

ЭЛЕКТРОЛИЗ АЛЮМИНИЯ

Современную жизнь невозможно представить без алюминия. Этот блестящий легкий металл, прекрасный проводник электричества, получил в последние десятилетия самое широкое применение в различных отраслях производства. Между тем известно, что в свободном виде алюминий не встречается в природе, и вплоть до XIX века наука даже не знала о его существовании. Только в последней четверти прошлого столетия была разрешена проблема промышленного производства металлического алюминия в свободном виде. Это стало одним из крупнейших завоеваний науки и техники этого периода, значение которого мы, может быть, еще не оценили до конца. По содержанию в земной коре алюминий занимает первое место среди металлов и третье среди других элементов (после кислорода и кремния). Земная кора на 8,8% состоит из алюминия (отметим для сравнения, что содержание железа в ней — 4,2%, меди — 0,003%, а золота — 0,000005%). Однако этот химически активный металл не может существовать в свободном состоянии и встречается только в виде различных и очень разнообразных по своему составу соединений. Основная их масса приходится на оксид алюминия (Al_2O_3). Это соединение каждый из нас встречал не один раз — в обиходе оно называется глиноземом, или просто глиной. Глина примерно на треть состоит из оксида алюминия и является потенциальным сырьем для его производства. Вся трудность состоит в том, чтобы восстановить алюминий (отнять у него кислород). Химическим путем добиться этого чрезвычайно сложно, так как связь двух элементов здесь очень прочная. Уже первое знакомство с алюминием наглядно продемонстрировало все сложности, которые ожидали ученых на этом пути.

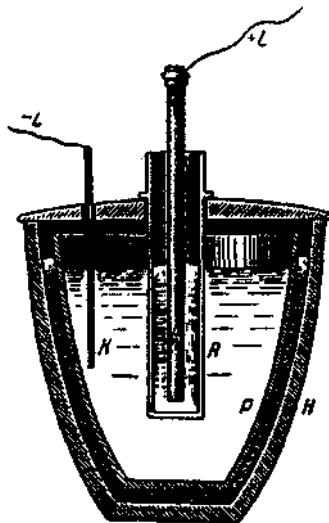
В 1825 году датскому физику Гансу Эрстеду впервые удалось получить металлический алюминий в свободном состоянии из его оксида. Для этого Эрстед прежде всего смешал глинозем с углем, раскалил эту смесь и пропустил через нее хлор. В результате получился хлористый алюминий ($AlCl_3$). В то время уже было известно, что химически более активные металлы способны вытеснять менее активные из их солей. Эрстед подверг хлористый алюминий действию калия, растворенного в ртути (амальгамой калия) и получил амальгаму алюминия (при быстром нагревании хлористого алюминия с амальгамой калия образовался хлористый калий, алюминий же ушел в раствор). Подвергнув эту смесь дистилляции, Эрстед выделил небольшие слитки алюминия. Несколько другим способом алюминий получил в 1827 году немецкий химик Велер, который пропускал пары хлористого алюминия над металлическим калием (при этом, как и в реакции Эрстеда химически, более активный калий вытеснял алюминий и сам соединялся с хлором). Но оба способа не могли применяться в промышленности, так как для восстановления алюминия здесь использовался очень дорогой калий.

Позже французский физик Сен-Клер-Девилль разработал другой химический процесс получения алюминия, заменив калий более дешевым, но все же достаточно дорогим натрием. (Суть этого способа заключалась в том, что хлористый алюминий нагревали с натрием, который вытеснял алюминий из соли, заставляя его выделяться в виде небольших корольков.) На протяжении нескольких десятилетий алюминий получали именно таким образом. Исследуя свойства алюминия, Деви́ль пришел к заключению, что тот может в будущем иметь огромное значение для техники. В своем докладе Французской Академии наук он писал: «Этот металл, белый и блестящий как серебро, не чернеющий на воздухе, поддающийся переплавке, ковке и протяжке, обладающий к тому же замечательной легкостью, может оказаться очень полезным, если удастся найти простой способ его получения. Если далее вспомнить, что этот металл чрезвычайно распространен, что его рудой является глина, то можно лишь пожелать, чтобы он нашел широкое применение». Первые слитки алюминия, полученные Деви́ллем, демонстрировались на всемирной Парижской выставке в 1855 году и вызвали к себе живейший интерес.

В 1856 году на заводе братьев Тисье в Руане Деви́ль организовал первое промышленное предприятие по выпуску алюминия. При этом стоимость 1 кг алюминия сначала равнялась 300 франкам. Через несколько лет удалось снизить продажную цену до 200 франков за 1 кг, но все равно она оставалась исключительно высокой. Алюминий в это время употребляли как полудрагоценный металл для производства различных безделушек, причем он приобрел в этом виде даже некоторую популярность из-за своего белого цвета и приятного блеска. Впрочем, по мере совершенствования химических методов выделения алюминия цена на него с годами падала. Например, завод в Олбери (Англия) в середине 80-х гг. выпускал до 250 кг алюминия в день и продавал его по цене 30 шиллингов за кг, иными словами, цена его за 30 лет снизилась в 25 раз.

Уже в середине XIX века некоторые химики указывали на то, что алюминий можно получать путем электролиза. В 1824 году Бунзен получил алюминий путем электролиза расплава хлористого алюминия.

Почти одновременно с Бунзеном получил электролитическим путем алюминий Деви́ль. Аппарат Деви́лля состоял из фарфорового тигля Р, вставленного в пористый глиняный тигель Н и снабженного крышкой О, в которой имелась щель для ввода



Электролизер Деви́лля

платинового электрода К и большое отверстие для пористого глиняного сосуда К. В последнем был помещен угольный стержень А, являвшийся положительным электродом. Тигель и глиняный сосуд заполнялись до одного уровня расплавленным двойным хлоридом алюминия и натрия (двойной хлорид получали путем смешивания двух частей сухого хлорида алюминия и поваренной соли). После погружения электродов уже при небольшом токе в расплаве начиналось разложение двойного хлорида, и на платиновой пластинке выделялся металлический алюминий. Однако в то время нельзя было и думать о том, чтобы поддерживать соединения в расплавленном состоянии, пользуясь только нагреванием при прохождении тока. Приходилось поддерживать необходимую температуру другим способом извне. Это обстоятельство, а также то, что электроэнергия в те годы стоила очень дорого, помешало распространению данного способа производства алюминия. Условия для его распространения возникли только после появления мощных генераторов постоянного тока.

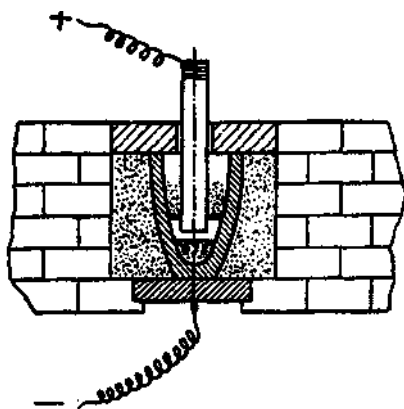
В 1878 году Сименс изобрел электрическую дуговую печь, применявшуюся прежде всего при плавке железа. Она состояла из угольного или графитового тигля, являвшегося одним полюсом. Вторым полюсом служил расположенный сверху угольный электрод, который перемещался внутри тигля в вертикальной плоскости для регулирования электрического режима. При заполнении тигля шихтой она нагревалась и расплавлялась или электрической дугой или за счет сопротивления самой шихты при прохождении через нее тока. Никаких внешних источников тепла для печи Сименса не требовалось. Создание этой печи стало важным событием не только для черной, но и для цветной металлургии.

Теперь все условия для электролитического способа производства алюминия были налицо. Дело оставалось за разработкой технологии процесса. Вообще говоря, алюминий можно получать непосредственно из глинозема, но трудность заключалась в том, что оксид алюминия очень тугоплавкое соединение, которое переходит в жидкое состояние при температуре около 2050 градусов. Для того чтобы нагреть глинозем до такой температуры и затем поддерживать ее во время реакции, требовалось огромное количество электроэнергии. В то время этот способ казался неоправданно дорогим. Химики искали иной путь, пытаясь выделить алюминий из какого-нибудь другого менее тугоплавкого вещества. В 1885 году эту задачу независимо друг от друга разрешили француз Эру и американец Холл.

Любопытно, что обоим в момент, когда они совершили свое выдающееся открытие, было по 22 года (и тот и другой родились в 1863 г.). Эру еще с 15 лет, после того как познакомился с книгой Девиля, постоянно думал об алюминии. Основные принципы электролиза он разработал, еще будучи студентом, в 20 лет. В 1885 году после смерти отца Эру унаследовал небольшую кожевенную фабрику близ Парижа и немедленно принялся за опыты. Он приобрел электрогенератор Грамма и сначала попробовал разложить электрическим током водные растворы солей алюминия. Потерпев на этом пути

неудачу, он решил подвергнуть электролизу расплавленный криолит — минерал, в состав которого входит алюминий (химическая формула криолита Na_3AlF_6). Опыты Эру начал в железном тигле, который служил катодом, а анодом являлся опущенный в расплав угольный стержень. Поначалу ничего не обещало успеха. При пропускании тока железо тигля вступило в реакцию с криолитом, образовав легкоплавкий сплав. Тигель расплавился, и содержимое его вылилось наружу. Никакого алюминия Эру таким путем не получил. Однако криолит представлял собой очень заманчивое сырье, поскольку плавился при температуре всего 950 градусов. Эру пришла мысль, что расплав этого минерала можно использовать для растворения более тугоплавких солей алюминия. Это была очень плодотворная идея. Но какую соль избрать для опытов? Эру решил начать с той, которая давно уже служила сырьем для химического производства алюминия — с двойного хлорида алюминия и натрия. И тут при проведении эксперимента произошла ошибка, которая и привела его к замечательному открытию. Расплавив криолит и добавив к нему двойной хлорид алюминия и натрия, Эру неожиданно заметил, что угольный анод начал быстро обгорать. Объяснение этому могло быть только одно — в ходе электролиза на аноде стал выделяться кислород, вступающий в реакцию с углеродом. Но откуда мог взяться кислород? Эру внимательно изучил все купленные реактивы и тут обнаружил, что двойной хлорид разложился под действием влаги и превратился в глинозем. Тогда все происшедшее стало ему понятно: оксид алюминия (глинозем) растворился в расплавленном криолите и молекула Al_2O_3 распалась на ионы алюминия и кислорода. Далее в ходе электролиза отрицательно заряженные ионы кислорода отдавали аноду свои электроны и восстанавливались в химический кислород. Но в таком случае, какое вещество восстанавливалось на катоде? Им мог быть только алюминий. Поняв это, Эру уже намеренно добавил глинозем к расплаву криолита и таким образом получил на дне тигля корольки металлического алюминия. Так был открыт применяющийся по сей день способ получения алюминия из глинозема, растворенного в криолите. (Криолит не участвует в химической реакции, его количество в ходе электро-

лиза не уменьшается — он используется здесь только как растворитель. Процесс идет следующим образом: к расплаву криолита периодически добавляют порциями глинозем; в



Чертеж электролизера из второго патента Эру. 1887 г.

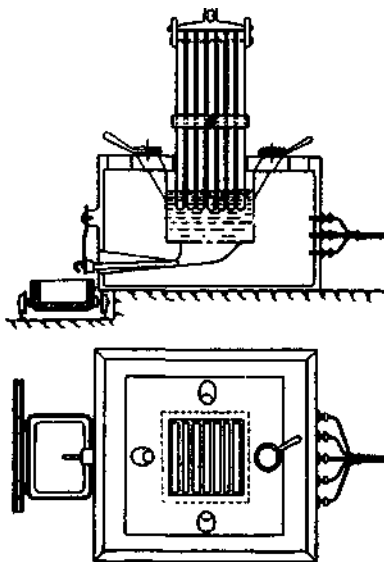
результате электролиза на аноде выделяется кислород, а на катоде — алюминий.) На два месяца позже точно такой же способ производства алюминия открыл американец Холл.

На свое изобретение Эру в апреле 1886 года получил первый патент. В нем он еще не отказался от внешнего нагревания ванны с электролитом для поддержания нужной температуры расплава. Но уже в следующем году он взял второй патент на способ получения алюминиевой бронзы, в котором отказался от внешнего нагрева и писал, что «электрический ток производит достаточное количество тепла для того, чтобы глинозем поддерживать в расплавленном состоянии».

Поскольку никто во Франции не заинтересовался его открытием, Эру уехал в Швейцарию. В 1887 году компания «Сыновья Негер» подписала с ним контракт о реализации его изобретения. Вскоре было основано Швейцарское металлургическое общество, которое на заводе Нейгаузене развернуло производство сначала алюминиевой бронзы, а потом чистого алюминия.

Промышленную установку для электролиза алюминия, так же как и всю технологию производства, разработал Эру. Печь представляла собой железный ящик, изолированно установленный на земле. Поверхность ванны внутри была покрыта толстыми угольными пластинами, которые являлись отрицательным электродом (катодом). Сверху в ванну опускался положительный электрод (анод), который представлял собой пакет угольных стержней. Электролиз происходил при очень сильном токе (порядка 4000 ампер), но при небольшом напряжении (всего 12—15 вольт). Большая сила тока, как уже говорилось в предыдущих главах, приводила к значительному повышению температуры. Криолит быстро плавился, и начиналась электрохимическая реакция восстановления, в ходе которой металлический алюминий собирался на угольном полу ванны.

Уже в 1890 году завод в Нейгаузене получил свыше 40 тонн алюминия, а вскоре стал выпускать по 450 тонн алюминия в год. Успехи швейцарцев вдохновили французских промышленников. В Париже образовалось электротехническое общество, которое в 1889 году предложило Эру стать директором вновь основанного алюминиевого завода. Через несколько лет Эру осно-



Первая промышленная ванна Эру для получения алюминиевой бронзы и алюминия

вал в разных частях Франции, где имелась дешевая электрическая энергия, еще несколько алюминиевых заводов. Цены на алюминий постепенно упали в десятки раз. Медленно, но неуклонно этот замечательный металл стал завоевывать свое место в человеческой жизни, сделавшись вскоре столь же необходимым, как известные с глубокой древности железо и медь.

Источник: Рыжков К.В. 100 великих изобретений. — М.: Вече, 1999. — 528с. — (100 великих).