с большим содержанием кремния и железа), целесообразно переплавлять и очищать электролит в трехфазной электрической печи типа СКТ мощностью 50 квт.

Анодный сплав готовят в печах сопротивления. Для этой цели в цехе устанавливают три печи типа САН 0,25 мощностью около 80 квт каждая. Суточная производительность такой печи составляет 3 т металла. В этих же печах можно плавить алюминиевый, поступающий на питание ванны в жидком состоянии, заливаемый в качестве катодного металла и идущий на отливку алюминиевых катодов.

Все перечисленные плавильные печи располагают в помещении, непосредственно примыкающем к электролизному цеху, связанном с этим цехом общими транспортными средствами — мостовым краном. Ковш с расплавленными материалами подается от печей непосредственно к ваннам.

Компоновка и размеры зданий

В соответствии с описанными выше отдельными операциями и оборудованием цех рафинирования алюминия намечается в следующем составе:

- 1) цех электролиза, включая разливку и хлорирование металла;
- 2) печное отделение;
- 3) отделение сушки исходных солей со складом;
- 4) склад готовой продукции;
- 5) преобразовательная и фидерная подстанция;
- 6) трансформаторная подстанция для силовых и осветительных нагрузок;
- 7) бытовые, административные и прочие подсобные здания и сооружения (лаборатория, склады и пр.).

Основные производственные помещения цеха объединены в общий блок, состоящий из корпуса электролиза с пристроенным к одному из торцов печным отделением и подсобного корпуса, который примыкает к центру корпуса электролиза и включает в себя отделение сушки солей, лабораторию, основные складские и бытовые помещения.

В особом здании возле корпуса электролиза размещается преобразовательная подстанция.

Корпус электролиза имеет следующие размеры: длина 91 м, ширина 23 м, высота 8 м, кубатура 16 745 м³.

Печное отделение, пристроенное к торцу корпуса, при общей ширине имеет длину около 15 м (включая площадки для розлива анодного сплава и отливки катодов).

Общая длина здания 106 м, площадь 2438 м², кубатура 19 504 м³.

Подсобный корпус пристроен к центру корпуса и разделен коридором шириной 5 м на две половины, шириной по 10 м каждая. По одну сторону коридора располагают отделение сушки солей и складские помещения, по другую сторону располагают лабораторию, бытовые помещения и контору.

Ширина подсобного корпуса $2 \times 10 + 5 = 25$ м, общая длина 40 м, высота 6 м, площадь $25 \times 40 = 1000$ м² и кубатура $1000 \cdot 6 = 6000$ м³.

Рабочая и установленная мощность. Потребление энергии

Общее число ванн, включая ванну-матку, 22. Среднее напряжение на серии $22 \cdot 7,3 = 160$ в. Мощность серии по постоянному току $160 \cdot 20\,000 \cdot 10^{-3} = 3200$ квт; к. п. д. моторгенератора около 88%. Рабочая мощность серии на переменном токе.

$$\frac{3200}{0,88} = 3615 \text{ квт.}$$

Учитывая небольшую мощность преобразовательной подстанции — один двухмашинный моторгенератор, резервируем его на 100%. Следовательно, установленная мощность подстанции $3615 \cdot 2 = 7230$ квт. Печные нагрузки цеха 290 квт. Силовые нагрузки цеха 100 квт.

Осветительная нагрузка цеха, считая по 10 квт на 1 м² площади:

$$(2438 + 1000) \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 34 \text{ квт}$$

и неучтенные осветительные нагрузки 16 квт; всего 50 квт. Общая мощность подстанций цеховых нагрузок

$$290 + 100 + 50 = 440 \text{ квт.}$$

Удельный расход электроэнергии на электролиз

$$\frac{26300}{0,88} = 30\,000 \text{ квт-ч/т.}$$

Удельный расход электроэнергии на печные установки

$$\frac{290 \cdot 1000}{1000} = 290 \text{ квт-ч/т.}$$

Удельный расход электроэнергии на силовые нагрузки

$$\frac{100 \cdot 4000}{1000} = 400 \text{ квт-ч/т.}$$

Удельный расход электроэнергии на освещение

$$\frac{50 \cdot 4000}{1000} = 200 \text{ квт-ч/т.}$$

Суммарный удельный расход электроэнергии на 1 т Al

$$30\,000 + 200 + 400 + 200 + 290 = 30\,890 \text{ квт-ч.}$$

Стоимость зданий, электрического оборудования и сооружений

Учитывая особые требования, предъявляемые к цеху электролиза (чистота и пр.), принимают стоимость здания в среднем 60 руб. за 1 м³. Прочие здания расцениваются из расчета 40 руб. за 1 м³ (включая санитарно-технические устройства).

Стоимость корпуса электролиза $19\,504 \cdot 60 = 1\,170\,240$ руб.

Стоимость подсобного корпуса $6000 \cdot 40 = 240\,000$ руб.

Вся стоимость зданий равняется 1 410 240 руб.

Стоимость сооружения моторгенераторной подстанции составляет в среднем 220 руб за 1 квт. Общая стоимость будет $7230 \cdot 220 = 1\,590\,600$ руб.

Стоимость цеховых трансформаторных подстанций $440 \cdot 75 = 33\,000$ руб.

Стоимость силовых устройств $100 \cdot 200 = 20\,000$ руб.

Стоимость освещения $50 \cdot 700 = 35\,000$ руб.

Полная стоимость электротехнического оборудования и сооружений $1\,590\,600 + 33\,000 + 20\,000 + 35\,000 = 1\,677\,600$ руб.

Стоимость производственного оборудования 1 200 000 руб.

Единовременные затраты, связанные с пуском ванн, 250 000 руб.

Всего 1 927 600 руб.

Полная стоимость цеха электролиза, с учетом оборудования и первоначальных затрат на пуск ванны составит:

$1\,410\,240 + 1\,677\,600 + 1\,200\,000 + 1\,927\,600 = 6\,215\,440$ руб.

Капитальные затраты на 1 т годового выпуска металла округленно $6\,215\,000 : 1000 = 6215$ руб. на 1 т.

Помимо перечисленных капитальных затрат по сооружению основных производственных объектов, берем 100% на затраты, связанные с подсобным и общезаводским хозяйством, и расходы, прешествующие строительству завода.

Затраты на жилищное и соцкультбытовое строительство, на сооружение ТЭЦ и пр. здесь не рассматриваются.

Ориентировочная калькуляция себестоимости 1 т Al

Себестоимость алюминия высокой чистоты складывается из следующих важнейших статей:

сырье и основные материалы	7 500 руб.
вспомогательные материалы и топливо	95 руб.
электроэнергия технологическая и силовая (6 коп. за 1 квт-ч)	1 900 руб.
заработная плата (основная, дополнительная и начисления на заработную плату)	450 руб.
охрана труда	70 руб.
амортизация, ремонт, содержание зданий, сооружений и оборудования	550 руб.
капитальный ремонт зданий	125 руб.
прочие цеховые расходы	50 руб.
общезаводские расходы	100 руб.

Заводская себестоимость 8 830 руб.

Таким образом алюминий высокой чистоты может быть получен в промышленном масштабе по цене примерно 9000 руб. за 1 т

при стоимости электроэнергии 6 коп. за 1 квт-ч. Стоимость такого алюминия примерно в два раза выше стоимости алюминия первого сорта. Основная статья затрат — исходное сырье (алюминий). Следующая важная статья затрат — электроэнергия.

Полученные показатели по себестоимости рафинированного алюминия примерно отвечают тем соотношениям, которые имеются за границей. Стоимость рафинированного алюминия, по литературным данным, примерно в 2—2½ раза выше стоимости алюминия первого сорта.

ЛИТЕРАТУРА

1. St. Claire Deville et Le Chatelié, Англ. пат. 1214, 1861.
2. Hoopes W., Амер. пат. 673364, 1901; англ. пат. 6153, 1901; нем. пат. 133909, 1901.
3. Tucker S., Амер. пат. 1384499, 1921.
4. Betts A., Амер. пат. 795886, 1905; нем. пат. 186182, 1906; франц. пат. 364021, 1906.
5. Hoopes W., Амер. пат. с 1534315 по 1534322, 1922; англ. пат. с 208710 по 208717, 1922; франц. пат. с 575463 по 575467, 1923; швейц. пат. 109526, 1928.
6. Frary T., Trans Amer. Electroch. Soc., vol. 47, 1925, 275—286.
7. Röntgen P. u. Borchers G., Metall u. Erz № 4, 1934, 81—86.
8. Zeerleder A., Revue de Metallurgie, № 3, 1937; Aluminium, 20 1938, 365.
9. Плотников В. А., Фортунатов Н. С., Зюскин Н. М. „Легкие металлы“ № 7—8, 1932, 24.
10. Беляев А. И., „Цветные металлы“ № 11, 1938, 84; „Цветная металлургия“ № 20, 1941, 29.
11. Saleski, J. Kotowicz A., Przemysl Chemiczny, 22, 1938, 56.
12. Gadeau A., Chim. Ind. 34, 1935, 1021; Chim. Ind. 36, 1936, 474; Chem. Zeitung, 43, 1936, 487; Journ. Four Electrique, 1, 1936, 17; Annal. Chim. analyt. 19, 1937, 64.
13. Хазанов Е. И., „Легкие металлы“ № 1, 1935, 45.
14. Абрамов Г. А., „Легкие металлы“, № 11, 1936, 27.
15. Нехорошев И. Н., Сов. авт. свид. 54608, 1939.
16. Гуськов В. М., Труды ВАМИ, 21, 1940, 43.
17. Гуськов В. М., Труды ВАМИ, 23, 1940, 17.
18. Жогина В. М. Труды ВАМИ, 23, 1940.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
Физико-химические свойства электролита и анодного сплава	5
Плавкость электролитов	2
Плотность электролитов	10
Взаимодействие электролитов с воздухом	20
Плавкость некоторых составов системы Al—Cu—Fe—Si	24
К теории электролитического рафинирования алюминия	27
Технология электролитического рафинирования алюминия	30
Конструкция ванны	30
Приготовление электролита	34
Приготовление анодного сплава	40
Разогрев и пуск ванны	40
Обслуживание ванны в период нормальной работы	42
Изменения конструктивных элементов ванны	46
Электрический и тепловой балансы ванн	49
Характеристика работы ванн	57
Контроль производства	62
Технико-экономические соображения по проектированию цеха электролитического рафинирования алюминия на 1000 т в год	65
Литература	70

Редактор: *А. И. Беляев*

Подписано к печати 30/II 1945 г.

Уч. изд. л. 5,5

Печ. л. 4,5

Зн. в 1 печ. л. 48 800

Л 49156

Тираж 3000

Заказ № 3300.

Цена 7 р.

Типография № 1 Управления издательств и полиграфии Исполкома
Ленгорсовета

7 руб.