

УДК 621.771

DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-21-25

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И НИЗКОПЛАВКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

© 2015 г. В.Н. Письмак, И.В. Логинова

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Изучена возможность получения активного оксида алюминия с развитой удельной поверхностью с использованием псевдобемита. Проведены испытания растворения данного продукта в низкоплавком электролите с дальнейшим использованием его при электролитическом получении алюминия. Для сравнения низкоплавкого и промышленного электролитов были применены различные современные физико-химические методы анализа. Показано, что низкоплавкий электролит имеет совершенно другое строение и состоит не из смеси фтористых солей, как искусственный электролит, а обладает ионным строением. Показана возможность проведения электрохимического получения алюминия при температуре 780 °С.

Ключевые слова: давсонит, псевдобемит, активный оксид алюминия, низкоплавкий электролит, электролиз.

There was examined a possibility of activated alumina obtaining with extended specific surface using of pseudoboehmite. There were conducted tests of given product dissolution in low-melting electrolyte with furthering usage of it's at electrowinning of aluminum. For comparison of low-melting and commercial electrolyte were applied different modern physicochemical analysis methods. There was demonstrated that low-melting electrolyte has complete other constitution, and consist not from mix of fluorides as artificial electrolyte, but possessed of ionic constitution. There was demonstrated a possibility of electrochemical obtaining of aluminum at temperature 780 °С

Keywords: dawsonite, pseudoboehmite, activated alumina, low-melting electrolyte, electrolysis.

Введение

В настоящее время большое значение для алюминиевых и глиноземных заводов имеет выпуск металлургического вида продукции, такого как псевдобемит [1], активный оксид алюминия (АОА) [2], низкоплавкий электролит [3]. Псевдобемит является метастабильной формой гидроксида алюминия, близкой по химическому составу и рентгеновским характеристикам к бемиту [1], и обладает достаточно развитой удельной поверхностью (до 300 м²/г) [4]. Такие свойства дают возможность использования его в химической, нефтехимической, газоперерабатывающей, строительной и других отраслях промышленности [5].

Псевдобемит может являться исходной фазой для получения активного оксида алюминия, который в гранулированном виде используется в качестве осушителей (веществ, способных поглощать вла-

гу, применяющихся для сушки газов, жидкостей и (реже) твердых тел) и является одним из важнейших твердых сорбентов.

Одной из основных целей исследования являлось изучение электролиза активного оксида алюминия в низкоплавком электролите состава NaAlF₄ с дальнейшим получением из него алюминия.

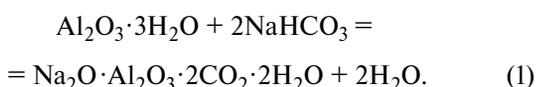
В настоящее время различные существующие способы получения псевдобемита являются дорогими, сложными, требуют труднодоступного сырья, больших временных ресурсов, и их сложно реализовать на отечественных глиноземных заводах.

Исходными продуктами для получения псевдобемита, а в дальнейшем и низкоплавкого электролита, служит гидроалюмокарбонат натрия — давсонит (Na₂O·Al₂O₃·2CO₂·2H₂O), который был приготовлен в лаборатории при определенных условиях. Из ли-

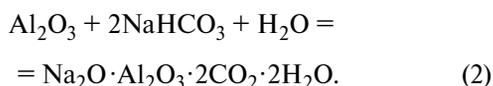
Письмак В.Н. — канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры металлургии легких металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-48-77. E-mail: wnp80@mail.ru.

Логинова И.В. — канд. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: loginova_irina@mail.ru.

тературных источников известно, что это соединение может образовываться в промышленных условиях при карбонизации алюминатного раствора в ее конечной стадии [6]. Данные наблюдения легли в основу исследований по искусственному получению давсонита в лабораторных условиях. Было установлено, что взаимодействие в водных растворах гидроксида алюминия с бикарбонатами щелочных металлов при повышенных температурах в водной среде может протекать по следующей реакции:



Образование давсонита может осуществляться также при взаимодействии корунда с раствором бикарбоната натрия:



Целью настоящей работы было изучение кинетики этих процессов в автоклавных условиях.

Методика проведения эксперимента

Бикарбонатные растворы готовились из химически чистых веществ. Для искусственного получения гидроалюмокарбоната натрия в лабораторных условиях использован промышленный гидроксид алюминия, получаемый на заводах ОАО «СУАЛ» — «БАЗ-СУАЛ» (г. Краснотурьинск) и «УАЗ-СУАЛ» (г. Каменск-Уральский). Навески гидроксида дозировались на раствор бикарбоната натрия. Затем пульпа обрабатывалась в автоклавах из нержавеющей стали с рабочей емкостью 100 мл при различных температурах. Перемешивание осуществлялось вращением автоклавов со скоростью 60 об/мин. Температура в термостате поддерживалась терморегулирующим устройством. После окончания опыта и быстрого охлаждения автоклавов в холодной воде до 25–30 °С твердая фаза отделялась под вакуумом на воронке Бюхнера и подвергалась промывке горячей дистиллированной водой.

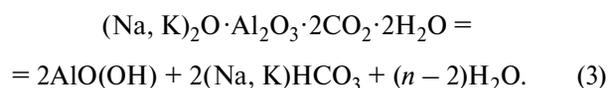
Процесс автоклавной обработки проводился при различных концентрациях бикарбоната натрия и температурах процесса. Кинетика взаимодействия гидроксида алюминия и корунда с бикарбонатным раствором исследована в температурных интервалах 160–200 °С и 180–220 °С соответственно при концентрации $\text{NaHCO}_3 = 150$ и 200 г/л, Ж : Т = 10 : 1.

Результаты эксперимента

Эксперименты показали, что гидраргиллит энергично взаимодействует с водным раствором бикарбоната натрия при $t = 160 \div 190$ °С. При повышении температуры процесс интенсифицируется. При образовании давсонита из корунда при $t < 190$ °С скорость процесса определяется закономерностями химической кинетики ($E_a = 76,45$ кДж/моль), а при $t > 200$ °С процесс идет в диффузионном режиме ($E_a = 11,63$ кДж/моль).

Выход давсонита растет при увеличении концентрации NaHCO_3 в растворе до 150 г/л, что можно объяснить более полной карбонизацией процесса благодаря повышенному содержанию CO_2 в автоклавах. Однако дальнейшее увеличение концентрации бикарбоната натрия несколько снижает выход годного продукта, так как его плотность возрастает и диффузионные процессы в нем замедляются. В результате был получен давсонит следующего химического состава, мас. %: $\text{Na}_2\text{O} — 20,4$, $\text{Al}_2\text{O}_3 — 36,7$, $\text{CO}_2 — 29,4$, $\text{H}_2\text{O} — 13,3$.

Известно, что в природных условиях химическая реакция гидротермального разложения давсонита [7] протекает медленно:



Эта закономерность была положена в основу экспериментального исследования разложения давсонита в воде в автоклавных условиях в интервале $t = 130 \div 180$ °С и при различной продолжительности процесса. Опыты были проведены с целью доказательства получения в данных условиях псевдобемита волокнистой структуры.

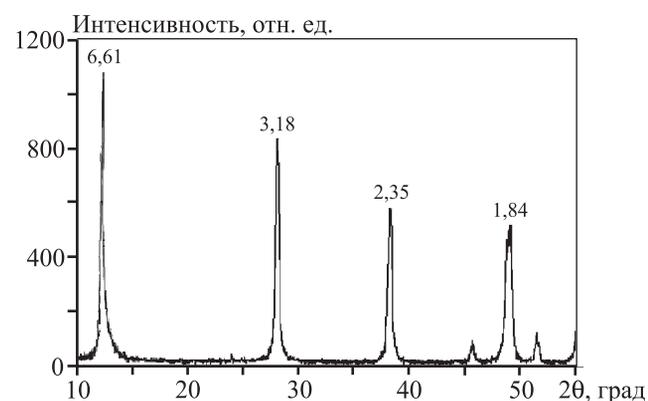


Рис. 1. Рентгенограмма псевдобемита

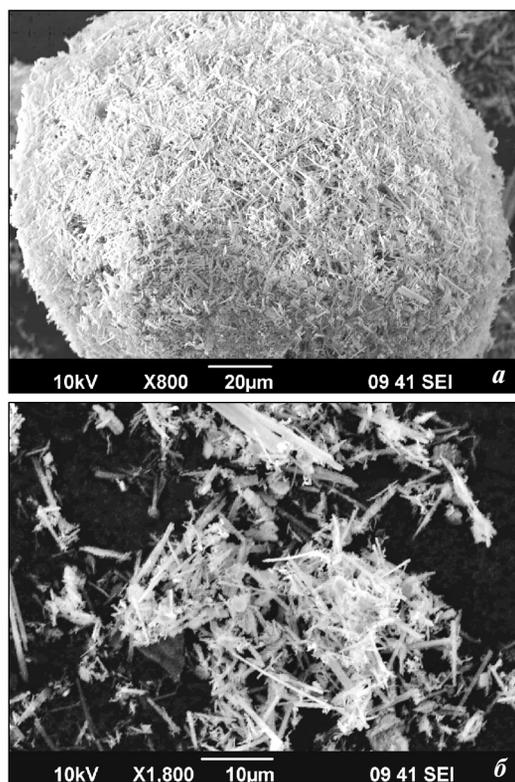


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения полученного образца псевдобемита при разных увеличениях

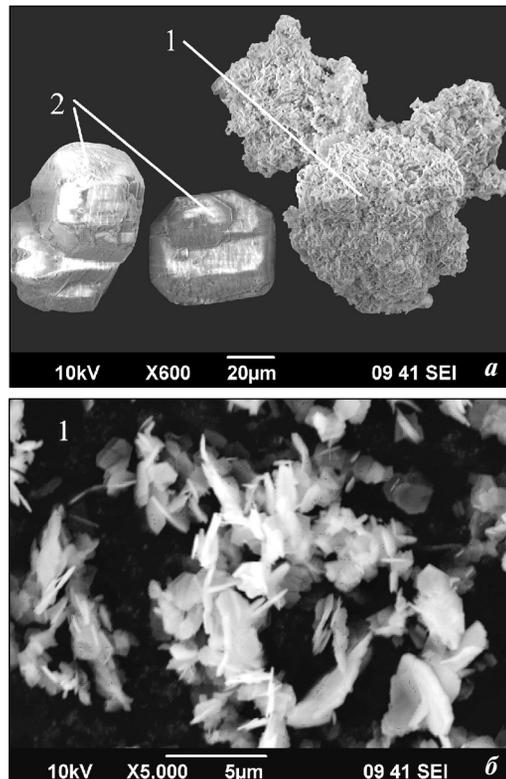


Рис. 3. Форма частиц глинозема
a – АОА (1) и промышленный оксид алюминия (2)
б – увеличенное изображение АОА

Рентгенограмма (рис. 1) полученного гидроксида алюминия соответствует бемиту, а смещение пика в область 6,4–6,8 Å свидетельствует о структуре псевдобемита [8].

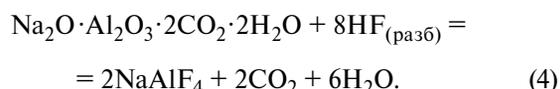
Также были сделаны микрофотографии гидроксида алюминия на электронно-растровом микроскопе (рис. 2), свидетельствующие о том, что получен высокодисперсный продукт с поперечным размером частиц 2–4 мкм и удельной поверхностью до 300 м²/г. Частицы образуют агрегаты цепочечной и сетчатой форм.

После обжига псевдобемита в предварительно прокаленном алундовом тигле при температуре 550 °С в течение 4 ч был получен активный оксид алюминия.

Как видно из рис. 3, образец АОА (поз. 1) не имеет выраженной кристаллической структуры, как промышленный глинозем (поз. 2), используемый в дальнейшем для электролитического получения из него алюминия на существующих предприятиях. Удельная поверхность АОА, определенная методом БЭТ, составляет 280–300 м²/г [9].

На следующем этапе экспериментов была изучена кинетика растворения обычного промышленного глинозема (ОАО «СУАЛ–УАЗ») и АОА в легкоплавком электролите. В качестве последнего использовался расплав NaAlF₄ с криолитовым отношением 1, который был получен также из давсонита после его обработки разбавленной плавиковой кислотой. Его отличием от существующего в настоящий момент в промышленности является низкая температура плавления (734 °С), что позволяет вести процесс электролиза при $t = 750\div780$ °С. На практике промышленный электролит представляет собой смесь фтористого алюминия и фтористого натрия с различным криолитовым отношением, а его температура плавления в присутствии различных фтористых солей составляет ~960 °С.

Нами была изучена возможность получения NaAlF₄ не как смеси солей, а в виде ионной моносоли. Давсонит обрабатывали в лабораторных условиях разбавленной плавиковой кислотой с протеканием следующей химической реакции:



ИК-спектрограмма тетрафторалюмината натрия приведена на рис. 4. Пик $\nu = 407,03$ см⁻¹ отвечает валентным симметричным колебаниям связей Al–F, а 571,94 см⁻¹ указывает на присутствие полосы по-

глощения, соответствующей валентным асимметричным колебаниям F—Na—F. Положение полосы поглощения с максимумом $644,41 \text{ см}^{-1}$ говорит о наличии деформационных колебаний ионных связей $[\text{AlF}_4]^-$ и Na^+ .

Представленные данные подтверждают ионный характер полученной соли. Для более точной проверки ионного строения NaAlF_4 были проведены рентгеновский и химический анализы этого продукта. Установлено, что образец однофазный и содержит, мас. %: Na — 18, Al — 20, F — 60, а также малые количества калия и кислорода.

Для определения точного химического состава были сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца. На рис. 5 показано распределение основных элементов Na, Al и F в NaAlF_4 по зерну и их совмещение.

Полученные данные свидетельствуют об однородности соединения тетрафторалюмината натрия.

Для сравнения анализу подвергли искусственный криолит марки ЧДА. По его результатам выявлено, что этот образец имеет разнородную структуру и неравномерное распределение кристаллов различной формы.

На рис. 6 наблюдаются участки, обогащенные фтористым натрием (поз. 1) и фтористым алюминием (поз. 2). Это свидетельствует о том, что искусственный криолит представляет собой смесь этих солей в определенных пропорциях, которые характеризуются криолитовым отношением. Химический состав данного соединения, по результатам анализа, следующий, мас. %: Na — 32,5, Al — 13, F — 54.

Проведен термографический анализ полученной соли. На кривой DTA (рис. 7) наблюдаются небольшие тепловые эффекты вблизи $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (удаление влаги) и $502 \text{ }^\circ\text{C}$, а также эндотермический — при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, связанный с началом плавления материала. При $t = 735 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит полное расплавление соли.

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 AlF_3 . В расплав добавляли до 5 мас. % LiF и 4 мас. % Al_2O_3 . Процесс проводили при $t = 750 \pm 780 \text{ }^\circ\text{C}$. Анодная плотность тока составляла $0,8 \text{ А/см}^2$, катодная — $0,6 \text{ А/см}^2$. С повышением напряжения на ячейке до 4—5 В производили загрузку порции глинозема (рис. 8).

В ходе экспериментов был получен выход по току 78 %. Такое низкое его значение можно объяснить

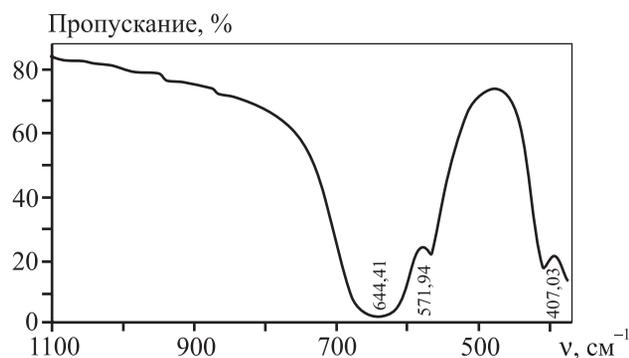


Рис. 4. ИК-спектрограмма полученного тетрафторалюмината натрия

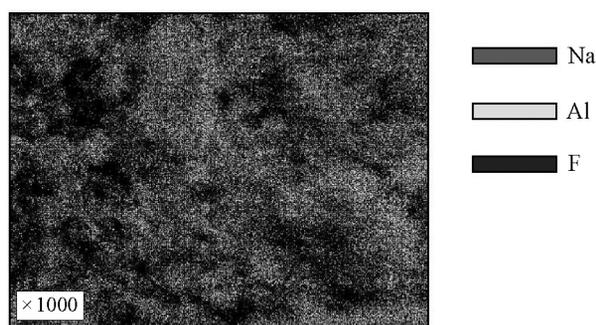


Рис. 5. Распределение основных элементов Na, Al и F в NaAlF_4 по зерну

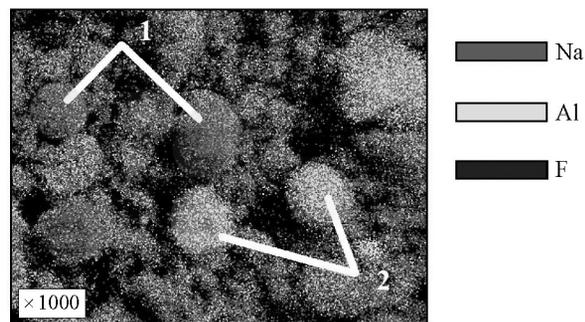


Рис. 6. Распределение основных элементов Na, Al и F в криолите

1 — участки, обогащенные фтористым натрием
2 — участки, обогащенные фтористым алюминием

малым межполюсным расстоянием (1—2 см), что приводит к сильной циркуляции электролита и повышению окисления металла анодными газами. Результаты свидетельствуют о возможности ведения интенсивного низкотемпературного электролиза с анодной плотностью тока, близкой к реализуемой на современных промышленных электролизерах.

Таким образом, предполагается, что из части заводского гидроксида алюминия будут получены новые товарные продукты в виде псевдобеми-

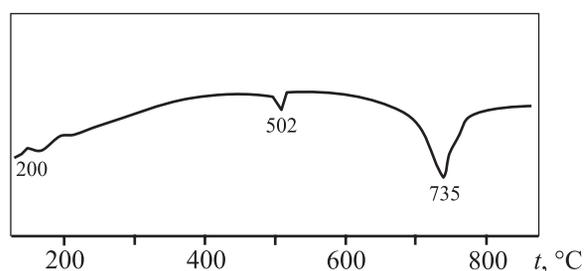


Рис. 7. Результаты термического анализа полученной соли NaAlF_4

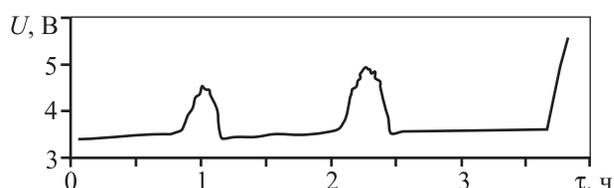


Рис. 8. Напряжение на ячейке во время электролиза в расплаве электролита $\text{NaAlF}_4 + 4 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ с $\text{KO} = 1$

та, активного оксида алюминия и низкоплавкого электролита. Чтобы не увеличивать количество потребляемого боксита, предлагается применять более прогрессивные методы разложения щелочно-алюминатных растворов, позволяющие увеличить выход глинозема (см., например, [11, 12]). Производство этих продуктов позволит существенно повысить рентабельность глиноземных предприятий.

Выводы

1. Разработана технология получения гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, заключающаяся в автоклавной обработке давсонита водой при температуре 180 °С. Предложен способ приготовления активного оксида алюминия путем обжига псевдобемита при $t = 550$ °С. Получен низкоплавкий электролит состава NaAlF_4 при разложении давсонита слабоконцентрированной плавиковой кислотой.

2. Различными физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы) исследованы фазовый состав и свойства полученных продуктов. Результаты показывают, что полученные псевдобемит и АОО по своим химическим и физическим свойствам близки к аналогам, используемым в качестве катализаторов, сорбентов и осушителей.

3. Показана принципиальная возможность ведения стабильного электролиза в низкотемпературном электролите на основе полученной легкоплавкой соли NaAlF_4 и активного оксида алюминия.

Литература

1. Guzman J.J., Contreras C.A., Sugita S. // Light Metals. 1995. P. 135–141.
2. Мухленов И.П., Добкина Е.И. Технология катализаторов. 3-е изд., перераб. / Под ред. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1989.
3. Письмак В.Н., Лебедев В.А., Николаев А.Ю. // Цв. металлы. 2007. № 4. С. 85–86.
4. Шморгуненко Н.С., Левицкий Э.А., Загороднюк С.В. // Химия и технология глинозема: Тр. IV Всесоюз. совещ. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1971. С. 335–338.
5. Козлова Е.Г., Емельянов Ю.И., Красий Б.В., Марышев В.Б. // Сб. матер. 3-го Междунар. форума «Топливо-энергетический комплекс России: Региональные аспекты». СПб, 2003. С. 191–193.
6. Смирнов М.Н., Лобанова Е.В. Образование гидроалюмокарбоната натрия в гидротермальных условиях при взаимодействии гидраргиллита с бикарбонатом натрия. Л.: Химия, 1976.
7. Липин В.А., Шабалина О.А., Данилов В.И., Липин А.Б. // Цв. металлы. 1999. № 12. С. 55–58.
8. Матвеев В.А. Физико-химические и технологические основы повышения эффективности комплексной переработки нефелинсодержащего сырья кислотными способами: Дис. ... докт. техн. наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2009.
9. Письмак В.Н., Лебедев В.А., Логинова И.В., Николаев А.Ю. // Приоритетные направления развития науки и технологий: Сб. науч. тр. Тула: ТулГУ, 2011. С. 206–208.
10. Тупицын А.А. Развитие и применение методов физико-химического моделирования природных и технологических процессов: Дис. ... докт. хим. наук. Иркутск: Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 2011.
11. Пат. 2361815 (РФ). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, М.Н. Овчинникова. 2009.
12. Пат. 2483025 (РФ). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, А.А. Шопперт. 2013.