

Vengono riassunti e discussi i risultati delle recenti esperienze degli autori e di altri ricercatori, inerenti allo studio dei processi che si svolgono nell'elettrolisi per la produzione di alluminio, con un cenno alle possibili deduzioni ai fini della teoria dei processi medesimi.

## Recenti progressi della teoria dell'elettrolisi per la produzione di alluminio \*

Lo scopo della presente comunicazione è quello di riassumere i progressi nelle conoscenze, inerenti ai processi che si svolgono in una cella di elettrolisi per la produzione di alluminio <sup>(1)</sup>.

Tali progressi riguardano essenzialmente la precisazione delle leggi fenomenologiche degli effetti di polarizzazione, sia elettrodi, sia di concentrazione <sup>(2)</sup>. Essi sono stati il frutto della faticosa messa a punto delle tecniche sperimentali, la quale ha, tra l'altro, recentemente consentito di riprendere ed approfondire lo studio, finora appena sfiorato, relativo ai processi anodici.

Riteniamo opportuno iniziare con una rassegna critica di alcune recenti pubblicazioni sui fenomeni di polarizzazione nei sali fusi in generale, in quanto riguardanti anche i problemi delle tecniche sperimentali.

Questa rassegna, alla quale si è dovuto, non senza rammarico, dare anche aspetti polemici, varrà pure a giustificare il fatto che si sia ritenuto, da parte nostra, non completamente inopportuno ripresentare anche risultati, che abbiamo recentemente presentato in varie sedi.

### 1. Rassegna dei recenti lavori sui fenomeni di polarizzazione in sali fusi

Nonostante il significativo risveglio degli studi riguardanti la chimica-fisica dei sali fusi, lo studio dei fenomeni di polarizzazione nell'elettrolisi dei sali fusi permane un campo generalmente negletto dai ricercatori.

Pur non potendosi sottovalutare le notevolissime difficoltà tecniche,

l'interesse teorico ed applicativo del problema è tale da giustificare una molto maggiore attività sia di studio teorico, sia di ricerca.

Sarebbe anche auspicabile, da parte dei pur benemeriti autori, che si assumono il gravoso compito di pubblicare delle rassegne su argomenti così delicati, un più diligente esame della letteratura citata, evidentemente talora conosciuta solo tramite più o meno fedeli riassunti <sup>(3)</sup>.

Come tipici esempi, citeremo i seguenti casi, che possono illustrare la situazione a questo riguardo.

In occasione del Congresso « Soviet Electrochemistry », O.A. Esin <sup>(30)</sup> scrive, a riguardo dei metodi ideati e messi a punto in questo Istituto per le misure di sovratensione nei sali fusi: « Piontelli proposed a special design of electrolyzer making it possible to use the direct compensation method in melts. However, test of it (11, 12, 13, 14) <sup>(4)</sup> at even 500-600 °C in liquid lead chloride showed that the ohmic errors were quite large ».

Un esame, anche men che superficiale, dei lavori citati da Esin, mostra che lo scopo delle nuove tecniche era non quello di eliminare direttamente i contributi ohmici dai valori misurabili di sovratensione apparente; ma bensì quello di rendere possibile una soddisfacente discriminazione dei contributi stessi da tali valori. Pertanto, la riserva sollevata da Esin è ovviamente priva di fondamento. Proprio nella memoria successiva a quella di Esin, presentata allo stesso congresso e pubblicata nello stesso

volume, R. Piontelli e collaboratori <sup>(31)</sup> riassumevano i concetti base delle nuove tecniche ed i principali risultati con esse ottenute.

Senza neppure citare quest'ultima nota, Y. K. Delimarski in una successiva (piuttosto sommaria e imprecisa) rassegna degli studi sulla cinetica dei processi elettrodi nei sali fusi <sup>(39)</sup>, insiste a ricordare che sulla nuova tecnica è stata avanzata una riserva da parte di Esin.

Sempre nella stessa rassegna, Delimarski attribuisce a S. Karpachev e collaboratori il merito di aver messo per primi in evidenza l'assenza di sovratensione catodica nella separazione del catione su catodi liquidi da bagni sia di PbCl<sub>2</sub> sia di CdCl<sub>2</sub>.

(\*) Memoria presentata al « Simposio franco-italiano per la metallurgia leggera », Milano 9-12 maggio 1965.

<sup>(1)</sup> Rinviamo per una rassegna dei principali quesiti a tale riguardo ad una precedente pubblicazione di questo Istituto <sup>(26)</sup>.

<sup>(2)</sup> L'assenza di qualsiasi effettivo passo in avanti delle nostre conoscenze sulla struttura dei bagni alla scala molecolare rende tuttora prematuro ogni serio tentativo di ipotesi di meccanismo alla scala stessa.

<sup>(3)</sup> Poiché le pubblicazioni di questo Istituto, cui ci riferiamo in questa rassegna, sono apparse, oltretutto in italiano, anche in inglese, tedesco, francese, russo, sembra, in questo caso, difficile accampare giustificazioni linguistiche per l'insoddisfacente loro conoscenza da parte degli autori citati in seguito.

<sup>(4)</sup> I rilievi di Esin sono cioè basati non su ricerche originali, ma su una errata interpretazione dei risultati qui ottenuti (che mettono appunto in evidenza il carattere puramente ohmico delle sovratensioni apparenti di tutta una serie di sistemi elettrodi).

In realtà, le ricerche di S. Karpachev e O. I. Poltoratskaya (1), per il sistema Pb/PbCl<sub>2</sub>, li avevano condotti ad ammettere l'esistenza di polarizzazioni catodiche obbedienti alla legge di Tafel; e, nella memoria di S. Karpachev e S. I. Rempel (4), si rilevano per il sistema stesso sovratensioni mal precisate; ma comunque tutt'altro che inapprezzabili.

Questo lavoro, come i successivi di S. Pletenev e V. Rozov (5), B. Markov (6), P. Drossbach (10), non sembra per altro consentire conclusioni quantitative sugli effetti di sovratensione, individualmente imputabili ai singoli elettrodi, ed in particolare quella di assenza, da un lato, di sovratensione nella deposizione catodica di Pb (dimostrata dai risultati ottenuti in questo Istituto); e di esistenza, dall'altro, di sovratensione anodica (viceversa smentita dai nostri risultati).

Per questo, riteniamo di poter asserire che i lavori al riguardo effettuati in questo Istituto, non si sono limitati a confermare ed estendere risultati già ottenuti da altri; ma sono i primi, che hanno fornito, su di una serie di sistemi elettrodici, risultati conclusivi, anche sul piano quantitativo, sulle sovratensioni di scambio di ioni del metallo elettrodico, e tanto per la deposizione catodica, quanto per la dissoluzione anodica.

Si è così potuto dimostrare che, per quanto concerne gli scambi ionici tra metalli pesanti liquidi ed i rispettivi cloruri fusi, le sovratensioni elettrodiche di scambio sono inapprezzabili, in un assai ampio intervallo di densità di corrente, dai due lati della condizione di equilibrio.

Ad analoga conclusione si è pervenuti, nel caso di elettrodi, anche solidi, di Al e Mg (15, 16, 17, 18, 28, 31), nonché, entro un certo intervallo di densità di corrente, per il processo anodico di liberazione di cloro su carbone (22, 34).

Su quest'ultimo punto, dissentiamo: non solo dalla forma di presentazione di Delimarski (39); ma anche dai risultati di Karpachev e collaboratori e di Drossbach (2, 3, 20, 21), risultati da Delimarski accettati con la conclusione « Thus the emission of halogens on electrolysis of molten salts takes place with an overvoltage », conclusione che, almeno per il cloro, in un ampio intervallo di condizioni, riteniamo senz'altro errata ed impuntabile a difetti di tecnica (1).

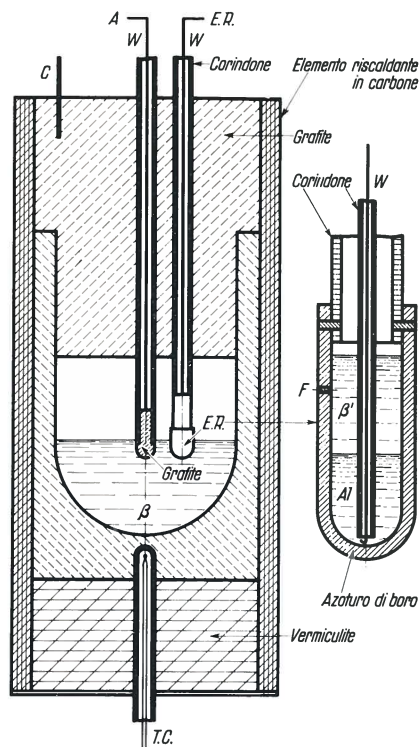


Fig. 1. Cella di elettrolisi ignea per la produzione di Al ed elettrodo di riferimento (E.R.): Al<sub>(1)</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> saturata di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A = anodo; C = catodo; W = filo di tungsteno; T.C. = termocoppia; β = bagno; β' = bagno di Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> saturata di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F = canale di giunzione interliquido.

Per quanto concerne, infine, la generalità dell'assenza di effetti di sovratensione (apparente) anodica, le indagini qui effettuate sui fenomeni di passivazione (ad es. nei casi degli elettrodi Mg/MgCl<sub>2</sub>; e di Ni in condizioni varie (17, 23, 28)), e, soprattutto

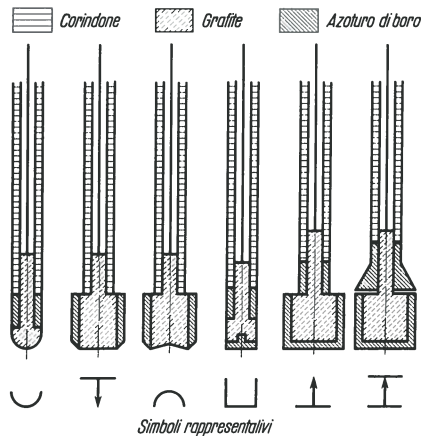


Fig. 2. Vari tipi di anodo con i corrispondenti simboli rappresentativi. Da sinistra: emisferico, piano rivolto in basso, concavo, cilindrico, piano rivolto in alto, piano rivolto in alto schermato.

sui fenomeni nell'elettrolisi per alluminio (24, 26, 28, 42) (e, per l'effetto anodico, anche nel caso del cloro (22, 34)), rendono per lo meno singolare la generica asserzione di Delimarski: « Piontelli assumes that on electrolysis of molten salts an anodic overvoltage is practically absent ».

Soffermandoci sugli studi inerenti alle sovratensioni anodiche nell'elettrolisi per alluminio, rileviamo che i recenti progressi nelle tecniche sperimentali sono stati possibili soprattutto grazie all'impiego dell'azoturo di boro, materiale di facile lavorabilità, oltre che dotato di buone proprietà isolanti e di resistenza all'azione aggressiva dei bagni fluoridrici, anche alle elevate temperature in gioco nelle celle per alluminio.

Per quanto ci riguarda, l'uso dell'azoturo di boro, mentre ha consentito, da un lato, di ottenere elettrodi di varia forma, ed area apparente ben determinata, ha altresì permesso di perfezionare l'elettrodo di riferimento: Al<sub>(1)</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> saturata di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, precedentemente studiato e realizzato in questo Istituto (25, 27, 28), sostituendo l'azoturo stesso al corindone sinterizzato, ed eliminando quindi l'involucro esterno di grafite, e le conseguenti complicazioni inerenti al possibile funzionamento, quale elettrodo bipolare, dell'involucro stesso o, nel caso di imperfetto isolamento, al possibile funzionamento, quale elettrodo misto, dell'insieme: involucro + anodo.

Data l'assenza di contatti tripli: alluminio-grafite-bagno e (per una attenta preparazione): alluminio-tungsteno-bagno, i quali possono essere riguardati come possibile fonte di quella irregolarità di comportamento, denunciata da N. E. Richards e B. J. Welch (40, 41), e riferentesi comunque ai primi tipi di elettrodi di riferimento ad alluminio, realizzati in questo Istituto (7); l'elettrodo di riferimento: Al<sub>(1)</sub>/Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> saturata di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, così modificato, può ritenersi soddisfacente per: reversibilità, stabilità e riproducibilità di funzionamento.

Motivi di semplicità e di costo hanno indotto all'uso anche di elettrodi di riferimento di grafite (identica a quella dell'anodo), peraltro sempre controllati per confronto con

(1) In questo concordiamo, invece, con le più recenti determinazioni di Sternberg e Marchidan (32), che hanno sostanzialmente confermato i nostri risultati.

l'elettrodo di riferimento sopraccitato.

Le principali caratteristiche della cella, degli anodi e dell'elettrodo di riferimento, usati nelle più recenti esperienze, effettuate in questo Istituto, sono illustrate nelle figure 1 e 2.

Conformemente ai criteri generali più volte descritti (8, 9, 11, 19, 28), da adottarsi in misure di tensioni di polarizzazione, la simmetria emisferica della cella consente una uniforme ripartizione della corrente sulla superficie elettrodica e nel bagno (con piccolo disturbo introdotto dall'elettrodo di riferimento), e permette altresì di controllare col calcolo, ed in base ai dati di conducibilità, il contributo di caduta ohmica nel bagno alla sovratensione apparente.

Richards e Welch (40, 41), adottano una connessione dell'elettrodo di riferimento (di grafite, con controllo dell'atmosfera gassosa) all'anodo, mediante un capillare di Luggin (di azoturo di boro), premuto su di una regione dell'anodo non direttamente affacciata al catodo. Tale disposizione dovrebbe evitare contributi di polarizzazione di concentrazione e di caduta ohmica nel bagno alle sovratensioni apparenti.

A nostro avviso, essa non solo è inadatta a realizzare l'uniformità di ripartizione della corrente, ma implica:

a) un effetto di schermo, alle basse densità di corrente;

b) alle alte densità di corrente, ugualmente un contributo di caduta ohmica alle sovratensioni apparenti, derivante dalla presenza di gas nella regione anodica;

c) in ogni caso, l'impossibilità di una soddisfacente discriminazione dei vari contributi alle sovratensioni apparenti.

A conferma dei punti a) e b), i valori di sovratensione apparente, riscontrati dagli autori suddetti (40, 41), risultano (in condizioni paragonabili, per quanto concerne: temperatura e tenore di  $Al_2O_3$  del bagno): minori di quelli riscontrati nelle misure effettuate in questo Istituto, per densità di corrente fino a circa 50 A/dm<sup>2</sup>; e, invece, maggiori, oltre tale limite di densità di corrente.

## 2. Il problema delle « polarizzazioni di concentrazione »

È questo uno degli aspetti più controversi, non solo dal lato quantitativo; ma anche qualitativamente, e che è addirittura ignorato da una parte

degli studiosi dell'elettrochimica dei sali fusi.

Pur rinviando, per i particolari, a precedenti pubblicazioni di questo Istituto (28, 29, 35), riteniamo opportuno un richiamo degli aspetti generali del problema.

Per quanto concerne, anzitutto, la definizione, precisiamo che raggruppiamo, sotto il nome di: « fenomeni di polarizzazione di concentrazione », le variazioni di tensione di una catena galvanica, passando dalla condizione immediatamente precedente la circolazione di corrente ad una immediatamente (1) successiva alla circolazione stessa, per effetto della modificazione della configurazione chimica delle fasi, aventi il carattere di conduttori elettrolitici (2).

In base alla definizione operativa, alla quale noi facciamo sempre riferimento (in particolare nella presentazione e discussione dei risultati sperimentali); la sovratensione di concentrazione, inerente ad un tronco di conduttore elettrolitico, compreso tra una superficie elettrodica ed una regione di elettrolita, avente la configurazione di riferimento, congloba gli effetti:

1) delle variazioni di attività delle speci partecipanti alla reazione elettrodica, in corrispondenza della superficie elettrodica;

2) della disuniformità di configurazione chimica del tronco di conduttore elettrolitico, al quale si riferisce la sovratensione di concentrazione.

Poichè usualmente si cerca di distinguere tra i contributi dei due tipi, è opportuno, in questa sede, fare esplicito riferimento a ciascuno di essi.

Per quanto concerne il primo effetto, la cui esistenza è incontestabile, ci si può render conto della sua importanza semplicemente ricordando che esso è sostanzialmente alla base delle variazioni di tensione riscontrabili nelle condizioni di « corrente limite ».

Assai più delicato si presenta il problema delle sovratensioni per disuniformità dei conduttori elettrolitici, il quale generalizza quello delle cosiddette « tensioni di giunzione interliquido » (3).

Anche questo problema, impostato da un punto di vista operativo, è suscettibile di soluzione sperimentale esente da ambiguità.

La usuale impostazione, che si propone di calcolare la « tensione galvanica

interfase », non è, viceversa, suscettibile di soluzione generale.

Le soluzioni particolari, comunemente accettate, si riferiscono peraltro ai casi limiti, in cui:

1) le attività ioniche siano sostituibili con le concentrazioni;

2) queste si suppongano corrispondere ad una completa dissociazione e spazialmente ripartite con legge nota;

3) i numeri di trasporto siano: individualmente noti per le varie speci, e (almeno approssimativamente) costanti in tutto il campo di composizioni considerato.

Non è possibile, in questa sede, un'analisi delle circostanze, in cui tale insieme di condizioni possa ritenersi raggiungibile; ma rileviamo che, nel caso dei sali fusi, questo è, in generale, difficilmente ammissibile.

Per quanto concerne le esperienze, le quali si propongono di effettuare verifiche dei valori calcolati, ed ipotizzati, per le tensioni galvaniche di giunzione interliquido, ed, in particolare, di verificarne l'annullarsi, possiamo osservare quanto segue.

Prendiamo uno degli studi più noti (33) e che meglio si prestano ai fini attuali per la esplicita impostazione.

Questa si basa sul confronto di catene dei tipi (4):

$$I) \quad \frac{Me_I}{\alpha} / \frac{Me_IX(I'')}{\beta} / C, X_{2(\theta)} \text{ atm};$$

$$II) \quad \frac{Me_I}{\gamma} / \frac{Me_IX(I'')}{\delta} + \frac{Me_{II}X(I'')}{\delta} / C, X_{2(\theta)} \text{ atm};$$

(1) Dopo un tempo dell'ordine di  $10^{-5}$  ÷  $10^{-6}$  secondi, cioè sufficiente per lo svanire delle distribuzioni di cariche, le quali assicurano le tensioni elettrostatiche di caduta ohmica. Le modificazioni di configurazione chimica delle fasi elettrolitiche influenzano anche le cadute ohmiche, ma, con la definizione precedente, esse restano escluse.

(2) Con la definizione precedente, si escludono, pertanto, le variazioni di tensione, conseguenti alle modificazioni chimiche: dei conduttori metallici, della loro superficie di contatto con le fasi elettrolitiche, e delle « fasi serbatoio ».

(3) Che è, in sostanza, il caso particolare del precedente, che si incontra quando la variazione di configurazione chimica si verifica nella zona di transizione (giunzione) tra due regioni uniformi, ed, in condizioni idealizzate, è localizzata sulla superficie di separazione tra le due regioni stesse.

(4) Abbiamo introdotto le lettere greche  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  per indicare i singoli contatti interfase.

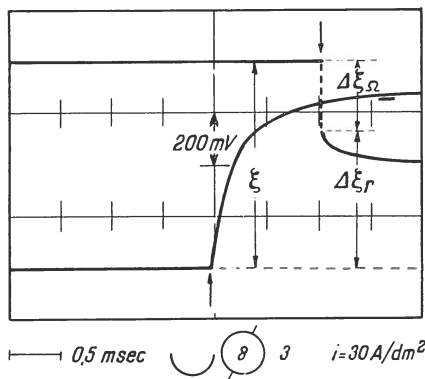


Fig. 3. Oscillogramma di tensione anodica. Temperatura = 1 050 °C. E.R.: grafite; ↑: chiusura del circuito di cella; ↓: apertura del circuito di cella. Nelle figure l'indicazione della forma dell'anodo è seguita da due numeri: il primo fornisce le dimensioni dell'anodo stesso (con riferimento: al diametro, in mm, se racchiuso dal simbolo ⊙; oppure all'area (apparente), in cm<sup>2</sup>, se racchiuso dal simbolo □); il secondo fornisce il tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del bagno (in parti in peso su 100 parti di Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>).

$$\text{III) } M_{eI} / M_{eIX(l'')} + \frac{\gamma}{\varepsilon} + M_{eIX(l'')} // M_{eIX(l')} / M_{eI} ; \quad \alpha$$

le cui f. e. m. si suppongono esprimibili rispettivamente nella forma:

$$E_0 ; \quad E_1 = E_0 - \frac{RT}{\beta} \ln a_1 ;$$

$$E = - \frac{RT}{\beta} \ln a_1 + \varepsilon$$

(essendo:  $a_1$  l'attività del sale  $M_{eIX}$  in  $l''$ , quando si assuma unitaria la sua attività in  $l'$ ).

Ad  $\varepsilon$ , direttamente ricavabile in base alle ipotesi precedenti come:  $E - (E_1 - E_0)$ , si attribuisce il signi-

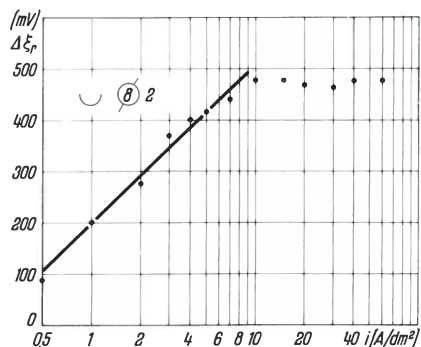


Fig. 4. Diagramma di sovratensione residua in funzione del logaritmo della d.d.c. Temperatura = 1 050 °C. E.R.: grafite. I parametri della retta di Tafel sono: a = 200 mV; b = 310 mV.

ficato di: « tensione interliquido » (o di « diffusione »).

L'espressione attribuita ad  $E$  implicherebbe che le modificazioni chimiche, aventi luogo nella catena III), in corrispondenza alla circolazione di  $i$   $\beta$ , si potessero scindere: in processi elettrodi, complessivamente equivalenti al trasferimento di una mole di  $M_{eIX}$ : da  $l'$  a  $l''$ ; e nei processi al contatto interliquido.

In realtà, questo non si verifica (1); per cui anche la soluzione del problema proposta dagli autori è, in linea di principio, inaccettabile (2).

Riteniamo pertanto che in linea di principio:

1) sia ampiamente giustificata la preferenza da noi accordata all'impostazione operativa del problema;

2) anche sulla base dei risultati ottenuti in questo Istituto sulle catene formate da metalli vari a contatto con miscele di alogenuri fusi (36,37,38), il problema delle sovratensioni per disuniformità dei conduttori elettrolitici, meriti piena considerazione: non solo dal punto di vista scientifico e generale; ma anche ai fini dei bilanci di tensione nei processi industriali di elettrolisi ignea (3).

### 3. Riassunto dei risultati sperimentali inerenti all'elettrolisi per la produzione di alluminio

#### 1) Effetti di sovratensione anodica

Ancora in conformità ai criteri generali richiamati (8, 9, 11, 19, 28), la cella è stata alimentata mediante impulsi rettangolari di corrente di: durata, ampiezza e pause variabili, con registrazione (prima, durante e dopo la circolazione di corrente) delle risposte di tensione fornite dalla pila tensiometrica, formata dall'anodo in istudio e dall'elettrodo di riferimento, simultaneamente: veloce (scala dei tempi fino a 0,5 m sec/cm), con oscillografo catodico; e: lenta (scala dei tempi: 30 secondi/inch), con voltmetro registratore a penna. Ciò ha reso possibile una esauriente analisi dei vari contributi alla sovratensione apparente (4).

L'ultima serie di indagini ha riguardato l'influenza, sugli effetti di sovratensione anodica, dei fattori seguenti: densità di corrente (d.d.c.); forma e dimensioni dell'anodo (di grafite); tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del bagno; vibrazioni meccaniche impresses all'anodo.

I relativi risultati hanno formato oggetto di note di recente pubblica-

zione (43, 44, 46), e vengono qui brevemente richiamati.

Per anodi emisferici e cilindrici, le sovratensioni apparenti raggiungono rapidamente valori tendenzialmente costanti nel tempo; mentre, nel caso di anodi piani rivolti in basso e concavi, presentano oscillazioni ritmiche, di frequenza crescente con la d.d.c.

In rilievi oscillografici veloci, all'atto della interruzione della corrente in cella, è isolabile dalla sovratensione apparente ( $\xi$ ) un contributo: tensione di caduta ohmica effettiva ( $\Delta \xi \Omega$ : fig. 3), comprensivo, oltre che della caduta ohmica nel bagno tra anodo ed elettrodo di riferimento (5), anche di una caduta ohmica « supplementare », derivante dalla presenza di gas nella regione anodica.

Pure al ristagno di gas anodici, che poi si liberano sotto forma di bolle, con discontinuità, sono imputabili le oscillazioni ritmiche della sovratensione apparente su anodi piani e concavi, eliminate dalle vibrazioni meccaniche impresses agli anodi stessi.

Il contributo di sovratensione residua ( $\Delta \xi_r$ ), ottenuto depurando la sovratensione apparente dalla tensione di caduta ohmica effettiva, segue la legge di Tafel, in un intervallo di d.d.c. fra 0,5 e 5 ÷ 10 A/dm<sup>2</sup> (fig. 4), con valori di  $b$  compresi fra 270 e 330 mV (in relazione al tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del bagno, i valori più elevati

(1) In quanto i processi elettrodi sono del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} M_{eI} \rightarrow M_{eI}^+(l') + e^- ; \\ M_{eI} \rightarrow M_{eI}^+(l'') + e^- . \end{array} \right.$$

(2) Una serie di ipotesi particolari: valore del numero di trasporto dell'anione praticamente unitario in tutto il campo; uniforme attività dell'anione nelle due fasi; quando siano sufficientemente suffragabili, possono conferire plausibilità alla conclusione finale di annullamento, nei casi particolari studiati dagli autori citati, della tensione galvanica interliquido; analogamente a quanto si presenta in soluzioni acquose nelle condizioni che possano giustificare il pratico ricorso, per la valutazione delle tensioni galvaniche interliquido, a formule tipo Planck, o Henderson, o rendere plausibile l'ipotesi di annullamento di particolari tensioni interliquido.

(3) Sia nel caso dell'alluminio e del sodio, sia in quello delle « pile a combustibile » ad elettrolita fuso.

(4) Cioè alla tensione fornita, in condizioni assimilabili a stazionarie, durante la circolazione di corrente nella cella di elettrolisi, dalla pila tensiometrica, formata dall'anodo e dall'elettrodo di riferimento.

(5) A sua volta isolabile, nei rilievi oscillografici, in corrispondenza della chiusura del circuito di cella, ed anche calcolabile in base ai dati di conducibilità (v. pag. 625).

corrispondendo tendenzialmente ai tenori più bassi).

Per d.d.c. superiori, la sovratensione residua tende a non crescere ulteriormente con la d.d.c. stessa, in contrasto coi risultati ottenuti da Richards e Welch nelle loro esperienze (40, 41) precedentemente discusse (v. pag. 625).

Anche per quanto concerne l'ampiezza dell'intervallo di d.d.c., al quale si può estendere la validità della legge di Tafel (da 4 a 50 A/dm<sup>2</sup>, secondo Richards e Welch), riteniamo di non poter concordare coi valori riportati da questi autori.

La sovratensione residua è comprensiva dei termini di polarizzazione di concentrazione e di sovratensione nei processi elettrolici, rispettivamente imputabili: a diminuzione, rispetto alla composizione iniziale, di donatori di ossigeno, nello strato limite anodico del bagno; e ad un eccesso, rispetto all'equilibrio, del livello termodinamico dell'ossigeno, nella forma (che potrebbe essere: ionica o atomica, adsorbita o di composto superficiale) decisiva per la tensione d'elettrodo.

In base all'analisi dell'andamento nel tempo delle curve di spolarizzazione e all'influenza, su tale andamento, delle vibrazioni meccaniche impresse agli anodi, si possono prevedere, come limiti inferiori: valori di almeno 60 ÷ 80 mV per la polarizzazione di concentrazione, e di almeno 200 ÷ 230 mV per la sovratensione nei processi elettrolici, per d.d.c. superiori ai 10 A/dm<sup>2</sup>.

L'entità di quest'ultimo contributo esclude pertanto che possa essere attribuito solo a scostamento dall'equilibrio della composizione dei gas sviluppati all'anodo.

L'intervento di fenomeni di inibizione elettrolica, ad opera di composti fluorurati, appare probabile, quale causa di eccesso del livello termodinamico dell'ossigeno, per elevati valori del rapporto: densità di corrente/tenore di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del bagno.

## 2) Effetto anodico

Anche per quanto concerne i fenomeni di effetto anodico, le indagini condotte (45, 46) hanno avuto lo scopo di meglio precisarne gli aspetti fenomenologici, con particolare riguardo alle leggi di dipendenza della intensità di corrente critica ( $\tilde{\mathcal{I}}_c$ , corrispondente alla comparsa dell'effetto anodico stesso) da: composizione del

**TABELLA I** Valori orientativi delle densità di corrente critiche per i vari tipi di anodo e per diversi tenori di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Temperatura = 1050 °C

Tipo di anodo e relativa area (in cm <sup>2</sup> )	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] (parti in peso su 100 di Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> )		
	≈ 0	5	10
Emisferico 1	30 - 60 A/dm <sup>2</sup>	1350 A/dm <sup>2</sup>	2100 A/dm <sup>2</sup>
Cilindrico 1	30 - 60 A/dm <sup>2</sup>	1300 A/dm <sup>2</sup>	1800 A/dm <sup>2</sup>
Piano (rivolto in basso) 0,5	30 - 50 A/dm <sup>2</sup>	1100 A/dm <sup>2</sup>	1500 A/dm <sup>2</sup>
Piano (rivolto in basso) 1	30 - 50 A/dm <sup>2</sup>	1000 A/dm <sup>2</sup>	1400 A/dm <sup>2</sup>
Concavo 0,6	30 - 40 A/dm <sup>2</sup>	700 A/dm <sup>2</sup>	950 A/dm <sup>2</sup>
Concavo 1,2	30 - 40 A/dm <sup>2</sup>	600 A/dm <sup>2</sup>	650 A/dm <sup>2</sup>

bagno, forma e dimensioni dell'anodo, temperatura del bagno, vibrazioni meccaniche impresse all'anodo, velocità di incremento dell'intensità di corrente e, in generale: storia dell'anodo (precedente funzionamento in condizioni di effetto anodico, ecc.).

Valori orientativi delle densità di corrente critiche, a 1050 °C, per vari tipi di anodo e per diversi tenori di

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sono riportati in Tabella I.

L'influenza su  $\tilde{\mathcal{I}}_c$  dei principali fra i fattori sopra citati, può essere descritta da una espressione del tipo:

$$\tilde{\mathcal{I}}_c = \varphi \cdot f_1(T) \cdot f_2(A) \cdot f_3([Al_2O_3])$$

risolvibile, in base ai nostri risultati sperimentali, nella forma:

$$\tilde{\mathcal{I}}_c = \varphi \cdot \{a + bT\} \cdot A^n \cdot \{c + [Al_2O_3]^m\}$$

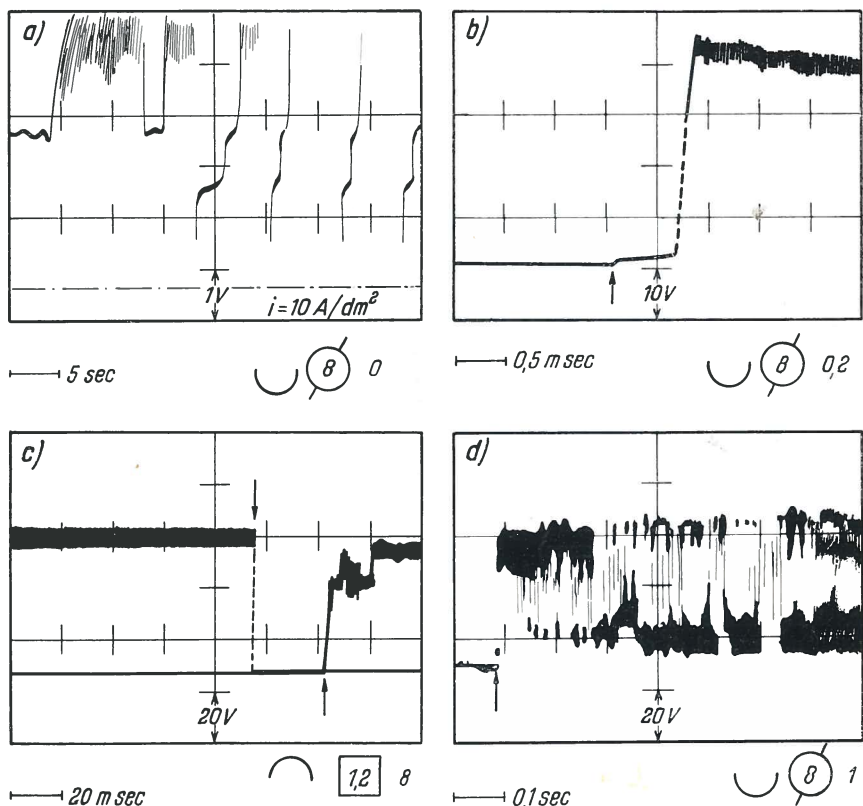


Fig. 5. Rilievi oscillografici di tensione anodica, in condizioni di intervento dell'effetto anodico. Temperatura = 1050 °C. Elettrodo di riferimento: grafite. Gli oscillogrammi: b), c), d), corrispondono alla chiusura del circuito di cella su resistenze esterne ( $R_e$ ) di valore inferiore a quello critico ( $R_{ec}$ ) di comparsa dell'effetto anodico (con forza elettromotrice del generatore = 75 V).

dove:  $n \simeq 0,9$ ;  $m \simeq 0,5$  (e inoltre:  $a, b, c$ : costanti;  $T$  = temperatura del bagno;  $A$  = area elettrodica apparente;  $[Al_2O_3]$  = tenore di  $Al_2O_3$  del bagno).  $\varphi$  è una costante di proporzionalità che dipende solo dalla forma dell'anodo e che, assunta unitaria per anodi piani (rivolti in basso), vale: 1,4 per anodi emisferici; 1,3 per anodi cilindrici; 0,5 ÷ 0,55 per anodi concavi.

Il campo di validità di questa formula può essere esteso, con ragionevole approssimazione, fino alle condizioni industriali di comparsa dell'effetto anodico.

Corrispondentemente all'aumento di  $\zeta_c$  (o di  $\varphi$ ), passando dagli anodi concavi a quelli cilindrici ed emisferici (a parità di altre condizioni), anche la scomparsa dell'effetto anodico è più facile per quegli anodi (cilindrici ed emisferici), che permettono una più agevole evacuazione dei gas anodici.

Analogamente, le vibrazioni meccaniche impresse agli anodi, mentre, da un lato, ritardano la comparsa dell'effetto anodico (e in misura maggiore per gli anodi piani (rivolti in basso) e concavi, che non per quelli emisferici e cilindrici, a parità di area apparente), al tempo stesso ne facilitano la scomparsa.

Infine, la fenomenologia dell'effetto anodico dipende in maniera rilevante dalle condizioni di alimentazione della cella (f.e.m. del generatore e resistenze esterne).

Rilievi oscillografici di tensione anodica, con intervento dell'effetto anodico, sono riportati in fig. 5.

La fig. 6 illustra l'andamento (quale appare in registrazioni lente) della corrente di cella e della tensione anodica quando, agendo sulle resistenze esterne, si determini: dapprima, l'insorgere dell'effetto anodico e, successivamente, la sua scomparsa (dopo un certo periodo di permanenza).

### 3) Effetti di sovratensione catodica e tensioni statiche in pile di concentrazione a donatori di alluminio

L'utilizzazione dell'azoturo di boro ci ha altresì permesso di riprendere lo studio degli effetti di sovratensione catodica, e delle tensioni statiche relative a pile di concentrazione a donatori di alluminio (7, 18, 26, 42).

Per quanto concerne i fenomeni catodici, le prime esperienze della nuova serie attualmente in corso (1) hanno

mostrato l'esistenza di elevate sovratensioni apparenti che, una volta depurate dalla caduta ohmica, raggiungono valori anche di vari decimi di V, a d.d.c. sufficientemente elevate.

I valori di queste sovratensioni aumentano con la d.d.c., mentre decrescono al crescere del tenore di  $Al_2O_3$  del bagno.

È in corso lo studio dell'influenza delle aggiunte di NaF ed  $AlF_3$ .

In base all'influenza della composizione del bagno, alla legge dello stabilirsi nel tempo in relazione al valore della d.d.c., ed alla legge di lento decremento nel tempo a circuito interrotto, questo contributo alle sovratensioni apparenti è imputabile a polarizzazione di concentrazione, intesa secondo la definizione sopra-ricordata.

Per quanto riguarda le misure di tensioni statiche, relative a pile di concentrazione a donatori di alluminio, si è finora studiato l'effetto di aggiunte di diversa entità, a due bagni inizialmente simmetrici di  $Na_3AlF_6$ , di sola  $Al_2O_3$ .

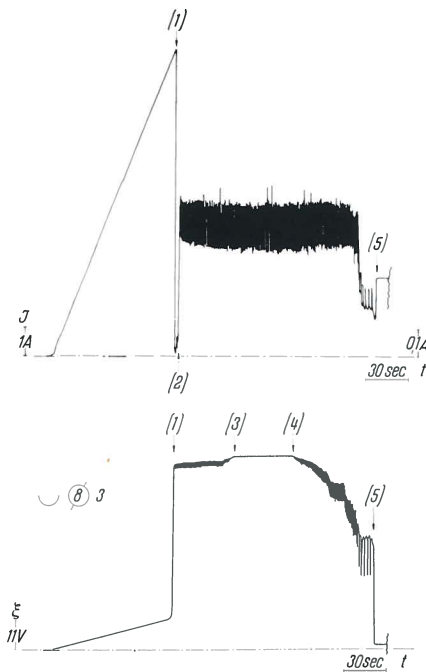


Fig. 6. Registros della corrente di cella ( $I$ ) e della tensione anodica ( $E$ ), al variare delle resistenze esterne ( $R_e$ ), in condizioni di intervento dell'effetto anodico (E.A.). Temperatura = 1050°C. E.R.: grafite. F.e.m. del generatore = 75 V. (1) = comparsa dell'effetto anodico; si continua a diminuire  $R_e$  fino a (3); (2) = cambiamento di scala; (3) =  $R_e \simeq 0$ ; (4) = si riprende ad aumentare  $R_e$ ; (5) = scomparsa dell'effetto anodico.

Per la pila:  $Al_{(1)} / Na_3AlF_6 // Na_3AlF_6$  satura di  $Al_2O_3 / Al_{(1)}$  si sono rilevate (a 1050°C) tensioni statiche dell'ordine di 50 mV.

L'insieme dei risultati sopraaccennati, dei quali sarà data ampia notizia al termine del ciclo di esperienze in corso, porta comunque, fin da ora, conferma allo schema interpretativo dei processi catodici in una cella per alluminio, da tempo proposto nei lavori di questo Istituto.

A conclusione di questa rassegna, accenneremo ad alcune indicazioni preliminari (2) desumibili da un'indagine, testè iniziata in questo Istituto dal Prof. A. La Vecchia e dalla Dott. G. Coccia, su campioni gentilmente messi a nostra disposizione dal Dott. A. Vajna de Pava della Società Montecatini, Divisione Alluminio, e provenienti dal fondo di celle da 64 KA, dove sono stati prelevati dopo qualche giorno dalla demolizione.

L'esame röntgenografico di questi materiali, ha messo in rilievo, in particolare, la significativa presenza di carburo di alluminio ( $Al_4C_3$ ).

Non è attualmente possibile stabilire se tale composto debba ritenersi risultato di un processo elettrochimico, o di reazione chimica tra l'alluminio separato ed il carbonio elettrodico.

Tuttavia, sembra presumibile che l'eventuale formazione elettrochimica si possa ritenere limitata a fasi particolari della marcia delle celle (in particolare la fase di avviamento) e non influisca apprezzabilmente sul decorso dei processi in condizioni di marcia normale.

### 4. Conclusioni

I progressi di tecnica sperimentale hanno consentito:

1) di estendere ed approfondire le

(1) In cui si sono utilizzate tre coppette di azoturo di boro (di identiche dimensioni): contenenti sul fondo alluminio fuso, completamente immerse in un bagno di  $Na_3AlF_6$  addizionato del tenore voluto di  $Al_2O_3$  e funzionanti rispettivamente: da anodo, da catodo e da elettrodo di riferimento. I collegamenti elettrici sono stati realizzati raggiungendo l'alluminio fuso al fondo delle coppette mediante un filo di tungsteno, isolato dal bagno da una guaina in azoturo di boro.

All'effettuazione di queste esperienze ha validamente cooperato l'Ing. M. Guainazzi nel periodo di sua permanenza presso questo Istituto in qualità di ricercatore del CNR.

(2) Anche a questo riguardo, si rinvia al termine di una più completa e sistematica indagine, la eventuale pubblicazione particolareggiata dei risultati.

nostre conoscenze specialmente fenomenologiche sui processi anodici;

2) di confermare e precisare, anche sul piano quantitativo, le conoscenze inerenti ai processi catodici.

## Bibliografia

(1) KARPACHEV S., POLTORATSKAYA O. I., «Cathode Polarization as a Function of Current Density in Fused Salts». *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, VI, pp. 966-974 (1935).

(2) KARPACHEV S., REMPEL S. I., «Concentration Polarization in Molten Salts». *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, VIII, pp. 134-136 (1936).

(3) KARPACHEV S., POLTORATSKAYA O. I., «Overvoltage of Iodine in Molten Electrolytes». *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, IX, pp. 147-151 (1937).

(4) KARPACHEV S., REMPEL S. I., «Electrode Polarization in the Course of Cathode Deposition of Heavy Metals from Fused Electrolytes». *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, XI, pp. 144-148 (1938).

(5) PLETENEV S., ROZOV V., «Cathode Polarization During the Electrolysis of Fused Salts». *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, XI, pp. 641-650 (1938).

(6) MARKOV B., SHCHERBAKOV I., KALITOVA V., «Cathode Polarization During the Deposition of Magnesium from Molten Carnallite». *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, XIII, p. 1472 (1939).

(7) PIONTELLI R., MONTANELLI G., «Misure di sovratensione catodica nell'elettrolisi per la produzione di alluminio». *Alluminio*, XXII, pp. 672-677 (1953).

(8) PIONTELLI R., «Considerazioni sui metodi di misura delle tensioni di polarizzazione. Nota I». *Gazz. chim. ital.*, LXXXIII, pp. 357-369 (1953).

(9) PIONTELLI R., «Considerazioni sui metodi di misura delle tensioni di polarizzazione. Nota II». *Gazz. chim. ital.*, LXXXIII, pp. 370-386 (1953).

(10) DROSSBACH P., PETRICK P., «Kathodische Grenzströme in geschmolzenen Salzen». *Z. Elektrochem.*, LVIII, pp. 95-99 (1954).

(11) PIONTELLI R., MONTANELLI G., «Cell for Measurements of Polarization Voltages in Melted Electrolytes». *J. Chem. Phys.*, XXII, pp. 1781-1782 (1954).

(12) PIONTELLI R., RIVOITA B., MONTANELLI G., «Messmethoden der Polarisationsspannung IV». *Z. Elektrochem.*, LIX, pp. 64-67 (1955).

(13) PIONTELLI R., STERNHEIM G., «Overvoltages at the Electrode: Melted Pb/PbCl<sub>2</sub>». *J. chem. Phys.*, XXIII, p. 1358 (1955).

(14) PIONTELLI R., STERNHEIM G., «Overvoltages in Melted Electrolytes». *J. chem. Phys.*, XXIII, pp. 1971-1972 (1955).

(15) PIONTELLI R., STERNHEIM G., FRANCINI M., «Overvoltages and Passivity in Melted Electrolytes». *J. chem. Phys.*, XXIV, pp. 1113-1114 (1956).

(16) PIONTELLI R., STERNHEIM G., FRANCINI M., «Comportement d'électrodes

en milieu de sels fondus». *C. R. hébd. Séances Acad. Sci.*, CCXLII, pp. 1301-1303 (1956).

(17) PIONTELLI R., STERNHEIM G., FRANCINI M., MANOCHA R., «Sul comportamento elettrodo del magnesio in bagni di sali fusi». *R. C. Ist. lombardo Accad. Sci. Lettere*, XC, pp. 3-13 (1956).

(18) PIONTELLI R., MONTANELLI G., «Misure di sovratensione nella elettrolisi per la produzione di alluminio». *Alluminio*, XXV, pp. 79-84 (1956).

(19) PIONTELLI R., MONTANELLI G., STERNHEIM G., «Mesures de surtension d'électrode dans l'électrolyse ignée». *Rev. Métallurgie*, LIII, pp. 248-254 (1956).

(20) DROSSBACH P., «Impedanzmessungen an Kohlelektroden in geschmolzenen Salzen und wässrigen Lösungen». *Z. Elektrochem.*, LX, pp. 387-396 (1956).

(21) DROSSBACH P., PFEIFER W., «Untersuchungen über das Verhalten der Chlorelektrode in geschmolzenen Chloriden». München, (1958).

(22) PIONTELLI R., STERNHEIM G., FUMAGALLI F., «Effetti di sovratensione nell'elettrolisi di sali fusi con sviluppo di gas. Nota I. Sviluppo di cloro». *Ric. Sci.*, XXVIII, pp. 160-172 (1958).

(23) PIONTELLI R., BERTOCCI U., STERNHEIM G., «A Contribution to the Knowledge of the Passivation and Passivity Phenomena of Nickel». *Z. Electrochem.*, LXII, pp. 772-775 (1958).

(24) PIONTELLI R., «Contributo allo studio dei fenomeni di polarizzazione elettrochimica. Nota I. Alcuni problemi di impostazione e di metodologia». *R. C. Ist. lombardo Accad. Sci. Lettere*, XCII, pp. 367-413 (1958).

(25) PIONTELLI R., «Elettrodo di riferimento per misure in bagni a base di fluoruri fusi». *R. C. Accad. Lincei*, XXVI, pp. 18-20 (1959).

(26) PIONTELLI R., «Rilievi sulla teoria dell'elettrolisi per la produzione di alluminio». *Metallurgia ital.*, LII, pp. 469-477 (1960).

(27) PIONTELLI R., «Contributo alle tecniche di misura delle sovratensioni nell'elettrolisi dei sali fusi». *Metallurgia ital.*, LII, pp. 478-480 (1960).

(28) PIONTELLI R., «Reference Electrodes and Overvoltage Measurements in Molten Salts». *Ann. New York Acad. Sci.*, LXXIX, pp. 1025-1072 (1960).

(29) PIONTELLI R., «Contributo allo studio dei fenomeni di polarizzazione di concentrazione». *An. Real Soc. españ. Física Quim. Serie B Quim.*, LVI, pp. 465-474 (1960).

(30) ESIN O. A., «Electrode Processes in Molten Oxides», in *Soviet Electrochemistry. Vol. I. Kinetics and Polarography*, Ed. Consultants Bureau, New York, (1961) p. 80.

(31) PIONTELLI R., STERNHEIM G., FRANCINI M., MONTANELLI G., «Investigation of the Phenomena of Overvoltage in Molten Salts», in *Soviet Electrochemistry. Vol. I. Kinetics and Polarography*, Ed. Consultants Bureau, New York, (1961) p. 90.

(32) STERNBERG S., MARCHIDAN D. I., «Ueber die Polarisationsspannung des Silberchlorids in geschmolzenem Zustand

*Z. Physik. Chemie*, CCXVIII, pp. 250-258 (1961).

(33) MURGULESCU I. G., STERNBERG S., «Experimental Methods of Measuring the Thermodynamic Activity in Mixtures of Molten Salts». *Disc. Faraday Soc.*, XXXII, pp. 107-114 (1961).

(34) PIONTELLI R., «Kurze Mitteilung concerning the paper: Ueber die Polarisationsspannung des Silberchlorids in geschmolzenem Zustand, von Sternberg und Marchidan». *Z. Physik. Chemie*, CCXX, p. 144 (1962) (cfr. Bibl. n. 32).

(35) PIONTELLI R., «Contributo allo studio delle giunzioni interliquido negli elettroliti». in *Electrolytes*. Ed. Pergamon Press, Oxford, (1962) pp. 101-108.

(36) COCCIA G., PIONTELLI R., SERRAVALLE G., SUSKI L., «Ricerche sul comportamento elettrochimico dei sistemi Cd/CdCl<sub>2</sub> + Cd/Cd e Cd/CdCl<sub>2</sub> + KCl + +Cd/Cd». *R. C. Accad. Lincei*, XXXII, pp. 819-826 (1962).

(37) SERRAVALLE G., COCCIA G., «Ricerche sul comportamento elettrochimico dei sistemi fusi: Zn/ZnCl<sub>2</sub> + KCl/Zn». *R. C. Accad. Lincei*, XXXIV, pp. 183-189 (1963).

(38) SERRAVALLE G., COCCIA G., «Recherches sur le comportement électrochimique des systèmes fondus Cd/CdCl<sub>2</sub> + Cd/Cd et Cd/CdCl<sub>2</sub> + KCl + Cd/Cd». *Electrochim. Acta*, VIII, pp. 301-312 (1963).

(39) DELIMARSKI Y. K., «Kinetics of Electrode Processes in Fused Salts», in *Proc. All. Union Conference on Physical Chemistry of Molten Salts and Slags*, U.S.A.-E. C. Translation Series, (1963) pp. 1-24.

(40) RICHARDS N. E., WELCH B. J., «Anodic Overpotentials in the Electrolysis of Alumina». in *Extractive Metallurgy of Aluminum*. Vol. II. Ed. Interscience, New York, (1963) pp. 15-30.

(41) RICHARDS N. E., WELCH B. J., «Anodic Overpotentials and Mechanism of the Anode Process on Carbon in Cryolite-Alumina Electrolytes», in *Proc. 1st Australian Conference on Electrochemistry*, Sydney 1963. Ed. Pergamon Press, Oxford, (1964) pp. 901-922.

(42) PIONTELLI R., «Polarization Phenomena in Aluminium Cells», in *Proc. 1st Australian Conference on Electrochemistry*, Sydney 1963. Pergamon Press, Oxford, (1964) pp. 932-938.

(43) PIONTELLI R., MAZZA B., PEDEFERRI P., «Contributo alla conoscenza dei fenomeni anodici nelle celle per la produzione di alluminio. Effetti di sovratensione. Nota I». *R. C. Accad. Lincei*, XXXVI, pp. 759-770 (1964).

(44) PIONTELLI R., MAZZA B., PEDEFERRI P., «Contributo alla conoscenza dei fenomeni anodici nelle celle per la produzione di alluminio. Effetti di sovratensione. Nota II». *R. C. Accad. Lincei*, XXXVII, pp. 3-8 (1964).

(45) PIONTELLI R., MAZZA B., PEDEFERRI P., «Ricerche sui fenomeni anodici nelle celle per alluminio». *Metallurgia ital.*, LVII, pp. 51-69 (1965).

(46) PIONTELLI R., MAZZA B., PEDEFERRI P., «The Anodic Processes in Aluminium Cells». *Electrochim. Acta*, X, pp. 1117-1126, (1965).