

چکیده

کریولیت مذاب جزء اصلی الکتروولیت دیگ های الکتروولیز آلومینیوم به طریقه «هال-هرولت» را تشکیل می دهد ولی جهت بهبود خواص شیمیایی و فیزیکی الکتروولیت، بعضی افزودنی دیگر نیز به آن اضافه می شود . برای یک افزودنی مطلوب شرایط خاصی وجود دارد که با مجموع این شرایط، هیچ افزودنی کاملاً ایده آلی وجود ندارد واز این رو، باید از برخی شرایط صرفنظر کرد. ناخالصیها عمدتاً بهمراه مواد خام وارد الکتروولیت می شوند ، اما ممکن است منشاء ناخالصی ها در بعضی مواقع از نسوزهای دیگ و ابزارهای مورد استفاده نیز ناشی می شوند. در این مقاله تاثیر افزودنی های مختلف بر خواص بت و نیز تاثیر گروه های مختلف ناخالصیها در فرایند الکتروولیز ، از نظر واکنش هایشان با فلز ، تاثیر بر راندمان آمپری و تلفات فلوراید و همچنین تاثیر بازگشت ناخالصیها در اثر استفاده از آلومینیم غنی شده حاصل از (Fume Treatment Plant)FTP کنترل آلدگی مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدمه

در سال 1886 میلادی، هال از آمریکا و هرولت در فرانسه به طور همزمان و جداگانه فرآیندی را برای احیاء الکتروولیتی آلومینیم حل شده در مذاب کریولیت (Na_3AlF_6) کشف کردند. هال دریافت که از بین افزودنی های مختلف، فلوئورید آلومینیوم و فلوئورید کلسیم، مفید واقع می شوند. این دو افزودنی، امکان انجام فرآیند در دماهای پایین تر (به منظور استفاده از بازده جریان بالاتر) را فراهم می کنند. بتی که هال برای اولین بار برای دیگ ها صنعتی خود انتخاب کرد، از کریولیت به علاوه AlF_3 و CaF_2 درصد AlF_3 16 درصد CaF_2 تشکیل شده بود. که دمای ذوب این حمام 765°C و قابلیت انحلال آلومینا در آن $1/6$ درصد وزنی بود.

در دیگ های هال آلومینا به صورت غیر پیوسته شارژ می شد و حلالیت کم آن سبب ناپایداری عملیات می گردید. از این رو، مقدار افزودنیها با روش سعی و خطأ تعديل شد، تا اینکه با 3 درصد AlF_3 و 7 درصد CaF_2 در دمای $980-990^{\circ}\text{C}$ شرایط پایداری برای فرآیند به دست آمد. الکتروولیت تولید آلومینیوم علاوه بر ترکیبات اصلی

و برخی افزودنی ها نظیر Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3)

(ناخالصیها) نیز هست که منشأ آنها مواد خام و مصرفی می باشد. حدود مقدار ناخالصیها در مواد اولیه اصلی در

جدول ارائه شده است. (1)

AlF_3	Na_3AlF_6	Al_2O_3	ناخالصی
0/52 - 0/046	0/13 - 0/12	0/035 - 0/006	SiO_2
0/038 - 0/018	0/11 - 0/043	0/035 - 0/007	Fe_2O_3
0/0012 - 0/0008	0/0012 - 0	0/008 - 0/002	TiO_2
—	—	0/10 - 0/002	CaO
—	—	0/010 - 0/002	ZnO
0/0003 - 0/0002	0/005 - 0/001	0/010 - < 0/001	V_2O_5
0/021 - 0/016	0/013 - /008	0/005 - 0/001	P_2O_5
—	—	0/002	Cr_2O_3
—	—	0/008 - 10/00	Ga_2O_3
—	—	0/72 - 0/25	Na_2O
—	—	0/08 - 0/01	K_2O
0/30 - 0/21	0/30 - 0/17	0/5 - 0/2	H_2O
0/070 - 0/009	0/08 - 0	—	Ca
0/22 - 0/12	0/69 - 0/54	—	SO_4

جدول 1: مقدار ناخالصیها بر حسب (درصد وزنی) در آلومینا، کریولیت و فلوراید آلومینیوم [1]

اطلاعات تکمیلی در مورد غلظت ناخالصیها در Al_2O_3 (بر حسب ppm) بصورت زیر می باشد:

B:<1 Mg:5 Ca:72 Mn:<1 Ni:<1 Cu:1 Sn:10 Pb:6 S:20

باید گفت که در کریولیت طبیعی هیچ نوع سولفاتی وجود ندارد، در حالیکه CaO می تواند تا 2/5 درصد جرمی وجود داشته باشد.

P_2O_5 می تواند به مقدار 0/2 تا 0/5 درصد جرمی در انواع فلوراید آلومینیوم حاصل از کارخانه سوپر فسفات وجود داشته باشد.

اطلاعات ارائه شده در مورد ناخالصیهای موجود در کک نفتی که مهمترین ماده تشکیل دهنده آند (در هر روش سودبرگ و پیش پخته) می باشد، در جدول آورده شده است.

نام	نوع	مقدار	نام	نوع	مقدار
Si	آلیاژ	390 - 90	B	آلیاژ	1
Fe	آلیاژ	470 - 100	Na	آلیاژ	200
Ti	آلیاژ	10 - 2	Mg	آلیاژ	110
Zn	آلیاژ	20 - 2	Ca	آلیاژ	120
V	آلیاژ	1000 - 40	Mn	آلیاژ	4
Cr	آلیاژ	2 - 1	Ga	آلیاژ	14
Ni	آلیاژ	400 - 50	Sn	آلیاژ	0/2
Cu	آلیاژ	3 - 1	Pb	آلیاژ	3
S	آلیاژ	60000 - 2000	H	آلیاژ	4000 - 1000

برای پیش بینی مقدار کلی ناخالصیهای حاصله از مواد خام در دیگ های الکتروولیز آلمینیوم، باید متوجه بود که بطور تئوری برای تولید 1 تن آلمینیوم، 1889 kg آلومینا و 334 kg کربن (با فرض اینکه فقط CO₂ به عنوان محصول اصلی واکنش آندی تولید شود) مصرف می شود. مقادیر صنعتی معمولاً بالاتر است (1900 kg آلومینا و 450 - 400 کربن). علاوه بر این، شارژ 20 تا 18 کیلوگرم، آلمینیوم فلوراید و 10 کیلو گرم کریولیت یا کراش بت نیز می باشد که باید در حین عملیات به دیگ اضافه شوند. آسترها کربنی و نسوز، بخش هایی از مجموعه راد و یوک آند و میله های کاتد یا کلکتور بار و ابزارهای فولادی که در حین عملیات مورد استفاده قرار می گیرند، به عنوان منبعی برای ناخالصیهای آهن و سیلیسیم عمل می کنند.

همه ناخالصیهای آهن و سیلیسیم از طرق زیر بر الکتروولیز تأثیر می گذارند:

- واکنش ناخالصیهای با اجزای الکتروولیت ممکن است ترکیب شیمیایی آن را تغییر دهد.
- ناخالصیهای ممکن است با کربن موجود در آند، بت و یا آستر کربنی واکنش دهند.

- ناخالصی هایی که پتانسیل تجزیه آنها کمتر از آلومینا است، ممکن است تجزیه الکتروولیتی شوند و محصولات تجزیه، یعنی فلزات احیاء شده و آلومینیوم محصول را آلوده کنند و یا اینکه مجدداً در آند اکسید و باعث کاهش بازده جریان (CE) شوند.

افزودنی های بت

یک افزودنی ایده آل باید قابلیت های زیر را داشته باشد.

- انحلال ذرات احیاء شده در الکتروولیت مذاب را کاهش دهد
- دمای ذوب آن را به منظور بهبود راندمان آمپری پایین آورد
- این ماده باید حلالیت آلومینا در الکتروولیت را افزایش دهد (و یا حداقل آن را کاهش ندهد)،
- هدایت الکتریکی الکتروولیت را بالا ببرد،
- چگالی آن را به منظور جدایش بهتر آلومینیوم و نمک مذاب پایین آورد و فشار بخار را کاهش دهد (تا تلفات بخار به حداقل برسد).
- به علاوه، این افزودنی نباید حاوی و یا تولید کننده ذرات یونی با پتانسیل تخلیه کمتر از آلومینیوم (برای کاتیونها) یا اکسیژن (برای آنیون ها) باشد.

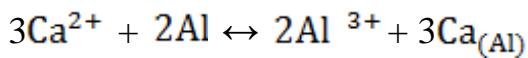
فلوئورید کلسیم(اسپار)

کلسیم فلوراید اساساً افزوده می شود تا نقطه انجماد بت را کاهش دهد. همچنین این ماده تاثیر مفیدی روی CE به نسبت 4 تا 6 درصد دارد. متداول ترین افزودنی یعنی فلوئورید کلسیم (CaF_2) به ندرت تعمداً به دیگر شارژ می شود. غالباً مقدار کمی ناخالصی اکسید کلسیم (CaO) همراه آلومینای شارژ شده وارد الکتروولیت می شود و در اثر واکنشی که با فلوئورید آلومینیوم (AlF_3) انجام می دهد، فلوئورید کلسیم (CaF_2) تولید می کند. بعد از مدتی مقدار CaF_2 به غلظت تعادلی 4 تا 8 درصد جرمی می رسد. میزان CaF_2 بالا، منجر به نزدیکی دانسیته فلز و الکتروولیت می شود. آزادی عمل را در انتخاب ترکیب بت از ما گرفته و نامطلوب می باشد. واکنش های CaO ، به عنوان ناخالصی به صورت های ذیل ممکن است :



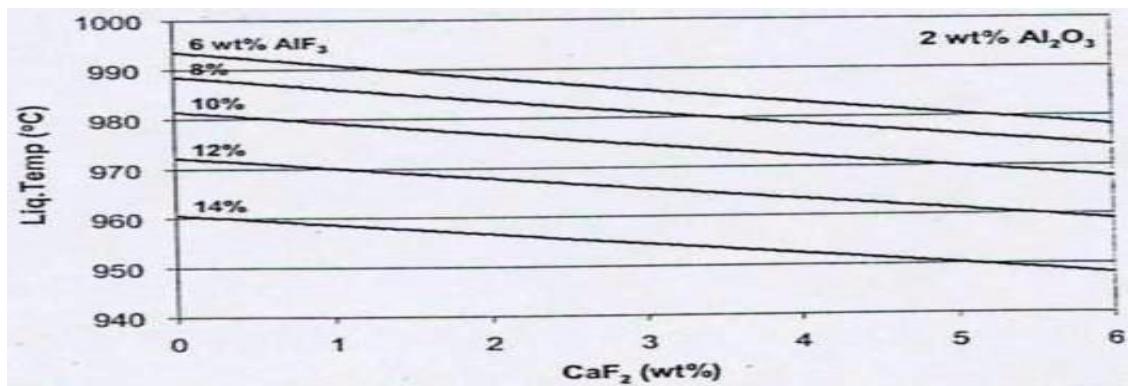
آلومینای به دست آمده از معادلات فوق ، مجدد با کریولیت واکنش داده و ترکیبات Oxyfluoride را بوجود می آورد و یا با CaO کمپلکس هایی همچون $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ را به وجود می آورد .

توسط ترکیبات کمپلکس در فاز گاز و مقداری از آن نیز با فلز خارج شده و مقداری نیز در کاتد نفوذ می کند .
بخشی نیز با بت خارج شده توسط باتس از دیگ بیرون می رود. میزان کلسیم در فلز حدود ۱۰ ppm است که توسط معادله زیر وارد می شود :



اثرات افزایش میزان CaF_2 عبارتند از :

1. کاهش دمای ذوب بت و افزایش راندمان آمپری
 2. کاهش فشار بخار و حلایت ذرات احیاء شده آلومینیوم در الکتروولیت
 3. حلایت آلومینا و هدایت الکتریکی را به طرز زیان آوری پایین می آورد
 4. چگالی، ویسکوزیته و کشش سطحی الکتروولیت را افزایش می دهد
 5. کاهش تصاعد گازهای حاوی فلوراید
- اثر CaF_2 بر راندمان آمپری ممکن است مربوط به کاهش میزان اتحلال فلز آلومینیوم باشد. با افزایش میزان CaF_2 دانسته بت بالا رفته که باعث کافی نبودن میزان جدایش فاز مایع بخصوص در زمانهایی که درجه حرارت پایین باشد می گردد.



اگر درصد اسپار در بت افزایش پیدا کند چه اتفاقی می افتد؟

CaF₂ اضافه در الکتروولیت اثرات مثبت شناخته شده ای دارد و در عین حال بسیار خطرناک است. با افزایش CaF₂ دانسیته الکتروولیت افزایش می یابد. دانسیته مذاب آلومینیوم در درجه حرارتی بین 970-940 درجه سانتیگراد در حدود 203 kg/cm³ می باشد. نتیجتاً تفاوت دانسیته بین فلز و الکتروولیت بصورت واقعی از محاسبه دانسیته کریولیت مذاب بدست می آید.

تفاوت این دانسیته باید بزرگتر از 0.2 باشد (به منظور جلوگیری از مخلوط شدن فلز و کریولیت) در یک دیگ احیا و سیستم ترمودینامیکی که با تغییرات درجه حرارت همراه است. نکته بسیار مهم که بایستی درنظر گرفته شود در اثر کاهش درجه حرارت، دانسیته بـ 7 بار سریعتر افزایش پیدا می کند تا دانسیته فلز (نکته مهم)

ترکیب بت المهدی به این شرح می باشد. % 2-4 AL₂O₃ - % 5-6/5 CaF₂ ، % 6-8 AlF₃

محاسبه دانسیته بت برای چنین ترکیبی معادل 2.11 kg/m³ است. با افزایش اسپار اضافی و کاهش درجه حرارت دانسیته الکتروولیت به سمت تعادل با دانسیته آلومینیوم می رود و پدیده اختلاط آنها یا وارونگی پیش می آید به همین دلیل استفاده ار Ca و مواد اولیه آلوده به Ca بایستی خودداری کرد.

تأثیر اسپار بالا بر فرآیند الکتروولیز:

فرآیند واقعی الکتروولیز متوقف می شود و افزایش درجه حرارت و رسوب آلومینا به کف دیگ و کاتد اتفاق می افتد. بدنبال آن نویز بالا میرود. برای ثبت یا کاهش این نویز افزایش ACD (فاصله آند- کاتد) ضروری است. در هنگام چنین حالتی درجه حرارت بت بسیار بالا رفته و لج کناری را ذوب می کند. بخاطر ناپدید شدن این لج محافظه، پدیده

ساختمان نسوزها بسیار سریع شروع می‌گردد. اگر درجه حرارت بالا، بمدت طولانی در دیگ وجود داشته باشد دیر یا زود، دیگ از ناحیه پات شل و معمولاً از ناحیه Duct Tap یا سوراخ و از مدار خارج می‌گردد.

تدابیری که برای حل مشکل بایستی بکار برد

لازم است که مقدار Ca تحت کنترل قرار گیرد. کلسیم به هنگام انباسته شدن در بت بسیار پایدار می‌باشد. اگر مقدار CaF_2 در الکتروولیت بالا باشد و ناخالصی کلسیم از طریق مواد اولیه وارد سیستم شود بدیهی است که بطور ناگهانی در صد CaF_2 افزایش می‌یابد. به همین دلیل کنترل بسیار دقیق مواد اولیه امریست ضروری. در شرایط اضطراری غلظت بالای CaF_2 حتی الامکان بایستی از آلومینا و آند با کمترین مقدار کلسیم استفاده نمود. و برای کاهش اسپار، باید از کریولیت استفاده کرد.

فلوئورید آلومینیوم

فلوئورید آلومینیوم (AlF_3) نیز یک افزودنی بسیار رایج است. این افزودنی به طور مفیدی دمای ذوب، حلایت ذرات احیاء شده آلومینیوم در مذاب الکتروولیت، کشش سطحی، ویسکوزیته و چگالی را کاهش می‌دهد. اما این افزودنی از لحاظ کاهش حلایت آلومینا و هدایت الکتریکی و همچنین افزایش فشار بخار، اثرات نامطلوبی نیز دارد. فلوئورید آلومینیوم به صورت یک اسید لوئیس (Lewis) عمل می‌کند و در مقابل آن فلوئورید سدیم (NaF) به صورت یک باز لوئیس ظاهر می‌شود.

نسبت مولی AlF_3 به NaF به عنوان رشیو کریولیت (CR) تعریف شده است. حالت خنثی در کریولیت زمانی ایجاد می‌شود که نسبت کریولیت معادل سه مولکول NaF به یک مولکول AlF_3 باشد. اسیدیته الکتروولیت یا همان نسبت NaF به AlF_3 فاکتور مهمی است که در طی عملیات سلول باید کنترل شود. در کارخانجات ایالات متحده، نسبت وزنی NaF به AlF_3 به عنوان رشیو بت تعریف شده است و با R (Ratio) نشان داده می‌شود.

امکان ترسیب کاتدی سدیم یکی از مشکلات اساسی الکتروولیز آلومینیوم می‌باشد. با وجود اینکه نمی‌توان هیچگونه نتیجه قطعی در خصوص رفتار الکتروشیمیایی سدیم ارائه داد، مشخص شده است که غلظت این عنصر در آلومینیوم با افزایش رشیو کریولیت (CR) و دمای عملیات افزایش می‌یابد. با وجود این، تحت شرایط عملیاتی معمول، غلظت تعادلی سدیم در آلومینیوم از ۰/۰۲ درصد جرمی بیشتر نخواهد شد. از طرف دیگر، مشخص شده است که سدیم در نابودی آستر کربنی سلول نقش کلیدی دارد.

فلوئورید لیتیوم



فلوئورید لیتیم (LiF) نیز یکی دیگر از افزودنی های متداول می باشد. این ماده معمولاً به صورت کربنات لیتیم افزوده می شود و با فلوئورید آلومینیوم واکنش کرده، فلوئورید لیتیم، آلومینا و دی اکسید کربن تولید می کند. فلوئورید لیتیم به طور مؤثری سبب کاهش دمای گداز، فشار بخار، چگالی، حلایت فلز و ویسکوزیته می شود و هدایت الکتریکی را افزایش می دهد. همچنین، ادعا شده است که این ماده عمر کاتد را نیز افزایش می دهد و نشانه هایی نیز وجود دارد که این ماده به طرز زیان آوری بر سینتیک انحلال آلومینا تأثیر می گذارد. افزایش مقدار Li بر خواص نورد شوندگی و ریخته گری و همچنین مقاومت به خوردگی آلومینیوم تأثیر منفی می گذارد.

فلوئورید لیتیم گران قیمت ترین افزودنی به شمار می رود. از این رو، فواید این ماده باید در مقابل هزینه آن به دقت سنجیده شود.

فلوئورید منیزیم

مقادیر کمی فلوئورید منیزیم (MgF_2) (در محدوده $0.1 - 0.4$ درصد) نیز به طریقی مشابه فلوئورید کلسیم در الکتروولیت جمع می شود. بعضی از تولید کنندگان فلوئورید منیزیم را عمدتاً تا مقدار 6 درصد وزنی به مذاب اضافه می کنند. این ماده بیشتر از فلوئورید کلسیم در پایین آوردن دمای ذوب مؤثر است و باعث می شود که ذرات معلق کربن، با از دست دادن خاصیت ترشوندگی خود روی سطح شناور شوند و بسوزند. نشانه هایی نیز وجود دارد که این ماده بیشتر از فلوئورید کلسیم در پایین آوردن حلایت فلز و کاهش فشار بخار مؤثر است. اما متأسفانه وجود آن سبب کاهش حلایت آلومینا و هدایت الکتریکی و افزایش چگالی، ویسکوزیته و کشش سطحی می شود.

اثر خواص بت بر عملکرد آن

دمای ذوب (Liquidus)

دمای ذوب، یعنی دمایی که زیر آن عمل انجام شروع می شود، یکی از مهمترین خصوصیات بت می باشد. این دما، پایین ترین دمایی است که با آن، سلول می تواند بدون تشکیل رسوب کار کند. بت همواره به یک فوق گداز(سوپر هیت) هم نیاز دارد تا بتواند گرمای لازم برای انحلال آلومینا را تأمین کند. پایین بودن دمای گداز امکان انجام فرآیند در دماهای پایین تر را فراهم می کند. این امر بی تردید بسیار مطلوب است، زیرا با ثابت بودن سایر پارامترها هر 1 درجه سانتیگراد کاهش در دمای فرآیند، راندمان جریان را حدود $0/18$ درصد بهتر می کند. در واقع با کاهش 5 درجه کاهش دمای الکتروولیت ف راندمان جریان یک درصد افزایش پیدا می کند.[2]

دماهی الکتروولیت در پایین ترین سطح ممکن باید قرار بگیرد. زیرا باعث کاهش حلالیت فلز و نفوذپذیری آن شده و کشش سطحی و دانسیته را افزایش می‌دهد. که تمامی این پارامترها در کاهش سرعت واکنش برگشتی نقش خواهند داشت دماهی الکتروولیت و فلز تابعی از ترکیب الکتروولیت و موازن‌ه حرارتی می‌باشد. دماهی متوسط الکتروولیت، T توسط رابطه زیر با دماهی لیکوئیدوس (T_{Liq}) مرتبط است:

$$\text{سوپر هیت} + \text{دماهی ذوب} = \text{دماهی الکتروولیت}$$

$$T = T_{Liq} + \Delta T$$

که در آن $\Delta T (\Delta T > 0)$ دماهی سوپر هیت نامیده شده و تابعی از انرژی ورودی و طراحی دیگ می‌باشد.

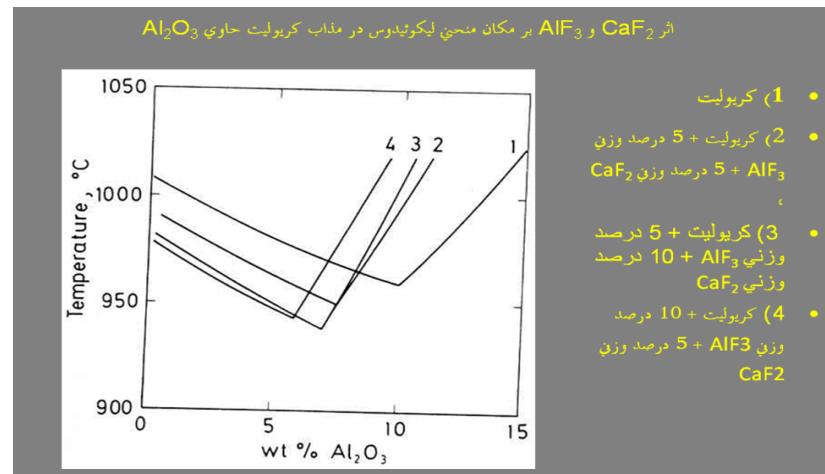
برای یک دیگ یا سیستم تغذیه مرکزی، سوپر هیت (ΔT) در حدود 10–8 درجه سانتی گراد می‌باشد در حالیکه در دیگ های با تغذیه نقطه‌ای، سوپر هیت (ΔT) پایین تری در حدود 5 درجه سانتی گراد دارند.

اگر ترکیب الکتروولیت به منظور پایین آوردن نقطه ذوب (T_{Liq}) و دماهی الکتروولیت T تغییرکند. باید به انتقال حرارت و همچنین حلالیت آلومینیا در دیگ توجه نمود. بعنوان مثال کاهش (T_{Liq}) و T منجر به تشکیل لز شده و مشکلات مربوط به آن زیاد می‌شود. در نتیجه توزیع جریان نامطلوب شده و راندمان جریان بیش از آنکه بخار کاهش دما افزایش یابد، به دلیل مشکلات جانبی حاصله کاهش پیدا می‌کند.

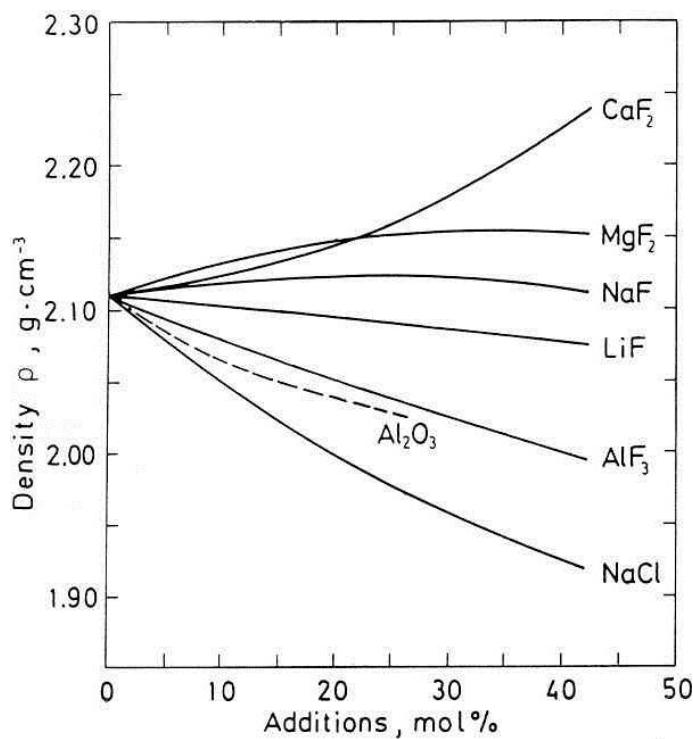
تشکیل لایه‌های منجمد الکتروولیت روی دیواره‌ها و کف سلول با میزان فوق ذوب (سوپر هیت) کنترل می‌شود.

آجرهای سیلکون کاربیدی و دیواره‌های کربنی سلول باید به وسیله لایه منجمد شده ای از الکتروولیت در مقابل سایش محافظت شوند. از طرف دیگر، اگر دما پایین تر از دماهی ذوب باشد، الکتروولیت با پدیده مؤینگی از بستر آلومینیوم فلزی گذر می‌کند و پس از رسیدن به کف سلول، در آنجا منجمد می‌شود. این امر سبب افزایش ولتاژ کاتد و نیز انتقال افقی جریان در لایه آلومینیوم مذاب می‌شود. این جریان افقی، میدان مغناطیسی عمودی را تحت تأثیر قرار می‌دهد و سبب حرکت لایه آلومینیوم مذاب (چرخش فلز یا رول) و ناپایداری آن می‌شود.

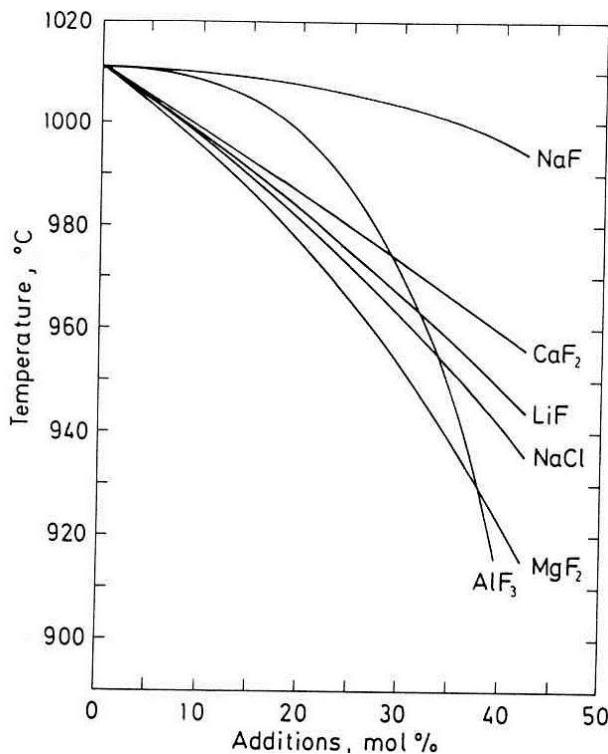
اثر Al_2O_3 و CaF_2 و AlF_3 بر مکان منحنی لیکوئیدوس در مذاب کریولیت حاوی Al_2O_3



اثر افزودنی های مختلف بر چگالی کریولیت در دمای 1000 درجه سانتی گراد



اثر افزودنی های مختلف بر نقطه انجماد الکتروولیت



هدایت الکتریکی

هدایت الکتریکی الکتروولیت، یک فاکتور مهم و مؤثر در تعیین ولتاژ سلول و در نتیجه مصرف انرژی می باشد. هدایت الکتریکی بالا از مزایای الکتروولیت به شمار می آید. هدایت الکتریکی بالا موجب کاهش ولتاژ سلول و کاهش تولید گرما در سلول می شود. در این حالت اگر سلول از عایق بندی مناسبی نیز برخوردار باشد، راندمان آن بسیار بالا خواهد بود. اگر برای دستیابی به راندمان جریان بالا نیاز به نزدیکترین فاصله آند و کاتد باشد، با افزایش هدایت الکتریکی می توان از فاصله دورتر نیز استفاده کرد، زیرا با نزدیک شدن آند و کاتد احتمال نایایدار شدن سلول وجود دارد، از طرف دیگر الکتروولیت منجمد شده یا لز کناری بایستی دارای هدایت الکتریکی پائینی باشد تا به عنوان عایق عمل کرده و از هدر رفتن جریان جلوگیری کند. وجود ذرات معلق کربن سبب کاهش هدایت الکتریکی الکتروولیت می شود. ممکن است عجیب به نظر برسد که افزودن ماده ای با هدایت الکتریکی بیشتر از الکتروولیت، سبب کاهش هدایت الکتریکی آن می

شود، اما باید به یاد داشته باشیم که کربن یک هادی الکترونیکی است و برای اینکه جریان الکتریکی از ذرات کربن عبور کند، باید یک واکنش الکتروودی در هر دو طرف ذره انجام شود. در نتیجه ذرات کربن به صورت الکترودهای دو

قطبی عمل می کنند. از آنجا که افت ولتاژ در مسیر موازی از طریق الکتروولیت بسیار کمتر از مقداری است که برای فرآیند الکتروشیمیایی لازم است، ذرات کربن به طور مؤثری به صورت مواد عایق عمل می کنند و سطح مقطع الکتروولیت را کاهش می دهند.

هدايت الکترونيکي

هدايت الکترونیکی در سلول مثل یک شانت عمل می کند و باعث می شود جریان بدون تولید هیچ محصولی، منتقل شود. هدايت الکترونیکی با حل شدن فلز در حمام افزایش می يابد و اين مسئله نه تنها مفید نیست ، بلکه باعث افت راندمان جريان می شود . هدايت الکترونیکی با افزایش سدیم محلول در حمام افزایش می يابد. خوشبختانه، اکسیداسيون سدیم محلول در حمام علیرغم اين که به خرج بازده جريان انجام می شود، غلظت سدیم را درون حمام (خصوصاً در اطراف آند) در سطح پایینی نگه می دارد و در نتیجه افت بازده جريان در اثر هدايت الکترونیکی را به چند درصد محدود می کند. هدايت الکترونیکی کم از جمله مزایای حمام های اسیدی می باشد.

حالات فلز در الکتروولیت

حالات ذرات فلزی احیا شده در حمام بسیار مهم است، زیرا این ذرات بعداً دوباره بوسیله گازهای آند اکسید می شوند و یکی از علل عدمه کاهش بازده جريان می باشند .

چگالي

چگالي الکتروولیت هم از لحاظ تئوري وهم از لحاظ كاربردي اهمیت فراوان دارد . اختلاف چگالي حمام و آلومینیوم مذاب کم است. از این رو، کوچکترین آشفتگی می تواند حرکت قابل ملاحظه اي در فصل مشترک آلومینیوم - بت ایجاد کند. بنابراین افزایش اختلاف چگالي از طریق کاهش چگالي حمام، امری بسیار مهم است. چگالي بت 2/1 گرم بر سانتی متر مکعب و چگالي آلومینیوم 2/3 گرم بر سانتی متر مکعب است .

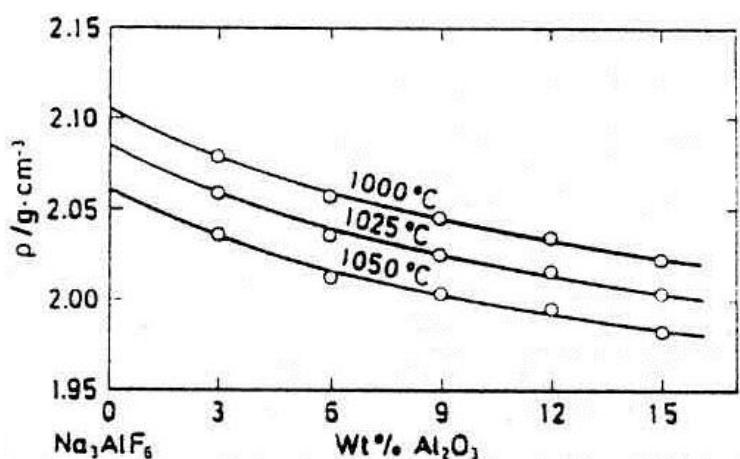
اثر افزودنی های مختلف بر چگالي کربولیت در دمای 1000 درجه سانتی گراد

رابطه های بدست آوردن دانسیته آلومینیم و بت

$$\rho_{Al(l)} = 2.561 - 2.72 \times 10^{-4} \times t (g.cm^{-3})$$

$$\rho_{bath} = 2.64 - 0.0008t + 0.16B.R. - 0.008[Al_2O_3] + 0.005[CaF_2] + 0.008[MgF_2] - 0.004[LiF]$$

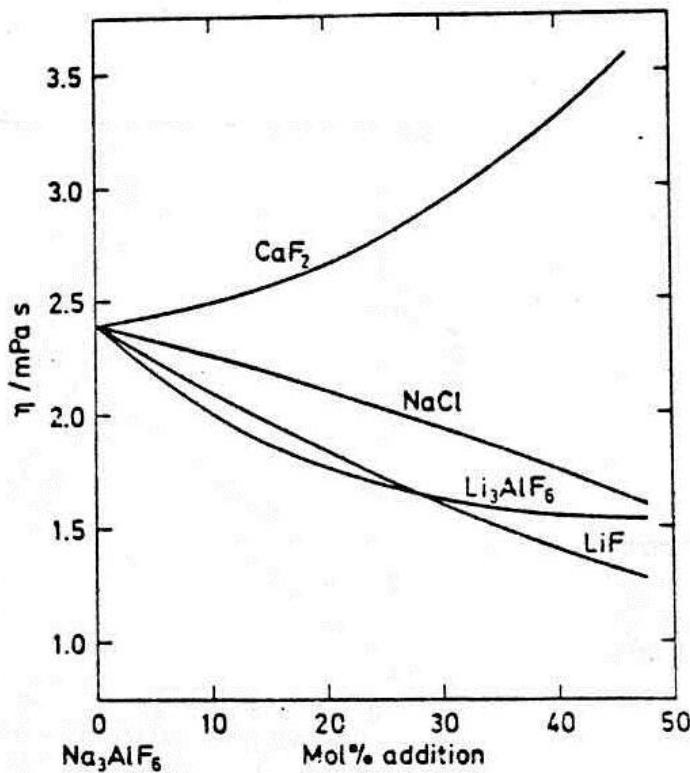
تغییرات چگالی حمام بر حسب تغییرات درصد آلومینا و درجه حرارت



ویسکوزیته

ویسکوزیته بر فرآیندهای هیدرودینامیکی، از قبیل جابجایی مذاب و لایه فلزی، آزاد شدن حبابهای گاز در سطح آند و سرعت حل شدن آلومینا در الکتروولیت تأثیر می‌گذارد. فلوئورید کلسیم ویسکوزیته حمام را افزایش و فلوئورید لیتیم، آن را کاهش می‌دهد.

تغییرات ویسکوزیته برای افزودنی های مختلف در دمای 1000 درجه سانتی گراد



کشش سطحی

کشش سطحی الکتروولیت به خاطر تأثیری که روی کشش فصل مشترک دارد، حائز اهمیت است. کشش فصل مشترک الکتروولیت و کربن بر اندازه حبابهای گاز، جذب الکتروولیت در خلل و فرج کربن و نیز جداسدن ذرات کربن از الکتروولیت، مؤثر است. کشش فصل مشترک در مرز دو فاز غیر قابل اختلاط را می‌توان با تعیین اختلاف کشش سطحی دو فاز مشخص کرد. از آنجا که اختلاف چگالی الکتروولیت و آلومینیوم مذاب کم است، ایجاد هر نوع عدم توازن موضعی کشش سطحی در فصل مشترک که در نتیجه وجود سدیم یا عناصر فعال سطحی دیگر حاصل می‌شود، می‌تواند سبب افزایش سرعت انتقال جرم و حرارت و در نتیجه تغییر الگوهای جریان شود. این پدیده که یک مکانیزم مهم انتقال می‌باشد، اثر Marangoni نامیده می‌شود.

اثرات افزودنی‌های مختلف بر خواص الکتروولیت

Increased Variable	حالیت AL2O3	هدایت الکتریکی	دانسیته	ویسکوزیته	دماز ذوب	حالیت فلز	کشش سطحی	فشار بخار
CaF2	↓	↓	↑	↙	↓	↓	↑	↓
ALF3	↓	↓	↓	↓	↖	↓	↓	↑
LiF	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓
MgF2	↓	↓	↑	↑	↓	↓	↑	↓
NaCl	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	—
NaF	↖	↑	↖	↖	↖	↑	↑	↓
AL2O3	—	↓	↓	↖	↓	↓	↖	↓
Temp	↑	↑	↓	↓	—	↑	↓	↑

رفتار ناخالصیهای در الکتروولیز

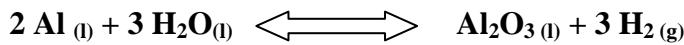
تحلیل اطلاعات تجربی نشان می‌دهد که ناخالصیهای را می‌توان بسته به رفتارشان در فرآیند الکتروولیز به چند دسته

تقسیم نمود:

آب

(بصورت جذب شده یا ترکیبی) همیشه همراه با آلومینا و فلوئوریدها به الکتروولیت وارد می‌شود، (جدول 1 را ببینید) . قسمت عمده آب در حین پیش گرم مواد خام در دمای $400-600^{\circ}\text{C}$ حذف می‌گردد. با این وجود آلومینا در این دما $0/2$ تا $0/6$ درصد جرمی از رطوبت خود را حفظ کند. یکی دیگر از منابع دائمی آب رطوبت هواست. مقدار زیادی آب نیز می‌تواند از واکنش CO_2 با H_2 و یا CH_4 حاصل از تجزیه حرارتی هیدروکربنهای موجود در مواد آندهای کربنی به وجود آید. گازهای آندهای حاصل از سلولهای سودربرگ شامل 4 تا 25 درصد H_2 و تقریباً 1 درصد CH_4 می‌باشد. همچنین ممکن است آب از طریق اکسیداسیون هیدروژن در آند نیز تشکیل شود. واکنش آب با فلوئوریدها چه در الکتروولیت و چه در گازهای خروجی منجر به تشکیل فلوئورید هیدروژن می‌شود.

یکی از مهمترین تأثیرات آب در الکترولیت، آلدگی آلومینیوم با هیدروژن است که از واکنش زیر حاصل می شود:



می توان تصور نمود که قسمتی از هیدروژن تشکیل شده در سطح جدایش فلز - الکترولیت، در آلومینیوم حل می شود.

(حالیت هیدروژن در آلومینیوم مذاب بر اساس قانون زیورت در دمای 1000K و فشار هیدروژن معادل 0/1 MPa حدود

$10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{kg Al}$ بدست آمده است). تجزیه مستقیم الکترولیتی آب محلول و تشکیل H_2 در کاتد را نیز نمی توان انکار

کرد. منشاء هیدروژن هر چه باشد، آلدگی آلومینیوم با H_2 تأثیر منفی بر خواص ریختگی آن خواهد داشت.

بخار آلومینیوم و حتی فلز مذاب در حبابهای هیدروژن محبوس و به سمت آند برده شده و در آنجا آلومینیوم مجدداً اکسید

می شود. این امد علاوه بر تلفات محصول بر اثر اکسید شدن، کاهش بازده جریان (CE) را نیز در پی دارد. با استفاده از

آلومینای محتوی 1 درصد جرمی H_2O در الکترولیت، بازده جریان تقریباً 0/18 درصد کاهش می یابد.

بطور کلی می توان گفت که تأثیرات نامطلوب آب در الکترولیز آلومینیوم عمدتاً شامل تشکیل HF، کاهش CE افزایش

صرف فلوریدها و آلدگی آلومینیوم با هیدروژن می باشد.

اکسیدهای فلزی با پتانسیل تجزیه بیشتر از آلومینیوم

اکسید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی به این گروه تعلق دارند. به طور کلی این اکسیدهای تأثیر کمی در آلدگی

آلومینیوم داشته و نقش منفی آنها در فرآیندهای الکترولیتی، عمدتاً به افزایش مصرف AlF_3 برای تنظیم ترکیب

الکترولیت مربوط می شود. همچنین، تاخالصیهای فلزات قلیایی ممکن است بر عمر آستر کربنی کاتد هم تأثیر بگذارند.

اکسیدهای فلزی با پتانسیل تجزیه کمتر از آلومینیوم

این ناخالصیها بیشترین نقش را در آلدگی آلومینیوم دارند. Fe و Si با غلظت های به ترتیب 800 و 600 ppm

در آلومینیوم، آلدہ کننده اصلی این فلز محسوب می شوند. اکسیدهای فلزات این گروه از ناخالصیها، به صورت

الکتروشیمیایی و یا شیمیایی مطابق واکنش تبادلی زیر در کاتد احیاء می شوند:



فلزات احیاء شده با آلومینیوم تشکیل آلیاژ داده و باعث آلدگی آن می شوند. آهن بر جلا، خواص مکانیکی، شکل پذیری،

تبلور مجدد و قابلیت هدایت گرمایی و الکتریکی آلومینیوم و آلیاژهای آن تأثیر می گذارد. برخی از ناخالصیهای فلزی نظری

Ti ، V ، Cu و Zn حتی در غلظتهای پایین بر خواص آلومینیوم تأثیر منفی خواهند گذاشت (به عنوان مثال،



مقاومت الکتریکی آنرا به مقدار زیادی افزایش می دهد، مجموع مقدار V و Ti در آلومینیوم می بایست کمتر از 40 ppm و مقدار Zn کمتر از 100ppm باشد.

علاوه بر ایجاد آلودگی فلزی، همه ناخالصیهای مربوط به این گروه باعث کاهش CE (بازده جریان) فرآیند نیز می شوند. این کاهش ناشی از مصرف جریان برای احیای کاتیون ها یا احیای آلومینیوم مصرف شده در واکنش بالا می باشد. اتفاق تئوری CE برای V, Fe و Ti به ازاء حضور 0.01 درصد جرمی از هر کدام در الکتروولیت، برابر 0.65, 0.3 و 0.75 درصد تخمین زده شده است.

این ناخالصیهای، بر خلاف اکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، در الکتروولیت انباسته نمی شوند. در طی عمر 1700 روزه سلول ها، غلظت V و Ti در الکتروولیت به ترتیب در حدود 1 و 7 ppm تقریباً ثابت باقی می ماند. ممکن است چنین به نظر بررسد که فلز ناخالصی عمدتاً به آلومینیوم منتقل می شود ولی عملاً این حالت اتفاق نمی افتد. آنالیز گازهای خروجی احتمال واکنش برخی از اکسیدهای این ناخالصی ها و تشکیل ترکیبات فراری نظیر PbF_2 و SiF_4 یا TiF_4 را قوت می بخشد.

در میان ناخالصیهای این گروه، بیشترین توجه معطوف به ناخالصیهای اصلی یعنی Fe و Si شده است. با موازنۀ جرمی مواد مشخص می گردد که تجهیزات تولید به عنوان منبعی برای تولید این دو عنصر عمل می کنند. مشخص شده است که مقدار آهنی که از طریق گازهای سلول خارج می شود فقط اندکی کمتر از مقدار ورودی آن به فلز می باشد. جمع این دو از مقدار آهن موجود در مواد خام حدود 37 درصد بیشتر است. این اختلاف را می توان به خوردگی تجهیزات تولید نسبت داد. افزایش در مقدار آهن موجود در آلومینیوم می تواند ناشی از تماس فلز مذاب با میله های کاتد از طریق ترک های پوشش کف سلول باشد. ترک هایی که کمی پس از شروع فعالیت در قسمت های پایین و کناره پوشش سلول ایجاد می شوند، به تدریج وسعت یافته و به سمت پایین و به طرف میله های کاتد گسترش می یابند. و اگر این ترک ها سر باز کنند می توانند از آلومینیوم پر شده و انتقال آهن را افزایش دهند. گفته شده که اگر مقدار آهن موجود در آلومینیوم به 0.06 درصد جرمی رسیده باشد، می تواند نشان دهنده جذب آهن از میله های کاتد باشد. و با توجه به عمر دیگ و اطمینان از اینکه مشکل آندی ندارد آن را بصورت برنامه ای قبل از سوراخ شدن از مدار خارج کرد.

mekanizm انتقال آهن به گازهای سلول هنوز نامعلوم است. قسمت عمدۀ آهنی که به گازهای سلول منتقل می شود، به صورت ذرات ریز جامدی است که از مواد خام یا مواد متسلکه بت حاصل گردیده و در گاز معلق شده اند. ذرات ریز جامدی

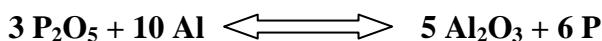
که از اتمسفر سلول سودبرگ جمع آوری می شوند دارای ۱ تا ۳ درصد جرمی آهن هستند (این مقدار در مورد سلول های با آند پیش پخته کمتر است) که عمدتاً از خوردگی هود جمع آوری گازها، مشعل ها، لوله ها، میخ ها و ابزارهای فولادی مورد استفاده در حین عملیات ناشی می شوند.

در مورد سیلیسیم، اختلاف بین مقادیر ورودی و خروجی حتی از آهن نیز بیشتر است. در این مورد آسترها نسوز سلول، منبع تأمین سیلیسیم می باشند. قسمت عمدت سیلیسیم جذب فلز (Al) می شود.

اکسیدهای غیرفلزی

در این گروه از ناخالصیها، ترکیبات B_2O_3 و P_2O_3 بایستی به طور ویژه بررسی شوند. B_2O_3 به صورت الکترونیکی تجزیه و در آلومینیوم حل می شود. از آنجا که بور در مواد خام به مقدار ناچیزی حضور دارد، لذا در عملیات نرمال الکترولیز، غلظت B_2O_3 در الکترولیز بسیار پایین است. با این وجود، بور می تواند اثرات مطلوبی در آلومینیوم داشته باشد، از جمله این که باعث کاهش مقدار فلزات سنگین می شود. بنابراین، گاهی اوقات به منظور ترسیب V و Ti به صورت بوراید از الکترولیت، بور را عمدتاً و از طریق افزودن B_2O_3 ، اسید بوریک یا بوراکس به الکترولیت می افزایند. برای دست یافتن به توزیع یکنواختی از B_2O_3 در الکترولیت، افزودن اکسید بور به خمیر آند توصیه شده است. تأثیر دیگر این کار اینست که بور به عنوان یک ممانعت کننده سوختن کربن عمل می کند.

P_2O_3 به عنوان یکی از خطرناک ترین ناخالصیها محسوب می شود. طبق بررسی های انجام شده فسفر می تواند هم از طریق الکتروشیمیایی و هم از طریق واکنش شیمیایی با آلومینیوم، احیاء شود:



اگر چه فسفر به مقدار خیلی کم با Al آلیاژ می شود، اما حتی در غلظت های خیلی کم (۰.۰۰۲ درصد جرمی) نیز باعث کاهش مقاومت به خوردگی و افزایش تردی فلز می گردد. مهمتر از آن، تأثیر زیان بار فسفر بر دمای عملیات و CE فرآیند الکترولیز می باشد. به ازای افزایشی معادل ۰.۰۱ درصد جرمی مقدار فسفر موجود در حمام، کاهشی در حدود ۱ درصد در CE فرآیند الکترولیز گزارش شده است. این مقدار خیلی بیشتر از آن چیزی است که ممکن است از احیای الکتروشیمیایی و شیمیایی فسفر حاصل شود. در توجیه این اختلاف، یک سیکل تکرار شونده اکسیداسیون P به P^{5+} عنوان گردیده است. این عمل در یک سلول صنعتی زمانی صورت می گیرد که فسفر گازی که یک بار احیاء شده است در قسمت خارجی پوسته متراکم و مجدد اکسید شود. سپس، زمانیکه پوسته شکسته می شود، دوباره وارد حمام و احیا می شود. با این وجود، اکسیداسیون مجدد نیز به تنها یعنی تواند اثر زیان آور فسفر بر CE را توجیه نماید. در اینجا بایستی

تأثیر P_2O_5 بر کاهش CE را از دیدگاه افزایش خاصیت ترشوندگی ذرات کربن معلق ردر الکتروولیت نیز در نظر گرفت، زیرا این امر می‌تواند افزایش دمای الکتروولیت را به همراه داشته باشد.

ترکیبات گوگرد

ظاهراً منبع اصلی حضور گوگرد، کربن آند است که تمامی گوگرد در آن عملاً به صورتآلی و عمدتاً به شکل تیوفن یعنی C_4H_4S می‌باشد. تحلیل ترمودینامیکی نشان می‌دهد که تیوفن می‌تواند مستقیماً در احیاء الکتروشیمیایی آلومینا شرکت کند و منجر به حضور SO_2 , SO_3 و COS در گازهای آندی شود. گوگرد گاهی هم به همراه مواد خام (عدمداً به شکل سولفات) وارد الکتروولیت می‌شود. رفتار سولفات‌ها در الکتروولیت به خوبی مشخص نشده است. به طور کلی مشخص شده است که حضور گوگرد، علاوه بر کاهش کیفیت آند کربنی، آلودگی شدید محیط زیست را نیز باعث می‌شود.

تأثیر استفاده از آلومینای غنی شده حاصل از (Fume Treatment Plant)FTP

(کنترل آلودگی) به عنوان شارژ سلول [1]

استفاده از آلومینای غنی شده در شارژ، معمولاً افزایش قابل توجهی در مقدار ناخالصیها را در پی دارد. در این مورد ناخالصیهای Cr , Ti , Ga , Pb , Cu , Ni , Fe , V , P , Sn , Zr , Zn , Mn در مقادیر کمتر به چرخه تولید باز گردانده می‌شوند که این امر افزایش عده در مقدار این ناخالصیها در محصول را باعث می‌شود.

در صورتیکه با استفاده کامل از آلومینای غنی شده ناخالصیها به چرخه تولید باز گردانده شوند، افت کیفی محصول به میزان 0.05 تا 0.06 درصد جرمی را باید انتظار داشت که از این مقدار 0.03 تا 0.04 درصد آن تنها به آهن مربوط می‌شود. مشکل سازترین تأثیر ظاهرآ به بازگشت فسفر مربوط می‌شود. مقدار P_2O_5 در آلومینای غنی شده در حدود 0.011 تا 0.015 درصد جرمی می‌باشد. در اثر بازگشت فسفر، غلظت آن در حمام می‌تواند به 300 ppm افزایش یابد. این امر باعث ایجاد اختلالات جدی در عملیات سلول می‌گردد و بازده جریان را در حدود 3 درصد کاهش می‌دهد. وانادیم نیز رفتاری مشابه فسفر دارد. بنابراین، حذف قسمت عده ای از ناخالصیهای آلومینای غنی شده پیش از اضافه کردن آن به شارژ، ضروری به نظر می‌رسد، گرچه این امر ممکن است از نظر اقتصادی مقرن به صرفه نباشد. گزارش شده است که با کاهش مقدار P در آلومینای DS از 150 به 30 ppm مشکلات مربوط به آن کاهش یافته است.

نتیجه گیری و بحث

خواص فیزیکی و شیمیایی الکتروولیت، تعیین کننده طراحی سلول، جریان (flow) الکتروولیت، عمر سلول، میزان

تولید و مصرف انرژی می باشد. وقتی که یک افزودنی جهت دست یافتن به یک خصوصیت ویژه، مثلاً پایین آوردن دما یا بالا بردن بهره مصرف انرژی انتخاب می شود، ممکن است پارامترهای دیگری دستخوش تغییر شوند. در سلول های مدرن که شارژ آنها به طور خودکار و کنترل آنها به صورت کامپیوتری انجام می شود، ممکن است برای رسیدن به مزایای دیگر بر سر میزان حلالیت آلومینا مصالحه کرد. اما در مورد سلولهای قدیمی تر این مسئله مصدق ندارد. به طور کلی، در هنگام انتخاب ماده افزودنی باید از مزایای آن یک دید کلی در نظر داشت.

ناخالصیها بسته به ماهیتشان رفتارهای مختلفی در شرایط الکتروولیز از خود نشان می دهند. تأثیرات نامطلوب آب

در الکتروولیز آلومینیوم عمدتاً شامل تشکیل CE ، کاهش HF ، افزایش مصرف فلوریدها و آلودگی آلومینیوم با هیدروژن می باشد. اکسیدهای فلزی با پتانسیل تجزیه بالاتر از آلومینا (اکسید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی) تأثیر کمی در آلودگی آلومینیوم داشته و نقش منفی آنها در فرآیند الکتروولیتی، عمدتاً به افزایش مصرف AlF_3 برای تنظیم ترکیب الکتروولیت و تأثیر بر عمر آستر کربنی کاتد مربوط می شود. اکسیدهای فلزی با پتانسیل تجزیه کمتر از آلومینا که ناخالصیهای اصلی این گروه Fe و Si می باشند، علاوه بر ایجاد آلودگی فلزی، باعث کاهش CE فرآیند نیز می شوند. در میان اکسیدهای غیر فلزی، ترکیبات B_2O_3 و P_2O_5 از اهمیت ویژه ای برخوردارند. بور اثرات مطلوبی در آلومینیوم دارد، از جمله اینکه باعث کاهش مقدار فلزات سنگین شده و هم اینکه به عنوان یک ممانعت کننده سوختن کربن عمل می کند. حضور مقادیر بسیار کاهش باعث کاهش مقاومت به خوردگی و افزایش تردی فلز و همچنین بروز اثرات زیان بار بر دمای عملیات و CE کم فسفر باعث کاهش کیفیت آند کربنی، آلودگی شدید محیط زیست را نیز باعث می فرآیند الکتروولیز می شود. حضور گوگرد، علاوه بر کاهش کیفیت آند کربنی، آلودگی شدید محیط زیست را نیز باعث می شود. استفاده از آلومینای غنی شده در شارژ، معمولاً افزایش قابل توجهی در مقدار ناخالصیها را در پی دارد و بنابراین، حذف قسمت عمده ای از ناخالصیهای آلومینای غنی شده پیش از اضافه کردن آن به شارژ، علیرغم وجود مشکلات اقتصادی ضروری به نظر می رسد.

Refrence:

1. k.Grjotheim and K. Matiasovsky, Aluminum, 59.Jan. 1983. 9, pp. 687.
2. G.P. Tracy and J. Sorensen, Light Metals, 1991 (Warrendale, PA: TMS, 1965-1991), pp. 453.
3. W. Haupin, JOM, Nov 1991, pp. 28.
4. X Wang, R.D. Peterson and N.E Richards, Light Metals, 1991 (Warrendale, PA: TMS, 1991), pp.323.
5. T. Hertzberg, H.A.Oye, and K. Torklep, Light Metals, 1980. (Warrendale, PA: TMS, 1980),pp.159.
6. K. Torklep and H.A.Oye, Light Metals, 1979 (Warrendale, PA: TMS, 1979), pp.373.