

J. CZOCHRAŁSKI i W. GAWLIKOWSKI

Przyczynek do badań nad elektrolityczną rafinacją aluminjum w stopionych chlorkach

*Etudes sur la raffination électrolytique de l'aluminium
dans un mélange de chlorures fondus*

T R E Ś Ć: Niniejszą pracę poświęcono zagadnieniu polepszania osadu aluminjum, wydzielającego się na katodzie podczas prowadzenia elektrolizy w mieszaninie stopionych chlorków: glinowego, sodowego i innych. Po przeprowadzeniu szeregu doświadczeń nad działaniem rozmaitych czynników na strukturę osadu katodowego stwierdzono, że ważny wpływ wywierają drobne ilości wody w elektrolicie. W razie obecności pewnej ściśle określonej zawartości wody można w czasie elektrolizy otrzymać aluminjum na katodzie w postaci zwartej i jednolitej powłoki, nie przekraczającej jednak grubości kilku dziesiętnych milimetra.

Wstęp. Rafinacja aluminjum.

Elektroliza chlorku glinowego budzi duże zainteresowanie nie tyle ze względu na możliwość stosowania jej celem produkcji aluminjum ile na rafinację surowego metalu. Obecnie, obok chemicznych i fizycznych sposobów oczyszczania aluminjum, możemy rozróżnić następujące metody elektrolityczne:

1. Rafinacja w temperaturze 960 do 1100°. Aluminjum, zarówno surowe, jak i oczyszczone, znajduje się w wannie elektrolitycznej w stanie stopionym.

2. Rafinacja w temperaturze około 600°. W tym przypadku katoda (aluminjum rafinowane) jest w stanie stałym, anoda zaś w stanie stopionym. W celu obniżenia punktu topnienia metalu anodowego do aluminjum dodaje się miedzi, krzemu lub cynku. Otrzymany w ten sposób stop topi się poniżej 600°.

3. Rafinacja w temperaturze 150 do 300°. Elektrolit tworzą stopione sole: $AlCl_3$, $NaCl$, KCl , oraz chlorki, siarczki lub tlenki innych metali.

4. Rafinacja w temperaturze pokojowej. Proces prowadzi się w roztworze bromku glinowego w cieczach organicznych.

Znaczenie techniczne posiadają obecnie tylko dwie pierwsze z wymienionych metod; ostatnia nie budzi nadziei, trzecia zaś, która jest tematem niniejszej pracy, znajduje się w stadium prób laboratoryjnych i półfabrycznych.

Towarzystwo „Aluminium Industrie A. G.” w Neuhausen stosuje jakoby następującą metodę rafinacji¹⁾: Elektrolit o składzie: 1 mol chlorku sodowego, 1 mol chlorku potasowego, 1,3 do 1,5 mola chlorku glinowego z dodatkiem 0,05 do 0,1 g chlorku ołowiawego na litr, podlega elektrolizie w temperaturze 150°. Na katodzie wydziela się aluminjum w postaci zwartej, lecz zawierające domieszkę 0,2% ołowiu²⁾.

Badacze rosyjscy: Płotnikow^{3) 4)}, Fortunatow⁴⁾, Sjusskin⁴⁾, Maschowetz⁵⁾ i inni usiłowali

¹⁾ J. Weber, A. Zeerleder i W. D. Treadwell, D. R. P. 484196 (1926).

²⁾ V. Engelhardt: Handbuch der technischen Elektrochemie, t. III., S. 384 (Lipsk, 1930).

³⁾ W. A. Płotnikow, Z. Elektrochem., 37, 83 (1931).

⁴⁾ W. A. Płotnikow, N. S. Fortunatow i N. M. Sjusskin, Legkije metally 1, 24, Nr. 8, (1932).

⁵⁾ W. P. Maschowetz, Żurnał chim. promyszlennosti, 1476 (1930).

opanować omawiane zagadnienie laboratoryjnie. Prace ich można streścić w następujących punktach:

1) Osad aluminium, wydzielony na katodzie podczas elektrolizy stopionych chlorków, posiada luźną budowę gąbczastą lub dendrytyczną. Tylko na miedzianych i żelaznych katodach można otrzymać zwartą masę metalu.

2) W elektrolicie o składzie: $NaCl \cdot AlCl_3$, przy gęstości prądu 1 do $1,5 A/dm^2$, oraz przy użyciu katody żelaznej lub miedzianej, można wydzielić aluminium w postaci zwartej i jednolitej warstwy o grubości 0,04 do 0,05 mm.

3) Aluminium, rafinowane w powyższy sposób, zawiera 0,043 do 0,060% Fe , 0,23% Si i 0,015% Na .

4) Zmiana temperatury, wprowadzenie różnych dodatków do elektrolitu, zastosowanie wirującej katody, nie przyczyniają się do polepszenia osadu.

Zdaniem *Sjusskina* zanieczyszczenia, wykryte w aluminium rafinowanym, nie zostały przeniesione na katodę drogą elektrolityczną, lecz przedostały się do niej na drodze mechanicznej lub na drodze dyfuzji cząsteczek koloidalnych. Na podstawie powyższych obserwacji autor twierdzi, że w zasadzie możliwym jest otrzymywanie rafinowanego aluminium o praktycznie 100%-owej czystości. Z innych zalet metody chlorkowej należy wymienić niską temperaturę elektrolizy i dobrą przewodność elektrolitu, a zatem małe zużycie energii. Jedynie trudność otrzymywania zwartych i dowolnie grubych osadów Al na katodzie zapobiega przemysłowemu rozpowszechnieniu rafinacji w stopionych chlorkach.

Część doświadczalna.

Elektrolizę prowadzono w szerokiej probówce pyrexowej, zaopatrzonej w manometr rtęciowy i regulator ciśnienia. Probówkę ogrzewano zapomocą łaźni olejowej z termoregularem elektrycznym.

Doświadczenia rozpoczęto od wykonania serii elektroliz według wskazówek *Plotnikowa*, *Fortunatowa* i *Sjusskina*¹⁾ przyczem stwierdzono występowanie tych samych zjawisk, które opisali wymienieni badacze. Aluminium wydzielało się zawsze w postaci masy gąbczastej lub krystalicznej, luźno związanej z katodą.

¹⁾ L. c.

Wpływanie na charakter wydzielanego osadu nie było możliwe; w jednakowych warunkach otrzymywano raz dendryty, innym zaś razem osad gąbczasty. Należało więc przypuścić, że wchodziły tu w grę pewne nieuchwytnie czynniki uboczne. Naogół stwierdzono jednak, że w miarę wzrostu gęstości prądu metal wydziela się częściej w postaci gąbczastej (rys. 1, Pl. IV). Stosując katodę miedzianą otrzymano ściśle przylegającą i jednolitą warstewkę Al o grubości 0,03 do 0,05 mm (rys. 2, Pl. V).

Następnie wykonano szereg doświadczeń nad wpływem chlorku ołowianego na strukturę osadu elektrolitycznego, wzorując się na wyżej wspomnianej metodzie „Aluminium Industrie A. G”. Jako elektrolit służyła mieszanina $AlCl_3 + KCl + NaCl$ z dodatkiem rozmaitych zawartości $PbCl_2$ w granicach od 0,005 do 1%. Otrzymywano w tych warunkach warstwę nieco silniej przylegającą do katody, lecz również niedostatecznie zwartą. Ponieważ podczas elektrolizy wydziela się wraz z aluminium i ołów, więc elektrolit ubożeje w jony Pb . Aby tego uniknąć, próbowano zastosować dodatkową anodę ołowianą, przez którą przepuszczono taką ilość prądu, że stężenie chlorku ołowianego w elektrolicie pozostawało w przybliżeniu niezmiennie. Odnośne próby wykonano, stosując gęstość prądu 1 do $10 A/dm^2$. Ilość prądu, przepływającego przez dodatkową anodę ołowianą, zmieniano w zakresie od 0,1 do 50% ogólnej energii elektrycznej. Początkowa zawartość chlorku ołowiu w elektrolicie wynosiła 0,05 do 1%. Wszystkie próby dały wynik ujemny; metal osadzał się w postaci ciemnej, porowatej masy (rys. 3, Pl. V).

Przeprowadzono również doświadczenia z pomocniczą anodą miedzianą i w obecności chlorku miedziowego w elektrolicie, następnie z dodatkiem chlorku rtęciowego i najrozmaitszych innych substancji, nie uzyskując polepszenia osadu katodowego.

Opierając się na spostrzeżeniach, dokonanych w czasie powyższych prób, oraz kierując się porównaniem z pewnymi procesami elektrolitycznymi w wodnych roztworach, zwrócono uwagę na wpływ jonów H^+ i OH^- na przebieg elektrolizy mieszanin chlorku glinowego z chlorem sodowym. Zakwaszenie elektrolitu, np. przez dopuszczanie gazowego chlorowodoru, ułatwiało tworzenie się dendrytów, nie powo-

dowało jednak wydzielania się metalu w postaci zwartego osadu.

Decydujący wpływ na strukturę osadu natomiast posiada, jak się okazało, zawartość wody w elektrolicie, pozostająca niewątpliwie w związku z poprzednio omówioną kwestją koncentracji jonów wodorowych i wodorotlenowych. Spowoduje higroskopijności $AlCl_3$ elektrolit $NaCl + AlCl_3$ w poprzednich doświadczeniach zawierał zmienne ilości wody. Po stopieniu posiadał on ciemną barwę i był nieprzezroczysty. Dodatek 0,1 g sodu do około 50 g mieszaniny chlorków w temperaturze około 160° powodował burzliwą reakcję, połączoną z wytworzeniem zawiesiny metalicznego Al . Zawiesina ta po pewnym czasie opadała i nad nią pozostawał płyn zupełnie bezbarwny i przezroczysty. Tak otrzymany elektrolit zachowywał się przy elektrolizie zupełnie odmiennie niż te, które służyły do poprzednich doświadczeń. Posiadał on wybitną tendencję do tworzenia kryształów aluminium (rys. 4 i 5, Pl. V i VI). Nawet przy gęstości prądu do $600 A/dm^2$ następowało powstawanie dendrytów, dochodzących do 3 mm długości, podczas gdy osady gąbczaste z reguły się nie tworzyły.

Jeszcze ciekawsze zjawiska zauważono, wprowadzając do tego elektrolitu drobne ilości wody. Elektroliza prądem o gęstości $3 A/dm^2$ powodowała wówczas osiadanie jednolitej warstewki metalu o grubości 0,05 do 0,1 mm

(rys. 6a, Pl. VI). Po pewnym czasie trwania elektrolizy na warstewce aluminium zaczynał narastać osad gąbczasty, co jest dowodem, że czynnik, wpływający na polepszenie charakteru osadu, został wyczerpany. Wprowadzenie nowej dawki wody powodowało dalsze narastanie metalu w postaci zwartej (rys. 6c, Pl. VI).

Wnioski.

1. Wyniki pracy nie potwierdziły zapytania, jakoby dodatek chlorku ołowiu polepszał charakter osadu aluminium, wydzielającego się przy elektrolizie w ośrodku stopionych chlorków.

2. Wyniki badań *Płotnikowa, Fortunatowa* i innych, co do luźnej budowy powstającego osadu i niemożności uzyskiwania dowolnie grubych powłok aluminium na katodzie, okazały się słuszne.

3. Stwierdzono, że drobne zawartości wody w elektrolicie odgrywają bardzo ważną, jakkolwiek w tej chwili jeszcze niewyjaśnioną rolę w procesie elektrolizy chlorku glinowego. Warunkiem otrzymania zwartej powłoki aluminium jest obecność pewnej ściśle określonej ilości wody w elektrolicie.

Dalsze prace, zmierzające do całkowitego opanowania zagadnienia, są w toku.

Warszawa, 1935.

Zakład Metalurgji i Metaloznawstwa
Politechniki Warszawskiej.

Beitrag zur Raffination des Aluminiums auf elektrolytischem Wege in einer Mischung von geschmolzenen Chloriden

von J. CZOCHRAŁSKI und W. GAWLIKOWSKI

Zusammenfassung

Bei der Durchführung einer Reihe von Versuchen über den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Struktur des Kathodenniederschlags wurde festgestellt, dass das Vorhandensein kleiner Wassermengen im Elektrolyt einen ausserordentlich wichtigen Einfluss ausübt. Bei einem bestimmten Wassergehalt kann man

bei der Elektrolyse Aluminium auf der Kathode in Form einer festen, einheitlichen Schicht von einigen Zehnteln Millimeter Dicke abscheiden.

Warszawa, 1935.

Institut für Metallurgie und Metallkunde
der Technischen Hochschule.