

Ж.Ж. Камзин, Р.В. Пак,

УДК 669.0124.005

АО «Казахстанский электролизный завод», г. Павлодар

И.К. Ибраев, М.М. Суюндиков

Павлодарский государственный университет

им. С. Торайгырова

РАСТВОРИМОСТЬ ГЛИНОЗЕМА В ЭЛЕКТРОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОМ РАСПЛАВЕ

Мақалада өндірілетін алюминийдің сапасы және үрдістің өнімділігі тәуелді болатын, электролит-глиноземді балқымада глиноземнің және криолит-глиноземді қабықтың еру жылдамдығына әсер етуші технологиялық факторлар талданған. Қатарына электролиттің құрамы, температурасы және асыра қыздыру, салынатын глиноземнің мөлшері, араластыру шарты жататын технологиялық факторларының және бастапқы қасиеттері глиноземнің электролит-глинозем балқымасында ерігіштігіне әсерін тигізетіні көрсетілді. Электролиттегі Al_2O_3 концентрациясының жетерліктей жоғары деңгейде болған кезінде глинозем қасиеттерінің өзгеруі еру жылдамдығының 5 және одан да көп есе өсуіне әкелетіні анықталды.

In this article analyzed technological factors influenced on speed solution alumina and criolit-alumina crust in electrolyte-alumina melting, from which in so far as it depended on productivity processes and quality productizing to aluminium. Demonstration, that on solubility alumina in electrolyte-alumina melting influenced him initial relations and technological factors, whom to take temperature and over heating electrolyte, his composition, quantity loading alumina, requisite of mixing. Establishment that attached to sufficiently highest concentrations Al_2O_3 in electrolyte changes relation of alumina make to bring in creases speed solutions in 5 and more times.

На скорость растворения глинозема влияют его исходные свойства и технологические факторы, к которым относят температуру и перегрев электролита, его состав, количество загружаемого глинозема, условия перемешивания.

В ряде работ отмечено, что технологические параметры электролиза могут оказывать большее влияние на скорость растворения, чем свойства глинозема. Так, Вэлч [1] и Кашел [2] полагают, что изменение технологических условий может вызвать многократное (30 кратное по [1]) увеличение скорости растворения, в то время как изменение свойств глинозема - только двукратное. Измерения скорости растворения глиноземов разного качества [3] показали, что при достаточно высоких концентрациях Al_2O_3 в электролите изменение свойств глинозема может привести к увеличению скорости растворения в 5 и более раз.

Исследования растворимости глинозема

Условия эксперимента:

- масса растворяемой навески глинозёма соответствовала увеличению его концентрации в электролите на 0,5 % и составляла 1 г или 0,035 г/см²;
- состав электролита, %: KO = 2,5; CaF₂ = 6,5; MgF₂ = 1,5, Al₂O₃ = 2,5;
- температура электролита составляла 980 °С, температура перегрева 9 °С.

Электролит подвергался электрохимической очистке, корректировке и усреднению.

Наблюдения показали, что при загрузке глинозёма в электролит он образует корку, которая некоторое время плавает на поверхности (7-12 с), а затем тонет в электролите (рисунок 1).

При опускании на дно тигля корка разрушается на куски, которые со временем полностью растворяются. При загрузке фторированного глинозёма образуется более «рыхлая» корка, которая быстрее разваливается на куски и осыпается с краёв, как находясь на поверхности, так и при опускании на дно тигля. Распад корки фторированного глинозёма сопровождается её «взрывами», за счет испарения влаги и летучих соединений.

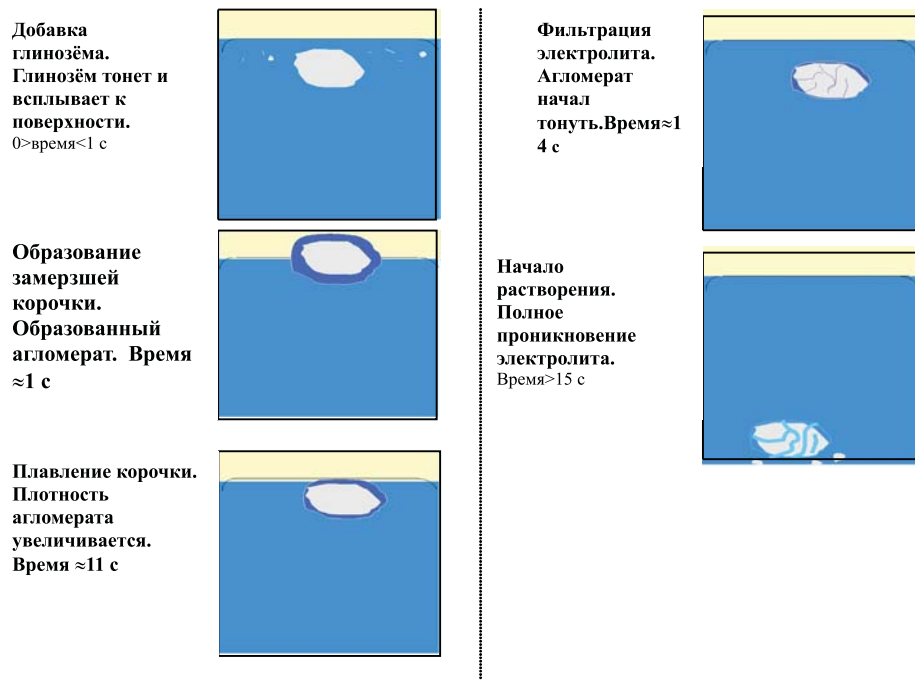


Рисунок 1 - Механизм растворения глинозема

На рисунке 2 приведены графики полного растворения первичных и фторированных глинозёмов в зависимости от его исходной концентрации в электролите, полученные визуальным методом.

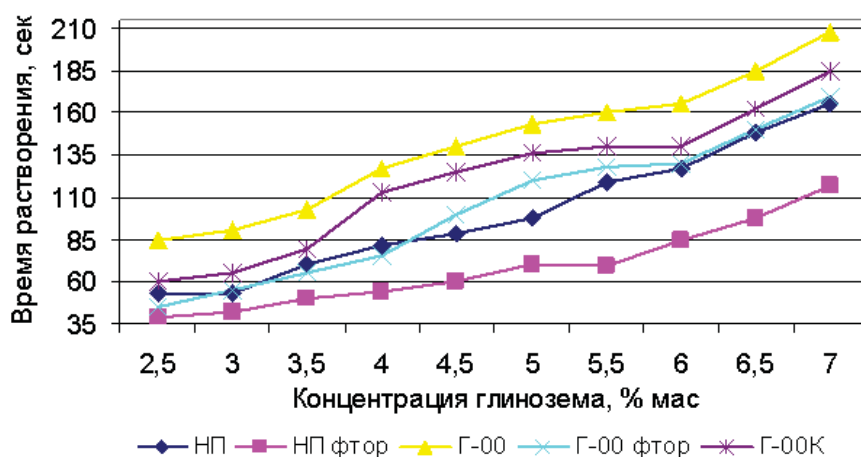


Рисунок 2 - Зависимость времени полного растворения глинозёма от его концентрации в электролите

Анализ рисунка 2 показывает, что из свежих глиноземов быстрее растворяется недопрокаленный в не зависимости от его концентрации в электролите. Наименьшую скорость растворения имеет глинозем марки рядовой.

Сравнения скоростей растворения первичных и фторированных глиноземов показывает, что фторированный глинозём растворяется в два раза быстрее первичного. Это связано в основном с бурным (в виде взрывов и развала корки) удалением паров воды и летучих соединений, которые образуются при горении смолистых и углерода. При этом отмечено, что фторированный глинозем марки рядовой имеет одинаковую скорость растворения с первичным недопрокаленным глиноземом.

В опыте с использованием электрохимического метода производилась загрузка первичного глинозёма марки рядовой в электролит с концентрацией 2,5 % Al_2O_3 . На рисунке 3 представлена зависимость доли растворённого глинозёма от времени.

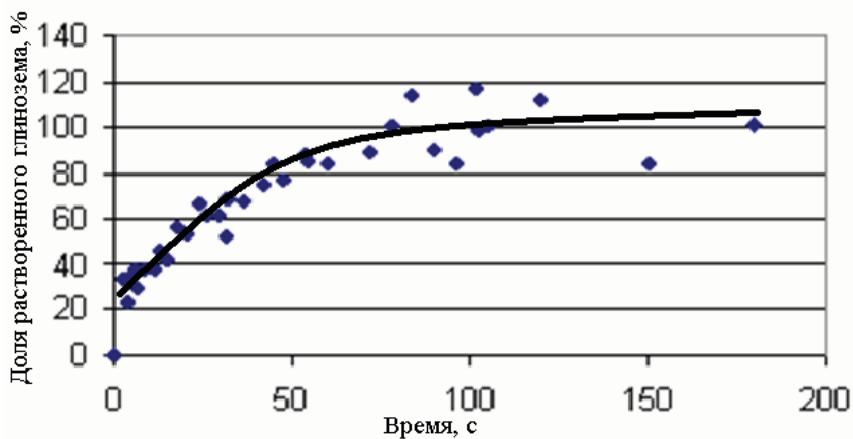


Рисунок 3 - Зависимость доли растворённого глинозёма от времени

Среднее значение тока при исходной концентрации глинозёма в электролите составило 0,9 А, а при установившейся концентрации после растворения глинозёма 1,5 А. Из рисунка 3 видно, что часть глинозёма (чуть больше 20 %) растворилась очень быстро, в течение нескольких секунд. Оставшаяся часть растворялась значительно медленнее. Наибольшая скорость растворения соответствует глинозёму, который диспергировал на отдельные частицы в электролите после загрузки, а наименьшая скорость характерна растворению образовавшихся агломератов глинозёма. Анализ данных показывает, что быстро растворившаяся часть составила чуть больше 20 %, по данным других исследователей, которые использовали песчаный глинозём, она составляет около 40 %. Такое различие связано с различием свойств используемых глинозёмов. Количество быстрорастворимого глинозёма тем больше, чем меньше время полного растворения навески глинозёма.

Время полного растворения, определённое электрохимическим методом, составила в среднем девяносто секунд, что хорошо согласуется с данными визуальных исследований, при которых среднее время полного растворения составила восемьдесят пять секунд.

В таблице 1 представлены данные измерения времени растворения рядового глинозёма в зависимости от криолитового отношения, концентрации фторидов кальция и магния и температуры электролита.

Таблица 1

Время полного растворения навески рядового глинозёма (Г-00) при различных составах и температурах электролита

Состав и температура электролита	Время полного растворения в сек. при концентрации глинозёма, % масс.		
	3	4	5
КО-2,2; CaF ₂ -6,5 %; MgF ₂ -1,5 %; T _{эл} -980 °C	105	154	172
КО -2,4; CaF ₂ -6,5 %; MgF ₂ -1,5 %; T _{эл} -980 °C	87	138	150
КО-2,5; CaF ₂ -6,5 %; MgF ₂ -1,5 %; T _{эл} -970 °C	90	143	164
КО-2,5; CaF ₂ -6,5 %; MgF ₂ -1,5 %; T _{эл} - 980 °C	78	130	140
КО-2,5; CaF ₂ -6,5 %; MgF ₂ -1,5 %; T _{эл} -990 °C	73	99	116
КО-2,5; CaF ₂ -6,5 %; MgF ₂ -2,5 %; T _{эл} -980 °C	83	133	143
КО-2,5; CaF ₂ -7,5 %; MgF ₂ -1,5 %; T _{эл} -980 °C	81	131	144
КО-2,6; CaF ₂ -6,5 %; MgF ₂ -1,5 %; T _{эл} -980 °C	69	81	124

Анализ результатов эксперимента, представленных в таблице 1, показывает, что уменьшение температуры электролита на 5 °C или криолитового отношения на 0,1 приводит к увеличению времени растворения глинозёма на 10 %.

Исследования растворимости криолит-глиноземной корки

Для экспериментов отбирались криолит-глиноземные корки образованные свежим рядовой и укрупненным глиноземом, а также фторированным укрупненным глиноземом.

Место отбора проб: на электролизерах с продольной стороны.

Из отобранных кусков криолит-глиноземной корки приготавливались образцы для растворения, которые имели форму куба. Масса образцов составляла 2,5 грамма, что при загрузке в электролит соответствовало увеличению концентрации глинозёма на 0,5 %.

Наблюдения показали, что при загрузке в электролит криолит-глиноземные корки тонут, и спустя 40 ч 60 секунд начинают разрушаться на дне тигля. Корка, образованная первичным рядовым глиноземом, разрушается быстрее корки, образованной укрупненным глиноземом. Это связано с более высоким содержанием фракции менее 45 мкм и α -фазы в глиноземе марки рядовой. Глинозем с большим содержанием фракции -45 мкм и α -фазы плохо смачивается электролитом, сетка из переплетенных кристаллов α - Al_2O_3 образуется слабо и поэтому корка легче распадается на куски, попадая в электролит. После полного разрушения корки, глинозем, входивший в ее состав, растворялся из образовавшегося на дне осадка.

Корка, образованная фторированным глиноземом, разрушается быстрее корок, образованных свежим глиноземом. Кроме того, из корок, образованных фторированным глиноземом, протекает более бурное, по сравнению с коркой, образованной первичным глиноземом, удаление паров воды и летучих соединений (в виде пузырей), которые способствуют разрушению корки. После полного разрушения корки, глинозем, входивший в ее состав, так же растворялся из образовавшегося на дне «песчаного» осадка.

На рисунке 4 приведены зависимости времени полного растворения криолит-глиноземных корок при различных концентрациях глинозема в электролите. Так же на рисунке 4 для сравнения приведена зависимость растворения глинозема Г-00.

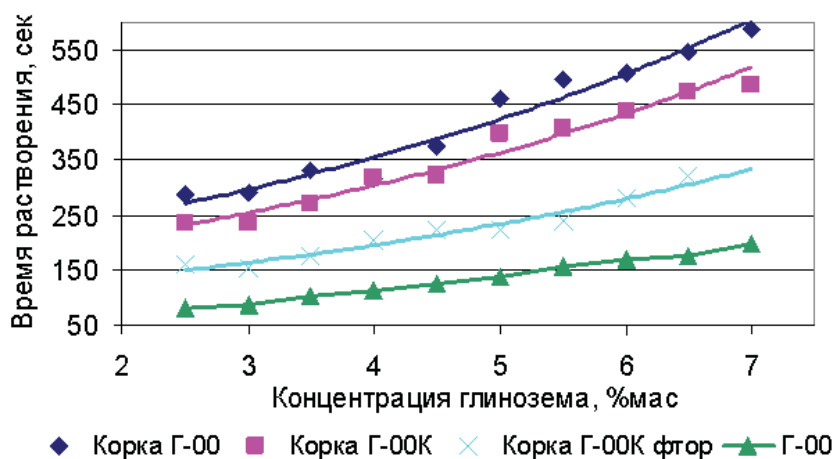


Рисунок 4 - Времени полного растворения криолит-глиноземных корок и рядового глинозема в зависимости от концентрации глинозема в электролите

Из рисунка 4 видно, что корка, образованная рядовым глиноземом, растворяется в 1,5 раза медленнее, чем корка, образованная укрупненным глиноземом. При этом корка, образованная глиноземом марки рядовой, растворяется в среднем в 2,5 раза медленнее, чем рядовой глинозем. Корка, образованная фторированным глиноземом, растворяется в 1,3 и 1,5 раза быстрее, чем корка, образованная свежим глиноземом.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Welch. Aluminas in Aluminium Smelting. 10 th. Int. Course on Process Metallurgy of Aluminium. Trondheim, Noway. 1991, chapter 13, p. 1-29.
2. G. I. Kuschel, B. J. Welch. Light Metals. 1991, p. 299-305.
3. L. Isaeva. Light Metals. 1998.
4. Материалы высших алюминиевых курсов.- Красноярск, 2005.