



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

197688

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 04 11 77

(21) (PV 7218-77)

(40) Zverejnené 31 08 79

(45) Vydáno 28 02 83

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 22 B 21/00

(75)

Autor vynálezu

DOBIÁŠ MIROSLAV ing., MARTIN

### (54) Spôsob výroby hliníka a zariadenie na vykonávanie tohoto spôsobu

Vynález sa týka spôsobu výroby hliníka, ako aj zariadenia na vykonávanie tohoto spôsobu.

Priemyselne sa v súčasnej dobe hliník na celom svete vyrába elektrolýzou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , rozpusteného v kryolitovej tavenine. Doterajšie známe spôsoby výroby hliníka majú niekoľko závažných nedostatkov, ako sú napr. nízka energetická účinnosť, značné investičné a prevádzkové náklady, problémy súvisiace so znečisťovaním ovzdušia a pracovného prostredia, v budúcnosti očakávaný nedostatok vhodných surovín a podobne.

Vyššie uvedené nedostatky nemá spôsob výroby hliníka podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že elektrolýzou roz-tavených chloridov sa vytvorí zliatina vylúčeného kovu, ktorý je produktom elektrochemickej reakcie na katóde, s kvapalným kovom katódy, ktorá sa v ďalšej fáze uvedie do reakcie s plynným chloridom hlinitým. Ako katóda sa použije katóda z kvapalného hliníka, alebo z kovu, ktorý sa s hliníkom nemieša, prípadne sa mieša len obmedzene, ale zároveň sa neobmedzene mieša s kovom, ktorý sa v priebehu elektrolytického procesu vylučuje na katóde. Ako roztavených chloridov sa použije s výhodou roztavenej zmesi chloridov alkalických kovov a kovov alkalických zemín.

S výhodou je pri spôsobe podľa vynálezu možné použiť grafitovej alebo hliníkovej anódy.

Predmetom vynálezu je tiež zariadenie k vykonávaniu vyššie uvedeného spôsobu, ktorého podstata spočíva v tom, že pozostáva z hermeticky utesnenej skrine zvnútra vymurovanej žiaruvzdorným materiálom odolávajúcim pôsobeniu  $\text{Cl}_2$  a  $\text{Cl}^-$  (magnezit, korundy, nitrídy Al, B, Si a pod.) v ktorej je umiestnená elektrolýzna jednotka pozostávajúca z dvoch horizontálne uložených elektrod, z ktorých jedna tvorí anódu a druhá katódu, pričom spojenie záporného pólu s katódou obstaráva grafitový alebo uhlíkový blok ako súčasť výmurovky skrine, ďalej veľký zásobník na vyrobený hliník, ktorý sa nachádza pod katódou a časti umiestené vpravo od elektrolýznej jednotky, t. j. prvý kanál pre privod plynného chloridu hlinitého, druhý kanál pre odvod nezreagovaného chloridu hlinitého, malý zásobník na vyrobený hliník, ktorý je prepojený s veľkým zásobníkom a rošt.

Uvedený spôsob výroby a zariadenie má oproti klasickému spôsobu nasledujúce výhody. Používa sa nižšej pracovnej teploty (asi o  $200-250^\circ\text{C}$ ), nedochádza k znečisťovaniu atmosféry chlórrom vzhľadom k hermetizácii systému a do-

siahne sa zlepšenie pracovného prostredia a čistoty ovzdušia. Pri spôsobe podľa vynálezu je malá spotreba grafitu na materiál anód, čo pri klasickom spôsobe predstavuje nie zanedbateľnú položku.

Odpadá spotreba kryolitu, ktorého je v súčasnej dobe nedostatok a je drahý. Používajú sa dostupnejšie soli (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> ...).

Koncentrácia elektroaktívnej látky sa v priebehu elektrolýzy prakticky nemení a dopĺňajú sa len straty MeCl<sub>n</sub>, ktoré predstavuje kov Me vo výrobnom hliníku.

Zariadenie podľa vynálezu ponúka dobré možnosti automatickej regulácie (výška katódového kovu je konštantná, koncentrácia elektroaktívnej látky sa prakticky nemení, teplota procesu aj tlak AlCl<sub>3</sub> sú dobre snímateľné a reprodukovateľné veličiny), z čoho vyplývajú znížené nároky na početnosť obsluhy.

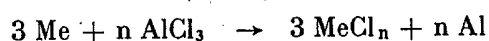
Spôsob podľa vynálezu pozostáva z dvoch častí:

I. Elektrochemickej reakcie — elektrolýzy zmesi roztavených chloridov za účelom získania zliatiny vylučovaného kovu, ktorý je produktom elektrochemickej reakcie na katóde s kvapalným kovom katódy. Ako základný elektrolyt slúži zmes chloridov alkalických kovov a alkalických zemín.

Podmienky výberu elektroaktívnej látky — chloridu Me — MeCl<sub>n</sub> sú nasledovné:

a) Kov Me ako katódový produkt elektrolýtického rozkladu chloridu MeCl<sub>n</sub>, sa musí neobmedzene v určitom koncentračnom rozmedzí miešať s kvapalným kovom katódy.

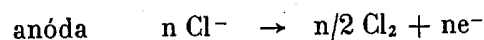
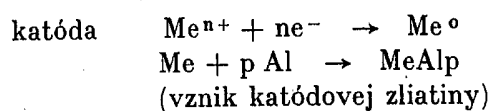
b) Hodnota ΔG (voľnej entalpie) reakcie



nadobúda pri teplote a tlaku systému zápornú hodnotu.

Pri elektrolýze môže byť katóda:

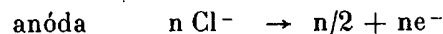
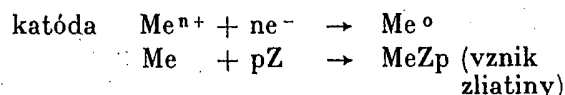
1. z kvapalného hliníka — potom deje prebiehajúce pri elektrolýze možno vyjadriť nasledovnými rovnicami:



Ako MeCl<sub>n</sub> možno použiť napr. MgCl<sub>2</sub>, LiCl, CaCl<sub>2</sub> ... Anódy sú z grafitu alebo uhlíka a teplota elektrolýzy se pohybuje nad bodom tavenia hliníka.

2. z kvapalného kovu, ktorý sa nemieša alebo len v malej miere mieša s hliníkom (napr. Pb), ale naopak neobmedzene v určitom rozmedzí koncentrácie mieša s kovom Me, ktorý sa vylučuje na katóde. Ak kov katódy označíme písmenom Z, potom deje prebie-

hajúce pri elektrolýze možno vyjadriť nasledovnými rovnicami:

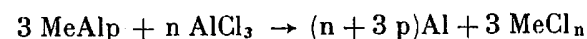


Ako MeCl<sub>n</sub> možno použiť napr. NaCl, MgCl<sub>2</sub>, LiCl, CaCl<sub>2</sub>, ... Anódy sú z grafitu a pracovná teplota môže byť aj nižšia ako v prípade 1/ — závisí od bodu tavenia použitého kovu Z a elektrolytu.

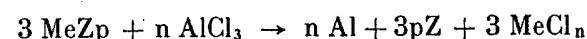
Cieľom popísaných elektrochemických dejov je, aby aktivita kovu Me vylučovaného do kvapalnej katódy, bola čo najnižšia, a tým, aby čo najviac vplyvom depolarizácie poklesla hodnota vylučovacieho potenciálu kovu Me, resp. rozkladného napätia MeCl<sub>n</sub>.

II. Chemickej reakcie vzniknutej katódovej zliatiny s plynným AlCl<sub>3</sub>.

1. Podľa bodu I — 1/ sa jedná o reakciu:



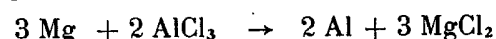
2. Podľa bodu I — 2/ sa jedná o reakciu:



Z hľadiska kinetiky uvedené reakcie reprezentujú typ heterogénnej nekatalizovanej reakcie medzi plynnou a kvapalnou fázou, ktorá sa realizuje tým spôsobom, že plynný AlCl<sub>3</sub> prebubláva cez vrstvu katódovej zliatiny.

Termodynamický rozbor uvedených reakcií II — 1, II — 2, v prípade že Me = alkalický kov, resp. kov alkalických zemín a horčík je priaznivý.

Napr. pre reakciu



z termodynamických výpočtov plynie hodnota G — voľnej entalpie pri 1 000 K a tlaku 0,1 MPa

$$G = -302,6 \text{ kJ/mol}$$

Keďže G > 0, je hodnota rovnovážnej konštanty veľmi vysoká a reakcia prebehne prakticky až do konca.

Na pripojenom obrázku je zobrazené zariadenie podľa vynálezu. Toto zariadenie pozostáva z dvoch častí. V prvej časti, ktorá spĺňa funkciu elektrolýzera, dochádza k vzniku zliatiny hliníka s kovom Me, ktorý sa vylučuje do kvapalnej hliníkovej katódy 14. Anódy 2 sú z grafitu alebo uhlíka a uvoľnený chlór sa odvádza otvorom 1 — vo vrchnej časti zariadenia. Teplota elektrolytu 15 sa pohybuje nad bodom tavenia hliníka. Vzniknutá zliatina sa cirkuláciou okolo veľkého zásobníka 9 na vyrobený hliník dostáva do druhej časti zariadenia — priestoru 6, v ktorom dochádza k reakcii katódovej zliatiny s plynným AlCl<sub>3</sub>. K cirkulácii katódovej zliatiny dochádza vplyvom prebublávajúceho AlCl<sub>3</sub>, ako aj v dô-

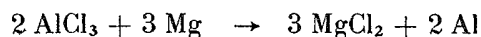
sledku tepelného gradientu, ktorý vzniká pri chemickej reakcii.  $\text{AlCl}_3$  sa privádza prvým kanálom 8 a na rošte 7 sa rovnomerne rozptýli do priestoru, v ktorom reaguje s kovom Me z katódovej zliatiny. Reakčný priestor 6, môže, ale tiež nemusí byť vyplnený vhodnejšími keramičnými telieskami, resp. sústavou roštov na zväčšenie dráhy prebublávajúceho  $\text{AlCl}_3$ . Nezregenerovaný  $\text{AlCl}_3$  sa odvádza druhým kanálom 3. Priehradka 4 udržiava konštantnú výšku katódového kovu a slúži zároveň ako prepád pre vyrobený hliník do malého zásobníka 5. Malý zásobník 5 na vyrobený hliník je prepojený s veľkým zásobníkom 9, ktorý slúži zároveň ako vyrovnávacia a ušľachetňovacia nádrž na vyrobený hliník. Elektroaktívna látka —  $\text{MeCl}_n$  — sa reakciou kovu Me z katódovej zliatiny s  $\text{AlCl}_3$  regeneruje a prúdi do medzipóloveho priestoru, kde sa opäť rozkladá na kov Me a chlór. Výmurovka 11 zariadenia je z materiálu, ktorý dobre odoláva pôsobeniu  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$  (magnezit, korund, nitridy Si, B, Al, Ti a pod.). Spojenie katódového kovu so záporným pólom 13 obstaráva grafitový blok 12 ako súčasť výmurovky elektrolytickej časti zariadenia. Tretí kanál 10 slúži na usadzovanie nečistôt. Dĺžka zariadenia nie je prakticky ničím obmedzená. V skutočnosti je však zariadenie vo vnútri rozdelené na niekoľko sekcií pre rovnomernejšiu cirkuláciu katódového kovu, ako aj z dôvodov miestnej výmeny grafitových anód.

Teoretické uzávery se overili na malej experimentálnej aparátúre.

#### Příklad

Zliatina Al — Mg s obsahom do 2 hmotn. % Mg sa v korundovom kelímku roztavila v elektrickej odporovej peci. Do kremennej trubice vo vhodnej vzdialenosti od konca zatavenej a na konci opatrenej otvormi pre prebublávanie  $\text{AlCl}_3$  sa umiestnila vzorka  $\text{AlCl}_3$ , zabalená v Al fólii (Alobal) a poistila proti posunutiu kúskom pružného drôtu. Lepšie je použiť korundovú trubicu, pretože kremenná trubicu

po reakcii javila na povrchu stopy korózneho napadnutia (redukcia)  $\text{SiO}_2$  na Si horčíkom, resp. hliníkom zo zliatiny). Takto pripravená trubicu sa ponorila do roztavennej zliatiny Al—Mg (cca 70 g). Za daných podmienok dochádzalo ( $T = 750^\circ\text{C}$ ) k sublimácii  $\text{AlCl}_3$ , ktorý ďalej prebublával cez vrstvu roztavennej zliatiny a zároveň reagoval s horčíkom, v nej obsiahnutým, podľa rovnice



V nasledujúcej tabuľke sú uvedené výsledky analýz zliatin Al—Mg pred a po reakcii s  $\text{AlCl}_3$ .

|                                 | Obsah Mg (hmotn. %) v zliatine |
|---------------------------------|--------------------------------|
| Pred reakciou s $\text{AlCl}_3$ | 1,85 1,35 0,85 0,62 0,23       |
| Po reakcii s $\text{AlCl}_3$    | 0,62 0,00 0,00 0,00 0,00       |

V prípade použitia zliatiny s obsahom 1,85 % Mg. sa použilo stechiometrické množstvo  $\text{AlCl}_3$ , v ostatných prípadoch sa použilo 1,5 násobné množstvo, ktoré zodpovedá stechiometrii.

Obsah Mg v zliatine sa udával na dve desatinné miesta.

Uvedené experimentálne výsledky potvrdili správnosť výpočtov termodynamického rozboru a ukázali, že nielen v prípade Mg, ale aj u ostatných kovov alkalických zemin, resp. alkalických kovov (väčšia) afinita príslušných reakcií je možné pracovať s nízkymi koncentraciami kovu v katódovej zliatine (desatiny hmotn. %), pritom ale stupeň konverzie zostáva vysoký a koncentrácia príslušného kovu vo finálnom hliníku je menšia ako 0,01 hmotn. %. Keďže chemická reakcia beží aj pri nízkej aktivite kovu v katódovej zliatine, t. j. v blízkosti termodynamickej rovnováhy pomerne rýchlo (doba prebublávania  $\text{AlCl}_3$  bola 1,5 — 2 min), sú splnené podmienky aj pre elektrochemickú reakciu (čo najnižšia aktivita kovu Me v katódovej zliatine) a netreba medzi nimi voliť kompromis.

#### PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby hliníka vyznačujúci sa tým, že elektrolyzou roztavených chloridov sa vytvorí zliatina vylúčeného kovu, ktorý je produktom elektrochemickej reakcie na katóde, s kvapalným kovom katódy, ktorá sa v ďalšej fáze uvedie do reakcie s plynným chloridom hliníťm.
2. Spôsob výroby podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa ako katóda použije katóda z kvapalného hliníka, alebo kovu, ktorý sa s hliníkom nemieša, prípadne sa mieša len obmedzene, ale zároveň sa neobmedzene mieša s kovom, ktorý sa v priebehu elektrolytického procesu vylučuje na katóde.
3. Spôsob podľa bodov 1 — 2 vyznačujúci sa tým, že ako roztavených chloridov sa použije roztavená zmes chloridov alkalických kovov a kovov alkalických zemin.
4. Spôsob podľa bodov 1 — 3 vyznačujúci sa tým, že sa použije grafitovej alebo uhlíkovej anódy.
5. Zariadenie na výrobu hliníka podľa bodov 1 — 4 vyznačujúce sa tým, že pozostáva z hermeticky utesnenej skrine (11), v ktorej je umiestnená elektrolytická jednotka, pozostávajúca z dvoch horizontálne uložených elektród, z ktorých jedna tvorí anódu (2) a druhá katódu (14), pričom spojenie záporného pólu (13) s katódou (14) obstaráva grafitový alebo uhlíkový blok (12) ako súčasť výmurovky skrine (11) a v pravej časti od elektrolytickej jednotky sa nachádza prvý kanál (8) pre privod plynného chloridu hliníťho, rošt (7) pre jeho rovnomerné rozdelenie a druhý kanál (3) pre odvod nezregenerovaného chloridu hliníťho, pričom pod katódou (14) je umiestnený veľký zásobník (9) na vyrobený hliník, a v pravej časti od elektrolytickej jednotky je umiestnený malý zásobník (5) na vyrobený hliník, ktorý je prepojený s veľkým zásobníkom (9).

