

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАК СПОСОБ РАСЧЕТА МАССОВОЙ ДОЛИ ГЛИНОЗЕМА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

А. В. Мухетдинова, В. А. Бычинский

Институт Геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, mukh@igc.irk.ru

На примере физико-химической модели криолит глиноземного расплава представлен оперативный способ расчета массовой доли глинозема (Al_2O_3) в электролитах алюминиевого производства позволяющий, корректировать и согласовывать аналитические данные, полученные разными методами. В основу работы положен расчет равновесного состава электролита минимизацией изобарно-изотермического потенциала с помощью программного комплекса «Селектор» [Карпов, 2002].

Анализ существующих способов определения глинозема в электролитах алюминиевого производства показал, что применяемая в настоящее время гравиметрическая методика определения массовой доли глинозема в электролитах, содержащих добавки фтористого магния, дает завышенные значения растворимости. Дело в том, что использование $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в качестве выщелачивающего реагента в магнийсодержащих электролитах приводит к образованию шпинели (MgAl_2O_4) и β -алюмината натрия ($\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) [Кюн и др., 2006]. В связи с этим проведено исследование метода определения концентрации глинозема в электролите, в котором массовая доля Al_2O_3 определяется с более высокой точностью за счет избирательного выщелачивания фторидов раствором хлористого алюминия (AlCl_3) (табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации AlCl_3 и pH на содержание глинозема в растворе

Растворитель	pH раствора	Масса Cl на 1 г пробы, г	Массовая доля осадка, %	Фазовый состав осадка
5 % AlCl_3	2.94	2.21	6.69	MgAl_2O_4 , $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
7 % AlCl_3	2.72	3.09	4.62	MgAl_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
8 % AlCl_3	2.64	3.53	4.55	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4
9 % AlCl_3	2.59	3.97	4.30	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4
10 % AlCl_3	2.63	4.41	4.41	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ следы $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
12 % AlCl_3	2.46	5.29	4.30	$(\gamma + \alpha) \text{Al}_2\text{O}_3$
5 % AlCl_3 + 4.4 $\text{cm}^3 \text{HCl}$	1.1	3.97	4.20	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, MgAl_2O_4
7 % AlCl_3 + 2.2 $\text{cm}^3 \text{HCl}$	1.8	3.98	3.80	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4
10 % AlCl_3 + 5 $\text{cm}^3 \text{HCl}$	0.5	6.42	3.58	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, следы $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$

Для растворения основы электролита ($\text{KO}^1 = 2.45$; массовая доля $\text{MgF}_2 = 3.62$ %, $\text{CaF}_2 = 6.62$ %) использовали растворы с массовой концентрацией хлористого алюминия 5–12 % при кипячении с последующей промывкой осадка горячей водой до полно-

¹ криолитовое отношение: NaF/AlF_3 .

го удаления иона Cl^- (качественная реакция с AgNO_3). Состав осадков определялся рентгеновским дифракционным фазовым анализом (РФА). На основе этих экспериментальных работ подобраны оптимальные условия растворения основы электролита: добавка 10 % раствора AlCl_3 , кипячение раствора в течение 60 мин.

Проведение лабораторных экспериментов потребует длительного времени, т.к. данная методика трудоемка. Необходимо в течение 1 часа кипятить электролит с раствором AlCl_3 , периодически добавляя воду. Затем охладить раствор, отфильтровать осадок, отмыть его от NaCl на фильтре горячей водой и проверить полноту отмывки с помощью AgNO_3 . Полученный осадок прокаливают, взвешивают в виде Al_2O_3 и проверяют на чистоту с помощью РФА. Таким образом, совершенствование методики аналитического определения содержания глинозема – длительная и трудоемкая работа, требующая тщательного планирования и проведения экспериментов. Поэтому, для решения подобного рода задач предлагается использовать методы термодинамического моделирования (ТДМ), которые позволяют определять оптимальные параметры ведения химических процессов.

Термодинамическая модель процесса гравиметрического определения массовой доли глинозема в электролитах сформирована таким образом, что каждый резервуар соответствует определенной стадии процесса (рис. 1).

В первом резервуаре моделируется взаимодействие электролита с 10 %-ным раствором хлористого алюминия, в результате образуются водный раствор, твердые фазы и газы. Согласно результатам расчетов в растворе в равновесии преобладают следующие соединения: Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, AlF^{2+} , Ca^{2+} , CaCl^+ , CaCl_2 , Cl^- , HCl , Li^+ , LiCl , MgCl^+ , Na^+ , NaCl , H^+ . В газовой фазе: CO_2 , Cl_2 , HCl , HF , O_2 , N_2 . Твердые фазы представлены $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ – диаспор, который при прокаливании переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что хорошо согласуется с результатом химического анализа. На втором цикле моделирования газы перемещаются во второй резервуар, а твердые фазы – в третий, отделяясь тем самым от раствора. Это соответствует фильтрованию и отмывке осадка от NaCl . Постепенное добавление горячей воды приводит к растворению NaCl . На практике в химическом анализе на эту процедуру затрачивается достаточно много времени, так как необходимо неоднократно промывать осадок на фильтре горячей водой и проверять полноту отмывки с помощью AgNO_3 . В модели, за счет постепенного увеличения количества H_2O в третьем резервуаре за 2–3 цикла достигается полное растворение NaCl , сокращая по времени эту стадию анализа. Затем моделируется процесс прокаливании полученного осадка: твердые фазы перемещаются в четвертый резервуар, где нагреваются до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1).

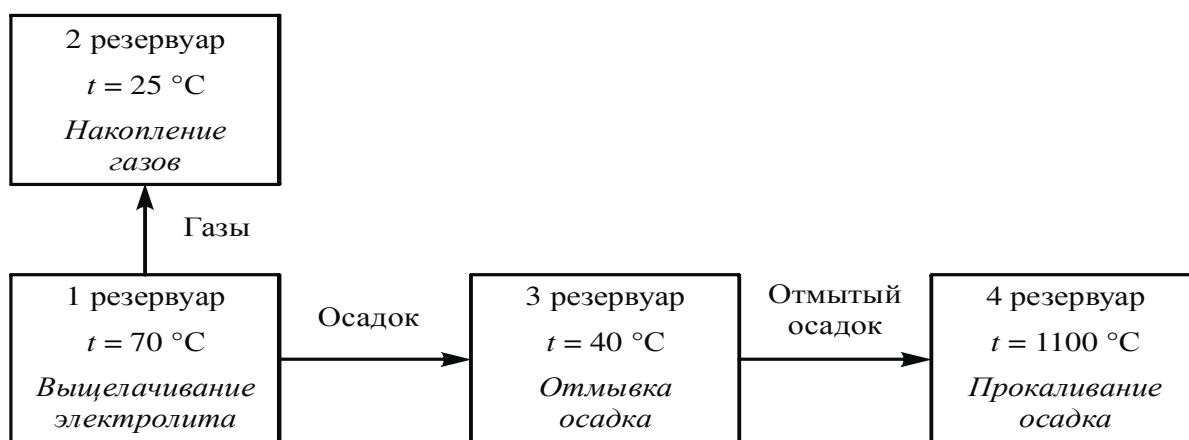


Рис. 1. Блок-схема термодинамической модели «Определение массовой доли глинозема в электролите».

Таким образом, показана возможность использования ТДМ для определения массовой доли глинозема в магнийсодержащих электролитах алюминиевого производства. Разработанная модель расчета массовой доли глинозема в электролите позволяет определять химический и компонентный состав твердых фаз, рассчитывать содержания и формы существования элементов в растворе хлористого алюминия в процессе растворения электролита. В результате расчета равновесного состава системы «электролит – AlCl_3 » определены концентрации компонентов раствора и газообразных продуктов, массовая доля глинозема в электролите, общий химический состав твердой фазы. Данные, полученные с помощью ТДМ и удовлетворительно совпадающие с результатами рентгенофазового анализа (табл. 2), могут использоваться для корректировки химико-аналитических данных, поскольку являются взаимосогласованными по элементному и фазовому составу.

Таблица 2

Сопоставление результатов химического и рентгенодифракционного анализа электролита с данными ФХМ

Условия проведения опыта	Рентгенофазовый состав осадка	Модель
Электролит + 10 % AlCl_3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Электролит + 5 % AlCl_3 + 4.4 см ³ HCl	основа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$; MgAl_2O_4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$; MgAl_2O_4
Электролит + 5 % AlCl_3	основа MgAl_2O_4 ; $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	MgAl_2O_4 ; $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$

Разработанная модель позволяет:

- оперативно имитировать ряд химических экспериментов, сократив тем самым количество проб и число аналитических определений;
- повысить точность и оперативность определений массовой доли глинозема в магнийсодержащих электролитах за счет точного подбора концентрации AlCl_3 и времени растворения фторидов.

Таким образом, усовершенствована методика определения массовой доли глинозема в магнийсодержащих электролитах. Разработан способ, позволяющий согласовать результаты анализов химического и фазового составов промышленного электролита.

Литература

Кюн А. В., Потапова Л. А., Пономарева В. Ю., Гончарова Н. В., Мухетдинова А. В. Проблемы определения массовой доли глинозема в электролите // Электрометаллургия легких металлов: Сб. науч. трудов. Иркутск: ОАО «СибВАМИ», 2006. С. 254.

Karpov I. K. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other than Gibbs energy in geochemical modeling / I. K. Karpov, K. V. Chudnenko, D. A. Kulik, V. A. Vyshinskii // Amer. J. Sci. 2002. V. 302. No 4. P. 281–311.