

Determinazione "in situ" del tenore di allumina nei bagni di elettrolisi per la produzione di alluminio *

B. Mazza, P. Pedefferi, G. Re

Politecnico di Milano.
Istituto di Chimica-Fisica
Elettrochimica e Metallurgia,
Centro di studio del C.N.R. sui
processi elettrodi.

Allo scopo di giungere ad una determinazione « in situ » del tenore di allumina nei bagni di elettrolisi per la produzione di alluminio, è stata effettuata una indagine sistematica sulla riproducibilità dei valori di corrente critica di insorgenza dell'effetto anodico, grandezza che, come è noto, a parità delle altre condizioni di lavoro, è funzione monotona crescente del tenore di allumina stesso. Tale indagine ha consentito di individuare le condizioni geometriche e di contorno dell'elettrodo più idonee (cioè di minima dispersione dei risultati sperimentali) per una pratica utilizzazione della correlazione suddetta ai fini voluti.

Introduzione

Nel campo dell'elettrolisi industriale per la produzione di alluminio è ben noto come una delle maggiori difficoltà che si frappongono all'automazione completa della condotta delle celle consista nella mancanza di un metodo di determinazione « in situ » del tenore di allumina del bagno. Infatti il tenore di allumina è una delle variabili principali che intervengono a definire le condizioni ottimali di lavoro delle celle in regime di marcia normale, ed inoltre controlla l'insorgenza dei fenomeni anomali di effetto anodico** i quali comportano una marcia non più accettabile per quanto riguarda rendimenti energetici, consumi di criolite, ecc.

Tra i metodi tentati per la misura della concentrazione dell'allumina disciolta in un bagno di criolite fusa sono da segnalare quelli riconducibili, tramite l'introduzione di opportuni elettrodi di riferimento ER, a misure di tensioni statiche (che della concentrazione stessa risultano funzione) di catene galvaniche ad es. del tipo: Al (liq.)/Na₃AlF₆ + Al₂O₃ (conc. incognita)/ER.

Come ER sono stati proposti ad es. i seguenti:

- elettrodi ad ossigeno ((1) e bibliografia ivi citata);
- elettrodi ad ossidi insolubili, tipo Cr₂O₃ o SnO₂ (1);
- elettrodi del tipo: Al (liq.)/Na₃AlF₆, con contenitore in azoturo di boro *** (2).

Per quanto ci consta, nessun tentativo di questo od altro genere ha avuto finora un esito pratico positivo ((3) e bibliografia ivi citata), in relazione a difficoltà di ordine sia teorico (reazioni elettrodeiche non sempre definite e reversibili; contributi di tensione di giunzione interliquido di entità non trascurabile e non definita; f.e.m. termoelettriche, ecc.) che sperimentale (scarsa riproducibilità e stabilità su tempi lunghi dei valori di tensione misurati; aggressività dei bagni; difficoltà nella corretta realizzazione degli ER o delle catene galvaniche per la misura, ad es. per infiltrazione del bagno sotto l'alluminio liquido, formazione di contatti tripli, ecc.,

* Memoria presentata al XVII Convegno Nazionale AIM, Milano, 7-9 giugno 1976.

** Nelle celle industriali, operanti a corrente costante, tali fenomeni si manifestano con un più o meno brusco aumento della tensione quando il tenore di allumina scende al di sotto di un valore critico, e corrispondono alla interruzione dell'aderenza tra il bagno e la superficie anodica, che si ricopre di uno strato gassoso più o meno continuo e permanente.

*** Con un sottilissimo foro per il collegamento con il bagno di Na₃AlF₆ + Al₂O₃ a concentrazione incognita.

fonti di irregolarità di comportamento (1, 2)).

Alla mancanza di metodi per determinare istantaneamente il tenore di allumina consegue ovviamente l'impossibilità di lavorare con valore ottimale del tenore stesso, valore che solo un'alimentazione continua del bagno sarebbe in grado di assicurare.

Attualmente l'alimentazione di allumina nelle celle di elettrolisi è discontinua ed è effettuata in genere quando l'insorgenza di segni premonitori dell'effetto anodico, rilevabili dagli aumenti della tensione di cella, ovvero l'insorgenza dell'effetto anodico stesso indicano che il tenore di allumina ha raggiunto il valore critico al di sotto del quale l'elettrolisi non ha più luogo in condizioni accettabili. Quindi attualmente il funzionamento delle celle ha luogo, per quanto riguarda il tenore di allumina del bagno, in un intervallo piuttosto ampio di valori e precisamente da valori del 6 ÷ 7% fino ai valori critici (1,5 ÷ 2%) di insorgenza dell'effetto anodico (o non di molto superiori), mentre le condizioni ottimali di funzionamento sono caratterizzate da valori compresi tra il 6 e il 4%.

Le ricerche precedentemente effettuate presso questo Istituto sulla elettrolisi per la produzione di alluminio in generale e sui fenomeni di effetto anodico in particolare (4) e bibliografia ivi citata, indicano come suscettibile di messa a punto un metodo per la determinazione istantanea e continua del tenore di allumina nei bagni basato sulla misura, agevolmente effettuabile, della corrente critica di intervento dell'effetto anodico dei bagni stessi*.

Come è noto, a parità delle altre condizioni di lavoro, la densità corrente critica di insorgenza dell'effetto anodico è funzione crescente del tenore di allumina del bagno. Tuttavia la presenza di una notevole dispersione nei risultati sperimentali ha finora portato ad escludere l'ipotesi di una utilizzazione pratica di tale correlazione ai fini sopra esposti (5). Inoltre la particolare forma della funzione $i_c = f([Al_2O_3])$ ** mostra una tendenza alla

* Operando a tenore di allumina costante ed aumentando la corrente circolante (come è possibile in laboratorio se si disinserisce, ad es. con legge lineare nel tempo, una resistenza di regolazione compresa nel circuito di alimentazione della cella), l'insorgenza dell'effetto anodico si manifesta in corrispondenza ad un valore critico i_c della densità di corrente.

Nella pratica industriale si potrebbe pensare ad un apparato semplice e di facile impiego contenente una sorgente di energia elettrica, una resistenza di regolazione, un elettrodo su cui determinare l'insorgenza dell'effetto anodico ed un contro elettrodo opportunamente realizzati per quanto riguarda natura del materiale, forma e dimensioni.

** Da noi ad es. descritta con una legge del tipo:
 $f([Al_2O_3]) = C + [Al_2O_3]^{1/2}$ (6).

saturazione o quantomeno ad una crescita meno marcata ai più elevati valori di $[Al_2O_3]$, cioè oltre il 3÷4% (4, 5, 6, 7), circostanza questa che potrebbe portare ad una ulteriore diminuzione nella precisione della determinazione di $[Al_2O_3]$ a partire da i_c (a variazioni anche piccole di i_c venendo infatti a corrispondere variazioni di $[Al_2O_3]$ elevate) proprio nell'intervallo di maggior interesse dal punto di vista industriale.

Un'indagine sistematica su questi aspetti consentirebbe pertanto da un lato di individuare le condizioni più adatte per diminuire la dispersione e dall'altro di caratterizzare la precisione nella determinazione del tenore di allumina.

Questa convinzione discende dall'ipotesi teorica da noi avanzata per interpretare l'effetto anodico ((4) e bibliografia ivi citata), secondo la quale esso corrisponde (almeno per elevati tenori di allumina del bagno) all'insorgenza di condizioni di instabilità idrodinamica nello sviluppo di gas, analogamente a quanto generalmente ammesso nel caso dell'ebollizione per i fenomeni di « burnout ».

Infatti, operando nelle condizioni sperimentali in cui sono valide le ipotesi di partenza di tale teoria, si può presumere che l'intervento dell'effetto anodico debba essere ben definito e riproducibile, tale quindi da determinare una relazione: densità di corrente critica-tenore di allumina affetta dalla minor dispersione possibile.

Si premette allora una breve esposizione della teoria idrodinamica dell'effetto anodico da noi proposta, oltre che delle altre riportate in letteratura.

Il meccanismo dell'effetto anodico

Le numerose teorie finora proposte per spiegare l'insorgenza dell'effetto anodico nelle celle per la produzione di alluminio fanno riferimento ad una delle seguenti ipotesi principali (8).

a. Cambiamento del segno della carica elettrica delle bolle del gas anodico in conseguenza della variazione di composizione del bagno (9). Se nel bagno sono disciolti degli ossidi tale carica sarebbe positiva, mentre diventerebbe negativa in assenza di ossidi. Le bolle di gas sarebbero allora attratte per azione elettrostatica dall'anodo, con conseguente aumento della resistenza offerta al passaggio della corrente.

b. Variazione delle proprietà interfaciali al contatto trifasico: anodo/bagno/gas, e quindi delle condizioni di bagnamento dell'anodo da parte del bagno, al variare della composizione del bagno. Tali condizioni di bagnamento sarebbero peggiorate dalla diminuzione del tenore di allumina del bagno nel corso dell'elettrolisi, fino a determinare la formazione di una guaina gassosa isolante continua fra anodo e bagno (10).

Secondo altri autori, invece, le condizioni di bagnamento sarebbero influenzate soprattutto dalla composizione del gas anodico (11). Precisamente, il bagnamento dell'anodo da parte del bagno avrebbe luogo per azione dell'ossigeno prodotto dalla reazione anodica (elettrolisi « normale »), mentre verrebbe a mancare quando, per l'impoverirsi in allumina del bagno, il fluoro si sostituisce all'ossigeno.

c. Alterazione dello stato di superficie dell'anodo: per sua disaggregazione meccanica prodotta dalla scarica di fluoro, per reazione tra prodotti gassosi dell'elettrolisi

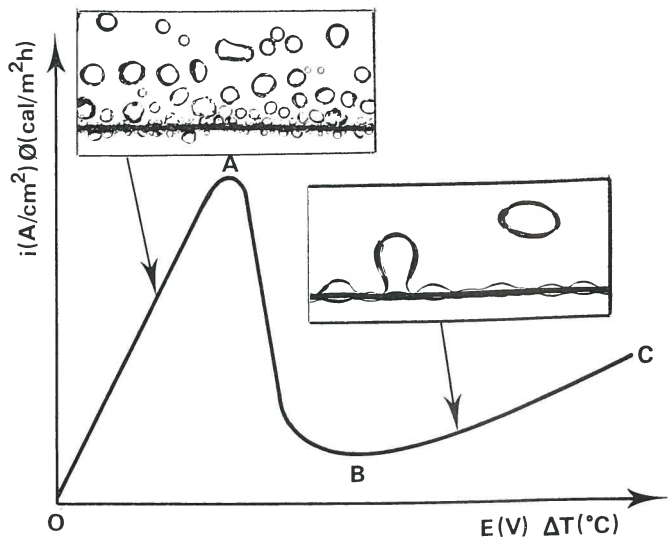


Fig. 1 - Rappresentazione schematica delle curve i/E (densità di corrente vs. tensione elettrodica) o $\dot{Q}/\Delta T$ (flusso termico specifico vs. salto di temperatura tra parete e liquido) e delle diverse forme in cui si effettua lo sviluppo gassoso per elettrolisi o per ebollizione: O A = sviluppo « nucleato »; A B = periodo di transizione; B C = sviluppo « laminare ». Le fotografie riportate si riferiscono allo sviluppo di cloro su anodo di platino filiforme orizzontale (diametro 0,5 mm) da soluzione acquosa (HCl 2N, 20°C).

(ad es. fluoro, CF_4 , COF_2) e carbonio dell'anodo, per scarica anodica di ioni derivanti dalla criolite, per separazione di componenti del bagno, oppure ancora tramite altro meccanismo, con formazione di veri e propri strati solidi o anche semplicemente di film di composti superficiali ad elevate proprietà isolanti e con conseguente impossibilità di una elettrolisi « normale » (12). Il passaggio di corrente sarebbe possibile solo mediante perforazione dello strato o del film. La formazione di queste pellicole superficiali altererebbe inoltre le proprietà di bagnamento dell'anodo da parte del bagno, per cui il peggior bagnamento apparirebbe come un effetto, e non già come una causa dell'insorgere dell'effetto anodico.

d. Raggiungimento di condizioni di corrente-limite di diffusione relativamente alla scarica di donatori di ossigeno (7, 13) con conseguente scarica di ioni fluorurati e formazione di film di adsorbimento monomolecolari, o comunque di pochi strati molecolari, con aumento della resistenza elettrica superficiale o peggioramento delle proprietà di bagnamento.

e. Formazione sull'anodo di una guaina gassosa a partire da uno strato di bagno divenuto soprassaturo rispetto al gas in seguito a suo deadsorbimento dalla superficie anodica (14).

f. Vaporizzazione del bagno in prossimità dell'anodo. Una siffatta interpretazione è suggerita dall'esistenza di un effetto anodico (o catodico) nello sviluppo elettrodico di gas da soluzioni acquose, che si riscontra a densità di corrente sufficientemente elevate quando all'elettrodo si raggiungano temperature superiori al punto di ebollizione della soluzione elettrolitica (15). Nel caso dei bagni criolitici, in cui la regione anodica, nel corso della elettrolisi, si arricchisce in fluoro di alluminio, sarebbe appunto tale composto a volatilizzare, mantenendo così la guaina gassosa sull'anodo.

g. Instabilità idrodinamiche nello sviluppo elettrodico di gas ((4) e bibliografia ivi citata). Questa ipotesi viene discussa più in dettaglio nel paragrafo seguente.

Instabilità idrodinamiche nello sviluppo elettrodo di gas

In generale, fenomeni anomali intervengono tutte le volte che un processo elettrodo implichi sviluppo di gas, sia da sali fusi che da soluzioni acquose, sia all'anodo che al catodo. Inoltre, fenomeni anomali analoghi (« burnout ») intervengono anche quando lo sviluppo gassoso non sia di natura elettrochimica, ma abbia luogo ad es. per ebollizione di liquidi a contatto con una parete solida riscaldante.

In entrambi i casi, al caratteristico andamento ad « esse rovesciata » delle curve i/E (densità di corrente vs. tensione elettrodo) o $\dot{Q}/\Delta T$ (flusso termico specifico vs. salto di temperatura fra parete e liquido) corrisponde dapprima formazione sulla superficie elettrodo o riscaldante di bolle di gas di dimensioni via via crescenti (tratto OA della curva di fig. 1), finché, dopo un periodo di transizione, si perviene ad una condizione (tratto BC della curva in fig. 1) in cui la superficie stessa è isolata elettricamente e termicamente dal liquido da una guaina gassosa continua.

Le profonde analogie fra i fenomeni di « burnout » e quelli di effetto anodico (o catodico) si estendono dalla morfologia dello sviluppo di gas, anche prima di raggiungere la condizione critica, fino alle leggi fenomenologiche che regolano l'insorgenza di tale condizione critica.

Appare quindi necessario ricercare, per le due classi di fenomeni, origini sostanzialmente comuni, che solo la teoria idrodinamica appare in grado di fornire.

Se per semplicità si considera una struttura piana ed orizzontale rivolta verso l'alto, due tipi di instabilità idrodinamica possono rendere conto della presenza rispettivamente di un massimo e di un minimo nella curva di fig. 1.

In corrispondenza al massimo A diventa instabile, infatti, lo sviluppo gassoso « colonnare » (caratterizzato da vene gassose ascendenti in controcorrente con vene liquide discendenti), in cui gradualmente si trasforma lo sviluppo « nucleato » man mano che ci si avvicina ad A lungo il tratto OA della curva di fig. 1. Tale instabilità, che distrugge cioè la superficie di separazione verticale tra due correnti controverse di liquido e di gas (fig. 2) per velocità relative superiori ad un certo valore critico (definito da A), è conosciuta come instabilità di Helmholtz (16).

In corrispondenza del minimo B diventa invece instabile lo sviluppo gassoso « laminare » caratteristico del

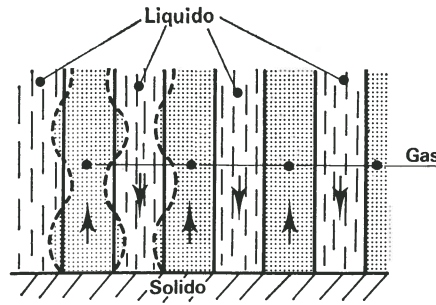


Fig. 2 - Sviluppo di gas in forma « colonnare » su di una struttura piana orizzontale rivolta verso l'alto: il suo collasso corrisponde alla instabilità di Helmholtz (punto A di fig. 1).

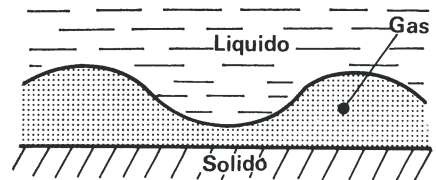


Fig. 3 - Sviluppo di gas in forma « laminare » su di una struttura piana orizzontale rivolta verso l'alto: il suo collasso corrisponde alla instabilità di Taylor (punto B di fig. 1).

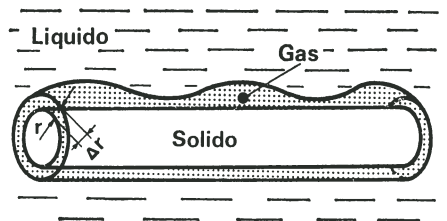


Fig. 4 - Sviluppo di gas in forma « laminare » su di una struttura cilindrica orizzontale: il suo collasso corrisponde alla instabilità di Taylor.

tratto CB della curva di fig. 1. In altre parole, al di sotto di un certo valore della velocità di produzione di gas (definito da B), oscilla violentemente fino a rottura la superficie di separazione orizzontale tra uno strato liquido ed uno gassoso, entrambi in quiete, con il liquido (più pesante) sovrastante il gas (fig. 3). Tale instabilità è nota come instabilità di Taylor (17).

Si può dimostrare ((18) e bibliografia ivi citata) che la transizione dallo sviluppo « colonnare » a quello « laminare » ha luogo quando la velocità di sviluppo di gas superi il valore critico v_c definito dalle espressioni seguenti *:

$$v_c = \left[\frac{\rho^L \gamma}{\rho^G (\rho^G + \rho^L)} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{g}{\gamma} (\rho^L - \rho^G) \right]^{1/4}$$

nel caso di superficie elettrodo o riscaldante piana orizzontale rivolta verso l'alto (figure 2 e 3), e:

$$v_c = \left[\frac{\rho^L \gamma}{\rho^G (\rho^G + \rho^L)} \right]^{1/2} \cdot \left[\frac{g}{\gamma} (\rho^L - \rho^G) + \frac{1}{(r + \Delta r)^2} \right]^{1/4}$$

nel caso di superficie elettrodo o riscaldante filiforme orizzontale di raggio r (fig. 4).

Conformemente all'ipotesi che i fenomeni di effetto anodico (o catodico) siano di natura idrodinamica, può postularsi l'esistenza di una relazione di proporzionalità tra la densità di corrente critica i_c e la v_c (relazione che può essere esplicitata tenendo conto delle leggi di Faraday ed ipotizzando un meccanismo di crescita delle bolle per apporto del gas elettrodo attraverso uno strato

* In cui il significato dei simboli è quello qui di seguito indicato: ρ = densità, γ = tensione superficiale, g = accelerazione di gravità, Δr = spessore del film gassoso, L (apice) = liquido, G (apice) = gas.

TABELLA I - Caratteristiche di diversi materiali elettrodo di carboniosi.

Materiale elettrodo	Densità apparente (g/cm ³)	Porosità (%)	Ceneri (%)	Resistività (Ωmm ² /m)
Grafite*	1,68	20	0,03	8÷12
Precotto	1,42	31	0,3	52÷53
Soederberg**	1,34÷1,38	32÷38	0,3÷0,6	65÷75
Carbone vetroso	1,55	0	0,005	45

* Compatta per usi nucleari.

** Composizione della pasta: coke di petrolio 64,5%; pece « vetrocoke » 35,5%.

di soluzione elettrolitica sovrassaturo rispetto al gas stesso (18)).

Relativamente all'intervento dei fenomeni anomali in soluzioni acquose, le leggi teoriche di dipendenza di i_c dai fattori sopra considerati sono state da noi sperimentalmente confermate anche a livello quantitativo nel caso degli elettrodi filiformi, in cui si trova praticamente verificata l'ipotesi fondamentale di assenza di effetti di contorno ammessa dalla teoria idrodinamica ((18) e bibliografia ivi citata)*.

La teoria idrodinamica porta anche a prevedere che la guaina gassosa che si forma sull'elettrodo in condizioni di effetto anodico (o catodico)** non è di spessore uniforme, ma si allarga periodicamente in sacche, presentando una superficie di separazione col liquido ondulata, con una lunghezza d'onda caratteristica (più probabile) data dalle espressioni seguenti:

$$\lambda = \frac{\sqrt{3}}{\left[\frac{g}{\gamma} (\rho^L - \rho^G) \right]^{1/2}} \cdot 2 \pi$$

nel caso di superficie elettrodica piana orizzontale rivolta verso l'alto (fig. 3), e:

$$\lambda = \frac{\sqrt{3}}{\left[\frac{g}{\gamma} (\rho^L - \rho^G) + \frac{1}{(r + \Delta r)^2} \right]^{1/2}} \cdot 2 \pi$$

nel caso di superficie elettrodica filiforme orizzontale (fig. 4) (19).

Sempre con riferimento a soluzioni acquose e ad elettrodi filiformi con rapporto lunghezza/diametro sufficientemente elevato, il valore della lunghezza d'onda caratteristica λ e la sua legge di dipendenza dal raggio elettrodico*** sono stati confermati sperimentalmente coincidenti con quelli previsti teoricamente ((18) e bibliografia ivi citata). Nel caso invece di elettrodi filiformi sufficientemente corti e con diametro sufficientemente elevato per rendere i valori di λ confrontabili con la lunghezza del filo, ma senza che quest'ultima sia esattamente multipla di essi, non si ha più stabilizzazione della guaina gassosa.

Infine, nel caso di geometria piana, i valori di λ prevedibili in base alla teoria sono dell'ordine dei cm e quindi, date le ridotte dimensioni degli elettrodi utilizzati in laboratorio, la lunghezza d'onda della guaina gassosa che si stabilizza sotto effetto anodico (o catodico) è imposta dalle condizioni al contorno.

In conclusione, l'interpretazione da noi prospettata circa l'origine idrodinamica dei fenomeni anomali che accompagnano lo sviluppo elettrodico di gas sia da soluzioni acquose, sia anche da sali fusi per quanto concerne in particolare i bagni di cloruri alcalini e quelli

* In particolare, risultando nella espressione di v_c sopra riportata il termine $\frac{g}{\gamma} (\rho^L - \rho^G)$ trascurabile rispetto all'altro $\frac{1}{(r + \Delta r)^2}$ $\approx -$ per i valori di r da noi utilizzati; ne consegue, a parità di altre condizioni, una legge di dipendenza di i_c da r del tipo $i_c \propto \frac{1}{\sqrt{r}}$ ben verificata dall'esperienza.

** Od analogamente sulla parete riscaldante in condizioni di « burnout ».

*** $\lambda \propto r$ nelle condizioni in cui il termine $\frac{g}{\gamma} (\rho^L - \rho^G)$ sia ancora trascurabile rispetto all'altro $1/(r + \Delta r)^2 \approx 1/r^2$.

TABELLA II - Valori medi e scarti quadratici medi (percentuali) della densità di corrente critica per l'insorgenza dell'effetto anodico o catodico su elettrodi di platino, piani-circolari (area 0,5 cm²), orizzontali rivolti verso l'alto, con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzioni di elettroliti diversi, a 20 °C.

Elettrodo (Pt)	Gas sviluppato	Elettrolita	Concentraz. elettrolita (N)	\bar{i}_c (A/cm ²)	Dispersione (% di \bar{i}_c)	
Anodo	HCl		0,5	21,0	3,5	
			1	24,5	4,9	
			2	29,8	5,8	
		Cl ₂	KCl	3	35,1	4,2
				0,5	14,2	3,4
				1	15,0	6,0
		NaCl		2	16,0	6,4
				3	18,3	4,3
				0,5	12,8	3,9
	O ₂	H ₂ SO ₄		1	12,9	4,0
				2	14,2	5,1
				3	15,1	8,5
		K ₂ SO ₄		0,5	13,4	4,7
				1	19,9	4,9
				2	23,3	4,5
NaOH		3	26,7	4,1		
		0,5	10,6	8,0		
		1	11,4	4,8		
Catodo	H ₂	K ₂ SO ₄	0,5	15,4	8,1	
			1	16,0	6,5	
			2	16,7	7,9	
	HCl		3	17,4	4,9	
			0,5	19,6	5,9	
			1	24,4	7,2	
H ₂ SO ₄	NaCl		2	30,0	7,3	
			3	33,8	8,2	
			0,5	12,1	7,8	
	K ₂ SO ₄		1	19,1	8,2	
			2	25,6	9,2	
			3	29,0	7,9	
NaOH	NaOH		0,5	10,2	8,3	
			1	12,2	9,9	
			2	15,0	6,9	
	H ₂	K ₂ SO ₄		3	15,9	9,3
				0,5	10,7	8,6
				1	13,2	6,4
NaOH			0,5	13,5	9,1	
			1	18,7	12,5	
			2	18,5	6,0	
			3	17,4	9,2	

di criolite-allumina ad elevati tenori di quest'ultima, sembra inquadrare in maniera unitaria e sufficientemente esauriente: da un lato, i diversi aspetti morfologici nelle diverse classi di condizioni in cui lo sviluppo gassoso si effettua (sviluppo: « nucleato », « colonnare » e « laminare » e transizioni dall'una all'altra forma); e dall'altro i risultati delle indagini elettrochimiche sistematiche da noi compiute ((4, 6, 18) e bibliografia ivi citata) relativamente alle seguenti circostanze:

a. andamento delle curve E/i;

b. leggi di influenza di numerosi fattori* sulla densità di corrente critica di comparsa dei fenomeni anomali;

* Polarità, natura, forma, dimensioni, orientazione, rugosità e stato di superficie dell'elettrodo; natura e forma del contorno isolante; composizione e temperatura del bagno; agitazione del bagno e vibrazioni meccaniche impresses all'elettrodo; pressione; accelerazione agente sul sistema, ad es. in condizioni di gravità ridotta, ecc.

TABELLA III - Valori medi e scarti quadratici medi (percentuali) della densità di corrente critica per l'insorgenza dell'effetto anodico o catodico su elettrodi di platino filiformi di dimensioni e giacitura diverse, con o senza contorno isolante in azoturo di boro, in soluzioni di elettroliti diversi, a 20°C.

Elettrodo (Pt, filo)	Gas sviluppato	Elettrolita e concentraz.	Contorno isolante (azoturo di boro)	Giacitura elettrodo	Lunghezza elettrodo (mm)	Diametro elettrodo (mm)	\bar{i}_c (A/cm ²)	Dispersione (% di \bar{i}_c)				
Anodo	Cl ₂	HCl 2N	Si	Orizz.	25	0,2	76,0	1,6				
						0,3	62,5	2,9				
						0,5	47,0	5,5				
						1	31,0	5,5				
						15	0,5	73,3	3,6			
				1	30,8	5,3						
				Vert.	25	0,2	59,0	2,2				
									0,3	50,0	5,4	
									0,5	40,0	7,2	
									1	27,0	8,2	
	15	0,5	67,5						3,8			
	1	32,8	9,7									
	Vert.	No (elettrodo liberam. immerso)	30	50,0	2,5							
						15	0,3	50,0	4,0			
						O ₂	H ₂ SO ₄ 2N	Si	Orizz.	25	0,2	64,0
0,3											51,0	2,9
0,5											39,5	4,6
1	28,0	5,4										
15	0,5	61,0	4,2									
1	30,4	5,4										
Vert.	25	0,2	57,0	2,8								
					0,3	46,8	3,6					
					0,5	36,1	4,9					
					1	25,6	5,4					
					15	0,5	58,0	5,2				
1	32,4	6,9										
Catodo	H ₂	HCl 2N	Si	Orizz.	25	0,2	78,0	6,7				
						0,3	61,0	7,3				
						0,5	47,0	8,8				
						1	32,0	9,2				
						15	0,5	73,0	9,0			
				1	33,0	9,7						
				Vert.	25	0,2	66,0	4,4				
									0,3	52,0	7,6	
									0,5	40,0	9,0	
									1	27,0	10,2	
		15	0,5						68,0	9,2		
		1	34,0	10,1								
		H ₂	H ₂ SO ₄ 2N	Si	Orizz.	25	0,2	65,0	5,8			
							0,3	53,3	7,2			
							0,5	41,3	8,2			
1	29,3						10,0					
15	0,5						60,0	9,0				
1	29,0				10,0							
Vert.	25				0,2	57,5	6,0					
								0,3	47,1	8,4		
								0,5	36,4	9,0		
								1	25,8	10,5		
		15	0,5	58,0				9,0				
1	36,0	10,0										

c. caratteristiche dell'insorgenza (e degli eventuali aspetti premonitori), della permanenza e della scomparsa dei fenomeni anomali ed effetti di isteresi associati.

Viceversa, l'analisi delle medesime circostanze sopra esposte ci porta a propendere, nel caso dei bagni criolitici a bassi tenori di allumina, per l'altra interpretazione che fa risalire l'origine dell'effetto anodico alle possibili conseguenze dello svuotamento in donatori di ossigeno dello strato limite anodico di bagno e segnatamente a qualche fenomeno di passivazione della superficie anodica, anche per semplice adsorbimento (e con alterazione delle proprietà di bagnamento).

Parte sperimentale

È stata effettuata un'indagine sistematica sulla dispersione dei valori della corrente critica di insorgenza dell'effetto anodico in bagni di criolite-allumina su elettrodi diversi per natura, forma, dimensioni, giacitura e grado di finitura superficiale, nonché per natura e forma dell'eventuale contorno isolante introdotto per delimitarne la superficie attiva.

Preliminarmente, al fine di conseguire informazioni a carattere orientativo in condizioni sperimentali più agevoli e meno onerose, l'indagine è stata espletata in bagni di cloruri alcalini fusi, nonché in soluzioni acquose diverse, con riferimento, in quest'ultimo caso, sia all'effetto anodico che all'analogo effetto catodico.

Le esperienze sono state condotte nel seguente modo: agendo su di una resistenza di regolazione, la tensione applicata alla cella era aumentata linearmente nel tempo con assegnata velocità di crescita; corrispondentemente anche la legge di incremento della corrente poteva ritenersi lineare, fino al raggiungimento del valore critico di insorgenza dell'effetto anodico o catodico.

La densità di corrente critica è sempre stata valutata in base all'area elettrodica apparente iniziale.

La variabilità della densità di corrente critica intorno al valor medio è stata considerata con riferimento ad almeno 10 determinazioni successive nel corso della stessa prova (e quindi con lo stesso elettrodo). Ogni prova è stata poi ripetuta almeno tre volte nelle medesime condizioni operative per quanto concerne i fattori che era possibile controllare. La dispersione dei risultati è stata caratterizzata in termini di scarto quadratico medio, riportato percentualmente al valor medio.

TABELLA IV - Valori medi e scarti quadratici medi (percentuali) della densità di corrente critica per l'insorgenza dell'effetto anodico su elettrodi carboniosi diversi in bagno di NaCl+KCl (50% in peso), a 730°C. Elettrodo piano-circolare verticale, di area 0,5 cm², delimitata da un contorno isolante in azoturo di boro.

Elettrodo (C. piano vert.)	Gas sviluppato	Materiale elettrodo	\bar{i}_c (A/cm ²)	Dispersione (% di \bar{i}_c)
Anodo	Cl ₂	Grafite	7,8	8,7
		Precotto	5,9	6,8
		Soederberg	4,5	14,1
		Carbone vetroso	4,0	9,0

Come materiale elettrodico si è utilizzato volta a volta: platino, grafite, alcuni tipi di carbone (caratteristiche in tab. I), alcune superleghe (Incoloy 800, Hastelloy N, Inconel 600, 601 e 625); come materiale isolante: azoturo di boro e teflon (quest'ultimo, ovviamente, solo nel caso delle soluzioni acquose).

Risultati

1. Effetto anodico e catodico in soluzioni acquose

Nelle tabelle II e III sono riportati in dettaglio i valori medi della densità di corrente critica e le relative dispersioni percentuali per alcune delle condizioni sperimentate. Un quadro complessivo dei risultati è sommariamente fornito nelle considerazioni che seguono.

a. Su elettrodi piani si possono individuare le seguenti linee di tendenza: la variabilità dei risultati sembra essere minore in soluzioni acide che in soluzioni neutre e alcaline e, nel campo delle soluzioni acide, in acido cloridrico che in acido solforico. Essa poi sembra minore all'anodo che al catodo e sugli elettrodi orizzontali che su quelli verticali. Sembra infine diminuire quanto più controllate risultano le condizioni geometriche di contatto fra la superficie elettrodica e quella del contorno isolante. Essa è dunque minore nelle due condizioni seguenti, rispetto ad altre non particolarmente accurate:

α. quando la superficie elettrodica sia perfettamente a livello e combaciante (senza cioè che si abbia presenza di solchi) con il contorno isolante;

β. quando la superficie elettrodica sia incassata rispetto al contorno isolante.

Nessuna significativa influenza sulla dispersione dei valori di i_c sembra invece esercitata dalla natura del materiale elettrodico (platino o grafite).

Per quanto concerne l'influenza di rugosità artificiali in forma di scanalature (di dimensioni dell'ordine del mm) prodotte su elettrodi di grafite, si è osservato che per la giacitura verticale tale influenza è decisa anche dalla orientazione delle scanalature stesse rispetto alla direzione di scorrimento delle bolle. Precisamente, in presenza di scanalature verticali la dispersione diminuisce rispetto al caso di assenza di scanalature, mentre il contrario accade se le scanalature sono praticate in senso orizzontale. Conformemente ai risultati ottenuti con cavità artificialmente provocate, si riscontra anche una influenza della rugosità naturale; ad es. passando da elettrodi verticali di grafite compatta ad altri di tipo Soederberg, la dispersione aumenta.

b. Su elettrodi filiformi la dispersione dei valori di i_c risulta minore che su elettrodi piani, specie per i valori più piccoli del diametro. Netta ed inequivocabile è infatti la diminuzione della dispersione al diminuire del diametro del filo.

Inoltre, passando dal funzionamento anodico a quello catodico o dalla disposizione orizzontale a quella verticale dell'elettrodo, valgono ancora le osservazioni fatte a proposito degli elettrodi piani.

Quindi la miglior riproducibilità dei valori di i_c la si riscontra su elettrodi filiformi orizzontali e di piccolo diametro in rapporto alla lunghezza.

Il medesimo comportamento dei fili distesi (per quanto concerne valore e dispersione della densità di corrente critica) è mostrato anche dagli elettrodi in forma di

anello, quando il diametro dell'anello stesso sia sufficientemente grande rispetto a quello del filo.

c. Infine, un comportamento intermedio, per quanto concerne la dispersione dei valori di i_c , tra il comportamento degli elettrodi piani e quello degli elettrodi filiformi (distesi o ad anello), è mostrato dagli elettrodi sferici.

d. Come correlazione di carattere generale, desunta dall'esame delle riprese fotografiche e cinematografiche a suo tempo eseguite (20), si può osservare che, sia nel caso di elettrodi piani, sia in quello di elettrodi filiformi, la dispersione dei valori di i_c è tanto minore quanto più è stabile la guaina o cupola gassosa che si forma in condizioni di effetto anodico o catodico (tale stabilità è ad es. maggiore all'anodo che al catodo; dal lato anodico è maggiore in soluzione di acido cloridrico che di acido solforico; dal lato catodico è maggiore in soluzioni acide che in soluzioni neutre o alcaline).

Si è potuto inoltre rilevare che il miglior comportamento, dal punto di vista della riproducibilità dei risultati, degli elettrodi filiformi rispetto a quelli piani si accompagna alla pratica assenza, sui primi, del periodo di transizione che precede l'instaurarsi di una condizione stabile di effetto anodico o catodico.

2. Effetto anodico in bagni di cloruri fusi

In questi bagni si è soprattutto cercato di caratterizzare il comportamento, rispetto alla variabilità della densità di corrente critica di insorgenza dell'effetto anodico, dei seguenti materiali elettrodici: grafite compatta per usi nucleari, carbone precotto, carbone tipo Soederberg e carbone vetroso (tab. I).

I risultati sono riassunti in tab. IV.

L'influenza sulla riproducibilità di i_c della natura del materiale elettrodico in relazione alla sua macrorugosità superficiale è analoga a quella riscontrata nel caso di sviluppo di cloro da soluzioni acquose.

3. Effetto anodico in bagni di criolite-allumina

a. Sulla scorta dei risultati preliminarmente conseguiti operando in soluzioni acquose e in bagni di cloruri fusi, si è anzitutto verificata l'influenza sulla riproducibilità di i_c della forma dell'elettrodo (piano rivolto verso l'alto, piano rivolto verso il basso, piano verticale, cilindrico, emisferico, sferico, filiforme) realizzato in grafite e con contorno isolante in azoturo di boro.

Come si può desumere dai dati riportati in tab. V, la minor dispersione dei valori della densità di corrente di insorgenza dell'effetto anodico la si riscontra ancora sull'elettrodo filiforme. In ordine di variabilità crescente seguono: l'elettrodo sferico e quindi (con comportamento ancora peggiore) tutti gli altri.

b. Per quanto concerne il comportamento degli altri materiali carboniosi (oltre alla grafite), e cioè: carbone precotto, carbone tipo Soederberg e carbone vetroso (tabelle I e VI), è da rilevare la caratteristica di quest'ultimo di presentare una densità di corrente critica di insorgenza dell'effetto anodico, pressoché indipendente dalla temperatura e dipendente soltanto, seppure in misura meno marcata che per gli altri materiali qui considerati, dal tenore di allumina del bagno. In linea di principio un siffatto materiale consentirebbe quindi di eliminare nella determinazione del tenore di allumina tramite misure

TABELLA V - Valori medi e scarti quadratici medi (percentuali) della densità di corrente critica per l'insorgenza dell'effetto anodico su elettrodi di grafite di diversa forma, dimensioni e giacitura, con contorno isolante in azoturo di boro, in bagni di criolite-allumina, a 1050 °C.

Forma e giacitura anodo (grafite)	Area o dimensioni anodo	[Al ₂ O ₃] (parti in peso per 100 di Na ₃ AlF ₆)	\bar{i}_c (A/cm ²)	Dispersione (% di \bar{i}_c)
Piano-circol. Vert.	Area 0,5 cm ²	1	2,6	12,0
		2	6,5	11,9
		3	9,5	5,9
		4	11,0	3,6
		5	11,5	7,1
		6	12,1	5,9
		7	12,6	8,2
		8	13,0	9,4
Piano-circol. Orizz. ↑	Area 0,5 cm ²	2	6,4	9,0
		4	11,0	4,0
		6	12,0	5,8
		8	12,9	9,2
Piano-circol. Orizz. ↓	Area 0,5 cm ²	1	3,0	18,3
		2	5,4	15,2
		3	7,4	9,5
		4	9,0	7,9
		5	10,0	8,1
		6	10,6	10,1
		7	11,6	10,2
		8	12,0	8,5
Piano-circol. Orizz. ↓	Area 1 cm ²	1	2,5	15,3
		2	4,2	16,2
		3	5,6	8,9
		4	7,0	9,4
		5	8,0	11,1
		6	9,2	7,9
		7	10,3	8,9
		8	11,5	8,3
Emisf. ↓	Area 1 cm ²	1	4,5	20,1
		2	7,5	18,2
		3	9,6	12,9
		4	11,5	9,3
		5	13,0	8,7
		6	14,0	13,0
		7	15,0	8,1
		8	16,0	7,9
Sferico	Area 0,8 cm ²	2	6,6	5,4
		4	11,1	4,0
		6	12,5	3,1
		8	13,2	3,3
Cilindr. Vert.	Area 1 cm ² (Diam. 8 mm, alt. 4 mm)	1	4,0	11,8
		2	7,0	12,0
		3	9,0	6,5
		4	11,0	5,2
	5	12,5	8,5	
	6	13,5	8,2	
	7	14,3	9,4	
	8	15,1	8,7	
Cilindr. Vert.	Area 2 cm ² (Diam. 8 mm, alt. 8 mm)	2	6,6	12,2
		4	10,8	13,0
		6	12,3	7,9
		8	13,3	8,3
Filo Orizz.	Diam. 0,4 mm, lungh. 20 mm	4	18,0	2,9
		6	22,2	2,7
		8	24,6	2,2
		4	11,3	3,7
Filo Orizz.	Diam. 1 mm, lungh. 20 mm	6	14,0	3,2
		8	15,5	3,6
		4	17,5	3,6
		6	21,4	3,1
Filo Vert.	Diam. 0,4 mm, lungh. 20 mm	8	23,9	3,2
		4	11,0	3,9
		6	13,5	4,2
		8	15,1	3,7

di corrente critica, la simultanea influenza della temperatura, fattore questo che nelle celle industriali risulta di difficile ed incerta precisazione e che pure influisce sulla corrente critica stessa nel caso degli altri materiali, come la tab. VI mette in evidenza. Peraltro, il carbone vetroso è praticamente impossibile a lavorarsi con macchine utensili e quindi a ricondursi alle forme geometriche più appropriate ai fini dell'aumento di riproducibilità delle misure di i_c .

c. Si è anche cercato di estendere l'indagine ad altri materiali elettrodici; un preventivo esame della letteratura ha fatto concentrare la scelta sulle seguenti superleghe: Incoloy 800, Hastelloy N, Inconel 600, 601 e 625, in considerazione di una loro presumibile resistenza all'attacco dei bagni criolitici.

Di tali materiali si è anzitutto caratterizzato il comportamento anodico in bagni di criolite-allumina mediante il rilievo di curve tensiodinamiche tensione elettrodica-corrente: due esempi di andamenti tipici (riscontrati in bagni ricchi in allumina) sono riportati in fig. 5. Nel primo caso ((a): Inconel 601) la curva è pressoché continuamente crescente; nel secondo caso ((b): Hastelloy N) si osserva invece la presenza di un picco di passivazione. Tuttavia anche in quest'ultimo caso la caduta di corrente, una volta superata la tensione di passivazione primaria, è relativamente modesta, ed inoltre ben presto la corrente stessa riprende a salire al crescere della tensione applicata all'elettrodo.

Anche per i materiali e nelle condizioni illustrate dalla curva (b), al prodursi di fenomeni di passivazione non corrisponde quindi l'instaurarsi di uno stato di passività dell'elettrodo che consenta di operare con perdite di peso trascurabili, o comunque contenute in misura accettabile, nelle gravose condizioni di funzionamento che precedono l'effetto anodico.

Al diminuire del tenore di allumina del bagno anche per l'Hastelloy N si passa dal comportamento di tipo (b) a quello di tipo (a) e le velocità di attacco (espresse dai valori della corrente a pari tensione d'elettrodo) aumentano, al punto da riscontrarsi anche parziale o completa dissoluzione dell'elettrodo nel corso delle prove.

Conclusioni

L'indagine sistematica effettuata sulla variabilità dei valori di corrente critica di insorgenza dell'effetto anodico in bagni di criolite-allumina, su elettrodi diversi per natura, forma, dimensioni e giacitura, da un lato ha indicato la geometria dell'elettrodo più idonea a ridurre la dispersione della curva: densità di corrente critica vs. tenore di allumina del bagno (elettrodi filiformi e sferici, in conformità del resto con le previsioni da noi formulate in base alla teoria idrodinamica e verificate anche in soluzioni acquose e in bagni di cloruri fusi) e dall'altro ha anche individuato un materiale (il carbone vetroso) sul quale non si manifesta l'influenza spuria di un fattore collaterale quale la temperatura.

Tuttavia, un eventuale conseguimento dell'obiettivo pratico di realizzare un elettrodo durevole da inserire in un apparato (basato su tale principio) semplice e di facile impiego per la determinazione « in situ » del tenore di allumina nei bagni di elettrolisi per la produzione di alluminio, appare doversi rinviare perlomeno a dopo che non sia stata acquisita sul mercato la disponibilità di materiali conduttori nel contempo sufficientemente resistenti all'attacco anodico nei bagni stessi (di alcune su-

TABELLA VI - Valori medi e scarti quadratici medi (percentuali) della densità di corrente critica per l'insorgenza dell'effetto anodico su elettrodi carboniosi diversi in bagni di criolite-allumina a varie composizioni e temperature. Elettrodo piano-circolare verticale, di area 0,5 cm², delimitata da un contorno isolante in azoturo di boro.

Materiale anodo (piano-vert.)	[Al ₂ O ₃] (parti in peso per 100 di Na ₃ AlF ₆)	T (°C)	\bar{i}_c (A/cm ²)	Dispersione (% di \bar{i}_c)	
Grafite	2	980	5,3	7,7	
		1000	5,5	9,0	
		1050	6,5	11,9	
		1075	7,0	5,6	
	4	950	7,8	7,6	
		975	8,8	6,8	
		1000	9,4	1,1	
		1025	9,5	2,1	
		1050	11,0	3,6	
		1075	11,6	8,5	
		1100	13,5	6,5	
		8	950	9,0	8,4
	975		9,5	11,1	
	1000		12,0	15,3	
	1020		12,4	5,5	
	Precotto	2	980	5,2	8,4
1000			5,4	6,2	
1050			6,6	8,2	
1100			7,5	5,3	
4		950	5,0	10,0	
		975	5,4	4,3	
		1000	6,4	2,9	
		1025	7,0	13,8	
		1050	7,3	11,1	
		1075	7,3	3,1	
		1100	7,8	3,5	
		8	950	11,0	11,8
1000			12,4	11,8	
1050			12,8	11,4	
Soederberg			2	980	5,8
		1000		5,9	8,2
	1025	6,5		1,2	
	1050	6,5		6,6	
	4	1075	6,2	10,0	
		950	7,7	14,2	
		975	7,7	28,0	
		1000	8,0	14,0	
		1025	9,2	4,8	
		1050	10,0	14,3	
		1075	10,1	1,8	
		1100	12,0	3,9	
	8	950	12,0	14,8	
		1000	12,6	3,3	
		1040	15,0	3,8	
		1050	16,1	5,0	
Carbone vetroso	2	980	4,4	11,8	
		1000	4,5	8,7	
		1025	5,1	2,0	
		1050	5,0	8,8	
	4	1075	4,7	12,0	
		950	3,9	8,9	
		975	4,1	9,3	
		1000	4,2	3,8	
		1025	5,5	11,7	
		1050	4,0	3,6	
		950	6,6	13,6	
		8	1000	6,4	6,6
	1050		6,8	13,9	

perleghe, in particolare dell'Hastelloy N, si è caratterizzato il comportamento anodico — non soddisfacente — in bagni di criolite-allumina mediante il rilievo delle curve tensiodinamiche (tensione elettrodica-corrente) e facilmente ottenibili nelle forme geometriche volute.

Peraltro, la ricerca di nuovi materiali da utilizzare come anodi non consumabili nella elettrolisi per la produzione di alluminio con bagni di criolite-allumina è in continua evoluzione, come testimoniano gli sforzi e anche i risultati (coperti da brevetto: trattasi comunque di materiali a base di ossido di stagno SnO_2 (21)) di grosse società straniere del settore.

Un altro aspetto importante da precisare, anche nel caso di questi nuovi materiali, al fine di giungere ad una determinazione « in situ » del tenore di allumina in bagni criolitici a partire da misure di corrente critica di insorgenza dell'effetto anodico, è quello della pendenza delle curve $i_c / [\text{Al}_2\text{O}_3]$, specialmente nell'intervallo di valori di $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ più elevati.

Nel caso qui studiato di anodi di grafite o di altri materiali carboniosi, le pendenze più piccole, con conseguente diminuzione ulteriore nella precisione della determinazione di $[\text{Al}_2\text{O}_3]$, * corrispondono a quelle forme dell'elettrodo che sono risultate anche fra le meno idonee dal punto di vista della variabilità dei valori di i_c (segnatamente gli elettrodi dai quali è meno agevole l'evacuazione dei gas anodici).

Nel caso di materiali elettrodici non consumabili, nulla può dirsi ovviamente a priori sull'andamento delle curve $i_c / [\text{Al}_2\text{O}_3]$, se si tien conto da un lato della diversa natura del processo anodico in condizioni di elettrolisi normale (sviluppo di O_2 invece che di CO_2) e dall'altro della diversa condizione di interazione tra F_2 e materiale elettrodico nel periodo di transizione verso l'effetto anodico, rispetto al caso di materiali carboniosi.

Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.
(Contratto n. 72.00564.11-115.6083)

* Poiché, come già si è detto, ad una dispersione anche piccola dei valori di i_c fa in tal caso riscontro una elevata variabilità di $[\text{Al}_2\text{O}_3]$.

Bibliografia

- M. ROLIN, J.J. GALLAY: *Electrochim. Acta* 7, 153 (1962).
- M. ROLIN: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 9 (4), 333 (1972).
- R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI: *Alluminio* 34, 623 (1965).
- R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI: *Electrochim. Metal.* 1, 217 (1966).
- R. WINAND: *Electrochim. Acta* 17, 251 (1972).
- R. WINAND: *Electrochim. Acta* 21, 451 (1976).
- B. MAZZA, P. PEDEFERRI, A. TOGNONI: *Chim. Ind.* 53, 123 (1971).
- B. MAZZA, P. PEDEFERRI, A. TOGNONI: *Proceedings European Conference on the Development of Molten Salts Applications*, Battelle, Geneva (1973), pg. 77.
- B.J. WELCH, R.J. SNOW: *J. Electrochem. Soc.* 113, 1338 (1966).
- R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI: *Met. Ital.* 57, 51 (1965).
- R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI: *Electrochim. Acta* 10, 1117 (1965).
- J. THONSTAD: *Electrochim. Acta* 12, 1219 (1967).
- L. FERRAND: *Histoire de la science et des techniques de l'aluminium et ses développements industriels, I et II, édité par l'auteur, imprimerie Humbert, Largentière, France* (1960).
- A. FONTANA, R. WINAND: *Electrochim. Acta*, 16, 257; 16, 279 (1971).
- H. WARTENBERG: *Z. Elektrochem.* 32, 330 (1926).
- H. WARTENBERG: *Z. Elektrochem.* 33, 526 (1927).
- P. DROSSBACH: *Z. Elektrochem.* 55, 38 (1951).
- P. DROSSBACH, T. HASHINO, P. KRAHL, W. PFEIFFER: *Chem. Ing. Techn.* 33, 84 (1961).
- V. P. MASHOVETS: *L'électrometallurgie de l'aluminium, ONTI, Moscou* (1938).
- A.I. BELYAEV, M.B. RAPOPORT, L.A. FIRSANOVA: *Metallurgie des Aluminiums, VEB Verlag Technik, Berlin* (1956).
- A.I. BELYAEV, E.A. ZHEMCHUZHINA, L.A. FIRSANOVA: *Physical Chemistry of Fused Salts - Metallurgy Press, Moscow* (1957).

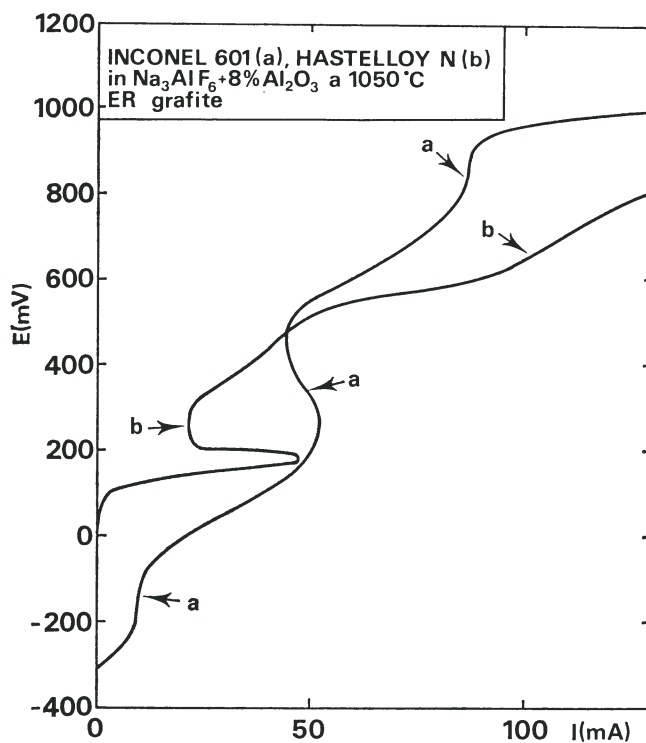


Fig. 5 - Curve tensiodinamiche anodiche relative alle superleghe: Inconel 601 (a) ed Hastelloy N (b) in bagno di $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 8\% \text{Al}_2\text{O}_3$ a 1050°C . Elettrodo in istudio: filiforme, diametro 2 mm, lunghezza 10 mm. Elettrodo di riferimento in grafite. Distanza elettrodo in istudio - elettrodo di riferimento: 23 mm.

- A. VAJNA: *Alluminio* 20, 29 (1951).
- A. VAJNA: *Met. Ital.* 44, 585 (1952).
- A. VAJNA: *Bull. Soc. Franç. Electns. 7^e Série, II, n° 14*, 85 (1952).
- K. ARNDT, H. PROBST: *Z. Elektrochem.* 29, 323 (1923).
- K. ARNDT: *Z. Elektrochem.* 33, 236 (1927).
- V. SCHISCHKIN: *Z. Elektrochem.* 33, 83 (1927).
- FINKELSTEIN: *Legkié Metally, Luglio-Agosto 1937*, pg. 24.
- W. RÜDORFF, U. HOFMANN, G. RÜDORFF, J. ENDELL, G. RUESS: *Z. Anorg. Chem.* 256, 126 (1948).
- E. PRUVOT: *Alluminio* 22, 709 (1953).
- P. MERGAULT: *C.r. Acad. Sci. Paris* 240, 765 (1955).
- L.N. ANTIPIN, N.G. TURIN: *J. Phys. Chem. USSR* 31, 1103 (1957).
- P. MERGAULT, A. AHMADI: *C.r. Acad. Sci. Paris* 250, 849 (1960).
- Y.I. ALEKSANDROV, V.P. MASHOVETS: *J. Appl. Chem. USSR* 39, 2346 (1966).
- R. JACOD: *Métaux, Corrosion, Industrie* 505, 299; 506, 375 (1967).
- N. WATANABE, T. ASAUE: *J. Electrochem. Soc. Japan* 39, 107 (1971).
- J. THONSTAD: *Electrochim. Acta* 14, 127 (1969).
- J. THONSTAD, F. NORDMO, K. VEE: *Electrochim. Acta* 18, 27 (1973).
- J. THONSTAD, F. NORDMO, J.K. RØDSETH: *Electrochim. Acta* 19, 761 (1974).
- R. TUNOLD, T. BERGE: *Electrochim. Acta* 19, 849 (1974).
- H.H. KELLOGG: *J. Electrochem. Soc.* 97, 133 (1950).
- G. KORTUM: *Treatise on Electrochemistry (2nd English Ed.)*, Elsevier, Amsterdam (1965), pg. 538.
- H. HELMHOLTZ: *Berl. Monatsber.*, Aprile 1868.
- H. HELMHOLTZ: *Phil. Mag.*, Novembre 1868.
- W. THOMPSON: *Phil. Mag.* 42, 374 (1871).
- W. THOMPSON: *Nature* 5, 1 (1871).
- RAYLEIGH: *Proc. Lond. Math. Soc.* 10, 4 (1879).
- H. LAMB: *Hydrodynamics, Dover Publications, New York* (1945).
- L.M. MILNE, THOMPSON: *Theoretical Hydrodynamics, Mc Millan, New York* (1950).
- G. TAYLOR: *Proc. Royal Soc. London, Series A*, 201, 192 (1950).
- R. BELLMAN, R.H. PENNINGTON: *Quar. Appl. Mathematics* 12, 151 (1954).
- B. MAZZA, P. PEDEFERRI, R. PIONTELLI, A. TOGNONI: *Electrochim. Metal.* 2, 385 (1967).
- J.H. LIENHARD, P.T.Y. WONG: *J. Heat Transfer, Trans. ASME*, 86, Series C, 220 (1964).
- R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, A. TOGNONI: *Electrochim. Metal.* 2, 257 (1967).
- A. TOGNONI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI, R. PIONTELLI: *Electrochim. Metal.* 2, 377 (1967).
- SWISS ALUMINIUM LTD: *Patent Specification* 1, 295, 117, *The Patent Office, London* (1972).