

**Dr hab. inż. Stanisław Pietrzyk**  
Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali nieżelaznych  
Wydział Metali Nieżelaznych AGH

Kollokwium Habilitacyjne odbyło się w dniu 16 czerwca 2009 r na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH.

**S. Pietrzyk:** Rozprawa Habilitacyjna: *Wpływ przewodnictwa elektronowego w roztworach NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al na wydajność prądową procesu elektrolizy aluminium*, **Seria Rozprawy Monografie**, 183 (2008) pp.1-188, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków

## **WPLYW PRZEWODNICTWA ELEKTRONOWEGO W ROZTWORACH**

### **NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al**

## **NA WYDAJNOŚĆ PRĄDOWĄ PROCESU ELEKTROLIZY ALUMINIUM**

**S t r e s z c z e n i e .** We wstępie pracy omówiono zjawiska na granicy międzyfazowej aluminium/elektrolit związane z oddziaływaniem ciekłego aluminium z elektrolitem NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i wpływem rozpuszczonego metalu na wydajność prądową procesu elektrolizy metodą Halla-Heroult. Następnie przedstawiono wyniki pomiarów przewodnictwa elektronowego elektrolitów kriolitowych techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Stwierdzono, że w wyniku kontaktu elektrolitów NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(Nas)</sub> z ciekłym aluminium następuje wzrost całkowitego przewodnictwa elektrycznego roztworu. Rozpuszczony metal powoduje powstanie składowej elektronowej przewodnictwa i podwyższenie konduktywności elektrolitu. Przewodnictwo elektronowe maleje ze wzrostem zawartości nadmiaru AlF<sub>3</sub> (zmniejszanie liczby kriolitowej-LK) oraz przy obniżaniu temperatury. Dodatki fluorków CaF<sub>2</sub>, LiF i MgF<sub>2</sub> powodują obniżenie przewodnictwa elektronowego elektrolitów w całym zakresie badanych temperatur. Najsilniejsze działanie obniżające składową elektronową ma dodatek LiF.

Istnienie w przestrzeni międzyelektrodowej pomiędzy anoda a katoda gradientu rozpuszczonego metalu, wymagało zastosowania modelu przybliżającego warunki panujące w elektrolizerze przemysłowym, w celu oceny wpływu przewodnictwa elektronowego na wydajność prądową (CE) procesu elektrolizy. Uzyskano bardzo realistyczne wartości w porównaniu do wyników badań laboratoryjnych i przemysłowych, jakkolwiek model nie uwzględnia innych, poza przewodnictwem elektronowym czynników powodujących straty CE. Wydajność prądowa rośnie wraz ze spadkiem temperatury, wzrostem zawartości AlF<sub>3</sub> (obniżaniem liczby kriolitowej), wzrostem gęstości prądowej i odległości międzyelektrodowej. Stwierdzono istnienie związku przyczynowo-skutkowego pomiędzy przewodnictwem elektronowym a CE, polegającego na tym, że zwiększenie zawartości AlF<sub>3</sub> powoduje zmniejszenie rozpuszczalności metalu w elektrolicie i spadek aktywności sodu, w wyniku tego obniża się przewodnictwo elektronowe, a w ostatecznym efekcie następuje wzrost wydajności prądowej.

Wyniki obliczeń zużycia energii elektrycznej oraz związanych z nią kosztów produkcji aluminium wskazują, że przewodnictwo elektronowe w elektrolicie prowadzi do niekorzystnego (nawet kilku procentowego) wzrostu tych istotnych dla procesu elektrolizy parametrów.

W celu zmniejszenia przewodnictwa elektronowego należy prowadzić proces elektrolizy przy jak najniższych temperaturach, w elektrolitach o możliwie najniższych (z punktu widzenia technologii) liczbach kriolitowych i z kilku procentowymi dodatkami fluorków  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  i  $\text{LiF}$ .

Stanisław Pietrzyk

**THE INFLUENCE OF ELECTRONIC CONDUCTIVITY IN  
NaF- $\text{AlF}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Al  
MELTS ON THE CURRENT EFFICIENCY OF ALUMINIUM ELECTROLYSIS**

**S u m m a r y .** Introduction discusses the phenomena occurring on the aluminium/electrolyte interface, connected with the interaction between the liquid aluminium and the NaF- $\text{AlF}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  electrolyte, as well as with the influence of the dissolved metal on the Hall-Heroult process current efficiency. Next the results of cryolite melts electronic conductivity measurements, performed by the electrochemical impedance spectroscopy, are presented. It has been found that the contact of NaF- $\text{AlF}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{SAT}$ ) electrolytes with liquid aluminium results in the increase in the total electronic conductivity of the melt. The dissolved metal is responsible for the formation of the electronic conductivity component and for the electrolyte conductivity increase. Electronic conductivity decreases with the increase in the  $\text{AlF}_3$  excess ( cryolite ratio-LK decrease) and with the temperature decrease. Additions of  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$  fluorides cause the decrease in the electronic conductivity in the whole range of the examined temperatures. The addition of  $\text{LiF}$  results in the biggest electronic component decrease.

The existence of a dissolved metal gradient in the anode-cathode interpolar distance required the employment of a model approximating the conditions in an industrial cell in order to assess the influence of electronic conductance on the electrolysis current efficiency (CE). The values achieved were very realistic and comparable to the results of laboratory and industrial research. However, the model does not take into account any factors responsible for CE losses, apart from the electronic conductivity. Current efficiency increases together with the temperature decrease, the  $\text{AlF}_3$  content increase ( reducing cryolite ratio), current density increase and the increase of anode-cathode interpolar distance. A cause - effect relation has been found between electronic conductivity and CE, consisting in the decrease in metal solubility in the electrolyte and in reducing sodium activity together with the growing  $\text{AlF}_3$  content. This leads to a diminished electronic conductivity and, finally, to the increase in current efficiency.

Calculations of energy consumption and associated aluminium production costs indicate that electronic conductivity in an electrolyte leads to an unfavourable increase (sometimes by several percent ) in those vital for the electrolysis parameters.

In order to reduce electronic conductivity it is important to carry out electrolysis at the lowest possible temperatures, in electrolytes of the lowest possible ( from the technological point of view ) cryolite ratios and with a few-percent-additives of  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  and  $\text{LiF}$  fluorides.