

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОМ РАСПЛАВЕ

Письмак В.Н., Николаев А.Ю.

Руководитель – проф., д.х.н. Лебедев В.А.

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
г. Екатеринбург
mlm@mail.ustu.ru

Производство алюминия осуществляется в основном электролизом растворенного в криолиновом расплаве (к.р.) глинозема. В настоящее время наблюдается тенденция к работе в кислых криолитах с криолиновым отношением близким к единице. Но в таких электролитах снижается растворимость глинозема, поэтому важным становится вопрос работы с видами глинозема, которые имеют большую скорость растворения в низкотемпературных электролитах.

В настоящей работе изучена кинетика растворения обычного промышленного глинозема и полученного на кафедре активного оксида алюминия (АОА). Последний содержит 80...90 % γ - Al_2O_3 , является более пористым материалом с объемом пор 50...70 %, удельной поверхностью 150...250 м²/г.

В качестве электролита, был взят расплав системы NaAl- AlF_3 с криолиновым отношением 1,2. Температура процесса составила 780 °С, что на 160...170 °С ниже температуры промышленного электролиза.

Скорость растворения глинозема в исследуемом электролите определяли электрохимическим методом, измеряя после загрузки порции глинозема, изменение во времени ЭДС следующего концентрационного гальванического элемента:



Схема лабораторной ячейки представлена на рис. 1. В шахтную печь устанавливали корундовый тигель, в который помещали графитовый стакан с асбестовой диафрагмой, пропитанной электролитом. Во внутренний тигель помещали 30 г электролит без добавленного глинозема. В корундовый тигель помещали 70 г насыщенный по глинозему электролит. Для измерения ЭДС в расплав опускали платиновые электроды в чехлах из оксида бериллия. ЭДС гальванического элемента регистрировали с помощью цифрового вольтметра и двухкоординатного самописца.

После загрузки во внутренний тигель порции глинозема проводили измерение ЭДС элемента (1). Установление постоянного значения ЭДС свидетельствует о завершении процесса растворения глинозема в

электролите. Эксперимент проводили до насыщения электролита глиноземом, когда ЭДС элемента (1) становилась равной нулю.

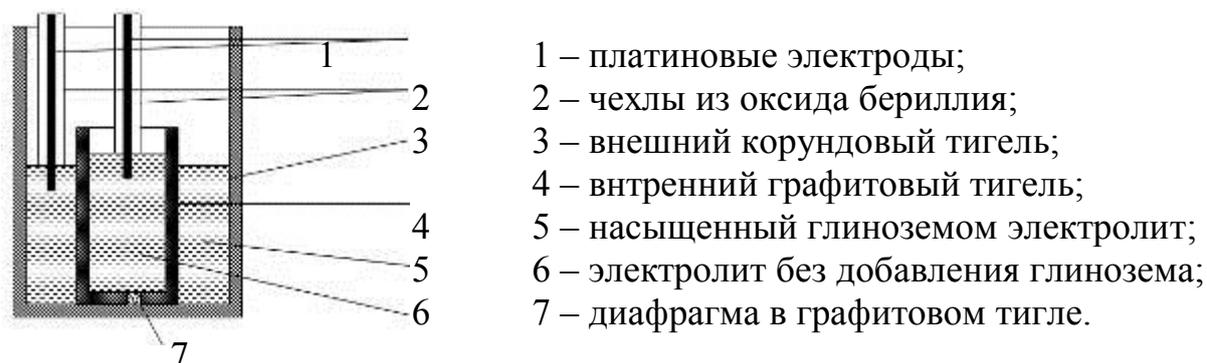


Рисунок 1. Схема ячейки

Для определения скорости растворения глинозема строилась зависимость изменения ЭДС во времени.

В данном опыте было произведено 5 загрузок глинозема во внутренний тигель. Глинозем загружался после установления стационарного значения ЭДС. Зависимость ЭДС от времени приведена на рис. 2.

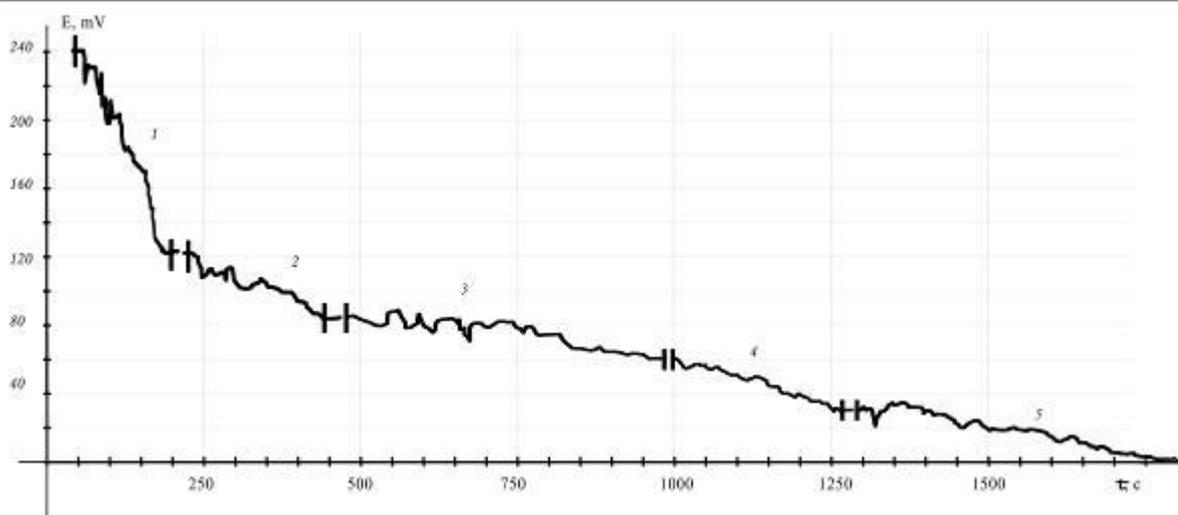


Рисунок 2. Зависимость ЭДС от времени при периодических загрузках глинозема: 1 – загрузка 0,1 г АОА; 2 – загрузка 0,1 г АОА; 3 – загрузка 0,4 г промышленного глинозема; 4 – загрузка 0,2 г АОА; 5 – загрузка 0,2 г промышленного глинозема

После добавления во внутренний тигель 1 г глинозема ЭДС элемента (1) стала равной нулю. Это означало, что достигнута растворимость глинозема в расплаве, которая при температуре 780 °С составила 3,3 %. Содержание глинозема в исходном электролите, рассчитанное по величине растворимости 3,3 % и величине начальной ЭДС 0,242 В, составило 0,02 %.

По разности установившейся ЭДС до и после введения добавки (ΔE) по уравнению (2), которое при температуре 780 °С имеет вид (3), рассчитывали отношение ионов кислорода в конечном и исходном расплавах, процент и массу глинозема в электролите.

$$\Delta E = RT \ln (O_{\text{нас}}^- / O_{\text{не нас}}^-) / 2F \quad (2)$$

$$\Delta E = 0,045 \ln (O_{\text{нас}}^- / O_{\text{не нас}}^-) \quad (3)$$

Результаты расчетов содержания глинозема в расплаве после загрузки навесок приведены в таблице 1.

По данным рис. 2 и таблицы 1, можно сделать вывод, что часть глинозема, особенно в навеске № 3, погружаясь в объем электролита, медленно растворяется, образуя агломераты.

Таблица 1. Результаты расчетов содержания и массы глинозема в электролите, после введения навесок

№	ΔE , В	$\ln (O_{\text{нас}}^- / O_{\text{не нас}}^-)$	$[O_{\text{нас}}^- / O_{\text{не нас}}^-]$	%	m, г
1	0,120	2,66	14,29	0,258	0,087
2	0,038	0,84	2,33	0,67	0,201
3	0,024	0,53	1,70	1,13	0,339
4	0,032	0,71	2,03	2,1	0,71
5	0,026	0,56	1,73	3,9	1,17

По рассчитанным данным, представленным в таблице 1 и значении масс навесок m_n , с учетом не успевшей раствориться части глинозема (навески 3), были рассчитаны усредненные скорости растворения глинозема при каждой добавке по формуле (4).

$$v = m_n / (V \times \Delta \tau) \quad (4)$$

Скорости растворения приведены в таблице 2.

Таблица 2. скорости растворения глинозема

№	Вид глинозема	$\Delta \tau$, мин	m_n , г	Скорость, г/(см ³ ×мин)
1	АОА	2,47	0,087	$2,35 \cdot 10^{-3}$
2	АОА	3,5	0,115	$2,19 \cdot 10^{-3}$
3	Промышленный глинозем	8,75	0,140	$1,07 \cdot 10^{-3}$
4	АОА	4,57	0,11	$1,63 \cdot 10^{-3}$
5	Промышленный глинозем	8,72	0,2	$1,52 \cdot 10^{-3}$

Как видно из таблицы 2, активный оксид алюминия имеет примерно в 1,5 раза большую скорость растворения, чем промышленный глинозем. Скорость растворения глинозема в электролите закономерно снижается по мере насыщения расплава глиноземом.