

На правах рукописи



Мухетдинова Анастасия Викторовна

**ОПТИМИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
СОСТАВА И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
МЕТОДА ЭРУ – ХОЛЛА**

02.00.04 – Физическая химия

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук
Институте геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения РАН

Научные руководители: кандидат геолого-минералогических наук
Бычинский Валерий Алексеевич,

доктор технических наук
Финкельштейн Александр Львович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Некрасов Валентин Николаевич

кандидат химических наук
Шаулина Людмила Павловна

Ведущая организация: Иркутский государственный технический университет

Защита состоится 27 октября 2010 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ [http:// www.isu.ru/](http://www.isu.ru/)

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, Иркутск, К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет

Автореферат разослан «24» сентября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Л. Б. Белых

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Получение алюминия электролизом глинозема, растворенного в расплавленном криолите, было предложено одновременно в 1886 г. Французом П. Эру и американцем Ч. Холлом. С тех пор метод Эру-Холла не претерпел принципиальных изменений. Многочисленные попытки изыскания лучшего состава электролита для процесса электролиза алюминия не увенчались успехом. Важнейшим элементом технологии производства алюминия является поддержание постоянного химического состава электролита в электролизных ваннах. При снижении концентрации глинозема в электролите ниже критического значения (1,5–2,0 %) возникает нежелательный анодный эффект. Оптимизация регулирования содержаний компонентов расплава электролита приводит к эффективному протеканию процесса восстановления алюминия и достижению высоких технико-экономических показателей.

Свойства электролита оценивают по значениям трех параметров – криолитового отношения (КО), соответствующего мольному отношению фторидов натрия и алюминия, и содержаний фторидов кальция и магния. КО не является непосредственно измеряемой величиной, а вычисляется из определяемых количеств фторидов натрия, алюминия, кальция, магния, лития. Анализ электролита выполняется химическими или рентгеновскими дифрактометрическими методами в лабораторных условиях на отобранных из ванн охлажденных пробах. Для калибровки рентгеновских измерительных приборов необходимы градуировочные образцы с аттестованным химическим и фазовым составом. В связи с этим производственный химический анализ имеет ограничения, не позволяющие быстро и эффективно определять содержание и формы нахождения компонентов и количество глинозема.

Физико-химическое моделирование (ФХМ) представляет собой универсальный инструмент для интерпретации экспериментальных данных. С его помощью на основе аналитических данных химического состава промышленных электролитов можно составить картину металлургического процесса, получить детальную количественную информацию о процессе или системе, что позволяет сократить количество проб и число аналитических определений. Поэтому, разработка оперативного способа расчета химического состава промышленных электролитов с помощью методов ФХМ является актуальной научной задачей.

Целью работы является разработка физико-химической модели процесса плавления электролита алюминиевых ванн и оптимизация процедур его химического анализа на основе этой модели.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

– разработать физико-химическую модель процесса плавления электролита. Определить формы существования основных компонентов и элементов-примесей в электролите при температурах электролиза;

– с помощью физико-химической модели исследовать плавление электролита. Определить возможные вариации состава газовой, твердой фаз и расплава электролита при температурах анализа.

– оптимизировать условия и параметры (концентрация $AlCl_3$, pH, время растворения) методики определения массовой доли глинозема в электролитах, содержащих добавки MgF_2 с применением раствора хлорида алюминия $AlCl_3$ с помощью ФХМ.

Методы исследования. В основу работы положены методы физико-химического моделирования. Расчет равновесного состава электролита проводился минимизацией изобарно-изотермического потенциала с помощью программного комплекса «Селектор» в лаборатории физико-химического моделирования Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН.

Определения химического и фазового состава электролитов выполнены в лаборатории физических и химических методов анализа (ЛФХА) ОАО «СибВАМИ» с помощью следующих аналитических методов: фотоколориметрический, пламенный спектрофотометрический, атомно-абсорбционный (ААА), рентгеновский дифракционный фазовый (РФА).

Научная новизна результатов исследований

Предложена физико-химическая модель процесса плавления электролита, которая позволяет оценить фазовый и элементный состав расплава и газов электролита и рассчитать содержание основных компонентов в зависимости от температурного режима.

Подобраны условия проведения химического анализа электролита, позволяющие оценить распределение компонентов электролита между фазами, формирующимися в результате изменения температурного режима.

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

Практическая значимость результатов исследований

Сформированные физико-химические модели позволили повысить эффективность аналитических исследований за счет подбора условий проведения эксперимента, учесть особенности фазового состава электролита и реконструировать его физико-химические характеристики и свойства. ФХМ позволяет корректировать аналитические данные на основе рутинных химических анализов и дать рекомендации по улучшению оптимизации процесса анализа и улучшению показателей электролитического производства алюминия.

Результаты диссертационной работы использованы в Сибирском научно-исследовательском, конструкторском и проектном институте алюминиевой и электродной промышленности ОАО «СибВАМИ» (г. Иркутск).

На защиту выносятся:

1. Физико-химическая модель расчета состава электролитов алюминиевых электролизеров, позволяющая определить величину криолитового отношения и состав расплава при температурах электролиза по результатам химических анализов закристаллизованных проб.

2. Усовершенствованная методика определения массовой доли глинозема в электролитах, которая может эффективно использоваться в аналитических

лабораториях с целью повышения достоверности данных, необходимых в промышленном производстве.

3. Способ обработки химико-аналитических данных на основе физико-химического моделирования с помощью модели расчета массовой доли глинозема в электролите.

Личный вклад автора. Автор принимала непосредственное участие в построении физико-химических моделей, проведении расчетов, интерпретации полученных результатов, в формулировке выводов проведенных исследований, анализе проб, планировании и проведении экспериментов, а также написании, оформлении статей.

Апробация работы. Материалы по теме диссертации обсуждались на научных конференциях:

– IV Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности (26-27.10.2006, – Иркутск, ОАО «СибВАМИ»);

– V Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности (30-31.10.2007, – Иркутск, ОАО «СибВАМИ»);

– VI Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности (30-31.10.2008, – Иркутск, ОАО «СибВАМИ»);

– международная научно-техническая конференция «Металлургия легких и тугоплавких материалов» (Екатеринбург, 2008);

– конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (5-10.10.2009, Иркутск, ИГХ СО РАН)

– II Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (23-26 марта 2010 г., Миасс)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ, из них 1 монография, 4 статьи, из них – 2 статьи в журнале, рекомендуемом ВАК, 8 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, заключения, 2-х приложений; общий объем 158 страниц, включая 22 таблицы, 9 рисунков и список цитируемой литературы из 145 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Контроль химического состава электролитов алюминиевого производства

Представлен обзор литературных данных о проблемах и задачах в области аналитического контроля состава промышленного электролита. Рассмотрена природа криолит-глиноземных расплавов. Описаны физико-химические свойства этих расплавов и входящие в их состав химические соединения.

Дана характеристика современному состоянию технологического контроля состава электролита, который основан на комбинации двух неразрушающих

методов: рентгеновского дифракционного фазового анализа (РФА) и рентгеновского спектрального флуоресцентного анализа (РСА) и выполняется на специально разработанных для анализа электролита рентгеновских измерительных приборах – дифрактометрах с флуоресцентным каналом или флуоресцентных спектрометрах с дифракционным каналом.

На основании анализа представленной информации обоснована необходимость проведения ФХМ с применением современных методов анализа для определения состава криолит-глиноземного расплава.

Физико-химическое моделирование металлургических процессов производства алюминия

Выбран метод минимизации термодинамических (ТД) потенциалов, позволяющий в отличие от ТД расчетов, основанных на константах равновесия химических реакций, определять не только направление протекания процесса, но и равновесный состав гетерогенных систем, а также их термодинамические параметры. В качестве ТД функций, заменяющих неизвестные величины энтальпии и изобарно-изотермического потенциала индивидуальных веществ в задачах минимизации, целесообразно использовать приращения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала, которые могут быть вычислены на основе результатов калориметрии без привлечения ТД потенциалов простых веществ.

Принцип построения физико-химической модели, которая включает в себя теоретические представления о химизме процесса, конкретные природные и экспериментальные данные, может описывать как процесс в целом, так и отдельные явления. В модели устанавливаются граничные условия протекания процесса как независимые параметры. Прежде всего, это общий химический состав, температура, давление; в том случае, когда они должны быть определены, они задаются в виде интервалов, в границах которых выполняется расчет равновесия. Если рассматриваются такие процессы, как горение, детонация – задаются объем, теплосодержание, энтропия и другие ТД параметры, т.е. выбирается ТД потенциал, на основе которого будет проводиться расчет равновесного состояния. Выбор минимизируемого ТД потенциала должен определяться независимыми факторами состояния исследуемой системы. Для большинства технологических процессов равновесие целесообразно определять с помощью минимума изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса). С помощью максимума энтропии системы в изобарно-изоэнтальпических условиях может быть описано смешение расплавов, их охлаждение или нагревание, а также процессы горения. Минимизация энтальпии в изобарно-изоэнтропических условиях позволяет описать сжатие или расширение до заданного давления, например, истечение газов из сопла.

На следующем этапе моделирования подбирается список фаз и компонентов их представляющих, образование которых возможно в заданных условиях. Затем вводятся необходимые для физико-химического описания процесса ограничения на кинетику и термодинамику процесса, выраженные обычно в количестве вещества, вступившего во взаимодействие за единицу времени.

Система термодинамических свойств индивидуальных веществ, позволяющая методом минимизации термодинамических потенциалов моделировать гетерогенные, многофазные, многоагрегатные, многокомпонентные системы, как в равновесных условиях, так и в метастабильных состояниях, организована следующим образом:

1. Аналитическое описание термодинамических функций.
2. Запись термодинамических свойств вещества в разных фазовых состояниях в отдельные формуляры, т.е. отдельное описание полиморфных модификаций, стеклообразного (аморфного), жидкого и газообразного состояния.
3. Использование термодинамических функций, которые для определенного фазового состояния вещества способны достигать минимума по сравнению с теми же потенциалами в последующем по температуре и давлению фазовом состоянии.
4. Экстраполяция термодинамических функций вещества за пределы области равновесного существования, основанная на законах и соотношениях термодинамики а также на косвенных экспериментальных данных (фазовые диаграммы и т. д.).
5. Возможность взаимного преобразования с существующими системами представления термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Физико-химический метод расчета оптимального состава электролита

Недостатки используемых в лабораторной практике методов заключаются в расхождении результатов, полученных химическими и рентгеновскими методами анализа. Это обусловлено тем, что закристаллизованные пробы отличаются от расплавленного электролита составом и свойствами.

С помощью ФХМ естественный состав промышленных электролитов может быть реконструирован по ограниченным аналитическим данным, полученным с помощью рентгенофазового анализа. Следовательно, способ реконструкции фазового и компонентного состава электролита позволяет определять содержания основных компонентов, соответствующие условиям процесса химического анализа. Поэтому расчет равновесия должен проводиться в условиях (T, P) , в которых отбирались пробы.

На основе аналитико-экспериментальных данных методами равновесной термодинамики исследовались формы существования элементов в промышленном электролите. Чтобы приблизить имитационную модель к реальным условиям, при формировании списка соединений, возможных в равновесии, мы учитывали все основные зависимые компоненты, которые могут присутствовать в анализируемой системе. Из химического состава моделируемой системы исключен кислород. Это связано с тем, что задачей исследования является расчет содержаний основных компонентов электролита: Al, Na, F, Ca, Mg на основе аналитических данных. Когда необходимо определить содержание глинозема в электролите, тогда кислород вводится в форме глинозема (Al_2O_3), что рассмотрено в модели образования криолит-глиноземной расплава (5 глава).

Блок-схема модели представлена на рис.1. В первом резервуаре рассчитывается компонентный состав идеального расплава электролита. Расплав, отдельно от равновесной с ним газовой фазы, перемещается в резервуар 2 и охлаждается. Эта стадия моделирования соответствует отбору проб. В результате охлаждения формируются соединения: Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, CaF_2 , MgF_2 , LiF , AlF_3 . Часто присутствующий веберит в данной модели не присутствует, поскольку нет его термодинамических экспериментальных данных и не удается получить их расчетным путем. В расчетах содержания веберита заменены эквивалентными содержаниями MgF_2 . В газовой фазе установлено существование следующих соединений: SiF_4 , SF_6 , F_2 , NaAlF_4 . Образовавшиеся твердые фазы перемещаются в резервуар 3, имитирующий химический анализ. Образовавшийся там расплав (Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, CaF_2 , MgF_2 , NaF , KF), перетекает в резервуар 4 с $t = 25^\circ\text{C}$, твердые фазы (Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, CaF_2 , MgF_2 , K_3AlF_6) перемещаются в резервуар 5 с $t = 25^\circ\text{C}$, а газы (F_2 , SF_6 , SiF_4) в резервуар 6. Причина разделения твердых фаз и расплава в том, что при охлаждении пробы электролита твердые фазы в условиях аналитического эксперимента могут выпасть в осадок, в результате чего образуется неомогенный расплав. Расчет равновесного состава компонентов, переходящих в процессе аналитических процедур из расплава в твердую и газовую фазы, дает полную характеристику состава электролита, полученную на основании ограниченного количества аналитических данных.

Сформированная резервуарно-динамическая модель позволила уточнить элементный состав электролита и рассчитать содер-

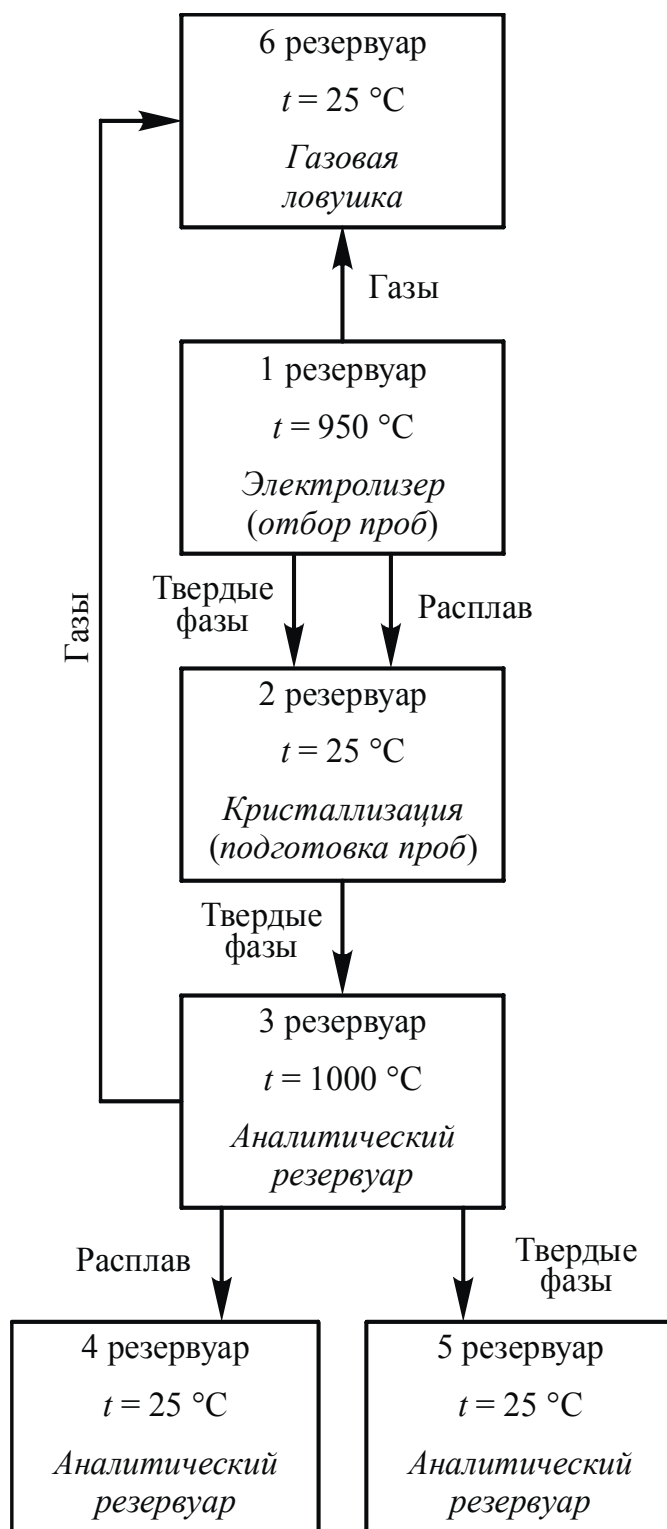


Рис. 1. Блок-схема 6-резервуарной имитационной модели динамической системы «Процесс плавления электролита»

жание основных форм существования элементов в зависимости от температуры, в то время как на основе результатов химического анализа возможность этих форм можно только предположить, так как действительное их содержание, а также состав газовой фазы, неизвестны. ФХМ эти данные позволяет рассчитать.

Результаты моделирования показывают, что состав закристаллизованного электролита отличается от состава электролита, определенного с помощью рентгенофазового анализа (табл. 1). Калий по результатам ФХМ кристаллизуется в K_3AlF_6 , по результатам РФА – в K_2NaAlF_6 , следовательно, химический состав, определенный аналитическими методами требует корректировки, поскольку не позволяет точно описать фазовый состав в соответствии с данными РФА. Отличительной особенностью является то, что криолитовое отношение расплавленного электролита ($KO = 2,11$) отличается от закристаллизованного ($KO = 2,38$). Следовательно, при отборе пробы расплава для анализа и последующем её охлаждении происходят изменения, которые следует учитывать при определении KO в процессе электролитического получения алюминия.

Таблица 1. Сопоставление результатов химического и рентгено-дифракционного фазового анализов электролита с данными ФХМ, % (масс.)

Элементы	Химический анализ	Фазы	РФА	ФХМ $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	ФХМ $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$
Al	$14,22 \pm 0,42$	Na_3AlF_6	52,3	69,53	51,49
Ca	$3,5 \pm 0,2$	$Na_5Al_3F_{14}$	38,0	20,32	34,22
F	$49,8 \pm 1,0$	K_3AlF_6	–	1,12	–
K	$0,55 \pm 0,01$	MgF_2	2,86	2,73	2,73
Li	$0,19 \pm 0,01$	CaF_2	5,60	6,27	6,27
Mg	$1,14 \pm 0,15$	NaF	–	–	4,51
Na	$30,22 \pm 0,42$	K_2NaAlF_6	1,21	–	–
		KF	–	–	0,76
Криолитовое отношение (NaF/AlF_3)			2,38	2,55	2,11

Причина отличия модельных данных от аналитических в том, что химико-аналитическим данным свойственна значительная погрешность определения содержания фтора и других элементов в электролите, вызванная потерями фтора в процессе химического анализа (спекание образцов). Количество фтора, определенного по данным химического анализа, недостаточно для образования равновесных основных фаз электролита данного состава. Применение физико-химической модели позволило оценить степень ошибки определения содержания фтора и других элементов и скорректировать общий химический состав. В табл. 2 представлен пример обработки результатов химического и рентгенодифракционного анализа электролита электролизера № 263 Кандалакшского алюминиевого завода. Пробы отобраны 01.07.2006 г.

Сравнительно небольшие изменения содержаний фтора приводят к значительным изменениям фазового состава электролита. В физико-химической модели производилась серия расчетов с вариациями элементного состава. Изменялось содержание фтора и других элементов. Выбиралось решение с минимальным отклонением от результатов рентгенофазового и допустимым отклонением от химиче-

ского анализа. Это позволило рассчитать КО в закристаллизованных пробах, не противоречащее результатам как химического, так и рентгенофазового анализов. Скорректированные данные соответствуют фазам, существование которых наиболее вероятно в условиях реального химического состава электролита.

Таблица 2. Сопоставление результатов химического и рентгено-дифракционного фазового анализов электролита с данными ФХМ, % (масс.)

Элементы	Химический анализ	Скорректированный химический состав	Фазы	РФА	Модель на основе скорректированного хим. состава
Al	14,22	13,86	Na ₃ AlF ₆	52,3	52,02
Ca	3,5	3,3	Na ₅ Al ₃ F ₁₄	38,0	37,5
F	49,8	52,0	MgF ₂	2,86	2,80
K	0,55	0,54	CaF ₂	5,60	6,5
Li	0,19	0,15	K ₂ NaAlF ₆	1,21	1,18
Mg	1,14	1,10			
Na	30,22	29,05			
Сумма	99,60	100,00*	Сумма	100,00	100,00
КО				2,38	2,30

*Поскольку из результатов химического анализа исключены потери при прокаливании и содержание углерода, в физико-химической модели входные данные были нормированы на 100%. В результате расчета сумма компонентов совпадает с суммой содержаний элементов на входе.

Чтобы объективно оценить достоверность модели процесса плавления электролита, изучено влияние на результаты моделирования возможных ошибок в исходных химико-аналитических данных, которым присуща некоторая неопределенность. Для надежной оценки достоверности компьютерной модели использован разработанный И.К. Карповым подход к анализу неопределенности. Сформирована модель с учетом параметрической неопределенности. Мольные количества независимых компонентов задавались недетерминировано. Была выполнена 61 имитация, которые отличались между собой диапазоном неопределенности для мольных количеств независимых компонентов. Предельное значение диапазона неопределенности устанавливалось исходя из экспериментальных данных об определенном составе фазовой группы, а именно – расплава. Дальнейшее увеличение погрешности определения приводило к образованию других фазовых групп, равновесный состав системы менялся.

Выбор предпочтительных вариантов производился путем характерных оценок вариантов из «оценочной» матрицы с помощью метода принятия решений в условиях неопределенности по критериям Вальда, Лапласа и Гурвица. В итоге при одних тех же T , P мы имеем разные количества определенного набора компонентов фазы расплава.

В табл. 3 даны вариации элементного и компонентного состава расплава электролита. Приведены стандартное отклонение (S) и коэффициент вариации – (V) (относительное стандартное отклонение), установленные при числе степеней свободы $f=61$. Величины δ_e и δ_ϕ – интервалы варьирования элементного и фазового составов, выбирались исходя из общих представлений о составе электролита.

Таблица 3. Характеристики вариаций элементного и фазового состава расплава электролита, рассчитанные с помощью физико-химической модели

Элементы	$\bar{C}_e, \%$ (масс.)	$C_{\min} - C_{\max}$	δ_e	S_e	$V_e, \%$ (отн.)	Компоненты	\bar{C}_ϕ	$C_{\min} - C_{\max}$	δ_ϕ	S_ϕ	$V_\phi, \%$ (отн.)
Al	14,0	13,0–15,0	1,0	0,13	0,9	Na_3AlF_6	41,79	30,01–53,57	11,78	1,52	3,64
F	49,0	45,5–52,5	3,5	0,45	0,9	$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	40,28	22,75–57,81	17,53	2,26	5,61
Na	29,0	26,0–32,0	3,0	0,39	1,3	K_2NaAlF_6	2,42	1,62–3,22	0,80	0,10	4,13
Ca	2,5	1,0–4,0	1,5	0,19	7,6	CaF_2	6,32	5,76–6,88	0,56	0,07	1,11
Mg	1,5	1,0–2,0	0,5	0,06	4,0	MgF_2	2,67	2,41–2,93	0,26	0,03	1,12
K	0,53	0,51–0,55	0,02	0,003	5,7	KO	2,23	2,06–2,40	0,17	0,02	0,90

Примечание: индекс e относится к элементному составу, ϕ – к фазовому

Из данных табл. 3 видно, что изменение содержания основных компонентов электролита Al, F, Na, Ca, Mg, K на 0,02–3,5 % приводят к изменению компонентного состава электролита на 0,17–17,53 %, т.е. незначительное изменение элементного состава приводит к значительным изменениям содержаний равновесных компонентов.

Таким образом, оценено влияние на результаты моделирования возможных ошибок в исходных химико-аналитических данных. Выбран вариант численного решения модели, который удовлетворяет критериям оптимальности. Критерием выбора оптимального решения служил расчет криолитового отношения, которое не противоречит результатам РФА.

Проблемы точности определения массовой доли глинозема в электролите

Совершенствование методики определения массовой доли глинозема в электролите

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, имеет тенденцию к завышению полученных результатов. При использовании $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в качестве выщелачивающего реагента в магнийсодержащих электролитах образуется шпинель (MgAl_2O_4) и β -алюминат натрия ($\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$). В связи с этим проведены дополнительные исследования другого метода определения концентрации глинозема в электролите, в котором массовая доля Al_2O_3 определяется путем избирательного выщелачивания фторидов раствором хлористого алюминия (AlCl_3) (табл. 4).

Для растворения основы электролита ($\text{KO} = 2,45$; массовая доля $\text{MgF}_2 = 3,59$ %; $\text{CaF}_2 = 6,62$ %) применяли растворы с массовой концентрацией AlCl_3 : 5–12 % при кипячении в течение 1 часа с последующей промывкой осадка горячей водой до отсутствия иона Cl^- (качественная реакция с AgNO_3). Полученные осадки анализировали с помощью рентгенофазового анализа.

Таблица 4. Влияние концентрации хлорида алюминия и pH на результаты определения глинозема

Растворитель	pH раствора	Масса СГ на 1 г пробы, г	Массовая доля осадка, %	Фазовый состав осадка
5% AlCl ₃	2,94	2,21	6,69	основа MgAl ₂ O ₄ , β-NaAl ₁₁ O ₁₇
7% AlCl ₃	2,72	3,09	4,62	MgAl ₂ O ₄ , α-Al ₂ O ₃
8% AlCl ₃	2,64	3,53	4,55	основа α-Al ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄
9% AlCl ₃	2,59	3,97	4,30	основа α-Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄
10% AlCl ₃	2,63	4,41	4,41	основа α-Al ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , следы β-NaAl ₁₁ O ₁₇
12% AlCl ₃	2,46	5,29	4,30	(γ + α) Al ₂ O ₃
5% AlCl ₃ + 4,4 см ³ HCl	1,1	3,97	4,20	основа α-Al ₂ O ₃ , β-NaAl ₁₁ O ₁₇ , MgAl ₂ O ₄
7% AlCl ₃ + 2,2 см ³ HCl	1,8	3,98	3,80	основа α-Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄
10% AlCl ₃ + 5 см ³ HCl	0,5	6,42	3,58	основа α-Al ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , следы β-NaAl ₁₁ O ₁₇

На основе полученных данных выбраны оптимальные условия растворения основы электролита, необходимые для определения массовой доли глинозема. Условия проверены на электролитах различного состава (табл. 5). Электролиты представляют собой стандартные образцы предприятия (СОП) Надвоицкого, Кандалакшского и Волгоградского алюминиевых заводов, отличающиеся по величине КО, содержаниям MgF₂, CaF₂, KF, Al₂O₃. Поскольку образующиеся в результате растворения электролита осадки состоят главным образом из глинозема α- и γ-модификации (табл. 5), данный способ можно рекомендовать для определения массовой доли глинозема в образцах электролитов, содержащих добавки MgF₂.

Таблица 5. Определение массовой доли глинозема в магнийсодержащих электролитах

Электролит	КО	CaF ₂ , %	MgF ₂ , %	KF, %	Al ₂ O ₃ , %	Фазовый состав
ЭЛН-11 (СОП Надвоицкого алюминиевого завода)	2,24	5,77	0,90	–	3,47 ± 0,03	α-Al ₂ O ₃ γ-Al ₂ O ₃
ЭЛН-14 (СОП Надвоицкого алюминиевого завода)	2,57	6,64	2,11	–	3,09 ± 0,03	α-Al ₂ O ₃ γ-Al ₂ O ₃ β-NaAl ₁₁ O ₁₇
ЭЛК-8 (СОП Кандалакшского алюминиевого завода)	2,46	6,91	3,65	1,53	5,00 ± 0,03	α-Al ₂ O ₃ γ-Al ₂ O ₃
ЭЛ-11 (СОП Волгоградского алюминиевого завода)	2,14	8,41	0,77	0,44	3,53 ± 0,03	α-Al ₂ O ₃ γ-Al ₂ O ₃

Сопоставлением результатов рентгенофазового анализа рабочих проб оценена точность результатов гравиметрического метода определения Al_2O_3 в пробах магнийсодержащих электролитов (табл. 6).

Таблица 6. Контроль точности результатов гравиметрического определения Al_2O_3

Номер пробы	Результаты контрольных измерений методами		Расхождения $K_{km} = \bar{X}_m - \bar{Y}_m$	K_{km}^2
	химического анализа (гравиметрич.) \bar{X}_m	РФА \bar{Y}_m		
279	4,39	4,35	0,04	0,0016
280	5,80	5,72	0,08	0,0064
281	3,57	3,22	0,35	0,1225
282	4,5	4,48	0,02	0,0004
283	4,12	3,97	0,15	0,0225
283-02	2,02	1,97	0,05	0,0025
285	4,07	4,01	0,06	0,0036
$\bar{K}_k = 0,11$; $S_k = 2,47$; $t_{расч} = 0,12 < t_{табл} = 2,45$; $S_{kc}^2 = 0,023$; $S_{\Sigma B}^2 = 0,0074$; $F_{расч} = 3,11 < F_{табл} = 4,28$				

Содержание Al_2O_3 в пробах электролитов изменяется от 1,97 до 5,72. Воспроизводимость результатов характеризуется стандартным отклонением $S_x = 0,07$ (для метода рентгенофазового анализа), установленным при $f = 15$, а для гравиметрической методики – $S_y = 0,05$, установленным при $f = 20$. Каждой методикой пробу проанализировали 2 раза и получили средние результаты. По результатам анализов рабочих проб рассчитаны расхождения K_{km} . Для вскрытия причин, вызывающих расхождения оценены величины ДПСП (детерминированная постоянная систематическая погрешность) и ДССП (детерминированная случайная систематическая погрешность). Установлено, что расчетные значения t и F меньше табличных, дисперсии внутрилабораторной прецизионности однородны, ДПСП и ДССП незначимы следовательно, расхождение средних результатов анализа, полученных с помощью гравиметрической и рентгенофазовой методик, случайно. Величины расхождений K_{km} (табл. 6) меньше величины погрешности методики определения массовой доли глинозема при выщелачивании электролита $Al_2(SO_4)_3$ (погрешность – 0,2%). Таким образом, данная методика может использоваться для определения массовой доли глинозема в магнийсодержащих электролитах с целью повышения достоверности данных.

Использование физико-химической модели как способа согласования химико-аналитических данных

Схема компьютерной модели, представленная на рис. 2, формировалась как совокупность систем (резервуаров), химически взаимодействующих друг с другом. Каждый резервуар модели соответствует определенной стадии процесса. Между сопряженными резервуарами движутся потоки вещества в виде газов (между 1 и 2 резервуарами) и в виде твердой фазы (осадок) между 1, 3 и 4 резервуарами. На этапах моделирования можно корректировать химические составы, как самих резервуаров, так и потоков вещества, что позволяет поддерживать оптимальный баланс компонентов в течение всего процесса моделирования.

В результате расчета равновесного состава системы (электролит – $AlCl_3$) получены молярные концентрации компонентов раствора и газообразных про-

дуктов, массовая доля глинозема в электролите, общий химический состав твердой фазы.

С помощью разработанной модели можно оперативно планировать химические эксперименты, обоснованно подбирая условия растворения основы электролита. По установлению условий, в которых возможно образование твердой фазы $\text{MgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ в системе твердый электролит + AlCl_3 можно судить о дальнейшем протекании процесса. Образование кристаллогидрата хлорида магния при выщелачивании электролита, указывает на то, что прокаленный осадок в 4-ом резервуаре (прокаливание осадка) будет содержать шпинель (MgAl_2O_4), следовательно, конечный результат анализа будет включать суммарное содержание Al_2O_3 и MgAl_2O_4 . При выполнении химического анализа чистоту полученного осадка обычно проверяют с помощью рентгенофазового анализа, который требует дополнительных затрат. Поскольку скорректированные по результатам ФХМ данные химического анализа дают хорошее согласование с РФА, то процедуру рентгенофазового анализа можно исключить (табл. 7).

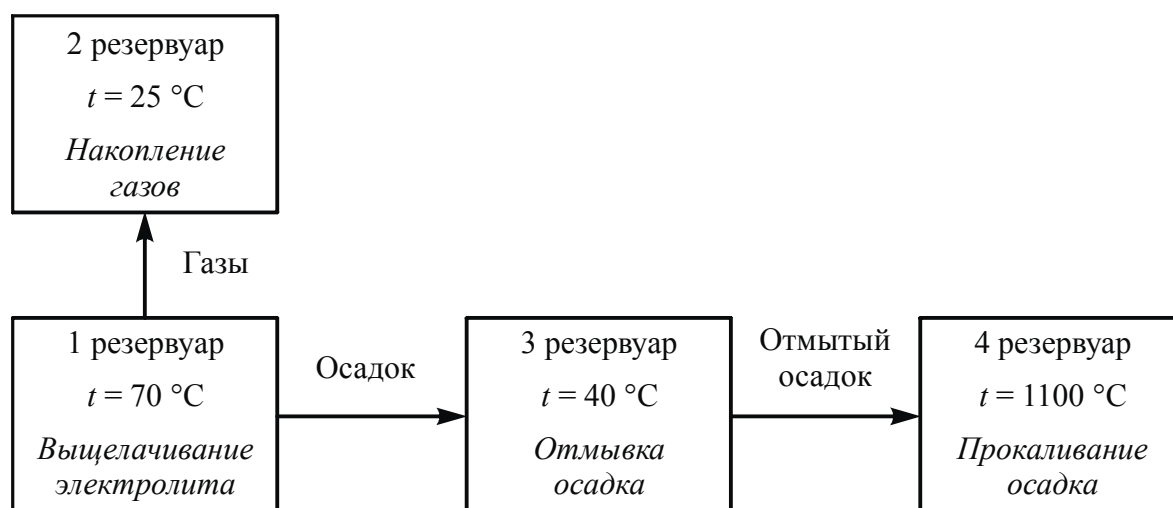


Рис. 2. Блок-схема физико-химической модели «Определение массовой доли глинозема в электролите»

Таблица 7. Сопоставление результатов химического и рентгенодифракционного анализа электролита с данными ФХМ

Условия проведения опыта	Рентгенофазовый состав осадка	Модель
Электролит + 10% AlCl_3	основа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;	основа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Электролит + 5% AlCl_3 + 4,4 cm^3 HCl	основа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$; MgAl_2O_4	основа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$; MgAl_2O_4
Электролит + 5% AlCl_3	основа MgAl_2O_4 ; $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$	основа MgAl_2O_4 ; $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$

Результаты расчета равновесного состава во втором резервуаре количественно описывают состав газовой фазы. Напомним, что в аналитических лабораториях состав газовой фазы обычно не анализируется. В модели данные о содержании газов являются обязательными и служат дополнительным критерием правильности выполненных расчетов.

Разработанная модель расчета массовой доли глинозема в электролите позволяет дополнительно определять химический и компонентный состав твердой фазы, рассчитывать содержания и формы существования элементов в растворе в процессе взаимодействия электролита с раствором хлористого алюминия. Такой подход к обработке первичных химико-аналитических данных позволяет учитывать имеющуюся, но часто игнорируемую в ряде методик химического анализа информацию (температура, давление, теплосодержание, объем и др.), и получать в результате расчета: элементный, фазовый состав и термодинамические параметры исследуемой системы. Согласно результатам ФХМ в растворе в равновесии преобладают следующие соединения: Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, 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 $Al_2O_3(H_2O)$, которая при прокаливании переходит в $\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$, что хорошо согласуется с результатом химического анализа.

Важной особенностью физико-химического моделирования является то, что его результаты содержат как элементный состав, так и фазовый, в то время как химический анализ дает информацию только об элементах. Без дополнительного рентгенофазового анализа, невозможно точно описать состав твердых фаз.

Таким образом, показана возможность использования ФХМ для расчета массовой доли глинозема в электролитах алюминиевого производства. С помощью разработанной модели можно оперативно имитировать ряд химических экспериментов.

Результаты ФХМ могут служить как дополнение к химическому анализу в качестве способа согласования анализов химического и фазового состава.

Использование физико-химических моделей в системах контроля технологическими процессами электролиза алюминия

Приведенные выше физико-химические модели могут быть использованы не только как инструмент расчета и согласования технологических параметров, но и в автоматических системах управления технологическими процессами в качестве компонента программного обеспечения. Например, для совершенствования системы управления автоматической подачей глинозема (АПП) алюминиевых электролизеров.

С помощью физико-химической модели процесса плавления электролита можно определить КО по соотношению структурных компонентов, содержащих NaF и AlF_3 и подобрать оптимальный состав корректирующих добавок (MgF_2 , CaF_2 и некоторые др.).

В зависимости от принятых режимов ведения технологического процесса модели позволяют прогнозировать балансовый выход и состав промежуточных и конечных продуктов данного процесса, как показано ранее, а также образование отходов и газопылевых выбросов в окружающую среду. В результате уточняются и оптимизируются технологические и экологические параметры самого процесса электролиза с учетом исходного состава и удельного расхода сырья, корректирующих добавок, потенциалов разложения, величины КО, температуры электролитов и т.д.

С помощью модели процесса плавления электролита уточнена ранее разработанная Н. В. Головных и В. А. Бычинским (2004) модель физико-химического процесса образования криолит-глиноземного расплава. Исследованы основные закономерности формирования, определены пределы устойчивости ос-

новных компонентов в зависимости от содержания компонентов примесей и *PT*-условий ($t = 900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 0,1\text{ МПа}$).

На рис. 3 изображен рассчитанный равновесный фазовый состав модели криолит-глиноземного расплава.

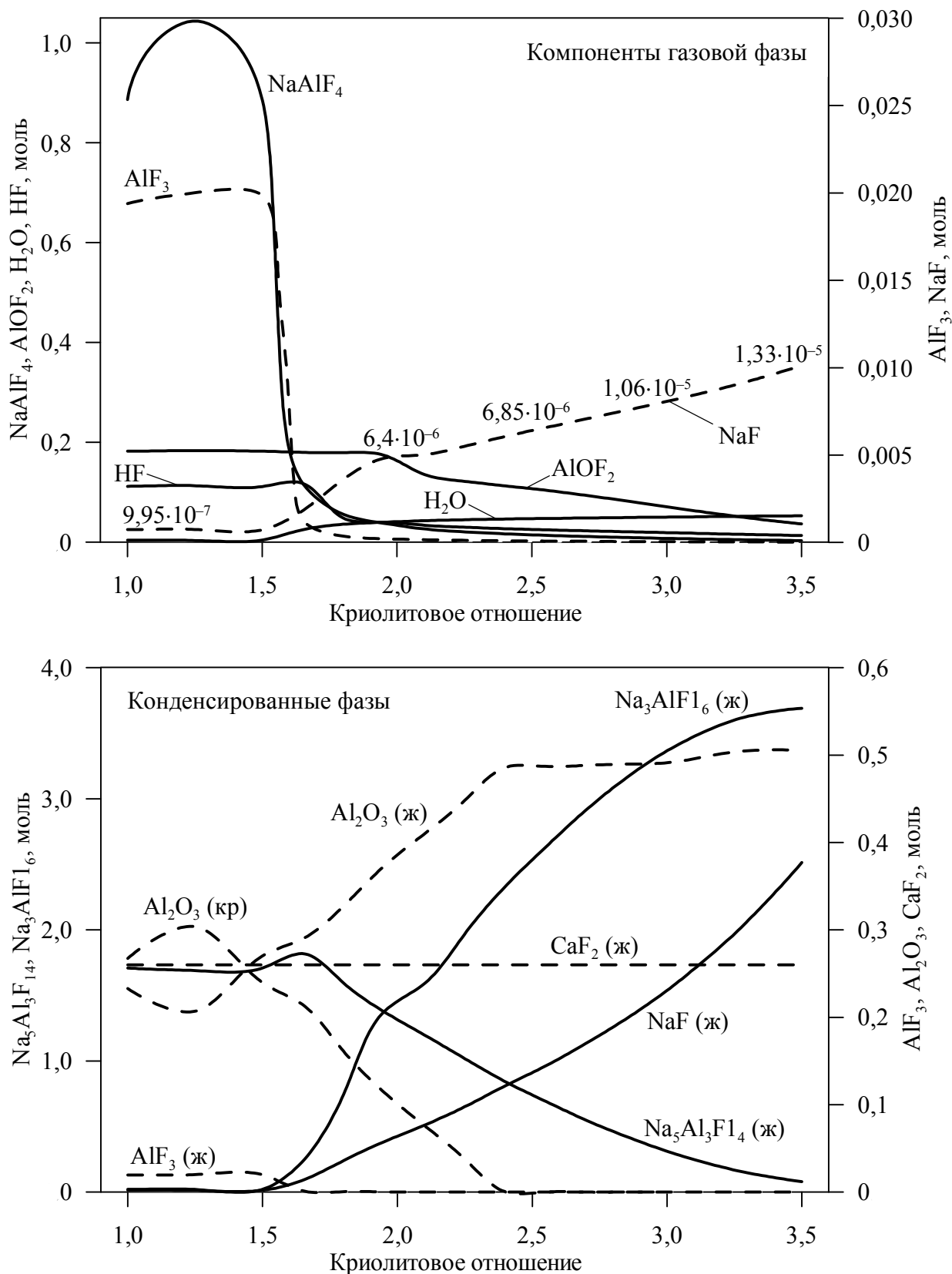


Рис. 3. Состав конденсированных и газовой фаз криолит-глиноземного расплава в зависимости от криолитового отношения ($t = 950\text{ }^\circ\text{C}$)

В электролите при значениях КО от 2,0 до 3,5 сосуществуют расплав и кристаллические фазы. Расплав фтористых солей представлен следующими компонентами: при КО от 2,2 до 3,0 – Na_3AlF_6 (криолит) и $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хиолит), превалирует Na_3AlF_6 ; при КО от 3,0 до 3,5 – криолит и NaF .

Электролит с КО от 1,0 до 2,0 также представлен расплавом и кристаллической фазой. Однако в этой области КО расплав фтористых солей состоит из:

- хиолита с незначительной примесью AlF_3 (если КО < 1,7);
- хиолита и криолита, в соотношении 2:1 (если КО от 1,7 до 2,0);
- кристаллические фазы представлены (КО от 1,7 до 3,5) криолитом (тв.)

и α -, γ - Al_2O_3 . Если значения КО < 1,7 – только глиноземом.

С помощью модели «электролит – газовая фаза – твёрдые фазы» уточнен физико-химический механизм потерь фтора и дана их количественная оценка в системах газоудаления. Получены новые физико-химические данные о составе газовой фазы при электролизе криолит-глиноземных расплавов, которые позволяют скорректировать некоторые ранее не рассматриваемые особенности механизма образования потерь фтора в процессе электролиза алюминия.

Установлено, что величина КО от 2,1 до 2,2 является предельной для любого промышленного электролита, ниже которой выбросы фтора из криолит-глиноземного расплава при электролизе существенно возрастают. В отходящих газах электролиза установлены следующие соединения: NaAlF_4 , AlOF_2 , HF , AlF_3 , NaF , SiF_4 . Термодинамический анализ показывает, что соотношение компонентов газовой фазы можно связать с величиной КО и температурой электролита. В табл. 7 представлен состав фторсодержащих газов в зависимости от КО электролита. Среди фторсодержащих компонентов преобладают NaAlF_4 и AlF_2O , которые, в отличие от HF и AlF_3 , в настоящее время не контролируются в процессе производства.

Таблица 7. Выход и состав фторсодержащих газов в зависимости от КО электролита при температуре электролиза $t = 950^\circ\text{C}$

КО	Выход, кг/т Al	Состав, кг/т Al.					
		HF	NaAlF_4	AlF_3	AlOF_2^*	NaF	SiF_4
1,5	138,1	2,3	119,3	0,3	15,7	–	0,3
1,8	33,7	1,1	21,4	–	10,5	0,3	–
2,1	25,1	1,0	17,4	–	5,5	0,7	–
2,4	21,5	0,9	15,5	–	3,8	0,8	–
2,7	19,3	0,8	13,7	–	3,3	0,9	–
3,0	17,1	0,7	12,3	–	2,2	1,0	–

* – существует только при температуре электролиза ($\sim 950\text{--}900^\circ\text{C}$), в системах газоудаления быстро диссоциирует на глинозем и фтористый алюминий, образуя тонкодисперсную фазу.

Таким образом, с помощью ФХМ могут быть получены данные, позволяющие поддерживать оптимальный баланс технологических компонентов в процессе электролиза и оптимизировать состав сырья и электролитов с целью сокращения вредных выбросов.

ВЫВОДЫ

В результате исследований установлено:

1. С помощью ФХМ можно получить общую информацию о металлургическом процессе, получить детальную количественную информацию о процессе или системе, что позволяет сократить затраты на экспериментальные исследования.

2. Разработан оперативный способ расчета химического состава промышленных электролитов с помощью методов ФХМ. Предлагаемая физико-химическая модель, описывающая процесс химического анализа позволяет определять фазовый состав электролита, изменяющийся в процессе проведения аналитических процедур на стадиях плавления, испарения и затвердевания и на этой основе оценить величину криолитового отношения. Исходя из фазового состава электролита с помощью физико-химического моделирования, можно определить содержания основных элементов электролита (Al, F, Na, Ca, Mg), что позволяет существенно сократить количество проб и число аналитических определений. Физико-химическая модель адекватно описывает процесс плавления электролита, что позволяет корректировать и уточнять данные о химическом составе расплава, газов и твердых фаз, полученные с помощью аналитических методов, повышая точность определений. В результате может быть определено КО и подобран оптимальный состав корректирующих добавок. Таким образом, на основе ФХМ разработан оперативный способ расчета химического состава промышленных электролитов.

3. Представленная методика определения массовой доли глинозема может эффективно использоваться в химико-аналитических лабораториях с целью повышения достоверности данных, необходимых в промышленном производстве. Данная методика позволяет устранить систематические погрешности определения содержаний глинозема, возникающие при анализе магнийсодержащих электролитов. С помощью физико-химического моделирования теоретически и практически доказано, что высокая точность достигается заменой выщелачивающего раствора $Al_2(SO_4)_3$ на $AlCl_3$

4. Физико-химическая модель расчета массовой доли глинозема позволяет определить количество глинозема как растворенного, так и содержащегося в виде различных фаз. С помощью модели, имитирующей ряд химических экспериментов, подобраны условия растворения основы электролита. Обработка первичных химико-аналитических данных позволяет определять в результате сочетания химического анализа и ФХМ фазовый состав, термодинамические параметры исследуемой системы, а также корректировать результаты химического анализа.

5. Установлены основные закономерности образования криолит-глиноземных расплавов. Получены новые данные о составе газовой фазы при электролизе криолит-глиноземных расплавов. В отходящих газах электролиза установлены следующие соединения: $NaAlF_4$, $AlOF_2$, HF, AlF_3 , NaF, SiF_4 .

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. **Мухетдинова А. В.** Совершенствование методики определения глинозема в электролите / А. В. Мухетдинова, В. А. Бычинский, А. А. Тупицын, А. Л. Финкельштейн // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 11–16.

2. Тупицын А. А., **Мухетдинова А. В.**, Бычинский В. А. Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных процессов / Иркутск : – Изд-во Иркутского гос. ун-та, 2009. – 303с. – Библиогр.: с. 277–303. – ISBN 978-5-9624-0377-9.

3. **Мухетдинова А. В.** Исследование электролитов алюминиевого производства с помощью физико-химического моделирования /А. В. Мухетдинова, В. А. Бычинский, А. А. Тупицын, А. Л. Финкельштейн // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2009. – № 4. – С.29–34.

4. Тупицын А. А. Особенности исследования электролитов алюминиевых электролизеров методами физико-химического моделирования / А. А. Тупицын, **А. В. Мухетдинова**, В. А. Бычинский // *Металлургия легких и тугоплавких металлов : мат-лы междунар. науч.-техн. конф.* – Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2008. – С. 148–155.

5. **Мухетдинова А. В.** Термодинамические методы исследования минералогического состава промышленных электролитов / А. В. Мухетдинова, В. А. Бычинский, А. А. Тупицын // *Минералы: строение, свойства, методы исследования* – 23–26 марта 2010, Миасс: материалы II Всеросс. молодеж. науч. конф., Екатеринбург – Миасс: Уро РАН, 2010. – С. 254–255.

6. **Мухетдинова А. В.** Согласование результатов химического анализа в криолит-глиноземном расплаве методом физико-химического моделирования // *Современные проблемы геохимии: материалы конф. молодых ученых* 5–10 окт. 2009 г. – 2009. – С. 207–209.

7. **Мухетдинова А. В.** Термодинамическая модель расчета массовой доли глинозема в электролите / А. В. Мухетдинова, В. А. Бычинский // VI Всеросс. Науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, 30–31 окт. 2008 г.: тезисы докладов. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2008. – С. 60–62.

8. **Мухетдинова А. В.** Совершенствование методики определения массовой доли глинозема в электролите / А. В. Мухетдинова, В. Ю. Пономарева, А. В. Кюн, Н. В. Гончарова, Н. Н. Кислова // VI Республ. науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, 30–31 окт. 2008 г.: тезисы докладов. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ». – 2008. – С. 62–65.

9. **Мухетдинова А. В.** Создание термодинамической модели для расчета компонентного состава электролита / А. В. Мухетдинова, В. А. Бычинский // V Республ. науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, 30–31 окт. 2007 г.: тезисы докладов. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2007. – С.114–116.

10. **Мухетдинова А. В.** К вопросу о расчете компонентного состава электролита / А. В. Мухетдинова // V Республ. науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, 30–31 окт. 2007 г. тезисы докладов. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», – 2007. – С.104–106.

11. Кюн А. В. Проблемы определения массовой доли глинозема в электролите / А. В. Кюн, В. Ю Пономарева, Н. В Гончарова, **А. В. Мухетдинова** // *Электрометаллургия легких металлов: сб. науч. трудов.* – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2006. – С. 254–258.

12. **Мухетдинова А. В.** Способы оценки массовой доли глинозема в электролите / А. В. Мухетдинова, А. В. Кюн, В. Ю. Пономарева, Н. В. Гончарова // IV Республ. науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности: тезисы докладов 26-27 окт. 2006 г. – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2006. – С.62–65.

13. Липко С. В. Атомно-эмиссионный спектральный анализ фторированного глинозема / С. В. Липко, А. В. Кюн, **А. В. Мухетдинова**, Л. А. Потапова // *Электрометаллургия легких металлов: сб. науч. трудов.* – Иркутск : ОАО «СибВАМИ», 2006. – С. 258-261.

Подписано в печать 22.09.10. Формат 60×84 1/16
Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Гарнитура Times. Усл. печ. л. 1,2.
Тираж 100 экз. Заказ № 1297.
Типография ИрГУПС, г. Иркутск,
Чернышевского, 15