

© В.Н. Письмак, В.А. Лебедев, И.В. Логинова, 2012 г.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург
loginova_irina@mail.ru

ЭЛЕКТРОЛИЗ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЛЕГКОПЛАВКОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Существенным недостатком основного промышленного метода получения алюминия электролизом криолит-глиноземных расплавов является высокая температура процесса, на поддержание которой расходуется значительная часть электроэнергии. Снижение температуры плавления электролита для электролитического получения алюминия является очень актуальным. Работы в данной области ведутся многими исследователя на основе электролитов с различным химическим составом. Электролиты на основе калиевых солей активно взаимодействуют с графитовой футеровкой, что снижает срок службы электролизеров. Калиевые соли более дорогие, нежели натриевые. Работа с тяжелыми (бариевыми) электролитами требует другого аппаратурно-технологического оформления, т. е. на существующем производстве не может быть реализована. Также могут возникнуть трудности, связанные с окислением металла отходящими газами [1, 2].

В системе $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ показано существование инконгруэнтно плавящегося при 734°C соединения NaAlF_4 . Было четко установлено нахождения этого соединения в конденсате возгонов при нагревании расплав криолита Na_3AlF_6 свыше $T = 1000^\circ\text{C}$. Сложностью в получении тетрафторалюмината натрия является высокая летучесть фтористого алюминия, поэтому при переплавке фтористого натрия с фтористым алюминием, последнего приходится брать с избытком. И даже в этом случае не всегда точно удастся поймать криолитовое отношение равное 1. На практике же сложно получить расплав такого состава, в твердом же состоянии электролит представляет собой физическую смесь фтористого алюминия и фтористого натрия.

Также сложность заключается в том, что в электролите на основе NaAlF_4 растворимость глинозема невысока и составляет порядка 3–4 % масс. Поэтому актуальным будет применение активного оксида алюминия, имеющего в 1,5 раза более высокую скорость растворения, по сравнению с промышленным глиноземом.

Нами предлагается комплексное получение легкоплавкого электролита и активного оксида алюминия, сырьем служит давсонит $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{CO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

Нами изучена возможность получения NaAlF_4 не как смесь солей, а в виде ионной соли. Тетрофторалюминат натрия получали из давсонита путем растворения его в разбавленной плавиковой кислоте по следующей реакции



Полученную соль изучали с применением методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, растровой-электронной микроскопии, химического и термического анализов.

Результаты анализов исследований указывает на ионный характер кристалла, а значит наличие в кристалле чистых веществ.

Также был изучен ряд свойств низкотемпературного электролита: $T_{\text{пл}} = 735^\circ\text{C}$, летучесть при 750°C ($8 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$) сопоставима с летучестью промышленного электролита при 950°C ($6 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$), плотность электролита в жидком состоянии при температуре 750°C составила $2,08 \text{ г/см}^3$, вязкость при температуре 750°C равна $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, данная величина соразмерна с величиной вязкости промышленных электролитов $2,2\text{--}2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Был проведен рентгеновский микроанализ продукта с дисперсией по энергиям (20 кВ , ZAF standardless). Установлено, что образец однофазный и в основной фазе содержатся – Na, Al и F, а также обнаружено наличие малого количества калия и кислорода.

Для сравнения анализу подвергался криолит ЧДА. В отличие от полученного тетрофторалюмината, криолит имеет разнородную структуру и неравномерное распределение кристаллов различной формы (рис. 1).

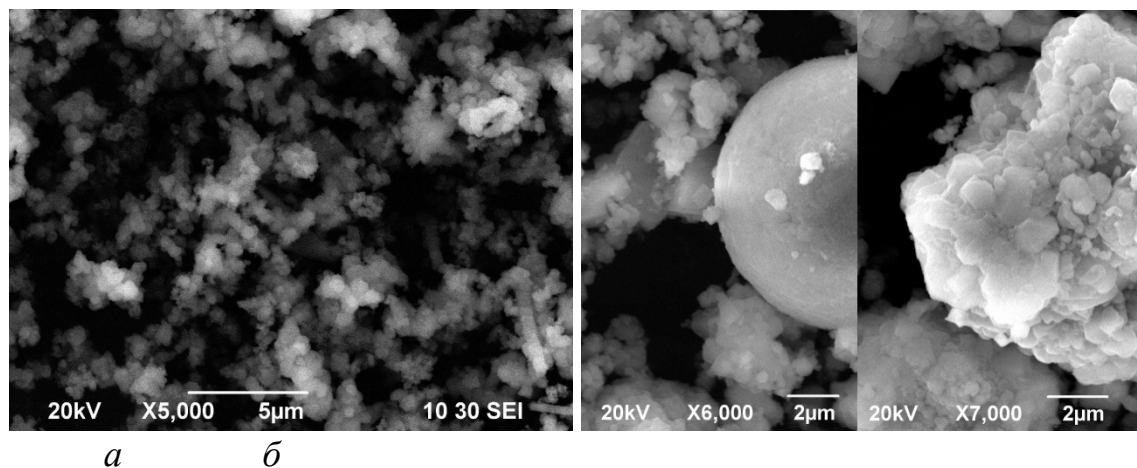


Рис. 1. Микроизображений поверхности образца, полученных во вторичных и отраженных электронах при различных увеличениях: *а* – полученный тетрофторалюминат; *б* – криолит ЧДА

Для определения точного химического состава были сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца. Цветовая шкала соответствует содержанию элемента в данной точке поверхности в ат. % (рис. 2).

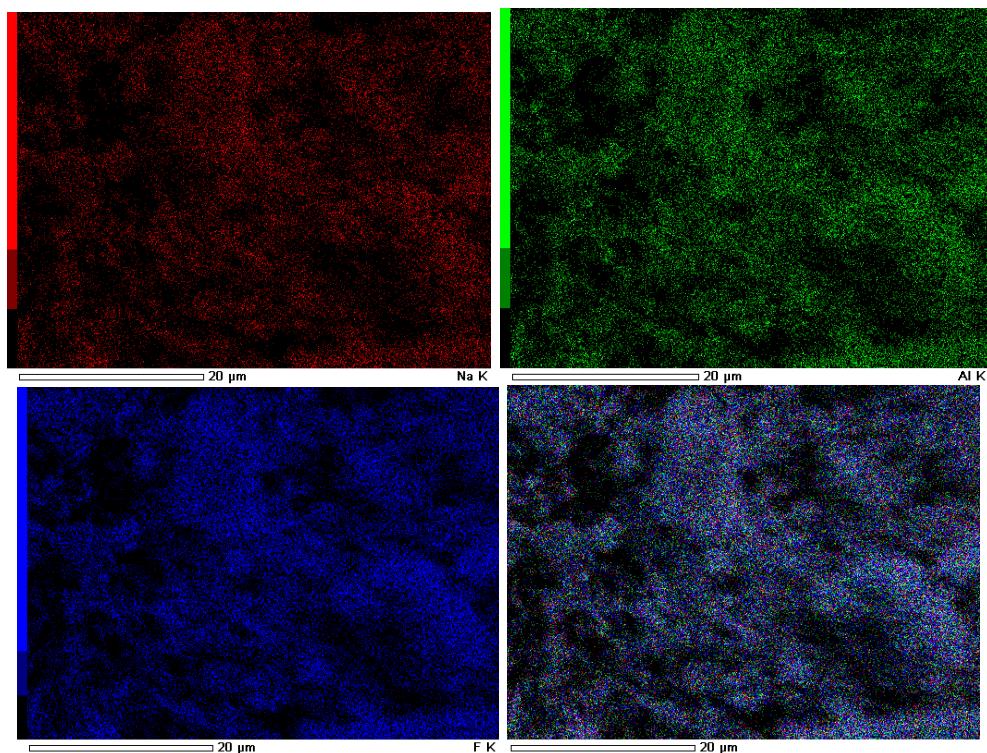


Рис. 2. Распределение основных элементов Na, Al и F в NaAlF_4 по зерну и их совмещение

Активный оксид алюминия (АОА) получен путем обжига псевдобемита при температуре 550°C . Технология же получения гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, заключается в автоклавной обработке даунсонита водой при температуре 180°C . Показано, что по своим химическим и физическим свойствам активный оксид алюминия близок к аналогам, используемым в качестве катализаторов, сорбентов и осушителей.

На рис. 3 для сравнения представлен образец стандартного оксида алюминия, полученного в существующих технологических условиях и используемого в дальнейшем для электролитического получения алюминия.

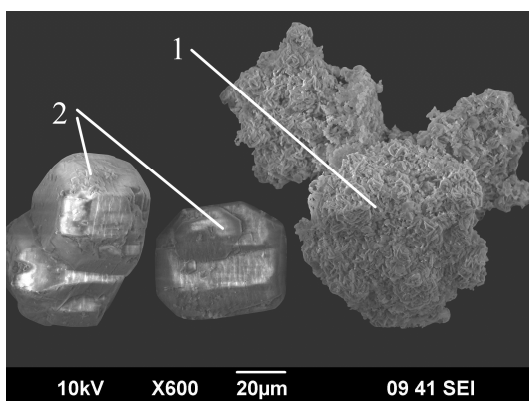


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение порошка X600: 1) полученный оксид алюминия; 2) промышленный оксид алюминия

Активный оксид алюминия не имеет выраженной кристаллической структуры, как у промышленного глинозема. И имеет значительно более развитую поверхность. Удельная поверхность (БЭТ) составляет 280–300 м²/г.

В заключение были проведены опыты по низкотемпературному электролизу алюминия в расплаве на основе полученной фтористой соли, а также на смеси данной соли с эквимольными количествами NaF и AlF₃, с использованием АОА.

Процесс проводили при температуре 750 °С. Содержание АОА в расплаве поддерживалось в пределах 2–3 % по массе.

Изначально состав электролита был NaAlF₄ + 4 масс.%Al₂O₃ на основе полученной фтористой соли. По мере расходования электролита, с целью поддержания постоянного уровня в ячейке, периодически добавляли электролит, полученный смешением компонентов промышленного электролита, аналогичного по химическому составу исходному электролиту. Периодически в расплав загружали порции глинозема. Время выработки каждой порции Al₂O₃ приблизительно соответствовало рассчитанному по закону Фарадея.

Плотность тока составляла 0,5А/см². Рабочее напряжение при работе с начальным составом электролита составляло 2,84–2,9В. По мере добавления электролита на основе смеси NaF и AlF₃, наблюдалось небольшое увеличение рабочего напряжения до 3,0–3,3 В. Температура процесса поддерживалась равной 750 °С. Выход по току составил 72 %, а удельный расход электроэнергии 11,8–13,0 кВт·ч/кг.

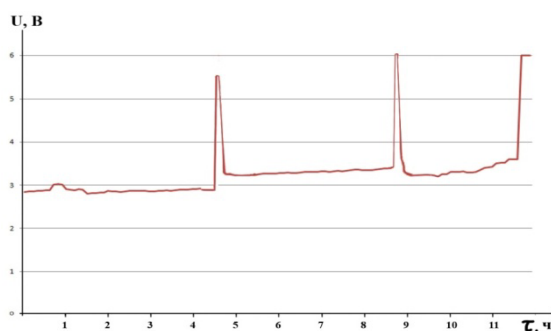


Рис. 4. Напряжение на ячейке во время электролиза при 750 °С в расплаве NaAlF₄ + 4 масс.%Al₂O₃

Результаты эксперимента показывают возможность работы на смесях компонентов промышленных электролитов с полученной фтористой солью.

Показана возможность ведения устойчивого процесса низкотемпературного электролиза, особенно с учетом использования современных систем АПГ.

Список использованных источников

1. Technique and mechanism of aluminum floating electrolysis in molten heavy Na₃AlF₆-AlF₃-BaF₂-CaF₂ bath system / Lu Huimin at al. // Light Metals. 2003. P. 351–356.
2. Zaikov Yu. Al. Electrolysis of aluminum in the low melting electrolytes based on potassium cryolite/ Yu. Zaikov. A. Khramov, V. Kovrov at. // Light metal. 2008. P. 505–508.