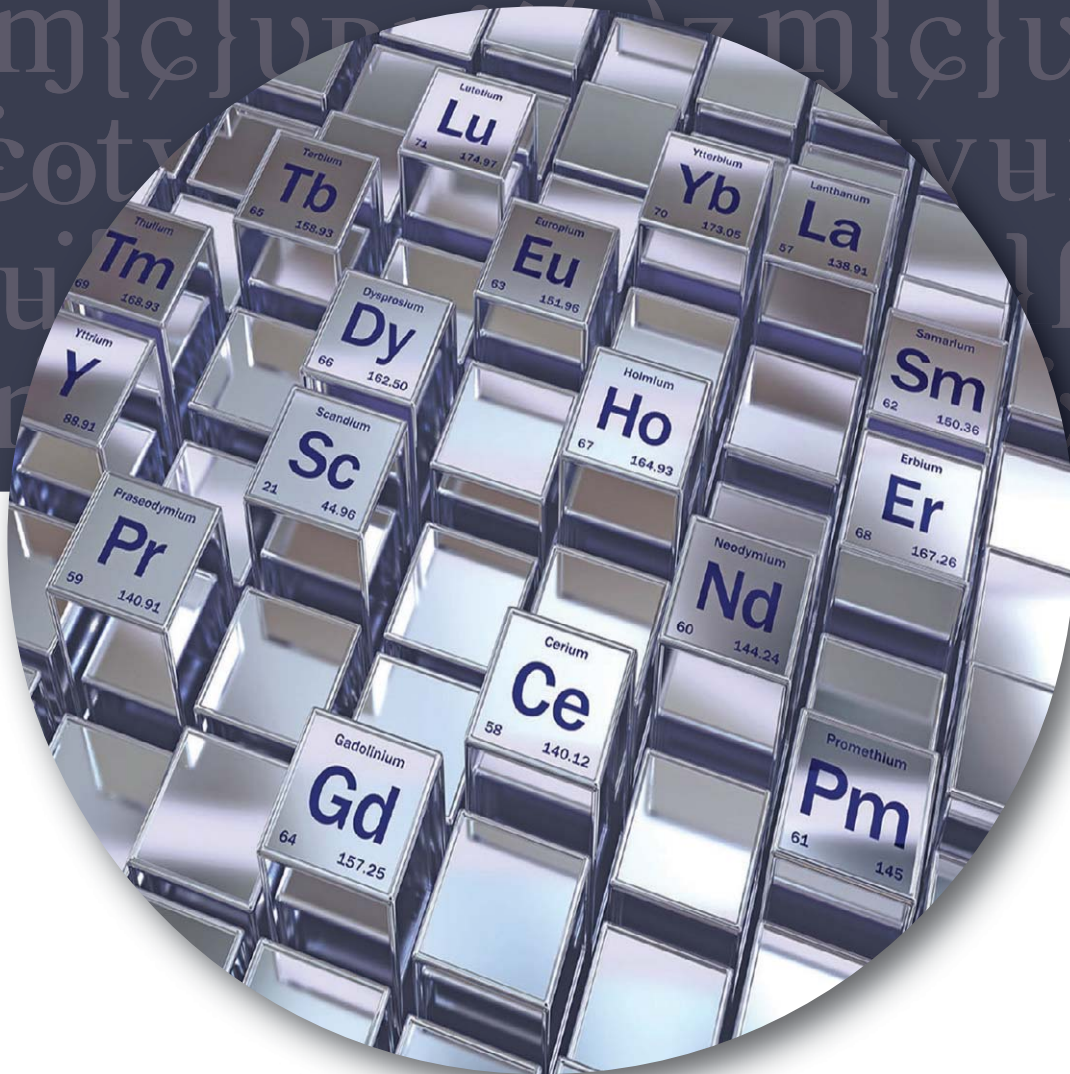




СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY



Л. А. Исаева, Ю. Г. Михалев,
П. В. Поляков

ГЛИНОЗЕМ И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ
В АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

УДК 669.713.7(07)
ББК 34.333.144
И851

Рецензенты:

В. И. Савинов, кандидат технических наук, заслуженный металлург РФ;
В. Ю. Бузунов, кандидат технических наук, директор дирекции по технологии и техническому развитию алюминиевого производства ООО «РУСАЛ ИТЦ»

Исаева, Л. А.

И851 Глинозем и его поведение в алюминиевых электролизерах : монография / Л. А. Исаева, Ю. Г. Михалев, П. В. Поляков. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2020. – 232 с.
ISBN 978-5-7638-4235-7

Описаны свойства глинозема и их влияние на механизм и скорость его растворения. Приведена информация о процессах массо- и теплопереноса, связанных с образованием и растворением криолитоглиноземных агломератов, корок и осадков. Представлены данные о формировании укрытия электролизера и свойствах глинозема, подвергнутого механоактивации.

Предназначена для инженеров-металлургов алюминиевых и глиноземных заводов, аспирантов, студентов вузов и техникумов и специалистов в смежных областях – автоматизации, экологии, механического оборудования.

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 669.713.7(07)
ББК 34.333.144

ISBN 978-5-7638-4235-7

© Сибирский федеральный университет, 2020

Оглавление

Предисловие.....	6
Глава 1. Качество глинозема с различными физико-химическими свойствами	8
1.1. Физико-химические свойства глинозема.....	9
1.1.1. Химический состав	9
1.1.2. Гранулометрический состав	15
1.1.3. Содержание влаги.....	19
1.1.4. Фазовый состав	23
1.1.5. Удельная поверхность.....	29
1.1.6. Плотность	32
1.1.7. Индекс истирания	33
1.1.8. Угол откоса.....	34
1.1.9. Теплопроводность	35
1.1.10. Текучесть	36
1.1.11. Индекс пыления	40
1.2. Вторичный глинозем.....	45
1.2.1. Адсорбция фторидов глиноземом.....	45
1.2.2. Свойства вторичного глинозема	49
1.2.3. Примеси во вторичном глиноземе	50
1.3. Качество глинозема от разных поставщиков и его влияние на показатели электролиза.....	54
Список литературы к главе 1	59
Глава 2. Физико-химические основы растворения глинозема в криолитоглиноземных расплавах.....	66
2.1. Структура криолитоглиноземного расплава	68
2.2. Растворимость глинозема в электролите	69
2.3. Поведение порошкообразного глинозема при добавлении в электролит	73
2.4. Тепловые эффекты при загрузке и растворении глинозема	77
2.5. Кинетика растворения глинозема	83
2.6. Влияние различных факторов на скорость растворения глинозема.....	90
2.6.1. Влияние свойств глинозема.....	90

2.6.2. Влияние технологических факторов	98
2.7. Растворение вторичного глинозема	105
Список литературы к главе 2	109
Глава 3. Корки, осадки, анодное укрытие.....	114
3.1. Криолитоглиноземные корки.....	114
3.1.1. Механизм образования, структура и химический состав корок.....	115
3.1.2. Свойства корок.....	119
3.1.3. Растворение корок	128
3.2. Осадки.....	132
3.2.1. Состав и свойства осадков	133
3.2.2. Глинозем на границе металл – электролит	135
3.2.3. Роль температуры и состава электролита при образовании осадка	138
3.2.4. Растворение осадков.....	140
3.3. Укрытие обожженных анодов.....	144
3.3.1. Структура анодного укрытия	145
3.3.2. Состав укрывного материала	146
3.3.3. Гранулометрический состав	148
3.3.4. Примеси в анодном укрытии.....	152
3.3.5. Толщина укрытия	153
Список литературы к главе 3	155
Глава 4. Концентрация глинозема в ванне и ее влияние на технологию электролиза	159
4.1. Методы определения концентрации Al_2O_3	159
4.1.1. Классификация электрохимических методов.....	160
4.1.2. Теоретические предпосылки и опытные данные использования метода критической плотности тока	163
4.2. Конвекция и распределение глинозема в электролите.....	168
4.2.1. Основные уравнения	168
4.2.2. Питание ванны глиноземом и доставка ионов алюминия и кислорода к электродам	170
4.2.3. Перенос растворенного глинозема в электролите	172
4.2.4. Движение пузырей анодных газов, конвекция в МПЗ и перенос ионов кислорода к подошве анода	179

4.3. Влияние концентрации глинозема на выход по току	185
4.4. Влияние концентрации глинозема на напряжение на ванне и удельный расход электроэнергии	194
Список литературы к главе 4	203
Глава 5. Механическая активация глинозема	209
5.1. Сущность механической обработки	209
5.2. Результаты механоактивации некоторых материалов	213
5.3. Влияние механоактивации на свойства глинозема.....	216
5.4. Влияние механоактивации на скорость растворения глинозема.....	221
Список литературы к главе 5	224
Заключение	228

Предисловие

С течением времени наше понимание того, что же происходит в алюминиевом электролизере, непрерывно обогащается. Использование законов физики, химии, математики в металлургии позволили не только переосмыслить процессы, происходящие в электролизере, но и повысить производительность аппарата, улучшить технологические и экономические характеристики, в частности это касается питания электролизеров основным сырьем – глиноземом.

Электролизер крайне чувствителен к составу и типу сырья, способу его введения и гидродинамическим условиям. Так, скорость растворения глинозема в расплаве зависит не только от его физико-химических свойств и технологических параметров электролиза, но и от условий конвективного массопереноса, т. е. от способа питания, конструкции и программы работы питателей, конструкции ванны.

Более чем столетний опыт показал, что качество глинозема должно характеризоваться по меньшей мере двадцатью заданными химическими и физическими свойствами, чтобы глинозем усваивался в электролизере и производился бы алюминий требуемой чистоты с разумными расходными коэффициентами.

Установлено, что концентрация глинозема в электролите должна поддерживаться в диапазоне 2–4 мас. %, чтобы исключить появление таких технологических нарушений, как анодный эффект, образование осадков и коржей, появление «конусов» на аноде, выделение перфторуглеродов при низких напряжениях на ванне (ниже 5 В) и др.

На стыке веков появилась книга Л. А. Исаевой и П. В. Полякова «Глинозем в производстве алюминия электролизом». С тех пор технология электролиза и конструкция электролизера сделали большой шаг вперед. Однако доктор Х. Wang (Алкоа, 2009) отмечал: «Глинозем – один из наиболее изучаемых и меньше всего понимаемых материалов, используемых в алюминиевой промышленности», а также в статье J.V. Metson и M.M. Nyland (2011): «...еще много надо узнавать об исходных материалах, которыми мы питаем электролизер».

Выяснилось, что транспорт растворенного в электролите глинозема при малых расстояниях анод – катод, больших размерах рабочей площади анода и небольших объемах для растворения испытывает проблему, обусловленную малоэффективным переносом глинозема: неэквипотенциальность границы раздела анод – электролит, которая приводит к технологическим нарушениям.

Необходимость глубже осмыслить взаимосвязь между свойствами глинозема и их влиянием на технико-экономические показатели новых конструкций электролизеров, а также возникновение упомянутых осложнений привели к тому, что за последние два десятилетия появилось множество исследований, связанных с питанием ванн (особенно мощных) глиноземом.

Авторы монографии попытались обобщить информацию, имеющуюся на сегодняшний день. Выражаем глубокую благодарность всем специалистам за советы и дружескую помощь при написании книги.

Глава 1

Качество глинозема с различными физико-химическими свойствами

Глиноземы в зависимости от исходного сырья и технологии получения отличаются по своим свойствам. Различия могут быть весьма существенными, что создает определенные трудности при использовании глинозема с разными свойствами для электролитического получения алюминия. К свойствам, которые в той или иной степени могут влиять на технологические, экономические и экологические показатели электролиза, относятся: химический состав, гранулометрический состав, количество влаги, фазовый состав, удельная поверхность, плотность, угол естественного откоса, теплопроводность, индекс истирания, текучесть и пыление. Содержание ряда примесей в глиноземе и потери массы при прокаливании (ППП) для отечественных алюминиевых заводов регламентирует ГОСТ (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Содержание основных примесей и ППП по ГОСТ 30558-2017

Марка	Содержание примесей ¹ , %, не более									ППП, (300 – 1100 °С), %
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	ZnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O+K ₂ O*	
Г-000	0,015	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,01	0,001	0,3	0,6–0,9
Г-00	0,02	0,03	0,005	0,003	0,002	0,002	0,01	0,0015	0,4	0,5–1,2
Г-0	0,07	0,05	0,007	0,005	0,002	0,002	0,03	0,002	0,5	0,5 –1,3

*) В пересчете на Na₂O

Массовую долю альфа-фазы Al₂O₃ (α-Al₂O₃), угол естественного откоса, удельную поверхность, гранулометрический состав, насып-

¹ Здесь и далее, если не указано иное, концентрации (содержание) веществ приводятся в массовых %.

ную плотность устанавливают по согласованию потребителя и изготовителя. Другие свойства глинозема в той или иной степени также важны для современной технологии производства алюминия и будут рассмотрены далее. Требования к свойствам глинозема зависят от их влияния на технологию электролиза, качество продукции, экономику производства и экологию окружающей среды.

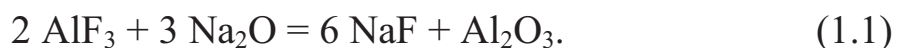
1.1. Физико-химические свойства глинозема

1.1.1. Химический состав

Металлургический глинозем содержит некоторое количество примесей, которые оказывают существенное влияние на качество получаемого металла и технологию электролиза, изменяя состав электролита и отходящих газов, уменьшая выход по току, изменяя скорость растворения глинозема в ванне. К ним относятся Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 , CaO , ZnO , P_2O_5 , влага, сульфаты и др. Некоторые примеси, например соединения кальция, бора, серы, которые могут играть определенную роль при электролизе, не представлены в ГОСТе, но их содержание в глиноземе может быть оговорено по усмотрению алюминиевых заводов.

Рассмотрим роль различных примесей при электролизе.

Оксид натрия (или сумма Na_2O и K_2O) в большинстве глиноземов присутствует в количестве, не превышающем 0,5 %. Оксиды щелочных металлов изменяют химический состав электролита в электролизере, вступая во взаимодействие с фторидом алюминия, например, по реакции



В результате электролит обогащается NaF , криолитовое отношение (КО) увеличивается. Для восстановления заданного состава электролита необходимо добавлять фторид алюминия. В среднем увеличение содержания Na_2O в глиноземе на 0,1 % увеличивает расход AlF_3 на 3,4 кг на 1 т Al [1].

Согласно анализу, представленному в работе F. Fortier с соавторами [2], 95 % натрия поступает в электролит с глиноземом. Другими источниками поступления натрия являются аноды, фторид алюминия и карбонат натрия, используемый при пуске ванн. Натрий частично выводится с отходящими газами, металлом, проникает в подину и производит избыточный электролит согласно уравнению (1.1). В таблице 1.2 приведен пример баланса по натрию, составленный

на основе данных работы в течение года одного из заводов фирмы «Алкан Алюминиум».

Таблица 1.2

Пример годового баланса по натрию [2]

Базовые данные	
Производство алюминия	184225 т
Расход анодов	419 кг/т Al
Новые ванны	64
Потребленный глинозем	350028 т
Содержание Na ₂ O в глиноземе	0,43 %
Потребленный фторид алюминия	3500 т
Потребленный карбонат натрия	108 т
Потребленный плавиковый шпат	54 т
Приход натрия	
Глинозем	1116,7 т
Карбонат натрия	46,9 т
Аноды	9 т
Фторид алюминия	3,5 т
<i>Всего</i>	1176,1 т
Расход натрия	
С отходящими газами	36,8 т
С металлом	7,4 т
С отработанной подиной	615,7 т
<i>Всего</i>	659,9 т
Расчитанное производство электролита	2045 т
Измеренное производство электролита	2024 т

Согласно расчетам [2] для завода, данные которого представлены в табл. 1.2, во избежание производства избыточного электролита глинозем должен содержать не более 0,33 % Na₂O.

Заводы с коротким сроком службы электролизеров обычно теряют натрия больше, чем потребляют, так как подина молодых ванн быстро поглощает натрий. Такие заводы, как правило, предпочитают глинозем с содержанием Na₂O > 0,4 %, что позволяет сократить приобретение и потребление электролита. Многие заводы производят больше электролита, чем потребляют, для них обычно характерен большой срок службы электролизеров. Такие заводы предпочитают содержание Na₂O в глиноземе ниже 0,3 % [3; 4].

Повышение содержания Na_2O в глиноземе увеличивает его гигроскопичность. При длительном хранении щелочесодержащий глинозем поглощает значительное количество влаги, которая способствует разложению криолита, накоплению фторида натрия и выделению газообразного фторида водорода [5].

Оксиды элементов Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 и др. Изменение энергии Гиббса при разложении этих оксидов меньше, чем у глинозема. Оксиды разлагаются электролитически, и элемент, выделяясь на катоде и в прикатодном слое, загрязняет алюминий.

Содержание 0,015 % оксидов Fe_2O_3 и SiO_2 в глиноземе добавляют 200 ppm Fe (1 ppm = 10^{-4} %) и 135 ppm Si соответственно в алюминий [3]. Примеси Fe и Si ухудшают коррозионную стойкость, ковкость, электропроводность, прочность на разрыв алюминия и его сплавов.

Содержание 0,001 % оксидов MnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 в глиноземе добавляет в металл 15 ppm Mn, 13 ppm Cr, 11 ppm V, 12 ppm Ti соответственно.

Примеси марганца, хрома, ванадия, титана значительно снижают электропроводность алюминия (рис. 1.1), поэтому особенно нежелательны для металла, идущего в электротехническую промышленность.



Рис. 1.1. Влияние металлических примесей на электропроводность алюминия в пересчете на соответствующие оксиды, находящиеся в глиноземе [3]

Примесь фосфора в алюминии вызывает его красноломкость и снижает коррозионную стойкость алюминия и сплавов на его основе. Присутствие P_2O_5 в электролите увеличивает смачиваемость угольных частиц электролитом, что приводит к образованию так на-

зываемой жирной пены и ее плохому отделению от электролита, увеличению электросопротивления и перегреву электролизера (рис. 1.2).

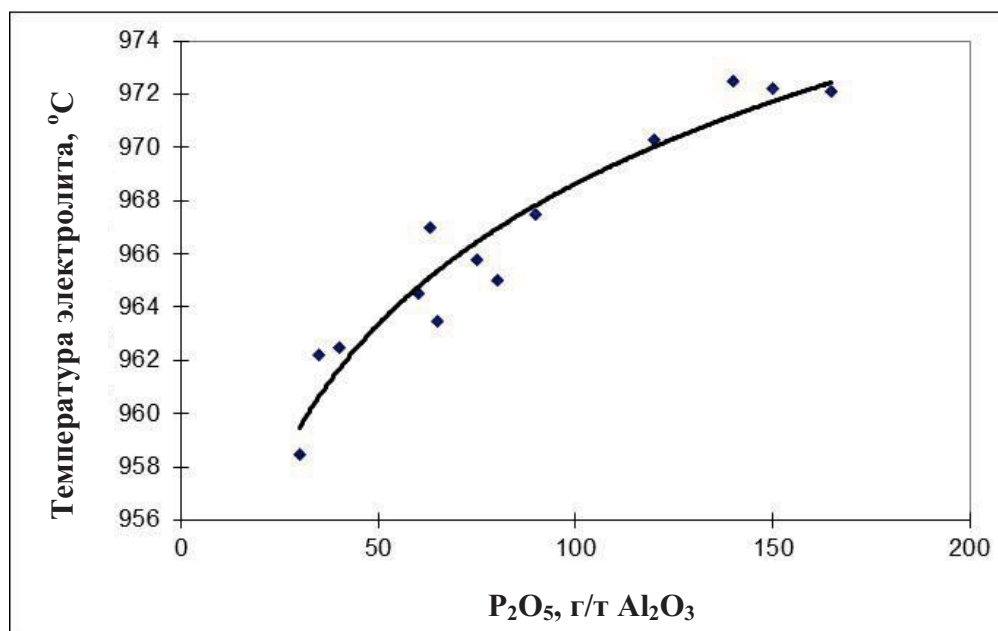


Рис. 1.2. Зависимость температуры электролита от содержания примеси P₂O₅ в глиноземе. Промышленные исследования [6]

Исследованиями [7] показано, что использование глинозема с содержанием P₂O₅ 0,008–0,014 % для электролизеров с боковым токоподводом и ванн с обожженными анодами приводит к повышению температуры электролита с 962 до 972 °C, увеличению расхода фтористых солей на 22 %, электроэнергии – на 520 кВт·ч/т Al, снижению производительности электролизеров более чем на 2 %.

Галлий снижает устойчивость к коррозии и ухудшает механические свойства металла.

Цинк может быть проблемой для заводов, выпускающих круглые слитки. Он является причиной образования блесков и дает зернистую поверхность слитков.

Примеси соединений вышеперечисленных металлов в электролите, как правило, снижают выход по току (η_T). В работе А. Sterten с соавторами [8] сделан анализ литературы, посвященной влиянию примесей на η_T и приведены данные собственных лабораторных измерений и моделирования (табл. 1.3). Из анализа литературы следует, что примеси могут принимать участие в различных типах электродных и окислительно-восстановительных реакций в электролите. Металл примеси, восстановленный на катоде или растворенными в прикатодном слое алюминием и натрием, может повторно окисляться

кислородом воздуха либо переноситься к аноду, где окисляться анодными газами или при контакте с анодом. Примеси, присутствующие в электролите в более чем одном окисленном состоянии, принимают участие в циклических окислительно-восстановительных реакциях. Например, происходят циклические окислительно-восстановительные реакции на аноде и катоде между ионами P^{5+} и P^{3+} при низких концентрациях и между P^{5+}/P^{3+} и элементарным фосфором при высоких концентрациях примеси [8]. Снижение выхода по току из-за примеси соединений фосфора происходит также из-за повышения температуры электролита по причинам, описанным выше.

Таблица 1.3

Снижение выхода по току ($\Delta\eta_T$, %) при изменении содержания на 0,01 % катионов примеси в электролите [8]

Катионы примеси	$\Delta\eta_T$ (1)	$\Delta\eta_T$ (2)
Fe^{3+}	$0,23 \pm 0,04$	0,3
P^{5+}	$0,68 \pm 0,18$	0,95–1,0
Si^{4+}	$0,31 \pm 0,12$	–
V^{5+}	$0,26 \pm 0,04$	$0,65 \div 1,85$
Zn^{2+}	$0,13 \pm 0,03$	–
Ti^{4+}	$0,24 \pm 0,14$	0,75
Ga^{3+}	$0,14 \pm 0,08$	1

В таблице 1.3 $\Delta\eta_T$ (1) – собственные данные [8], $\Delta\eta_T$ (2) – другие литературные данные.

Зависимости изменения η_T от концентрации катионов различных примесей в электролите, полученные в лабораторных экспериментах [8], представлены на рис.1.3.

Результаты этих исследований показали, что катионы соединений Mg (0,05 %), Ba (0,24 %) и B (0,02 %) не оказывают влияния на выход по току (более высокое содержание фторида магния в электролите (2–4 %) приводит к увеличению выхода по току [9–10]). В присутствии соединений поливалентных элементов Fe, P, V, Si, Zn, Ti и Ga в электролите наблюдается линейная зависимость снижения выхода по току при увеличении их концентрации. Наиболее вероятным механизмом, объясняющим эти зависимости для большинства примесей, являются, по-видимому, циклические окислительно-восстановительные реакции перезарядки ионов, протекающие у катода и анода.

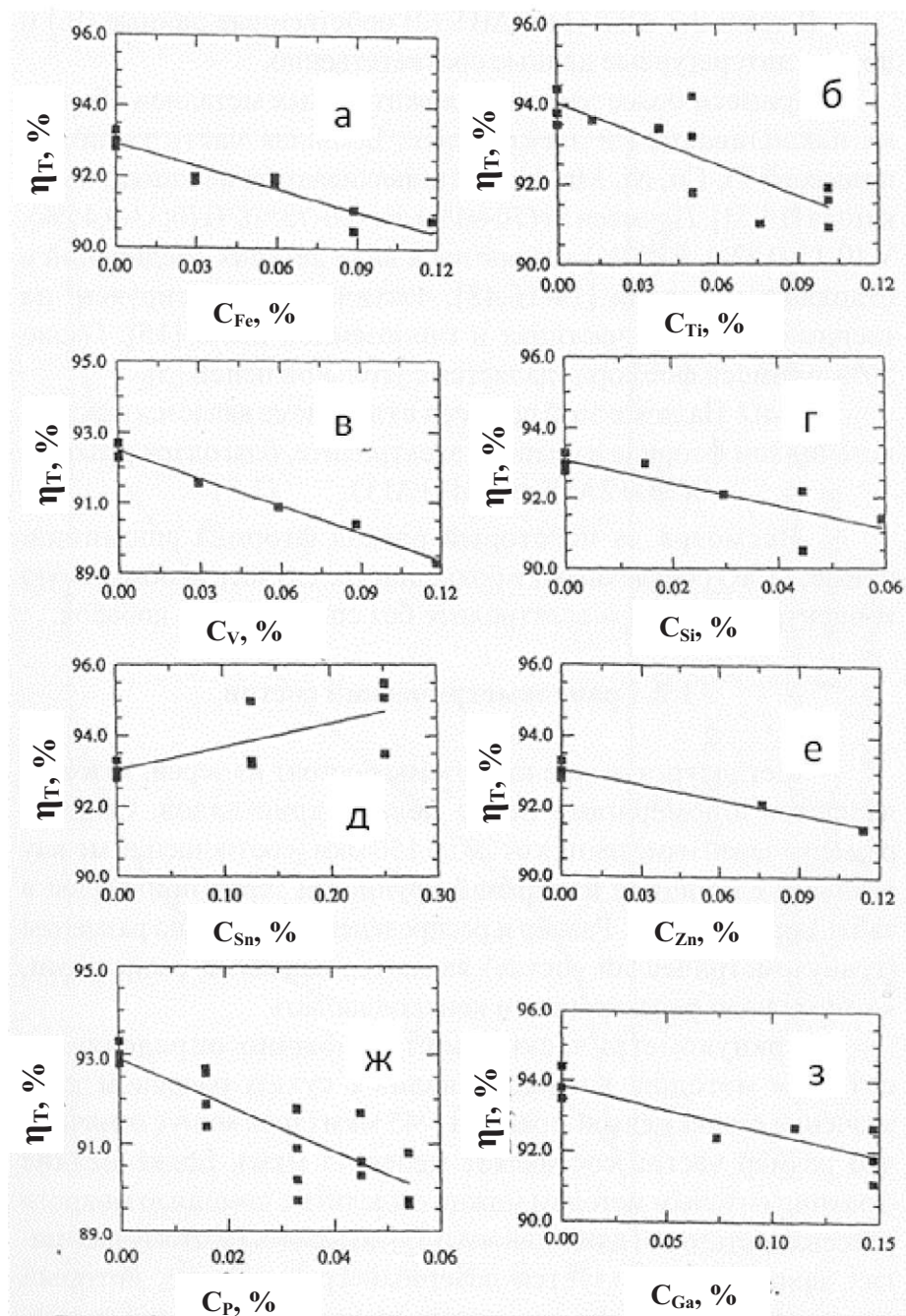


Рис. 1.3. Зависимость выхода по току от концентрации (С) катионов примесей в электролите: а) железа, б) титана, в) ванадия, г) кремния, д) олова, е) цинка, ж) фосфора, з) галлия

Примеси соединений более электроположительных металлов обычно не накапливаются в электролите. Большая часть катионов Ti, Cu, Ni, Mn, V восстанавливаются на катоде [11–12]; Si (70–93 %), Fe (60–75 %), Ti (0,33–0,45 %), V (0,15–0,3 %), P (50 %), удаляются в виде летучих соединений с отходящими газами [11; 13; 14], частично конденсируясь на твердых угольных частицах и глиноземной пыли [13]. Около 50 % фосфора удаляется с угольной пеной [7].

Многие зарубежные алюминиевые заводы предпочитают глинозем с содержанием примесей, указанным в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Предпочтительное содержание некоторых примесей в глиноземе для большинства зарубежных заводов [3]

Примеси в глиноземе	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	TiO ₂	Ga ₂ O ₃	ZnO
Менее, %	0,015	0,015	0,0015	0,0007	0,0015	0,001	0,004	0,012	0,006

Наличие CaO в глиноземе является важным источником фторида кальция в электролите благодаря реакции



Несмотря на некоторый расход фторида алюминия, примесь CaO обеспечивает в большинстве случаев необходимую концентрацию CaF₂ в электролите без специальных добавок. Основным фактором, влияющим на наличие CaF₂ в электролите, является массовое соотношение CaO:Na₂O. При CaO:Na₂O < 8 % концентрация CaF₂ в электролите не повышается, при CaO:Na₂O > 10 % доля CaF₂ в электролите растет. При снижении концентрации CaF₂ заводы добавляют в ванны сравнительно дешевый плавленый шпат. При слишком высокой концентрации CaF₂ необходимо разбавлять электролит, что обходится среднему заводу в сотни тысяч долларов в год. Диапазон содержания примеси CaO в глиноземе разных поставщиков составляет 0,007–0,06 % [15].

Источником оксида бериллия в глиноземе являются бокситы различных месторождений. В электролите соединения бериллия накапливаются в количестве, в 30–60 раз превышающем их содержание в глиноземе. Бериллий является проблемой с точки зрения безопасности рабочих, поэтому на многих заводах содержание бериллия ограничено 1 ppm.

1.1.2. Гранулометрический состав

Металлургические глиноземы состоят из зерен, которые являются агломератами более мелких кристаллов. Обычно размеры зерен изменяются от 20 до 150 мкм. Размер и распределение частиц по размерам (гранулометрический состав) выступают важными свойствами, которые надо регулировать и контролировать.

Гранулометрический состав обычно определяется ситовым методом и с помощью лазерного гранулометра. Самая мелкая фракция, количество которой можно определить ситовым анализом с сухим рассевом, составляет -45 мкм (знак минус означает, что размер частиц менее 45 мкм). Более мелкие фракции ситовым методом можно выделить с помощью мокрого отсева – достаточно длительного и трудоемкого. Поэтому на многих заводах используется лазерный гранулометр, который позволяет очень быстро определить гранулометрический состав, охватывающий диапазон от 1 до 200 мкм. Примеры кривых распределения частиц глинозема по крупности представлены на рис. 1.4.

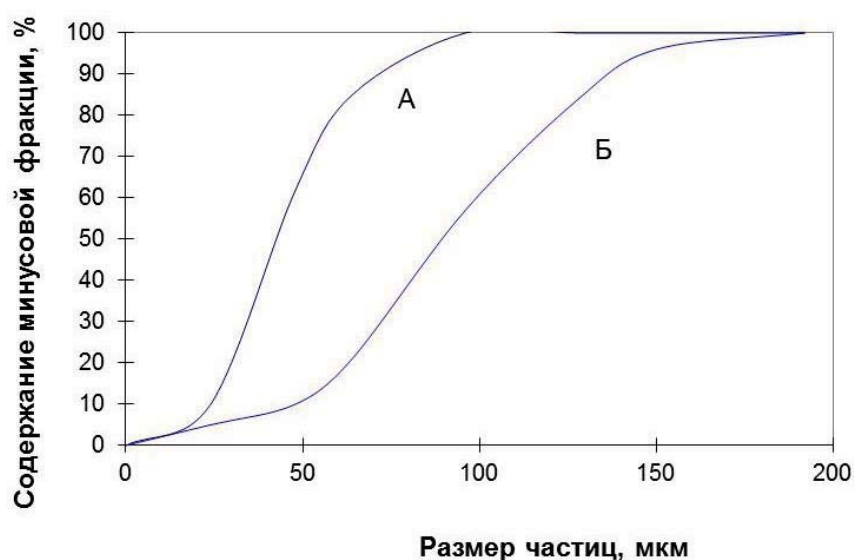


Рис. 1.4. Пример распределения по крупности частиц глинозема заводов А и Б

Частицы крупнее 150 мкм ($+150$ мкм) растворяются в электролите достаточно медленно, поэтому их содержание ограничивается 2–7 % [16].

Мелкие (-45 мкм) и очень мелкие (-20 мкм) фракции глинозема влияют на выбросы пыли, скорость растворения в электролите, сыпучесть, разделение по фракциям. Они вызывают нестабильность работы электролизеров, снижение выхода по току и увеличение расхода электроэнергии [3].

Наличие мелких фракций приводит, прежде всего, к пылению при транспортировке глинозема и загрузке его в электролизер. Сильное пыление происходит при разрушении корки под действием горячих газов и десорбции влаги из более холодных слоев глинозема. Возникают «гейзеры» глиноземной пыли или «вулканы» по определению

[17]. Это увеличивает потери глинозема и ухудшает экологическую ситуацию. Главным образом пыление происходит за счет фракции – 45 мкм. Измерения [18] показали, что при использовании глинозема со средним содержанием фракции –45 мкм 27,5 % потери глинозема с пылью через аэрационный фонарь корпуса составили более 30 кг/тAl. Результаты исследований [19] демонстрируют влияние фракции – 45 мкм на количество глиноземной пыли, удаляемой через фонарь (рис. 1.5). Атмосфера цеха значительно ухудшается при использовании глинозема с большим содержанием мелкой фракции (рис.1.6).

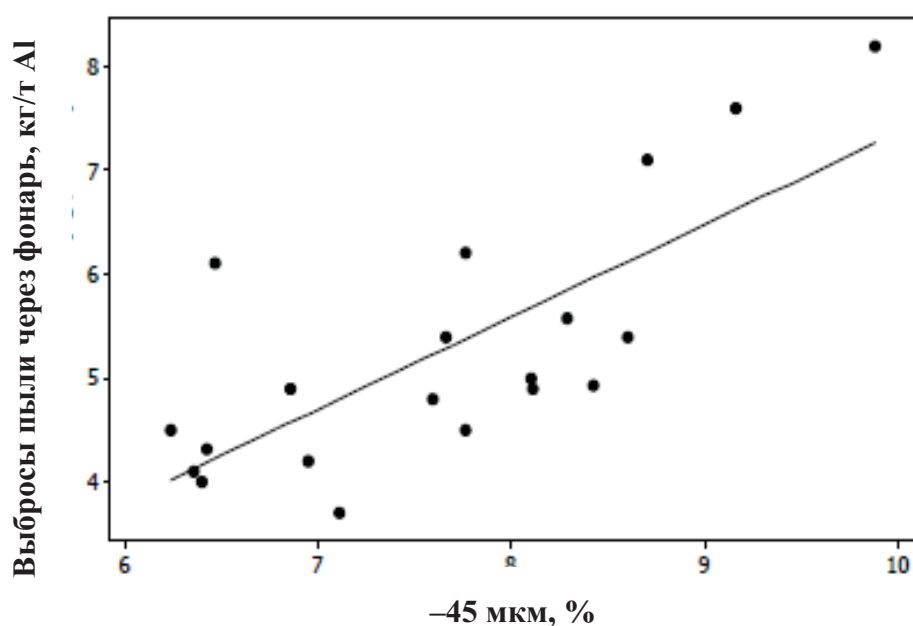


Рис. 1.5. Влияние содержания мелкой фракции на выбросы пыли глинозема через фонарь [19]



Рис. 1.6. Цех электролизеров с анодами Содерберга, использующий глинозем с содержанием фракции –45 мкм: а – менее 10 %; б – 30 % [19]

Особенно большой вклад в пыление вносят сверхтонкие фракции глинозема, размер частиц которых менее 20 мкм, поэтому на зарубежных алюминиевых заводах содержание частиц -20 мкм ограничено 0,5 %. В результате пыления некоторое количество глинозема осаждается на поверхности анода. Если поверхностная концентрация пыли до загрузки очередной порции анодной массы становится большой (более 17 мг/см^2), то сила связи между слоями углерода ослабевает и анод будет расслаиваться.

Повышение количества фракции -45 мкм увеличивает время растворения глинозема в электролите, увеличивает количество анодных эффектов (АЕ) (рис. 1.7), ухудшает его адсорбционную способность при нахождении на корке и в сухой газоочистке, увеличивает время образования корки, ее теплопроводность и уменьшает прочность. Большое содержание мелких фракций тесно связано с проблемой сегрегации глинозема в силосах, бункерах и при его транспортировке [20–21].

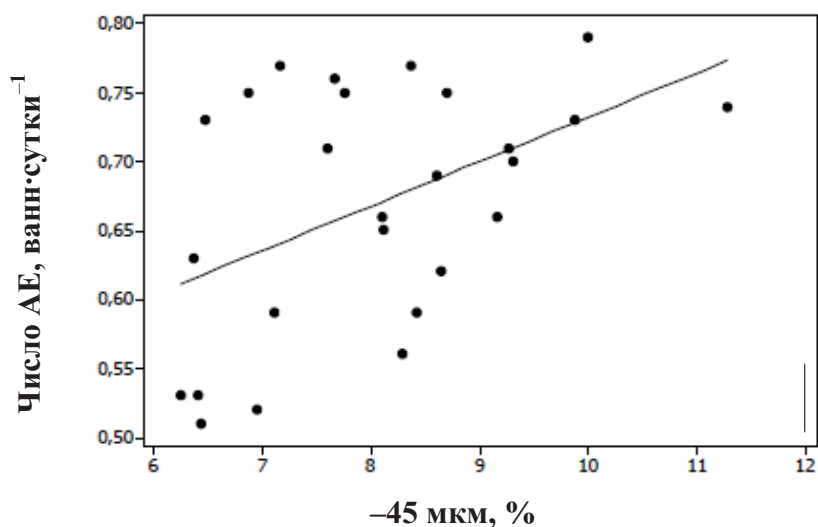


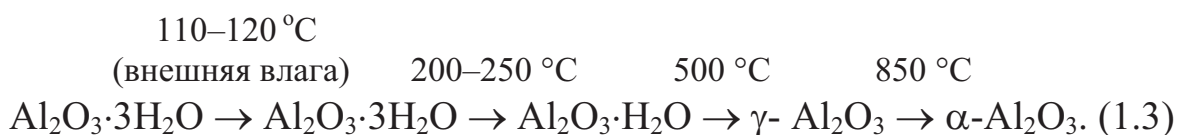
Рис. 1.7. Влияние содержания мелкой фракции на количество анодных эффектов [19]

Средний размер частиц глинозема должен быть не менее 70 мкм, а содержание фракции -45 мкм – не более 3–8 % [16]. Это способствует однородному распределению глинозема по размерам частиц и образованию хорошей корки при пропитывании глинозема электролитом, обеспечивает необходимую скорость растворения, хорошую текучесть, оптимальную теплопроводность, минимальное пыление и уменьшение сегрегации.

1.1.3. Содержание влаги

Количество влаги в глиноземе определяется в основном технологией его получения, степенью кальцинации гидроксида алюминия и гигроскопичностью готового продукта. Процессы, протекающие при кальцинации гидроксидов алюминия, весьма сложны, поэтому мнения о путях термических превращений при их обезвоживании достаточно противоречивы [5].

Упрощенную схему обезвоживания гидроксида алюминия можно представить следующим образом:



Гигроскопичность получаемого на предприятиях глинозема зависит от его фазового состава, крупности кристаллов, наличия в нем щелочи и других факторов.

В глиноземе, поступающем в электролизную ванну, выявлено четыре категории влаги [17]:

а) физически адсорбированная, которая удаляется при температуре 110–120 °С;

б) химически адсорбированная (хемосорбированная), которая удаляется при повышении температуры до 300 °С;

в) гидратированная, в виде химических соединений (гиббсит, бемит), которая удаляется при повышении температуры до 1000–1200 °С;

г) вода, входящая в состав кристаллической решетки Al_2O_3 , которую называют кристаллизационной влагой. При прокаливании оксида алюминия при температуре 1000 °С в течение 12 часов в нем все еще остается 0,2 % кристаллизационной воды [5].

В практике электролиза обычно используют два показателя, характеризующие наличие влаги в глиноземе:

1. Потери при прокаливании, определенные при нагревании до 300 °С. В иностранной литературе этот показатель обозначается как MOI (Moisture on Ignition). В отечественной литературе нет единого обозначения этого показателя, поэтому в дальнейшем будем называть его MOI. Величина MOI отражает наличие физически адсорбированной и хемосорбированной воды.

2. Потери при прокаливании в интервале температур 300 ÷ 1100 °С. В иностранной литературе этот показатель обозначается как

LOI (Loss on Ignition), в отечественной – как ППП. Величина ППП показывает наличие воды, входящей в состав сложных гидроксильных соединений (остающихся в различных фазах глинозема, которые не были полностью кальцинированы), а также адсорбированных газов (например, соединений фтора).

Вода, попадающая вместе с глиноземом в электролизную ванну, взаимодействует с фторидом алюминия по реакции гидролиза:



В результате происходит повышение криолитового отношения, теряется дорогостоящий фторид алюминия и выделяется газообразный фторид водорода. Данные, представленные в [22–23], показывают, что примерно 70 % HF образуется из водорода, введенного главным образом через остаточные структурные гидроксиды загружаемого в ванну глинозема (рис. 1.8).

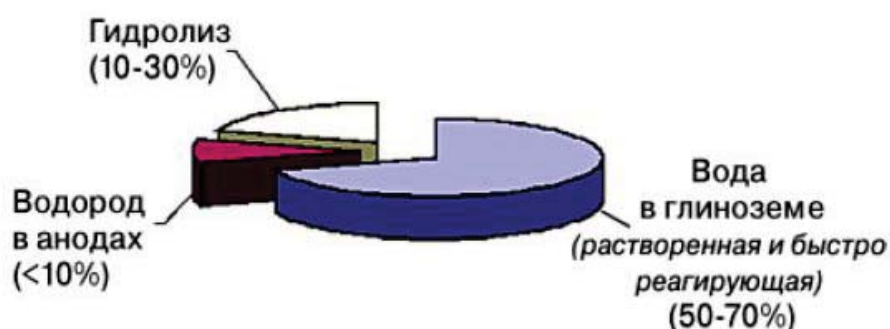


Рис. 1.8. Источники образования HF в процессе электролиза [23]

Предполагается, что большая часть физически адсорбированной влаги испаряется при нахождении глинозема на криолитоглиноземной корке или в бункере системы автоматического питания глинозема (АПГ). Образование HF по реакции (1.4) за счет этой категории влаги составляет примерно 5 % по сравнению с образованием от других категорий влаги [3]. Для прогнозирования уровня выделения HF по реакции (1.4) используют величину ППП, которая в значительной степени отражает содержание структурного гидроксида в глиноземе. Однако нижний предел температуры прокаливания 300 °C при определении ППП не позволяет полностью выявить содержание гиббсита (гидрата, $\text{Al}(\text{OH})_3$) [23–24]. В работе [23] показано прогнозируемое образование HF с учетом влияния гиббсита, определяемого на основе полного фазового анализа и при снижении нижнего предела температуры при определении ППП (LOI) до 250 °C (табл. 1.5).