

## 2. PROCESI NA ELEKTRODAMA

Još uvijek nije potpuno razjašnjeno odvijanje elektrodnih reakcija u Hall-Heroultovim ćelijama. Ipak, moguće je o tome dati jednu cjelovitu racionalnu predstavu. Električki gledano, katodu predstavlja rastaljeni aluminij u ugljenom katodnom koritu, čije su stranice obložene skrtnutim elektrolitom, što ih električki i termički izolira, te štiti od erozije od tekućeg elektrolita. Anodu predstavljaju anodni blokovi koji vise i uronjeni su u elektrolit. Kod elektrodnih reakcija veliku ulogu igraju difuzija, prijenos masa konvekcijom, kao i elektronski prijenos.

### 2.1. KATODNA REAKCIJA

Istraživanju katodnog procesa posvećuje se znatno manja pažnja, nego ispitivanjima anodnog procesa. To je zato što se reakcija, koja se odigrava na katodi, smatra jednostavnom, pa se ista često pojednostavljeno izražava s relacijom:

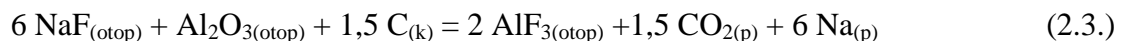


iako se kationi  $\text{Al}^{3+}$  ne nalaze u taljevini. U taljevini se nalaze kationi  $\text{Na}^+$ , dok se aluminij nalazi u raznim kompleksnim anionima. Međutim, činjenica da je  $\text{Na}^+$  glavni prijenosnik struje (95-99%), navela je mnoge autore, da pretpostave da se natrij prvi izlučuje na katodi, a da je aluminij proizvod sekundarne reakcije. Ustvari, presuda o tome trebalo je da proistekne iz termodinamičkih i kinetičkih razmatranja.

Proizvodnja aluminija prema reakciji:



u odnosu na proizvodnju natrija prema reakciji:



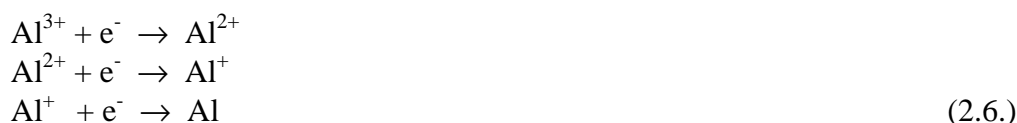
ima za oko 0,22 V niži potencijal katodnog izlučivanja<sup>5)</sup>. Ta se potencijalna razlika smanjuje s porastom temperature i porastom kriolitnog odnosa elektrolita. Kako je katodni prenapon (<0,1 V) normalno dosta niži od 0,22 V, očigledno je da će katodni produkt biti uglavnom aluminij. To međutim ne isključuje razelektriziranje  $\text{Na}^+$  u Na kod niskog aktiviteta, nakon čega odmah slijedi reakcija Na s  $\text{AlF}_4^-$  (ili s  $\text{AlF}_6^{3-}$ ):



Prednje može da nastupi samo ako je elektrolit uz katodu jako obogaćen s NaF uslijed procesa prijenosa struje, ili ako kasni disocijacija aluminija, odnosno niže navedeni stupnjevi primarnog razelektriziranja aluminija, jer se to električko izbijanje može desiti u jednom koraku prema relaciji (2.1.), ili preko subvalentnih čestica:



ili pak u tri koraka:



Svim ovim mogućim načinima električkog izbivanja prethodi disocijacija kompleksnih aluminijskih iona, tj.



ali je moguće <sup>6)</sup> i direktno električko izbivanje kompleksnih iona. Zbog svega naprijed rečenog, umjesto relacije (2.1.), za korektne globalne katodne reakcije treba smatrati sljedeće izraze:

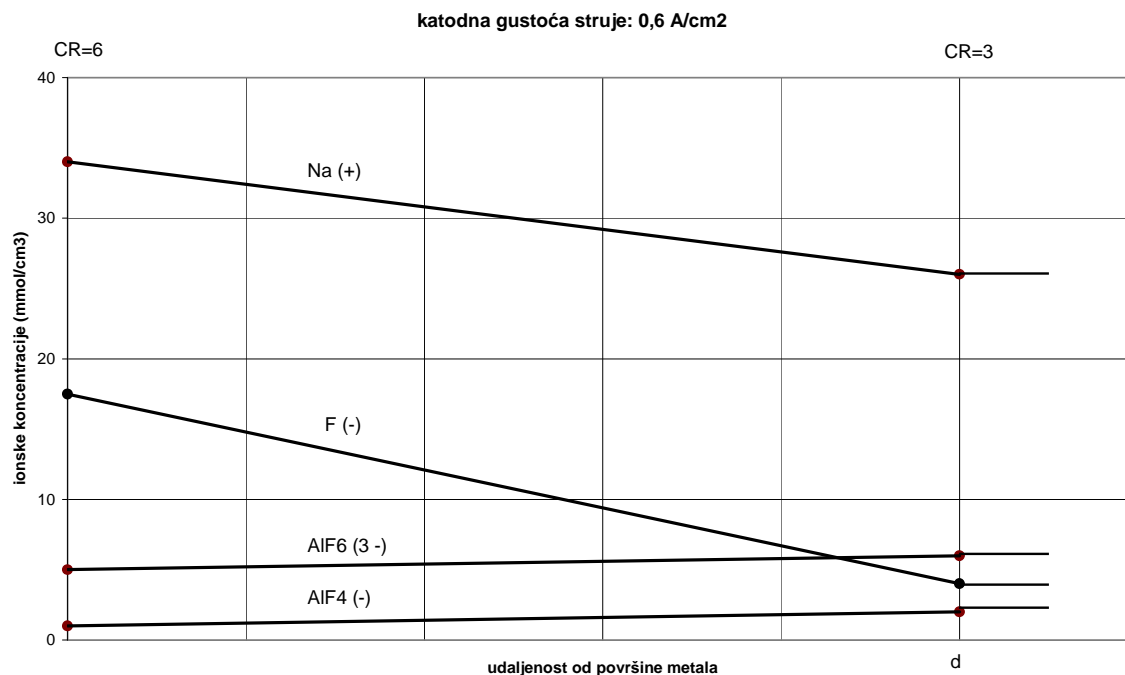


Prednje relacije ujedno objašnjavaju visoku koncentraciju iona  $\text{F}^-$  u elektrolitu neposredno uz katodu.

Model za izračunavanje gradijenta koncentracije iona <sup>7)</sup> prisutnih u taljevini neposredno uz katodu, pokazao je zadovoljavajuće slaganje s podacima dobivenim eksperimentalnim putem <sup>5)</sup>. Rezultati dobiveni navedenim modelom za gustoću struje od 0,6 A/cm<sup>2</sup> prikazani su na slici 2.1.

Katodne reakcije su važne kako zbog **katodnog prenapona** tako i zbog toga što se iste mogu dovesti u vezu s pojavom otopljenog aluminijskog u elektrolitu, a s time i s iskorištenjem struje.

Katodni prenapon uvjetovan prijenosom električnog naboja je zanemariiv, a zapaženi prenapon u iznosima do 0,1 V je ustvari posljedica povećanja koncentracije NaF neposredno uz katodu uvjetovane činjenicom, da je Na<sup>+</sup> glavni prijenosnik električne struje u ćeliji. Prenapon se smanjuje s povišenjem kriolitnog odnosa, što je možda uvjetovano nekakvom ulogom, koju čestice otopljenog ili dispergirano metala imaju u reakciji. Ovaj problem zahtjeva daljnja istraživanja. Zapaženo je, da se čestice glinice mogu skupiti na graničnoj površini metal-elektrolit, što otežava difuziju kroz istu. Kinetika otapanja glinice je dosta spora, pa za nastanak navedene pojave nije potrebno da kupka bude prezasićena s glinicom. Iako glinica ima veću gustoću od aluminijskog, ona teško prodire u aluminij zbog njegove visoke površinske napetosti. Vjerojatno i druge čestice, kao na primjer kriolit izlučen iz kupke uslijed promjene kriolitnog odnosa na graničnoj površini, mogu da otežaju maseni transport kroz graničnu površinu metal-kupka, isto kao i sloj glinice. To može da reducira i gubitke metala iz tekućeg aluminijskog sloja, te time i da poboljša iskorištenje struje. Međutim, navedene zapreke na graničnoj površini mogu otežati i difuziju iona  $\text{AlF}_6^{3-}$  i  $\text{AlF}_4^-$ , koji proizvode aluminij, dok bi ion Na<sup>+</sup> bio elektrolitički prenijet kroz barijeru, pa bi se povećala proizvodnja natrija, što bi značilo sniženje iskorištenja struje.



Sl. 2.1. Gradijenti ionskih koncentracija u elektrolitu  
CR = kriolitni, odnosno molarni odnos elektrolita

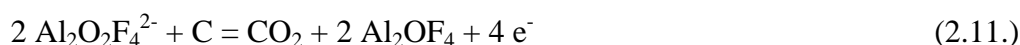
## 2.2. ANODNA REAKCIJA

Kod anodne reakcije mnoge pojave nisu potpuno razjašnjene, kao na primjer veličina anodnog prenapona, dok se jedino smatra više-manje raščišćenim problem primarnog izdvajanja anodnih produkata. Glinica se disocira otapanjem u kriolitu tako da su ioni  $O^{2-}$  kisika, ili pak neka vrst kompleksnih iona koji sadrže Al, F i O, one čestice koje se razelektriziraju na anodi. Električno izbijanje na anodi samih fluoridnih iona nije vjerojatno, osim u slučaju kada u blizini anodne površine kupka osiromaši s ionima koji sadrže kisik. To je slučaj kada nastupa pojava tzv. anodnog efekta.

Prema rečenom, osnovna anodna reakcija bi se mogla napisati kao:



ali je sve više mišljenja, da se u elektrolitu pretežno nalaze kompleksni O-F ioni, kao što su  $Al_2OF_6^{2-}$  i  $Al_2O_2F_4^{2-}$ . To sugerira da se umjesto relacije (2.10.) pretpostavi reakcija:



Ova pak reakcija govori o simultanom prijenosu 4 elektrona, što je opet malo vjerojatno, pa se i dalje istražuju mogući elementarni koraci relacije (2.11.).

Termodinamički gledano (prema iznosu reverzibilnog napona), kada kisik reagira s ugljikom kod temperature procesa u ćeliji, rezultat bi trebalo da bude: oko 99 % CO i svega

oko 1 % CO<sub>2</sub>. Međutim, primarni produkt na anodi ćelije je pretežno CO<sub>2</sub> (60-90 %). Vidjeli smo (relacija 2.10.), da anodno formiranje CO<sub>2</sub> zahtjeva 4 elektrona po molekuli, dok formiranje CO traži samo 2 elektrona. Formiranje CO zahtjeva dvostruko više ugljika po 1 faradeju elektriciteta, nego formiranje CO<sub>2</sub>. Po tome bi se moglo zaključiti, da se primarni produkt na anodi može lako odrediti prema sastavu plinova i utrošku ugljika. Ustvari, takav zaključak nije dozvoljen zbog drugih sporednih reakcija, koje se odvijaju u anodnom prostoru. Tako na primjer, redukcija CO<sub>2</sub> na CO pomoću aluminija u elektrolitu:



neće promijeniti volumen plina. Nadalje, zbrku unosi i reagiranje CO<sub>2</sub> s ugljenom pjnom u elektrolitu koja ustvari nije aktivni dio anode, ali ta reakcija povećava volumen plina isto kao da je CO dio primarnog produkta. Sličan efekt ima i protok plina kroz anodu. Ipak, sretna je okolnost, iako iznenađujuća, da je sastav plinova u praksi daleko od termodinamičke ravnoteže, jer bi to u protivnom značilo i gotovo dvostruku potrošnju ugljika, nego li se zaista i ostvaruje. To je moguće rastumačiti jedino tako, što elektrolitički proces forsira izgaranje ugljika znatno brže, nego li je to po prirodi stvari moguće. Po dva kisika, umjesto po jedan, napadaju svaki atom ugljika, što za realizaciju zahtjeva dodatnu energiju, koja se manifestira kao anodni prenapon.

### 2.2.1. Anodni prenapon

Većina autora smatra, da pojava anodnog prenapona predstavlja proces formiranja privremenih površinskih spojeva ugljika i kisika, koje označavaju kao površinski oksid, kemijski apsorbiran kisik, apsorbiran međuspoj, ili pak kao kombinaciju apsorbiranih kompleksnih međuspojeva. Međutim, i pored izložene nesigurnosti, moguće je ipak dati jednu vrlo vjerojatnu sliku o mehanizmu reakcije, koja dovodi do anodnog prenapona.

Kisik O<sup>2-</sup> se izbija najprije na najaktivnijim dijelovima površine anode tvoreći kemisorpcijom spojeve tipa C<sub>x</sub>O i odavajući 2e<sup>-</sup>. Tako zauzeti dijelovi ugljika otežavaju daljnje izbijanje kisika na tim mjestima, pa se nastavak izbijanja kisika vrši na manje aktivnim dijelovima ugljika, što zahtjeva dodatnu energiju. Vrlo brzo se kompletna površina ugljika prekrije sa spojevima C<sub>x</sub>O, pa dalje pritjecanom kisiku preostaje da se izbija na ugljiku već potpuno obloženom s kisikom. To naravno još više povećava potrebu za dodatnom energijom:



Sada veze C-C spojeva C<sub>x</sub>O<sub>2</sub> popuštaju, pa se formira adsorbirani CO<sub>2</sub> i oslobađa ugljikova površina:



Adsorbirani CO<sub>2</sub> se brzo desorbira prelaženjem u elektrolit. Tako oslobođena površina ugljika omogućava daljnji nastavak odlaganja na njoj kisika uz visoki prenapon. Mjehurići CO<sub>2</sub> dospjelog u elektrolit povećavaju njegov efektivni električni otpor oko anode, a isto tako i lokalno povećavaju gustoću struje na površini anode koja nije prekrivena mjehurićima.

Već je ranije, na kraju poglavlja 1.2., pokazano da za  $x = 0,9$  vrijednost reverzibilnog napona za relaciju (1.6.) koja predstavlja primarnu reakciju kod proizvodnje aluminija, prema izrazu (1.12.) iznosi  $E = 1,169$  V. Ova se vrijednost može potvrditi mjerenjem elektromotorne sile (EMS) kad je jakost struje nula. Međutim, u industrijskim ćelijama kada teče nominalna jakost struje, anodni polarizacijski potencijal iznosi oko  $E_i = 1,65$  V. Upravo razlika ovih dvaju napona predstavlja sumu već spomenutih anodnog i katodnog prenapona:

$$\eta_p = E_i - E = 1,65 - 1,169 = 0,481 \text{ V} \quad (2.15.)$$

Mnogobrojna laboratorijska istraživanja anodnog prenapona nisu rezultirala u međusobno usporedivim vrijednostima podataka, što je najčešće posljedica nejednakih uvjeta eksperimentiranja. Kod industrijskih ćelija pak, mjerenja samog prenapona teško mogu dovesti do rezultata prihvatljive preciznosti.

### 2.2.2. Anodni efekt

Anodni efekt je svojstvo mnogih elektroliza u rastaljenim solima. Fizikalno se on manifestira u nastajanju sve većih i većih plinskih mjehura oko anode, što ukazuje na prestanak sposobnosti elektrolita da moći (kvasi) anodu. Na kraju se svi mjehuri stope zajedno, tvoreći ispod i oko anode jaki plinski sloj, koji gotovo potpuno omota aktivne površine anode. Taj sloj ima svojstvo dielektrika, pa u elektrolizi s regulacijom na konstantnu jakost struje, dovodi u normalnim okolnostima do porasta napona ćelije, većeg od 20 V. Nprekinutost strujnog kruga elektrolize održava se zahvaljujući električkom proboju plinskog sloja, što se na ćeliji manifestira u mnoštvu električnih lukova koji preskaču između elektroda.

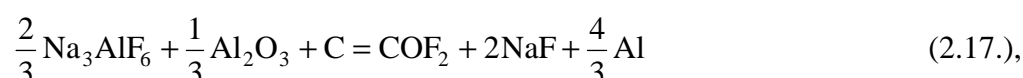
Anodni efekt se smatra tipičnim kod pojava prenapona uvjetovanih promjenom koncentracije. S osiromašenjem elektrolita s glinicom, anodni prenapon raste vrlo polagano do neke kritične koncentracije glinice u kupki, koja se vjerojatno kreće oko 1-2 %, a čija točna vrijednost zavisi od gustoće struje, temperature procesa, intenziteta strujanja kupke, sastava elektrolita, stanja anodne površine itd.

Kada se tijekom smanjivanja koncentracije glinice u kupki ostvari kritična granična struja iona koji sadrže kisik, poraste anodni potencijal do iznosa, koji omogućava nastajanje produkta  $CF_4$  prema relaciji:



čiji standardni reverzibilni napon iznosi  $E = 2,5$  V.

U toj točki ustvari počinje pojava anodnog efekta. Do tada je moguće i razvijanje produkta  $COF_2$  (na što ukazuju neki autori), vjerojatno prema relaciji:



kod koje je reverzibilni napon  $E = 1,8 \text{ V}$ , premda plinoviti  $\text{COF}_2$  nije otkriven ni za vrijeme normalne elektrolize, niti tijekom anodnog efekta. Inače,  $\text{COF}_2$  je, kao i  $\text{CF}_4$ , stabilan plin, koji se ne raspada nakon što se formira.

Mnoga istraživanja <sup>6)</sup> potvrđuju prisustvo  $\text{CF}_4$  u elektrolitu za vrijeme anodnog efekta u iznosima 14-35 %. Tijekom anodnog efekta dolazi i do oštre promjene odnosa sadržaja  $\text{CO}_2/\text{CO}$  u elektrolitu, pa se smatra da tipični sastav plinova, 70 %  $\text{CO}_2$  + 30 %  $\text{CO}$ , koji postoji tijekom normalne elektrolize, za vrijeme anodnog efekta prelazi u sastav: 20 %  $\text{CO}_2$  + 60 %  $\text{CO}$  + 20 %  $\text{CF}_4$ .

Dodavanjem glinice u elektrolit, u sklopu tzv. operacije obaranja anodnog efekta, sadržaj  $\text{CF}_4$  u kupki se postepeno smanjuje, jer se vjerojatno ioni kisika i fluora natječu za ista mjesta na površini anode. Kemisorbiran na površini, fluor blokira mjesta za apsorpciju kisika. Međutim, kada anodni potencijal naraste dovoljno da oslobodi kemisorbiran fluor kao plin  $\text{CF}_4$ , električna struja na površini anode opet poraste, pa to omogući istovremeno izlučivanje  $\text{CF}_4$  i  $\text{CO}_2$  sve dok se koncentracija iona koji sadrže kisik ne približi nuli na anodnoj površini. U tom momentu počinje masovno izlučivanje fluora prema reakciji:



za koju reverzibilni napon iznosi  $E = 4,42 \text{ V}$  kod  $1020 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tada brzina odvajanja plina  $\text{CF}_4$  nije više dovoljna da onemogući pokrivanje anodne površine s izolacijskim, nekvasećim slojem kemisorbiranog fluora.

Za eliminiranje pojave anodnog efekta, potrebno je osigurati ubrzano doziranje glinice u elektrolit u cilju povećanja u njemu koncentracije iona koji sadrže kisik, te fizički eliminirati plinski sloj, koji blokira aktivnu anodnu površinu.