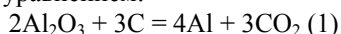


Настоящее изобретение относится к способу и электролизеру для получения алюминия, в частности к электрохимическому получению алюминия с использованием по существу инертных электродов.

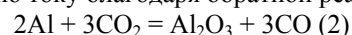
Алюминий в настоящее время получают электролизом алюминийсодержащего соединения, растворенного в расплавленном электролите, и процесс электрохимического получения осуществляют в электролизерах традиционной конструкции Холла-Эру. Указанные электролизеры оборудованы горизонтально расположенными электродами, причем электропроводящие аноды и катоды современных электролизеров выполнены из углеродных материалов. Электролит является электролитом на основе смеси фторида натрия и фторида алюминия с небольшими добавками фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Процесс электролиза протекает по мере того как ток, проходящий через электролит от анода к катоду, вызывает электрический разряд алюминийсодержащих ионов на катоде с получением расплавленного алюминия и образованием диоксида углерода на катоде (смотри Naupin and Kvande, 2000). Общая химическая реакция процесса может быть показана уравнением:



Ввиду горизонтальной конфигурации электродов, предпочтительному составу электролита и использованию расходуемых углеродных анодов используемый в настоящее время способ Холла-Эру имеет некоторые недостатки и слабости. Горизонтальная конфигурация электродов делает необходимой конструкцию с очень большой поверхностью электролизера, что приводит в результате к низкой производительности по алюминию относительно занимаемой электролизером площади. Низкое отношение производительности к площади обуславливает высокие капиталозатраты на строительство крупных заводов по производству первичного алюминия.

Традиционные электролизеры для получения алюминия используют углеродные материалы в качестве электропроводящего катода. Поскольку углерод не смачивается расплавленным алюминием, необходимо поддерживать глубокий уровень расплавленного металлического алюминия выше углеродного катода, и поэтому именно поверхность алюминиевой ванны является "истинным" катодом в существующих в настоящее время электролизерах. Главным недостатком указанной ванны металла является то, что высокий ампераж, т.е. сила тока в амперах современных электролизеров (>150 кА), создает значительные магнитные силы, нарушающие режимы течения электролита и металла в электролизерах. Как результат, металл имеет тенденцию к движению кругом в электролизере, вызывая волновые движения, которые могут локально закоротить электроли-

зер и способствовать растворению полученного алюминия в электролите. Для того, чтобы преодолеть указанную проблему, разработаны сложные системы шин для компенсации магнитных сил и поддержания уровня металла как можно стабильным и ровным. Такие сложные системы шин являются дорогостоящими, и при этом следует учитывать, что если нарушение уровня металла является слишком большим, то растворение алюминия в электролите будет увеличиваться, приводя в результате к снижению выходу по току благодаря обратной реакции:



Предпочтительные углеродные аноды современных электролизеров расходуются в ходе процесса согласно реакции (1) при типичном общем анодном потреблении углерода в 500-550 кг на тонну полученного алюминия. Использование углеродных анодов приводит к получению загрязняющих атмосферу парниковых (т.е. вызывающих парниковый эффект) газов, таких как CO_2 и CO в дополнение к так называемым PFC-газам (от английского perfluorocarbon, т.е. перфторуглероды CF_4 , C_2F_6 и т.д.). Потребление анода в процессе электролиза означает, что межполюсное расстояние в электролизере будет постоянно меняться, и положение анодов должно часто корректироваться для поддержания оптимального рабочего межполюсного расстояния. Кроме того, каждый анод заменяют новым анодом через регулярные интервалы. Даже несмотря на то, что углеродный материал и изготовление анодов являются относительно дешевыми, обработка и утилизация использованных анодов (остатков) составляет главную часть эксплуатационных расходов на современных заводах по производству первичного алюминия электролизом.

Исходным материалом, используемым в электролизерах Холла-Эру, является оксид алюминия, также называемый глиноземом. Глинозем имеет относительно низкую растворимость в большинстве электролитов. Для того, чтобы получить достаточную растворимость глинозема, температура расплавленного электролита в электролизере должна поддерживаться высокой. В настоящее время обычные рабочие температуры для электролизеров Холла-Эру находятся в интервале 940-970°C. Для поддержания столь высоких рабочих температур в электролизере должно генерироваться значительное количество тепла, и большая часть генерируемого тепла выделяется в межполюсном пространстве между электродами. Благодаря высокой температуре электролита боковые стенки современных электролизеров для получения алюминия являются нестойкими к комбинации окислительных газов и криолитсодержащих расплавов, так что футеровка стенок электролизера должна быть защищена в процессе работы электролизера. Это обычно достигается образованием корки из застывшего пласта ван-

ны на боковых стенках. Поддержание указанного пласта обуславливает такие рабочие условия, когда высокие тепловые потери через боковые стенки являются необходимым требованием. Это дает в результате электролитическое производство, имеющее энергопотребление, которое является значительно выше теоретического минимума для получения алюминия. Высокое сопротивление ванны в межполюсном пространстве является причиной 35-45% потерь напряжения в электролизере. Уровень существующей технологии представляют электролизеры, работающие при токовых нагрузках 250-350 кА с энергопотреблением около 13 кВтч/кг Al и выходом по току 94-95%.

Углеродные катоды, используемые в традиционных электролизерах Холла-Эру, подвержены натриевому набуханию и эрозии, причем то и другое вызывает снижение срока службы электролизера.

Как отмечалось, имеются несколько хороших оснований для улучшения конструкции электролизера и электродных материалов, используемых в электролизерах для получения алюминия, и было сделано несколько попыток получить указанные улучшения. Одним возможным решением, направленным на преодоление тех проблем, с которыми сталкиваются в используемых в настоящее время электролизерах Холла-Эру, является введение так называемых смачивающихся (или инертных) катодов. Введение смачивающихся алюминием катодов предложено в нескольких патентах, среди которых патенты США №№ 3400036, 3930967 и 5667664. Все патенты в данной области изобретения направлены на снижение энергопотребления в процессе электролиза алюминия путем внедрения так называемых смачивающихся (смачиваемых) алюминием катодных материалов. Снижение энергопотребления в процессе электролиза достигается конструкцией электролизера с так называемыми дренажными катодами (т.е. катодами, с которых расплавленный алюминий сливают с помощью дренажа), обеспечивающими работу электролизера без наличия алюминиевой ванны. Большая часть патентов относится к модернизации традиционных электролизеров типа Холла-Эрулта, хотя некоторые предлагают введение новых конструкций электролизеров. Смачивающиеся катоды предлагается изготавливать из так называемых тугоплавких твердых материалов, ТТМ (от английского Refractory Hard Materials RHM), например, боридов, нитридов и карбидов переходных металлов, а также в качестве пригодных инертных катодов предлагаются ТТМ-силициды. ТТМ-катоде легко смачиваются алюминием, и поэтому тонкая пленка алюминия может сохраняться на поверхности катодов в процессе электрохимического получения алюминия в конструкциях с дренажными катодами. Благодаря высокой стоимости ТТМ-материалов

получение композитов ТТМ/графит, например, композита TiB₂-C, представляет собой конкурентноспособный альтернативный материал для дренажных катодов. Смачивающиеся катоды могут быть введены в предлагаемые электролизеры в виде твердых катодных структур или в виде панелей, «грибов», комков, плит и т.д. Эти материалы также могут быть нанесены в качестве поверхностных слоев в виде суспензий, паст и т.д., которые прикрепляются за счет адгезии к лежащей ниже подложке, обычно углеродсодержащей, в процессе запуска и предварительного нагрева электролизера или катодных элементов (смотри, например, патенты США №№ 4376690, 4532017 и 5129998). Как предложено в указанных патентах, ТТМ-катоде могут быть введены как «пре-катоде», которые частично плавают по верху лежащей ниже ванны алюминия в электролизере и как таковые снижают межполюсное расстояние, а также имеют успокаивающий эффект на движущийся в нижней части электролизера металл. Проблемы, которые, как ожидается, должны встретиться в процессе работы таких «прекатодных» электролизеров, относятся к нарушению форм, стабильности установленных элементов и долговременной стабильности работы. Brown et al. (1998) описывают успешную работу в течение относительно небольшого периода времени электролизеров Холла-Эрулта, использующих TiB₂-C-композитные смачивающиеся катоды в дренажной конфигурации, но, как известно специалистам в данной области техники, долговременная работа будет проблематичной благодаря растворению TiB₂, приводящему к удалению смачивающегося катодного слоя на верху углеродных катодных блоков. Введение смачивающихся катодов и так называемых «прекатодов» в электролизеры Холла-Эру с их горизонтальным расположением электродов, однако, не приводит к использованию малой площади указанными электролизерами.

С инертным анодом общая реакция электрохимического получения алюминия будет следующей:



До сих пор нет промышленных электролизеров с инертными анодами, которые бы успешно работали в течение длительных периодов времени. Много попыток было сделано, чтобы найти оптимальный инертный анодный материал и ввести указанные материалы в электролизеры, а также были предложены многочисленные патенты на различные инертные анодные материалы для электрохимического получения алюминия. Большая часть предложенных инертных материалов является материалами на основе оксида олова и ферритов никеля, причем анодами могут быть чистый оксидный материал или материал типа кермета. Первая работа по инертным анодам была инициирована Холлом (С.М. Hall), который работал с металлической

медью (Cu) в качестве возможного анодного материала в его электролизерах. Вообще говоря, инертные аноды могут быть разделены на металлические аноды, керамические аноды на основе оксидов и керметы, основанные на комбинации металлов и оксидных керамик. Предложенные оксидсодержащие инертные аноды могут быть изготовлены на основе одного или более оксидов металлов, причем оксиды могут иметь различные функциональные свойства, как, например, химическая «инертность» к криолитсодержащим расплавам и высокая удельная электропроводность. Предполагаемое различное поведение оксидов в жестких условиях электролиза является, однако, проблематичным. Металлическая фаза в керметных анодах может, вероятно, быть отдельным металлом или комбинацией нескольких металлов (металлических сплавов). Главной проблемой всех предлагаемых анодных материалов является их химическая стойкость к сильно коррозионной среде благодаря выделению чистого газообразного кислорода (1 бар) и криолитсодержащему электролиту. Для преодоления трудностей анодного растворения в электролите было предложено введение компонентов анодного материала (патент США № 4504369) и самогенерирующей/самовосстанавливающейся смеси оксифторидных соединений на основе церия (патенты США №№ 4614569, 4680049 и 4683037) в качестве возможных ингибиторов электрохимической коррозии инертных анодов. Однако, никакие из этих систем не продемонстрировали себя в качестве жизнеспособных решений.

При работе электролизеров с инертными анодами одной часто возникающей проблемой является накапливание элементов анодного материала в получаемом алюминии. Некоторые патенты пытаются решить указанные проблемы за счет предлагаемого снижения площади поверхности катода, т.е. поверхности получаемого алюминия. Сниженная площадь поверхности алюминия, которая открыта и подвержена воздействию электролитической ванны, будет снижать поглощение растворенных компонентов анодного материала металлом, а значит увеличивать срок службы оксидно-керамических (или металлических, или керметных) анодов в электролизерах. Все это среди прочих описано в патентах США №№ 4392925, 4396481, 4450061, 5203971, 5279715 и 5938914 и в GB 2076021.

Другими публикациями, относящимися к данной области техники, являются следующие: Haupin W. and Kvande H., "Thermodynamics of electrochemical reduction of alumina", *Light Metals*, 2000, 379-384. Pawlek R.P., "Aluminium wettable cathodes: An update", *Light Metals*, 1998, 449-454. Brown G.D., Hardie G.J., Shaw R.W. and Taylor M.P., "TiB₂ coated aluminium reduction cells: Status and future direction of coated cells in Comalco". *Proceedings of the 6th Australasian Al*

Smelting Workshop, Queenstown, New Zealand, November 26, 1998.

Введение инертных анодов и смачивающихся катодов в существующие электролизеры Холла-Эру будет иметь значительное влияние на снижение выделения парниковых газов, подобных CO₂, CO и PFC, в производстве алюминия. Также потенциально значительным будет снижение подводимой энергии в том случае, если удастся использовать конструкцию с дренарованным катодом. Однако для того, чтобы реально осуществить значительный прогресс в оптимизации электролитического производства алюминия, как инертные (неизменяющиеся или стабилизированные по размерам) аноды, так и смачивающиеся катоды должны быть введены в новую конструкцию электролизеров. Новые конструкции электролизеров могут быть разделены на две группы: конструкции, относящиеся к модернизации существующих электролизеров типа Холла-Эру, и полностью новые конструкции электролизеров.

Патенты, рассматривающие разработку модернизированных или улучшенных электролизеров Холла-Эру, среди других описаны в патентах США №№ 4504366, 4596637, 4614569, 4737247, 5019225, 5279715, 5286359 и 5415742, а также в GB 2076021. Все указанные патенты направлены на решение проблем, встречающихся благодаря высоким тепловым потерям в существующих электролизерах Холла-Эру, при этом процесс электролиза осуществляется при сниженных межполюсных расстояниях. Некоторые из предложенных конструкций являются к тому же эффективными относительно снижения площади поверхности слоя жидкого металлического алюминия, которая открыта и подвержена воздействию электролита. Однако только несколько предложенных конструкций направлены на решение проблемы низкого отношения производительности к площади у электролизеров Холла-Эру. Среди других патенты США №№ 4504366, 5279715 и 5415742 пытаются решить указанную проблему путем внедрения вертикальных электродных конфигураций с увеличением общей электродной поверхности электролизера. Указанные три патента также предлагают использование биполярных электродов. Главной проблемой конструкции электролизера, предложенной в указанных патентах, однако, является требование по наличию большой ванны алюминия на дне электролизера для обеспечения электрического контакта с катодами. Это будет делать электролизер чувствительным к воздействию магнитных полей, создаваемых системой шин (ошиновкой), и поэтому может вызвать местное закорачивание электродов.

Патенты США №№ 4681671, 5006209, 5725744 и 5938914 описывают новые конструкции электролизеров для электрохимического получения алюминия. Также патенты США №№ 3666654, 4179345, 5015343, 5660710 и 5953394 и

Норвежский патент № 134495 описывают возможные конструкции электролизеров для получения легких металлов, хотя один или более из указанных патентов ориентированы на получение магния. Большинство принципов конструирования указанных электролизеров применимы к мультимонопольным и бипольным электродам. Общим знаменателем всех предложенных выше конструкций электролизеров является вертикальная конфигурация электрода для использования так называемого эффекта подъемной силы газа. Когда газ выделяется на аноде, он поднимается к поверхности электролита, создавая тяговое усилие, которое может быть использовано для «прокачивания» электролита в электролизере. Путем соответствующего расположения анодов и катодов указанная подъемная сила газа, создающая поток электролита, может регулироваться. Все указанные предыдущие патенты заявляют улучшенный выход по току, улучшенное качество металла с точки зрения чистоты и улучшенные характеристики разделения металл-газ. Однако с целью отделения получаемого металла, который является более плотным, чем электролит, одним общим признаком предыдущих патентов, как, например, выражено в патенте США № 5660710, является то, что разделение или перегородка не простирается достаточно глубоко в электролит для выполнения указанной задачи. Кроме того, некоторые из патентов, например, Норвежский патент № 134495, вводят элемент, обозначаемый термином «газоотделительная камера и, только лишь путем увеличения высоты свободного объема между уровнем электролита выше электродов и крышкой электролизера. Указанное изменение конструкции, однако, является недостаточным для обеспечения удаления мелкодисперсных пузырьков кислорода из электролита благодаря высоким скоростям электролита в зонах непосредственно выше и рядом с кислородвыделяющими анодами в электролизере.

Кроме того, все приведенные патенты, а также патент США № 6030518, отмечают снижение температуры ванны по сравнению с обычными температурами электролизера Холла-Эру как средство легкого снижения скоростей коррозии анода в электролизерах. Использование эффекта подъемной силы газа и конструкции так называемых верхних и нижних проходов для текучей среды также описано в патенте США № 4308116, специально относящемся к получению магния.

Патент США № 4681671 описывает новую конструкцию электролизера с горизонтальным катодом и несколькими лопаткообразными вертикальными анодами, при этом такой электролизер работает при низких температурах электролита и с плотностью анодного тока около или ниже критического порогового значения, при котором кислородсодержащие анионы разряжаются, предпочтительно, до фторидных

анионов. С помощью принудительной или естественной конвекции расплав циркулирует в разделительную камеру или разделительную установку, в которую вводят глинозем перед тем, как расплав циркулирует обратно в электролизный отсек. Хотя в предложенной конструкции общая площадь поверхности анода является высокой, эффективная поверхность анода является небольшой и ограниченной ввиду низкой электропроводности анодного материала по отношению к электролиту. Это значительно ограничивает используемую анодную площадь поверхности и приводит к высоким скоростям коррозии на эффективной анодной поверхности.

Конструкция электролизера, предложенная в патенте США № 5938914, состоит из инертных анодов и смачивающихся катодов в полностью закрытой компоновке для свободного от пласта застывшей ванны электрохимического получения алюминия. Электролизер, предпочтительно, сконструирован с множеством чередующихся вертикальных анодов и катодов с соотношением площадей анодной и катодной поверхности 0,5-1,3. Температура ванны находится в интервале от 700 до 940°C с предпочтительным рабочим интервалом 900-920°C. Электродная сборка имеет наружные стенки, которые определяют нижний проход и верхний проход для потока электролита, созданного за счет эффекта подъемной силы газа, получаемого в виде пузырьков кислорода на аноде (анодах). Свод размещен выше анодов и предназначен для сбора газа и направления выделившегося кислорода в верхний проход, предусмотренный в электролизной камере. Крайние катоды электрически соединены с катодным выводом электродной сборки, тогда как любые чередующиеся катодные пластины электрически соединены с крайними катодными пластинами с помощью ванны алюминия на «полу» электролизера.

Электролизер для получения алюминия с вертикальными электродами и «дренажным колодцем» для сбора металла, созданным в дренированном полу электролизера, предложен в патенте США № 5006209. Принцип работы электролизера был специально разработан для анодов на основе металла и смачивающихся катодов, причем процесс электролиза протекает во фторсодержащем электролите при низких температурах, и при этом алюминиевая руда является твердой, а растворяющийся глинозем поддерживается в виде суспензии в электролите. Снова режим конвекции электролита в электролизере создается так называемым эффектом подъемной силы газа благодаря кислородвыделяющим анодам. Сам пол электролизера является вспомогательным нерасходуемым анодом (или же аноды могут иметь обратную Т-образную форму) и является как таковой кислородвыделяющим «донным» анодом. Возможной проблемой данной конструкции является то, что алюминий, получаемый на катодах и стекаю-

щий вниз, будет подвергаться воздействию кислорода газа, получаемого на «донном» аноде, и поэтому будет вносить вклад в снижение выхода по току в результате обратной реакции. Кроме того, если алюминий приходит в контакт с оксидным слоем на металлическом аноде, имеет место экзотермическая реакция между алюминием и окисленным анодным слоем. Это вносит вклад в потерю выхода по току в электролизере, а также в повреждение анода с последующим загрязнением полученного металла. Другой проблемой, которая, как ожидается, встречается в процессе долговременной работы электролизера, описанного в патенте США № 5006209, является накопление глинозема содержащего осадка на дне электролизера. Данная проблема, как ожидается, может быть вызвана низкой растворимостью глинозема при предполагаемых рабочих температурах и проблемами по поддержанию глинозема свободно суспендированным в электролизере в процессе изменения рабочих условий электролизера (т.е. температурных колебаний, колебаний состава ванны и колебаний качества глинозема).

Патент США № 5725744 предлагает иной принцип новой конструкции электролизера для получения алюминия. Электролизер сконструирован для предпочтительной работы при низких температурах и, таким образом, требует работы при низких плотностях анодного тока. Инертные электроды и смачивающиеся катоды расположены в электролизере вертикально или практически вертикально, таким образом, сохраняя приемлемую площадь, занимаемую электролизером. Электроды размещены и выровнены в виде нескольких перемежающихся рядов, смежных с боковыми стенками электролизера, или, альтернативно, в виде единственного ряда мультимонополярных электродов вдоль его длины. Площадь поверхности анода и, возможно, площадь катода увеличиваются за счет использования пористой или сетчатой скелетной структуры, причем анодные выводы выведены сверху электролизера, а катодные выводы выведены из днища или нижних боковых стенок. Электролизер работает с ванной жидкого алюминия на полу электролизера. Дистанционирующие вставки используют между или смежно с электродами для поддержания постоянного межполюсного расстояния и для обеспечения желаемого режима течения электролита в электролизере, т.е. движения вверх потока электролита в межполюсном пространстве. Электролизер сконструирован, вероятно, с кожухом электролизера, который расположен снаружи электродов и который обеспечивает движение электролита вниз. Глинозем подают в электролизер именно в кожух электролизера с потоком электролита, направленным вниз. Согласно пониманию настоящих авторов, одной из главных проблем, относящихся к предложенной в указанном патенте США конструкции электролизера, яв-

ляются недостатки, связанные с разделением полученного металла и электролита. Предписывается, что большая ванна жидкого алюминия должна находиться на уровне пола электролизера, поэтому, также как и в других подобных конструкциях электролизеров, большая площадь расплавленного алюминия находится в контакте с электролитом, увеличивая накопление растворенного анодного материала в полученном металле и способствуя растворению алюминия в электролите. Последняя проблема будет снижать выход по току электролизера в результате обратной реакции с растворенными частицами окислительного газа, а первая ведет к снижению качеству металла.

В гидродинамике хорошо установленным фактом является то, что течение жидкой системы определяется равновесием между движущей силой потока жидкости и сопротивлением течению жидкости в компонентах (составных частях) системы. Кроме того, в зависимости от конфигурации скорость на местных участках течения может быть ориентирована в одном и том же направлении, но иногда может быть ориентирована в направлении, противоположном направлению движущей жидкости силы. Данный принцип среди других упомянут в патентах США №№ 3755099, 4151061 и 4308116. Наклонные электродные поверхности используют для улучшения/облегчения отвода или дренажа пузырьков газа с анода и расплавленного металла с катода. Следовательно, конструкция электролизеров с вертикальными или почти горизонтальными электродами как мультимонополярной, так и биполярной конфигурации, в которых постоянное межполюсное расстояние и эффект подъемной силы газа используются для создания принудительной конвекции потока электролита, не является новой. Патенты США №№ 3666654, 3779699, 4151061 и 4308116 среди других используют принципы такой конструкции, причем два последних патента также дают описания использования «верхних и нижних проходов» для впуска и выпуска потока электролита. Патент США № 4308116 также предлагает использование разделительной стенки для улучшенного разделения получаемого металла и газа.

Целью настоящего изобретения является создание способа и электролизера для получения алюминия электролизом алюминиевой руды, предпочтительно оксида алюминия, в расплавленном фторидном электролите, предпочтительно на основе криолита, при температурах в интервале 680-980°C. Указанный способ предназначен для преодоления проблем, относящихся к существующей промышленной технологии электрохимического получения алюминия, и создания коммерчески и экономически жизнеспособного способа для указанного производства. Это означает такую конструкцию электролизера с необходимыми для электролизера компо-

нентами, которая обеспечивает снижение энергопотребления, снижение общих издержек производства, и в то же время поддержание высокого выхода по току. Компактная конструкция электролизера получается при использовании не изменяющихся в размерах анодов (т.е. с остающимися в процессе электролиза постоянными размерами) и смачивающихся (смачиваемых) алюминием катодов. Внутренний поток электролита предназначен для достижения высокой скорости растворения глинозема даже при низких температурах электролита и хорошего разделения двух продуктов, образующихся в процессе электролиза. Проблемы, свойственные электролизерам согласно вышеуказанным патентам (патенты США №№ 4681671, 5006209, 5725744 и 5938914), также не встречаются в данном изобретении благодаря более усовершенствованной конструкции электролизера.

Важнейший принцип настоящего изобретения, относящегося к электролизеру для осуществления электролиза алюминия и к принципу конструирования электролизера для электрохимического получения алюминия, состоит в том, что два продукта, т.е. алюминий и кислород, должны быть эффективно собраны с минимальными потерями, обусловленными рекомбинацией указанных продуктов. Препятствием для указанной рекомбинации является быстрое и полное разделение алюминия и кислорода, т.е. отделение их друг от друга. Поставленная задача реализуется посредством принудительной конвекции металла и газа/электролита в противоположных направлениях таким образом, чтобы достигнуть максимальных различий фактических векторов скоростей двух продуктов.

Указанные и другие преимущества могут быть достигнуты путем использования изобретения, определенного в прилагаемой формуле изобретения.

В последующем изобретение будет дополнительно описано с помощью примера и чертежей, среди которых:

на фиг. 1 схематически показано вертикальное сечение электролизера согласно изобретению вдоль электролизного отсека,

на фиг. 2 показано вертикальное сечение поперек электролизера, показанного на фигуре 1.

На фиг. 1 и 2 показан электролизер для электрохимического получения алюминия, содержащий аноды 1 и катоды 2, погруженные в электролит Е, содержащийся в электролизной камере 22. При работе электролит отделяется от поднимающихся вверх газовых пузырьков 15 (фиг. 2) за счет отклонения (т.е. изменения направления движения) в направлении, более или менее перпендикулярном потоку газа в межполюсном пространстве 18 (фиг. 1) между чередующимися мультимонопольными или бипольными электродами, причем указанный газ выделяется на поверхности инертного анода 1.

Электролит, содержащий некоторое количество пузырьков (15) кислорода меньшего размера, отклоняется в направлении газоотделительной камеры 14 (фиг. 2), проходя через одно или более отверстий 12 в перегородке 9. В указанной камере скорость потока электролита снижается для улучшения газоотделения. Свободный от газа электролит затем идет в электролизную камеру через соответствующие отверстия 13 в перегородке 9, обеспечивая поток «свежего» электролита в межполюсном пространстве 18. В принципе, разделительная стенка или перегородка 9 может быть сконструирована без отверстий (12, 13), и в этом случае циркуляция электролита между электролизной камерой 22 и газоотделительной камерой 14 может быть достигнута за счет ограничения протяженности перегородки. На практике это может быть достигнуто обеспечением зазора между дополнительным полом 10 и нижним концом перегородки 9, а также зазора подобных размеров между верхом перегородки 9 и верхним уровнем электролита.

Полученный алюминий будет стекать вниз по поверхностям смачивающегося алюминия катода 2 в противоположном электролиту и поднимающимся газовым пузырькам направлению. Полученный алюминий будет проходить через отверстия 17 дополнительного пола 10 электролизера и будет собираться в ванне жидкого алюминия 11, защищенной от текущего электролита в отсеке 23 для металла. Металл может быть извлечен из электролизера через подходящим образом расположенное отверстие через крышку 8 электролизера или через одну или более уравнильных труб/сифонов 19, присоединенных к электролизеру. Принципом настоящего изобретения является такое размещение электродов 1, 2 и перегородки 9, а также дополнительного пола 10 электролизера, которое позволяет достигнуть равновесия между сгенерированной пузырьками подъемной силой (эффект подъемной силы газа) с одной стороны и сопротивлением течению с другой стороны, с получением результирующего движения электролита, обеспечивающего требуемые растворение и подачу глинозема, а также разделение продуктов. Предпочтительно, перегородка 9 простирается (проходит) между двумя противоположными боковыми стенками 24, 25 электролизера. По высоте она может простирается от дна 26 или дополнительного пола 10 электролизера вверх до по меньшей мере поверхности электролита. Высота может быть ограничена, чтобы обеспечить полный обмен газа между электролизной камерой 22 и газоотделительной камерой 14.

Электролизер размещен в стальном корпусе 7 или в корпусе, выполненном из другого подходящего материала. Корпус имеет теплоизоляционную футеровку 6 и огнеупорную футеровку 5 с превосходной стойкостью к химиче-

ской коррозии под воздействием как электролита на основе фторидов, так и полученного алюминия 11. Пол электролизера формируют для создания естественного дренажа алюминия в более глубокую (т.е. расположенную ниже) ванну для легкого извлечения полученного металла из электролизера. Глинозем предпочтительным образом подают по одной или большему количеству труб 20 в область с высокой турбулентностью потока электролита в электролизной камере между электродами электролизера. Это обеспечивает быстрое и надежное растворение глинозема даже при низких температурах ванны и/или высоких относительных содержаниях криолита в электролите. При необходимости глинозем может подаваться в газоотделительную камеру 14. Электроды соединяют с периферийной системой шин (ошиновкой) посредством соединений 3, температура которых может регулироваться с помощью охлаждающей системы 4.

Отходящие газы, образовавшиеся в электролизере в ходе процесса электролиза, собираются в верхней части электролизера выше газоотделительной и электролизной камер. Отходящие газы затем могут быть выведены из электролизера через вытяжную систему 16. Вытяжная система может быть объединена с системой 20 подачи глинозема в электролизер, и горячие отходящие газы могут быть использованы для предварительного нагревания исходного глиноземного сырья. При необходимости тонкодисперсные частицы глинозема в исходном сырье могут действовать как система газоочистки, в которой отходящие газы полностью и/или частично очищаются от любых капель электролита, частиц, пыли и/или фторидных загрязняющих веществ, содержащихся в отходящих из электролизера газах. Вышедший из электролизера и очищенный газ затем подается в газоколлекторную систему (28) линии электролиза.

Настоящая конструкция электролизера обеспечивает сниженное время контакта и сниженную поверхность контакта между металлом и электролитом. Следовательно, удастся избежать нежелательных последствий ранее известных конструктивных решений, где относительно большая площадь поверхности расплавленного алюминия постоянно находится в контакте с электролитом, а поэтому становится возможным увеличенное накопление растворенного анодного материала в полученном металле. Контактная поверхность катода, т.е. стекающего вниз алюминия, может быть даже дополнительно снижена за счет уменьшения площади поверхности катода относительно площади поверхности анода. Снижение подвергающейся воздействию площади поверхности катода приведет к уменьшению уровней загрязнения анодным материалом получаемого металла, снижая, таким образом, анодную коррозию в ходе процесса электролиза. Снижение анодной коррозии

может быть также получено за счет снижения плотности анодного тока и путем снижения рабочей температуры.

Новая идея, реализованная в изобретенном электролизере, заключается во введении (внедрении) дополнительного пола электролизера. С помощью газа, получаемого на аноде, создается эффект подъемной силы газа, устанавливающий желаемый режим циркуляции электролита. Указанный режим циркуляции позволяет переносить получаемый газ вверх и в сторону от стекающего вниз алюминия. Необязательное введение диафрагм, внутренних стенок или «юбок» 21 (фиг. 1) между анодами 1 и катодами 2 может при некоторых обстоятельствах улучшить предпочтительный режим циркуляции электролита, а диафрагмы также могут снизить направленную вниз циркуляцию электролита вдоль катодных поверхностей посредством снижения естественной тенденции к движению вниз электролита. Благодаря большому объему газоотделительной камеры 14 по отношению к общему объему межполюсных пространств, газоотделительная камера будет действовать как дегазатор для любого кислородного газа, «захваченного» электролитом, позволяя, таким образом, по существу свободному от газа электролиту циркулировать обратно в электролизную камеру. Соприкосновение между электролизной камерой и газоотделительной камерой имеет место через «отверстия» в перегородке, введенной в электролизер, причем размер и положение указанных «отверстий» (12 и 13) определяют режим потока, а также скорости потока в электролизере.

Показанные мультимонополярные аноды 1 и катоды 2 могут, что очевидно, быть изготовлены в виде нескольких меньших модулей (блоков) и собраны с образованием анода или катода желательных размеров. Кроме того, за исключением крайних электродов, все чередующиеся инертные аноды 1 и смачивающиеся алюминием катоды 2 могут быть заменены биполярными электродами, которые могут быть сконструированы и расположены таким же образом. Указанное расположение приведет к тому, что крайние электроды в электролизере будут действовать как контактный анод и контактный катод соответственно. Электроды, предпочтительным образом размещают в вертикальном положении и выравнивают по отношению друг к другу, но также могут быть использованы консольные/наклонные электроды. Также в электродах могут быть применены канавки (пазы) для улучшения разделения и сбора/накопления получаемого газа и/или металла.

Непрерывная работа электролизера требует использования инертных анодов 1 с постоянными размерами. Аноды предпочтительным образом выполнены из металлов, металлических сплавов, керамических материалов, керметов на основе оксидов, оксидных керамик, металлокерамических композитов (керметов) или их ком-

бинаций, обладающих высокой удельной электропроводностью. Катоды 2 также должны быть постоянными или стабильными по размерам и смачивающимся алюминием для того, чтобы электролизер работал при постоянных межполюсных расстояниях 18, причем катоды предпочтительно выполнены из диборида титана, диборида циркония или их смесей, но могут быть также выполнены из других электропроводящих тугоплавких твердых материалов (ТТМ) на основе боридов, карбидов, нитридов или силицидов, или их комбинаций и/или композитов. Электрические соединения с анодами, предпочтительно, включены через вывод 8, как показано на фиг. 1 и 2. Соединения с катодами могут быть вставлены через крышку 8, через длинные боковые стенки 27 (фиг. 2) или через днище электролизера 26.

Изобретенный электролизер может работать при малых межполюсных расстояниях 18 со сбережением энергии в процессе электрохимического получения алюминия. Производительность электролизера является высокой, т.к. вертикальные электроды обеспечивают большие электродные площади поверхности и небольшой след, т.е. занимаемую электролизером площадь. Малые межполюсные расстояния означают, что тепло, генерируемое в электролите, снижается по сравнению с традиционными электролизерами Холла-Эру. Энергетический баланс электролизера поэтому может регулироваться конструированием надлежащей теплоизоляции 6 на стенках 24, 25, 27 и днище 26, а также на крышке 8 электролизера. Следовательно, электролизер может при необходимости работать без застывшего пласта электролита, покрывающего боковые стенки, но в таком случае предметом необходимости являются химически стойкие материалы электролизера. Однако электролизер может также работать с покрытием из застывшего пласта электролита, по меньшей мере на части (частях) боковых стенок 24, 25, 27 и днища 26 электролизера.

Избыток генерируемого тепла должен быть отведен от электролизера через водоохлаждающие электродные соединения 3, 4 и/или путем использования вспомогательных средств, подобных тепловым трубам и т.д. В зависимости от желательного теплового баланса и рабочих условий электролизера тепло, отводимое от электродов, может быть использовано для регенерации тепла/энергии. Футеровка 5 электролизера предпочтительным образом выполнена из плотно спеченных тугоплавких материалов с превосходной коррозионной стойкостью к используемому электролиту и расплавленному алюминию. Предполагаемыми материалами являются оксид алюминия, карбид кремния, нитрид кремния, нитрид алюминия и их комбинации или их композиты. Дополнительно, по меньшей мере части футеровки электролизера могут быть защищены от окислительных или

восстановительных условий использованием защитных слоев из материалов, которые отличаются от объема (основной массы) плотной футеровки электролизера, описанной выше. Такие защитные слои могут быть выполнены из оксидных материалов, например, оксида алюминия, или материалов, состоящих из соединения одного или нескольких оксидных компонентов анодного материала и, дополнительно, одного или более оксидных компонентов. Дополнительный пол 10 электролизера, перегородка 9 и диафрагма 21 также могут быть выполнены из плотно спеченных тугоплавких материалов с превосходной коррозионной стойкостью к используемому электролиту и расплавленному алюминию. Предполагаемыми материалами являются оксид алюминия, карбид кремния, нитрид кремния, нитрид алюминия и их комбинации или их композиты. Два последних элемента (9, 21) могут также использовать другие защитные материалы, по меньшей мере в части своей конструкции, причем защитные слои могут быть выполнены из оксидных материалов, например, оксида алюминия, или материалов, состоящих из соединения одного или нескольких оксидных компонентов анодного материала и, дополнительно, одного или более оксидных компонентов.

Форма и конструкция дегазирующей или газоотделительной камеры может различаться в зависимости от производственной мощности электролизера. Газоотделительная камера может в действительности состоять из нескольких камер, помещенных на любой боковой стороне электролизной камеры, или состоять из одной или более камер, разделяющих два смежных электролизных отсека, или состоять из одной или более камер, расположенных вдоль и рядом с электролизной камерой, как показано на фиг. 2. Газоотделительная камера также может быть открыта в процессе работы для дренажа/удаления любого осадка глинозема, накопившегося в электролизере.

Изобретенный электролизер предназначен для работы в интервале температур от 680 до 970°C и, предпочтительно, в интервале 750-940°C. Низкие температуры электролита являются достижимыми при использовании электролита на основе фторида натрия и фторида алюминия, возможно, в комбинации с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов. Состав электролита выбран для получения (относительно) высокой растворимости глинозема, низкой температуры ликвидуса и подходящей плотности для улучшения разделения газа, металла и электролита. В одном варианте осуществления электролит содержит фторид натрия и фторид алюминия с возможными дополнительными фторидами металлов группы 1 и 2 Периодической системы химических элементов согласно системе IUPAC и с возможными компонентами на основе галогенидов щелочных и

щелочноземельных металлов при мольном соотношении фторид:галогенид 2,5, и при этом мольное соотношение NaF/AlF_3 находится в интервале от 1 до 3, предпочтительно - в интервале 1,2-2,8.

Необходимо понимать, что предложенный электролизер для получения алюминия, как представлено в примере со ссылками на фигуры 1 и 2, представляет только один частный вариант электролизера, который может быть использован для осуществления способа электролиза согласно настоящему изобретению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения металлического алюминия из электролита (E), содержащего оксид алюминия, путем проведения электролиза по меньшей мере в одной электролизной камере (22), содержащей указанный электролит, по меньшей мере один инертный анод (1) и по меньшей мере один смачиваемый катод (2), причем на аноде происходит выделение газообразного кислорода, а на катоде - алюминия, при этом газообразный кислород устанавливает режим течения электролита вверх, а полученный алюминий стекает вниз под действием силы тяжести, отличающийся тем, что поток электролита, содержащего газообразный кислород, дополнительно направляют из электролизной камеры в сообщающуюся с ней газоотделительную камеру (14), таким образом устанавливая режим течения электролита между указанной электролизной камерой (22) и указанной газоотделительной камерой (14).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что режимом течения электролита управляют с помощью по меньшей мере одной перегородки, внутренней стенки или «юбки» (9), отклоняющей текущий вверх электролит в электролизной камере (22) в газоотделительную камеру (14).

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что отделенный газ удаляют из газоотделительной камеры (14) с помощью средств отвода газа.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что полученный металл отводят с катодов (2) в ванну (11) алюминия в днище электролизера и удаляют из электролизера с помощью подходящих средств для слива металла.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура электролита находится в интервале 680-970°C.

6. Электролизер для осуществления способа по п.1, содержащий по меньшей мере одну электролизную камеру (22), заполненную электролитом, и установленные в ней по меньшей мере один инертный анод (1) и по меньшей мере один смачиваемый катод (2), отличающийся тем, что он дополнительно содержит газоотделительную камеру (14), сообщающуюся с указанной электролизной камерой (22).

7. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что между электролизной камерой (22) и газоотделительной камерой (14) размещена перегородка (9), причем указанная перегородка имеет по меньшей мере одно сквозное отверстие (12, 13).

8. Электролизер по п.7, отличающийся тем, что перегородка (9) имеет по меньшей мере одно верхнее отверстие (12), позволяющее газосодержащему электролиту течь из электролизной камеры (22) в газоотделительную камеру (14), и по меньшей мере одно нижнее отверстие (13), через которое отделенный от газа электролит возвращается в электролизную камеру (22).

9. Электролизер по п.7, отличающийся тем, что перегородка (9) выполнена из оксида алюминия, нитрида алюминия, карбида кремния, нитрида кремния, их комбинаций или их композитов.

10. Электролизер по п.7, отличающийся тем, что перегородка (9) выполнена из оксидных материалов.

11. Электролизер по п.7, отличающийся тем, что перегородка (9) выполнена из оксида или материалов, состоящих из соединения одного или нескольких оксидных компонентов анодного материала и дополнительно одного или более оксидных компонентов.

12. Электролизер по п.7, отличающийся тем, что перегородка (9) простирается между двумя противоположными боковыми стенками (24, 25) электролизера, причем по высоте она может простираться от днища (26) или дополнительного пола (10) электролизера и вверх до по меньшей мере верхнего уровня электролита.

13. Электролизер по п.7, отличающийся тем, что перегородка (9) имеет вертикальную протяженность и, кроме того, расположена так, что ниже нижнего конца перегородки (9) предусмотрен проход и при этом проход подобных размеров предусмотрен между верхним концом перегородки (9) и верхним уровнем электролита (E).

14. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что газоотделительная камера (14) имеет достаточно большой объем для такого снижения скоростей течения электролита, которое достаточно для отделения любого газа, содержащегося в электролите.

15. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что одна или более газоотделительных камер (14) могут быть размещены рядом и вдоль по меньшей мере одной боковой стороны электролизера.

16. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что газоотделительная камера (14) соединена по меньшей мере с одной газовытяжной системой (16) для удаления и сбора газов из камеры.

17. Электролизер по п.16, отличающийся тем, что газовытяжная система (16) соединена с системой (20) подачи глинозема для утилизации

тепла горячих отходящих газов путем нагревания исходного глиноземного сырья и/или для очистки отходящих из электролизера газов частицами глинозема с удалением фторидных паров, фторидных частиц и/или пыли перед поступлением в газоколлекторную систему (28).

18. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что электролизная камера (22) содержит дополнительный пол (10), снабженный по меньшей мере одним отверстием (17), предпочтительно расположенным ниже катода (катодов), за счет чего алюминий имеет возможность проходить через указанное отверстие и собираться в отсеке (23) для металла, предусмотренном ниже указанного пола.

19. Электролизер по п.18, отличающийся тем, что материал дополнительного пола (10) выбран из нитрида алюминия, карбида кремния, нитрида кремния, оксидных материалов, тугоплавких твердых материалов на основе боридов, карбидов, нитридов, силицидов или их комбинаций, или их композитов.

20. Электролизер по п.18, отличающийся тем, что указанный алюминий в отсеке (23) для металла может быть извлечен из электролизера через одну или более уравнивающих труб или сифонов (19), присоединенных к электролизеру.

21. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что аноды (1) и катоды (2) являются электродами монополярного типа, размещенными чередующимся образом и, кроме того, установленными вертикально или наклонно.

22. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что аноды и катоды являются электродами биполярного типа, установленными вертикально или наклонно.

23. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что аноды и/или катоды состоят из множества меньших модулей, объединенных в один больший модуль.

24. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что аноды выполнены из не изменяющихся в размерах материалов, предпочтительно керметов, на основе оксидов, металлов, металлических сплавов, оксидных керамик, их комбинаций или их композитов.

25. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что катоды выполнены из электропроводящих тугоплавких твердых материалов (ТТМ) на основе боридов, карбидов, нитридов, силицидов или их смесей.

26. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что главные поверхности анодов и катодов расположены смежно с короткой боковой стенкой электролизера.

27. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что он имеет футеровку, которая предпочтительно состоит из электронепроводящего материала.

28. Электролизер по п.27, отличающийся тем, что материал футеровки электролизера выбран из оксида алюминия, нитрида алюминия,

карбида кремния, нитрида кремния и их комбинаций или их композитов.

29. Электролизер по п.27, отличающийся тем, что футеровка электролизера выполнена из оксидных материалов.

30. Электролизер по п.27, отличающийся тем, что по меньшей мере часть футеровки электролизера выполнена из оксида или материалов, состоящих из соединения одного или нескольких оксидных компонентов анодного материала, и дополнительно одного или более оксидных компонентов.

31. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что аноды и/или катоды соединены с периферийной системой шин для электропитания, при этом соединения могут быть подведены через крышку, боковые стороны или днище электролизера.

32. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что соединения анодов и/или катодов охлаждаются с обеспечением теплообмена и/или регенерирования тепла от указанного анода/катода и/или регулирования температуры.

33. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что соединения анодов и/или катодов охлаждаются с помощью водяного охлаждения или других жидких хладагентов, газовым охлаждением или с использованием тепловых труб.

34. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что он содержит по меньшей мере одну трубу для подачи глинозема, причем ее выпуск расположен либо в месте, близком к участку высокой турбулентности в электролите, а предпочтительно в межполюсном пространстве между одним анодом и одним катодом, либо в газоотделительной камере.

35. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что режим течения электролита может быть улучшен путем введения по меньшей мере одной диафрагмы, внутренней стенки или «юбки» (21), расположенной между по меньшей мере одним анодом и по меньшей мере одним катодом и отклоняющей текущий вверх электролит в газоотделительную камеру (14).

36. Электролизер по пп.6 и 35, отличающийся тем, что диафрагма (21) выполнена из оксида алюминия, нитрида алюминия, карбида кремния, нитрида кремния, их комбинаций или их композитов.

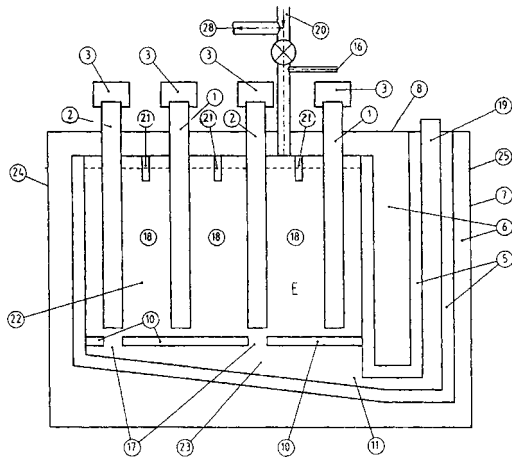
37. Электролизер по пп.6 и 35, отличающийся тем, что диафрагма (21) выполнена из оксидных материалов.

38. Электролизер по пп.6 и 35, отличающийся тем, что диафрагма (21) выполнена из оксида или материалов, состоящих из соединения одного или нескольких оксидных компонентов анодного материала, и дополнительно одного или более оксидных компонентов.

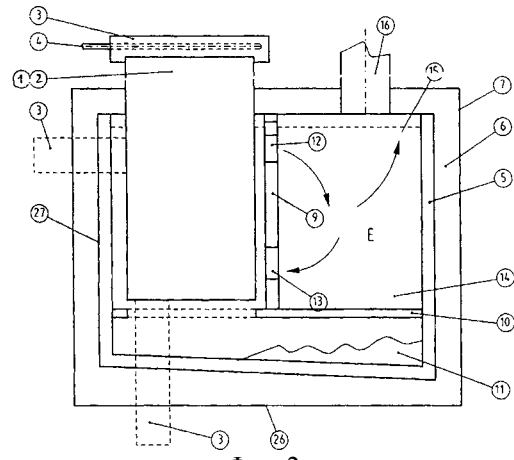
39. Электролизер по п.6, отличающийся тем, что электролит содержит смесь фторида натрия и фторида алюминия с возможными дополнительными фторидами металлов группы I и

II Периодической системы химических элементов согласно системе IUPAC и возможными компонентами на основе галогенидов щелочных или щелочно-земельных металлов при мольном

соотношении фторид/галогенид 2,5, и при этом мольное соотношение NaF/AlF_3 находится в интервале от 1 до 3, предпочтительно в интервале 1,2-2,8.



Фиг. 1



Фиг. 2

