

На правах рукописи



004599723

Серёдкин Юрий Георгиевич

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ —
СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕЙКОСАПФИРОВ**

Специальность 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

25 МАР 2010

Москва – 2010

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Лысенко Андрей Павлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

Ракоч Александр Григорьевич

кандидат технических наук

Смирнов Константин Михайлович

Ведущая организация

Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук
(ИВТЭ УрО РАН)

Защита диссертации состоится «14» апреля 2010 г. в 14³⁰ в аудитории К-214 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан «12» марта 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т.А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Лейкосапфир, сапфир, рубин являются разновидностями прозрачных драгоценных корундов, химическая формула Al_2O_3 . Развитие высокотехнологичных отраслей приводит к увеличению спроса на монокристаллические корунды, которые являются материалом для изготовления оптических систем, лазеров, светодиодов высокой яркости, солнечных батарей, современных интегральных схем, пуленепробиваемых материалов для средств безопасности и сверхзвуковой авиации. Искусственные кристаллы корундов используются в медицине, а также в ювелирной и часовой промышленности.

Основной проблемой при получении искусственных корундов является дороговизна сырья для их производства (оксид алюминия чистотой 99,99–99,999 %), а также сложность существующих технологий, предусматривающих многочисленные стадии его химической очистки.

В промышленном производстве высокочистый оксид алюминия получают из металлургического глинозема, имеющего чистоту до 99,7 % (марка Г-000). Химическая очистка глинозема от примесей разработана и реализована за рубежом, но из-за сложного аппаратурного оформления многочисленных переделов стоимость получаемого продукта резко возрастает. В России в настоящее время не существует промышленного производства оксида алюминия необходимой чистоты, а высокие цены на импортный высокочистый оксид алюминия приводят к тому, что российские предприятия по производству монокристаллических корундов становятся нерентабельными.

В связи с вышеизложенным, поиск новых экономичных способов получения оксида алюминия высокой чистоты является актуальной задачей.

Цель работы. Разработка электрохимического способа получения высокочистого оксида алюминия и создание на его основе эффективной технологической схемы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– изучить электрохимические процессы, протекающие на алюминиевых электродах;

– выявить закономерности влияния плотности тока на анодный и катодный выход продукта;

– исследовать влияние продолжительности старения системы гидроксид алюминия – электролит и анодной плотности тока на крупность частиц гидроксида алюминия для определения условий формирования частиц с оптимальным размером;

– разработать конструкцию промышленной установки для получения гидроксида алюминия электролизом;

– предложить аппаратурно-технологическую схему получения оксида алюминия высокой чистоты;

– провести опытно-промышленные испытания для отработки технологии и установления пригодности полученного продукта в качестве сырья для выращивания монокристаллов лейкосапфиров.

На защиту выносятся следующие положения:

– установленные закономерности основных электродных процессов и предложенный механизм образования гидроксида алюминия в электролизере;

– результаты исследований влияния анодной и катодной плотности тока на выход оксида алюминия;

– установленные оптимальные условия получения гидроксида алюминия электролизом;

– предложенный способ и аппаратурно-технологическое оформление процесса получения высокочистого оксида алюминия в электролизной установке с внешним контуром циркуляции электролита и последующей термообработки;

– результаты опытно-промышленных испытаний электрохимической технологии получения высокочистого оксида алюминия, пригодного для производства лейкосапфиров.

Методы исследования. Работа выполнена с применением современных электрохимических и физических методов исследования: гальваностатический метод снятия поляризационных кривых (для изучения электродных процессов), гальваностатическая кулонометрия (для определения выхода продукта), метод лазерной дифракции (для определения размера частиц по функции распределения), измерение электросопротивления раствора методом наложения постоянного тока.

Научная новизна.

1. Впервые показано, что при электролизе на алюминиевых электродах в растворе хлорида натрия, наряду с электрохимическим выделением гидроксида алюминия на аноде, происходит его образование на катоде, а также в объеме электролита за счет химического окисления алюминия водой в присутствии депассиватора, что приводит к увеличению выхода оксида алюминия и снижению расхода электроэнергии.

2. На основании кулонометрических исследований образования гидроксида алюминия на аноде установлено, что эффективный анодный выход по току не зависит от плотности тока и составляет 117 % в расчете на трехвалентный алюминий, что обусловлено стабилизацией реакции образования ионов Al^+ , соответствует уменьшению средней валентности ионов алюминия до 2,56 и образованию 78 % ионов Al^{3+} и 22 % ионов Al^+ .

3. Обнаружено образование водорода в прианодном пространстве в результате реакции $Al^+ + 2H^+ = Al^{3+} + H_2\uparrow$, что подтверждает неполноту анодного окисления алюминия и совместное образование ионов Al^{3+} и Al^+ на аноде.

4. На основании изученных кинетических закономерностей старения системы гидроксид алюминия – электролит и влияния на него анодной плотности тока при электролизе установлены оптимальные условия формирования частиц с максимальным размером, которые позволяют более эффективно отделять гидроксид алюминия от электролита и повысить чистоту и однородность конечного оксида алюминия.

Практическая значимость работы.

1. Разработан электрохимический способ получения оксида алюминия высокой чистоты, пригодного для производства лейкосапфиров, включающий анодное растворение алюминия в водном растворе хлорида натрия, отделение гидроксида алюминия и прокаливание. На способ получен патент РФ №2366608 от 08 мая 2008 г, опубликован в Бюллетене изобретений №25 за 2009 г.

2. На основе установленных оптимальных условий получения гидроксида алюминия предложена конструкция электролизной установки, которая включает два электролизера и сборную емкость с внешним контуром циркуляции электролита, что позволяет получать более плотный осадок гидроксида алюминия в непрерывном режиме.

3. Создана принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения оксида алюминия, которая прошла опытно-промышленные испытания на заводе ООО «Корунд» (г. Дзержинск Нижегородской обл.) с получением оксида алюминия высокой чистоты (99,99–99,995 %), соответствующего требованиям к продукту, пригодному для выращивания монокристаллов лейкосапфиров по методу Вернейля.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались на Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (Москва, 2009).

Публикации. По результатам работы опубликована одна статья в рецензируемом журнале, два тезиса докладов конференции, получен один патент на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 разделов, выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Работа изложена на 131 странице, содержит 32 рисунка и 5 таблиц, список использованных источников из 43 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований.

В разделе 1 представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены существующие способы получения высокочистого оксида алюминия и способы выращивания монокристаллов на его основе. Сформулированы основные требования, предъявляемые к сырью для выращивания монокристаллов. Изложено современное состояние уровня техники в области производства высокочистого оксида алюминия. Рассмотрена возможность использования продукта, полученного различными способами, для производства лейкосапфиров.

Приведенный анализ опубликованных к настоящему времени работ и изобретений показывает, что современные подходы к повышению качества получаемого оксида алюминия сводятся к улучшению и модернизации уже существующих способов за счет оптимизации параметров или использования дополнительных операций очистки и обработки продукта. Отмечено, что в настоящее время известны электрохимические способы получения покрытий из оксида алюминия на поверхности алюминия. Достоинством этого способа является возможность получения оксида при низкой температуре, а также относительная простота его аппаратного оформления.

На основании обзора литературы выявлено, что сведения об электрохимическом способе получения порошка высокочистого оксида алюминия в солевом растворе в технической литературе отсутствуют. В связи с этим сформулированы задачи работы, требующие решения для достижения поставленной цели – создание эффективной технологической схемы получения высокочистого оксида алюминия электрохимическим способом.

В разделе 2 представлены результаты исследований процессов, протекающих при электрохимическом способе получения гидроксида алюминия.

Для исследований в качестве электродов применялись пластины из алюминия чистотой 99,996 % размером $5 \times 8 \times 0,5$ см. В качестве электролита использовался 3 %-ный раствор хлорида натрия в бидистиллированной воде при температуре 25°C .

Гальваностатическим методом исследован процесс анодной и катодной поляризации и построены поляризационные кривые, приведенные на рисунках 1, 2.

Известно, что процесс анодного окисления алюминия в водных растворах происходит с образованием не только трехвалентных ионов Al^{3+} , но также и одновалентных ионов Al^+ , что приводит к снижению средней валентности ионов алюминия.

Вид анодной поляризационной кривой растворения алюминия до одно- и трехвалентных ионов (рисунок 1) свидетельствует об изменении характера процессов, протекающих на аноде в зависимости от плотности тока.

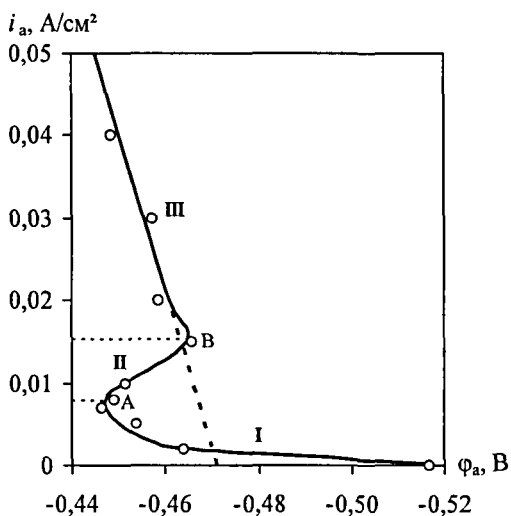


Рисунок 1 – Анодная поляризационная кривая

При плотности тока i_a до $0,008 \text{ A/cm}^2$ (участок I кривой, рисунок 1) потенциал анода ϕ_a возрастает. Поскольку плотность тока и, соответственно, скорость процесса на участке I малы, то гидроксид алюминия образуется в виде коллоидного раствора (золя) и визуалью обнаруживается в виде слабого помутнения раствора, а на поверхности анода наблюдается образование газовых пузырьков. Электрохимическое растворение алюминия происходит с образованием ионов Al^{3+} и Al^+ , недостающая степень окисления компенсируется за счет восстановления водорода из воды. Образование водорода свидетельствует о разложении воды по реакции: $\text{Al}^+ + 2\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\uparrow$. Рассчитанное по данной реакции удельное количество выделяющегося водорода к количеству образовавшегося гидроксида составляет примерно $125 \text{ см}^3/\text{г}$. Водород блокирует часть поверхности металла, что приводит к пассивации анода и увеличению его поляризации за счет торможения процесса растворения алюминия. При этом из-за уменьшения рабочей площади электрода действительная анодная плотность тока становится выше расчетной.

При плотности тока i_a от $0,008 \text{ A/cm}^2$ до $0,015 \text{ A/cm}^2$ (участок II кривой, рисунок 1) обнаруживается коагуляция коллоидного раствора и адсорбция водорода на образующемся в растворе продукте, что приводит к удалению водорода с поверхности анода. Развитие этих процессов приводит к тому, что в точке B анод полностью депассивирован, а действительная анодная плотность тока соответствует расчетной.

При плотности тока i_a выше $0,015 \text{ A/cm}^2$ (участок III кривой, рисунок 1) совместное образование ионов Al^{3+} и Al^+ продолжается. Активное образование гидроксида алюминия в растворе приводит к тому, что водород не закрывает поверхность анода, и при плотности тока выше $0,020 \text{ A/cm}^2$ его визуалью не обнаруживается на поверхности анода. Начиная с этого момента и далее, в растворе можно заметить дисперсный металлический алюминий сероватого цвета, который образуется за счет диспропорционирования ионов Al^+ при затруднении подвода воды к Al^+ через слой гидроксида. В дальнейшем дисперсный алюминий постепенно окисляется в электролите и при последующей термической обработке осадка гидроксида алюминия.

Таким образом, на основании построенной экспериментальной поляризационной кривой (рисунок 1) определено значение потенциала анода $-0,47$ В (показано пунктиром) при pH раствора в прианодном пространстве 7.

На катоде происходит электрохимическое восстановление ионов водорода и, в результате, накопление гидроксид-ионов в прикатодном пространстве. Катодная поляризационная кривая представлена на рисунке 2 сплошной линией и указывает на электрохимический характер поляризации.

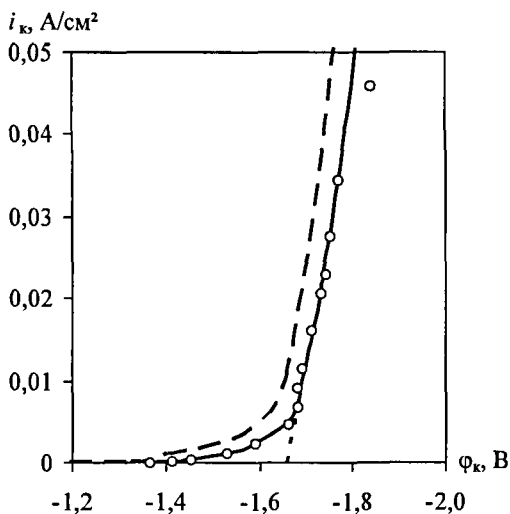


Рисунок 2 – Катодная поляризационная кривая

По построенной экспериментальной поляризационной кривой определен потенциал катода, который составляет $-1,66$ В (показано пунктиром). Следует учесть, что, во-первых, pH электролита в прикатодном пространстве во время эксперимента равно 14. При таком pH потенциал выделения водорода сильно отличается от стандартного ($\phi^\circ = 0$ В) и составляет $-0,826$ В. Во-вторых, перенапряжение водорода на алюминии зависит от плотности тока и еще больше сдвигает потенциал катода в отрицательную сторону. С учетом влияния этих двух

факторов построена расчетная поляризационная кривая выделения водорода на алюминии при $\text{pH} = 14$. Эта кривая показана на рисунке 2 прерывистой линией. Отличие экспериментальной кривой от расчетной объясняется присутствием в электролите катионов Na^+ . При этом поляризация катода увеличивается, и кривая сдвигается в отрицательную сторону.

В результате электрохимических процессов образования гидроксида алюминия на аноде и выделения водорода на катоде происходит снижение концентрации гидроксид-ионов в прианодном пространстве, и накопление в прикатодном. Следовательно, при электролизе непрерывно происходит перенос ионов OH^- от катода к аноду. В этом процессе участвуют катионы Na^+ .

Поскольку pH у поверхности катода равен 14, а у поверхности анода равен 7, то существует значительное превышение содержания гидроксид-ионов в прикатодном пространстве. Для обеспечения электронейтральности раствора происходит также перераспределение ионов Na^+ и Cl^- : содержание катионов Na^+ в прикатодном пространстве становится равным содержанию анионов OH^- , а анионы Cl^- компенсируют заряд катионов Al^{3+} в прианодном пространстве. Таким образом, создается перенос заряда ионами, а также направленное движение веществ из приэлектродных пространств вглубь электролита (NaOH из прикатодного и AlCl_3 из прианодного) и их взаимодействию в точке контакта с образованием гидроксида алюминия. Высвободившиеся ионы Na^+ и Cl^- вновь участвуют в переносе заряда и обеспечении протекания электрического тока через электролит: катионы Na^+ движутся в направлении катода, а анионы Cl^- в направлении анода.

В результате динамического равновесия переноса ионов и нейтральных веществ в электролите, схематично представленного на рисунке 3, в прикатодном пространстве и в объеме электролита возникает избыток NaOH . Отмечено, что при продолжительном ведении электролиза значение pH в объеме электролита достигает 10.

Поскольку при $\text{pH} > 10$ резко возрастает растворимость Al_2O_3 в электролите, а при $\text{pH} > 12$ становятся устойчивыми гидроксокомплексы алюминия, например $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, то избыток NaOH начинает растворять оксидную пленку на поверхности

катода с образованием тетрагидроксоалюмината (III) натрия $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Без защитной пленки металлический алюминий легко взаимодействует с водой с образованием гидроксида, а при нехватке воды за счет вытеснения электролита с поверхности металла частичками твердой фазы — с образованием оксида алюминия, формирующего новый защитный слой.

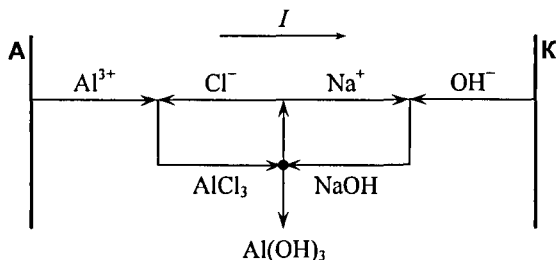


Рисунок 3 – Схема динамического равновесия в электролите

При снижении pH $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ будет распадаться, следовательно, его образование стабилизирует pH электролита и приводит к устойчивому протеканию химического процесса растворения катода.

Исследование влияния плотности тока на выход продукта, проведенное методом гальваностатической кулонометрии, показало, что удельный выход продукта на аноде прямо пропорционален плотности тока, а удельный выход продукта на катоде от плотности тока не зависит. Это подтверждает электрохимическую природу образования продукта на аноде и химический характер взаимодействия на катоде.

Кинетика анодного электрохимического процесса определяется эффективным выходом по току на аноде. Эффективный выход по току, рассчитанный с использованием стандартного значения электрохимического эквивалента трехвалентного алюминия ($k_{\text{Al}} = 0,335 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$), является сравнительной величиной для оценки превышения выхода продукта от теоретического, рассчитанного по закону Фарадея.

Зависимость эффективного выхода по току на аноде от плотности тока имеет вид горизонтальной прямой линии (рисунок 4), что указывает на электрохимический характер кинетики анодного процесса, а именно, совместное образование ионов Al^{3+} и Al^+ без диффузионных затруднений. При этом плотность тока не оказывает влияние на соотношение выделяющихся ионов алюминия разной валентности. Эффективный выход по току на аноде составляет около 117 %, что при плотности тока $0,030 \text{ A/cm}^2$ соответствует образованию $223 \text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ оксида алюминия с поверхности анода.

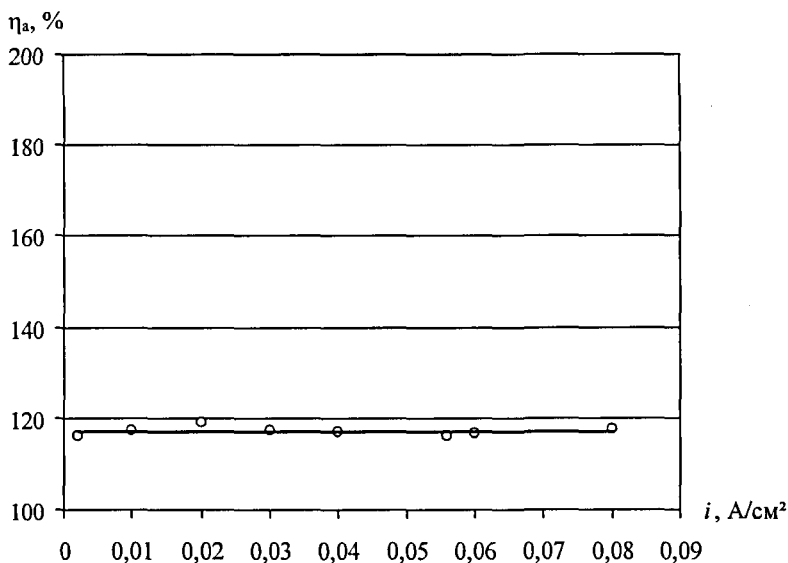


Рисунок 4 – Зависимость эффективного выхода по току на аноде от плотности тока

Если принять действительный выход по току за 100 %, то средняя валентность ионов алюминия в проведенном эксперименте составит 2,56, что соответствует образованию 78 % ионов Al^{3+} и 22 % ионов Al^+ .

На поверхности металла протекает следующая реакция:



Равновесие этой реакции не зависит от плотности тока и приводит к устойчивому значению средней валентности ионов алюминия и постоянству эффективного анодного выхода по току.

Как правило, общий выход продукта принимают равным сумме анодного и катодного выходов и целиком относят на результат протекания электрического тока, ввиду невозможности разделения продукта на анодный и катодный. В нашем случае, поскольку на катоде электрический ток затрачивается на выделение водорода, а продукт образуется химически, то при расчете величины общего выхода по току учитывается результат химической реакции, и эту величину мы называем кажущейся. Зависимость кажущегося выхода по току от плотности тока представлена на рисунке 5.

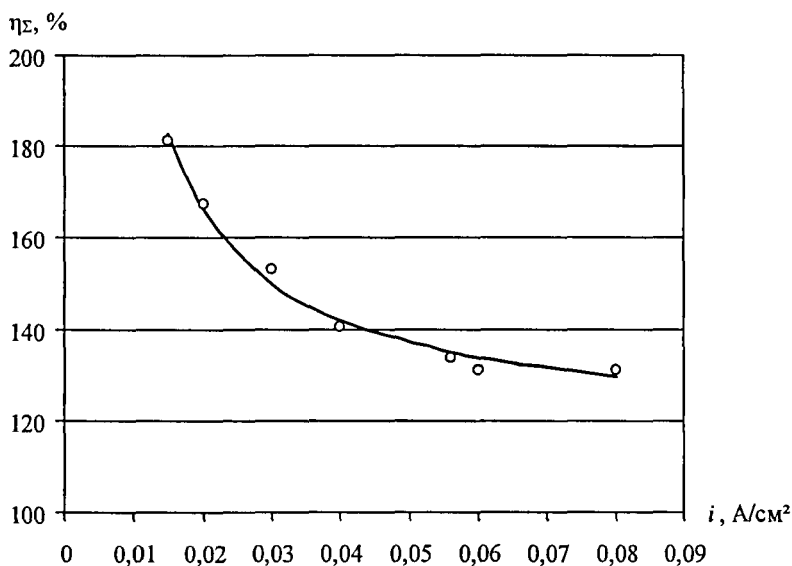


Рисунок 5 – Зависимость кажущегося выхода по току от плотности тока

Выход продукта снижается при увеличении плотности тока за счет снижения эффективности химического процесса на катоде. При плотности тока на электродах

0,030 А/см² кажущийся выход по току составляет примерно 150 %, а общий выход продукта в пересчете на оксид алюминия равен 285 г/м²·ч.

Таким образом, выход по току на аноде не меняется от плотности тока и связан с совместным электрохимическим образованием ионов Al^{3+} и Al^+ , а высокий кажущийся выход по току обусловлен химическим окислением материала катода в щелочной среде.

При исследованиях электродных процессов обнаружено, что с течением времени происходит изменение структуры и размера частиц гидроксида алюминия в результате старения раствора.

В результате исследования кинетики укрупнения частиц показано, что старение раствора является многостадийным процессом. Получена зависимость размера частиц гидроксида алюминия от продолжительности старения, представленная на рисунке 6.

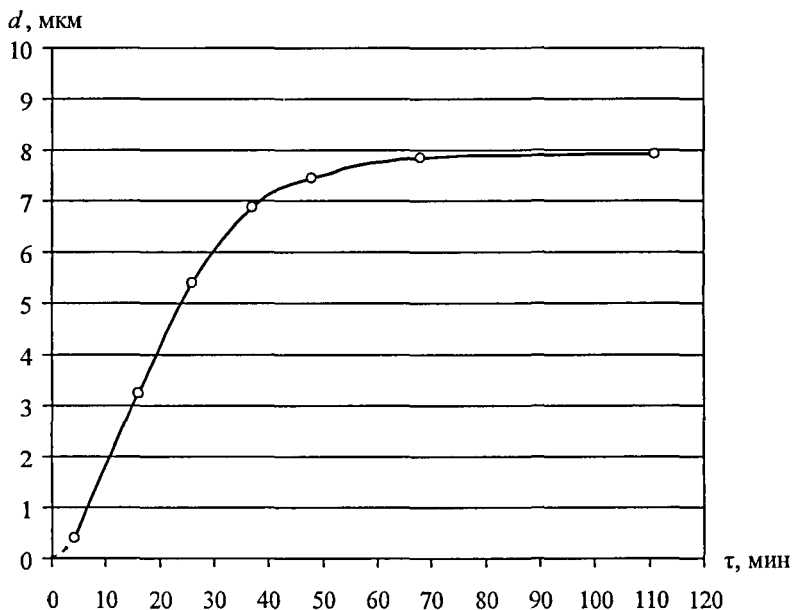
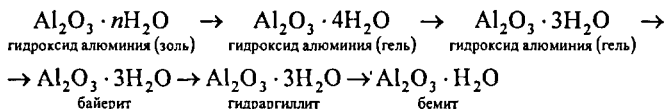


Рисунок 6 – Зависимость размера частиц от продолжительности старения

На основании известных в настоящее время превращений гидроксида алюминия предложена следующая схема старения раствора:



В начальный период электролиза наблюдается образование и всплытие на поверхность гелеобразного материала, что указывает на быстроту протекания первого этапа старения (в пределах одной минуты). Последующее образование гидроксида способствует протеканию второго этапа старения, и через несколько минут гель в результате синерезиса уплотняется до более устойчивой структуры трехводного оксида алюминия. Такая структура гидроксида алюминия приводит к образованию первых частицы байерита, которые при росте и оседании разрушают гелевую структуру. Эти частицы интенсивно растут в течение первых 30–40 мин, достигая размера около 7 мкм (рисунок 6).

Затем темп роста замедляется, гидроксид переходит в устойчивую форму гидрагиллита, а размер частиц после двух часов старения приближается к 8 мкм. Дальнейшего увеличения размера частиц не происходит, а анализы, проведенные в течение нескольких последующих суток, показывают незначительное, в пределах 0,2–0,5 мкм, уменьшение их размера, которое связано с механическим истиранием частиц при перемешивании раствора.

В результате старения происходит необратимое изменение молекулярной структуры и свойств образующегося гидроксида алюминия. Изменяется размер и плотность частиц и, как следствие, их способность к осаждению.

Исследование влияния плотности тока на размер частиц показало, что существует оптимальное значение плотности тока, при которой частицы получают максимального размера. Зависимость размера частиц после 40 мин старения раствора от плотности тока при электролизе представлена на рисунке 7.

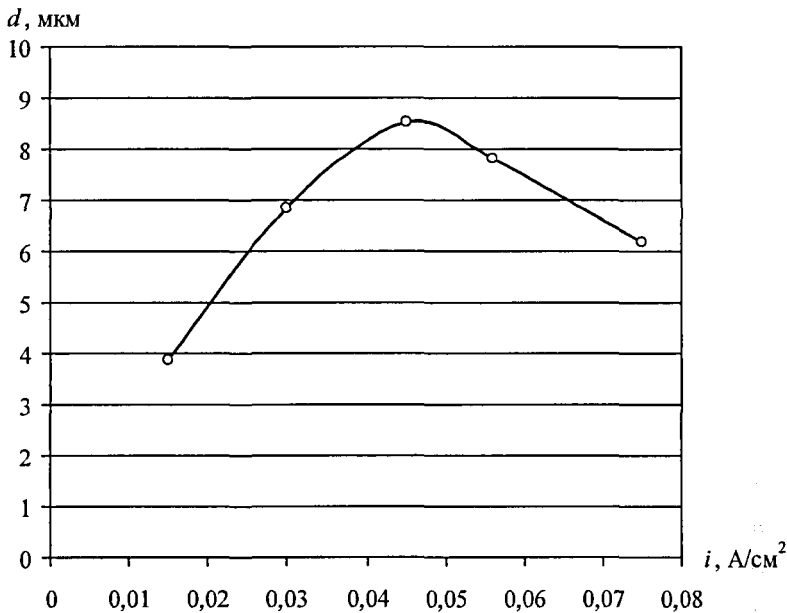


Рисунок 7 – Зависимость размера частиц от плотности тока

При повышении плотности тока до $0,045 \text{ А/см}^2$ наблюдается увеличение размера частиц, что объясняется формированием более устойчивой пленки коллоидного раствора на поверхности анода. Гель образуется в виде более плотной структуры, а размер частиц байерита и, в последствии, гидраргиллита становится тем больше, чем больше было исходное гелевое образование.

При плотности тока около $0,045 \text{ А/см}^2$ достигается оптимальное соотношение скоростей образования материала и старения раствора. При этом формируется устойчивая структура раствора, что приводит к образованию частиц гидроксида алюминия размером 8–8,5 мкм.

При плотности тока выше $0,045 \text{ А/см}^2$, наряду с образованием гидроксида, в раствор в заметном количестве переходят частички металла, которые образуются на аноде за счет диспропорционирования ионов Al^+ . В ячейке накапливается большое количество гидроксида, который обвалакивает частички металла и препятствует их

окислению водой. Окисление мелкодисперсного алюминия в такой ситуации может занять значительное время. Это подтверждается экспериментально обнаруженным эффектом выделения водорода в электролизере в течение 1–2 суток после отключения электрического тока. Наличие в растворе нескольких фаз и образование водорода в нем препятствует формированию устойчивой структуры раствора и приводит к нарушению процесса старения. Гелевая структура при этом не образуется, и рост частиц гидроксида происходит хаотично. Это подтверждается большей размытостью функции распределения гранулометрического состава для образцов, полученных при плотностях тока выше $0,045 \text{ A/cm}^2$, причем до плотности тока $0,056 \text{ A/cm}^2$ отклонения невелики, менее 0,5 % по шкале вероятности, но при дальнейшем увеличении плотности тока до $0,075 \text{ A/cm}^2$ эти отклонения увеличиваются до 2 %.

Таким образом, максимальный размер частиц гидроксида алюминия 8–9 мкм достигается при плотности тока во время электролиза $0,045 \text{ A/cm}^2$ и продолжительности старения 30–40 мин.

В разделе 3 представлена технологическая часть работы, которая направлена на разработку электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты.

Разработана конструкция электролизной установки, включающая два электролизера, сборную емкость, насос и контур циркуляции электролита. Принципиальная схема электролизной установки показана на рисунке 8.

Принцип действия установки заключается в осуществлении циркуляции электролита во внешнем относительно электролизеров контуре и отделении осадка гидроксида алюминия в сборной емкости.

Продуктом электролиза является гидроксид алюминия, но его осаждение затруднено в начальный период из-за низкой плотности и малой крупности частиц. Для увеличения производительности и избежания забивания электролизных ванн мелкодисперсным гидроксидом необходимо интенсивное перемешивание электролита и непрерывный отбор гидроксида. Наличие сборной емкости позволяет

преодолеть указанные затруднения и обеспечить образование и уплотнение осадка гидроксида алюминия в непрерывном режиме, а также сформировать технологический запас.

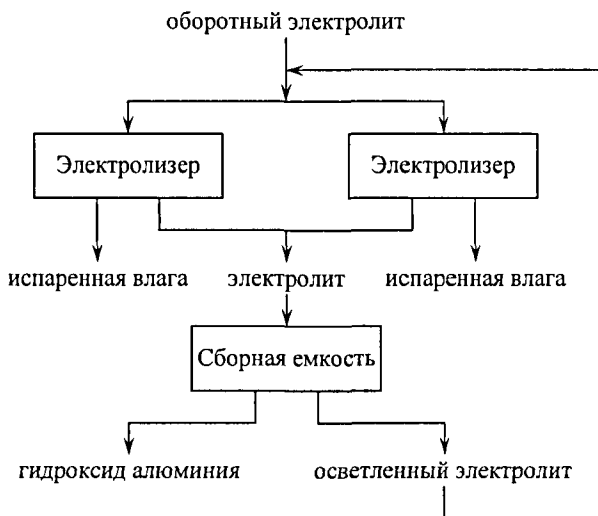


Рисунок 8 – Принципиальная схема электролизной установки

Использование оборотного электролита, поступающего с фильтрации и промывки гидроксида, позволяет восполнять потери воды и минимизировать потери соли.

Для обеспечения удобства технического обслуживания и ремонта, поддержания непрерывности процесса и снижения затрат установка включает два электролизера на одну сборную емкость.

Электролизер предназначен для получения гидроксида алюминия электрохимическим окислением металлического алюминия. Электролиз осуществляется при температуре до 90 °С в водном солевом или щелочном растворе.

Важнейшим фактором, лимитирующим повышение удельной

производительности ванн, является циркуляция электролита. При плотностях тока порядка 0,04–0,05 А/см² и выше обычная организация циркуляции уже не может обеспечить нужное качество осадка. Поэтому приходится идти на изменение конструкции ванны и создание принудительной интенсивной подачи раствора вдоль поверхности электродов. Одним из вариантов такого оформления процесса является конструкция ванны с встроенной системой подачи электролита под напором в межэлектродное пространство и выводом его через сливное отверстие ванны. При высокой скорости движения раствора осадок выносится из ванны и отделяется от электролита в сборной расширительной емкости.

Электролизер состоит из ванны, изготовленной из полиэтилена и заключенной в стальной каркас, крепежных элементов, позволяющих устанавливать электроды в виде чушек в ванну и регулировать межэлектродное расстояние и положение электродов по высоте, и системы силовых линий и токоподводов, обеспечивающей подвод тока от источника питания к электродам.

Электролизер подключается к реверсивному источнику постоянного тока, позволяющему регулировать силу тока на ванне и устанавливать интервал смены полярности выходного тока.

Для осуществления интенсивного принудительного перемешивания электролита в ванну устанавливается гидравлический контур с отверстиями, в который под давлением подается оборотный раствор.

Сборная расширительная емкость служит для отделения осадка гидроксида алюминия от потока суспензии, поступающей от двух электролизеров (см. рисунок 8) и возврата осветленного электролита в электролизеры.

Принцип разделения отбираемой из электролизера смеси на твердую и жидкую составляющие заключается в гравитационном осаждении частиц гидроксида алюминия в восходящем потоке электролита. Поскольку осадок состоит из частиц разной крупности, и они имеют разную скорость осаждения, то за счет регулирования скорости восходящего потока электролита можно обеспечить осаждение крупных частиц, а более мелкие частицы будут возвращаться в электролизеры, где будет происходить их рост и агломерация. В результате, в

сборной емкости будут отделяться только те частицы, размер которых будет больше критического.

Разработана методика и проведены тепловой и электрический расчеты электролизной установки. Составлен тепловой баланс и предложены меры по регулированию теплового режима установки.

Дано описание технологического процесса. Составлена технологическая схема производства и проведен расчет материального баланса, результаты которого отражены на схеме, представленной на рисунке 9.

Предложена принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения оксида алюминия высокой чистоты, включающая три стадии:

- 1) подготовка сырья, материалов, энергоресурсов;
- 2) электролитическое получение и отделение гидроксида алюминия;
- 3) термическое получение оксида алюминия.

Опытно-промышленные испытания технологии получения высокочистого оксида алюминия, пригодного в производстве монокристаллов лейкосапфиров по методу Вернейля, проведены на территории ООО «Корунд» (г. Дзержинск Нижегородской обл.) в цехе корундов.

В ходе испытаний создана опытно-промышленная установка для получения оксида алюминия, получена опытная партия продукта в количестве 120 кг, полученный продукт испытан в производстве монокристаллов лейкосапфиров по методу Вернейля.

В результате опытно-промышленных испытаний установлено:

1) предложенная технология получения оксида алюминия характеризуется более высокой производительностью, меньшей трудоемкостью и более высокой экологической безопасностью по сравнению с применяемой ранее технологией получения оксида алюминия из минерального сырья (квасцов);

2) полученный оксид алюминия соответствует по чистоте 99,99–99,995 %, массовая доля примесей не превышает, ppm:

Fe	Si	Mg	Ti	Cr	Ca	Cu	Ni	Na	Mn
<5	<5	<2	<2*	<2*	<10	<3	<2	<10	<0,2

* в сумме не более 3 ppm;

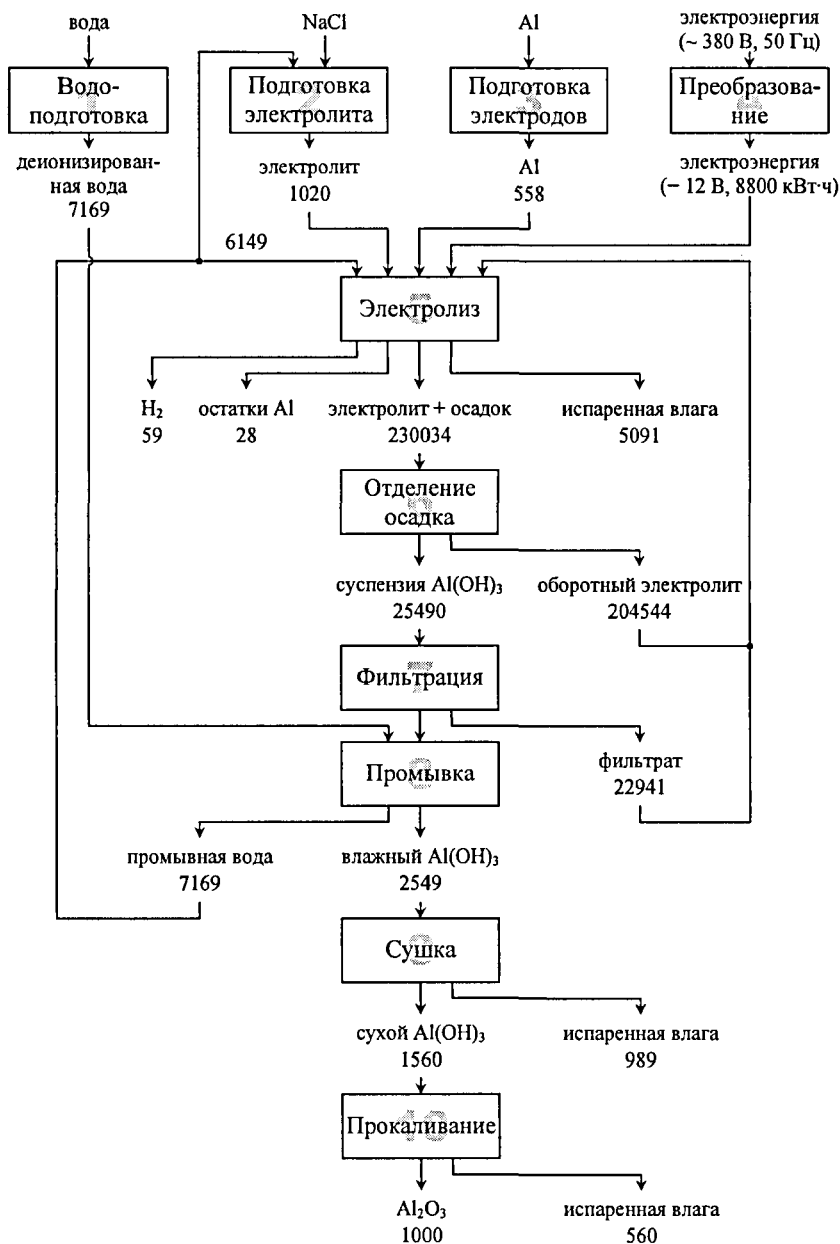


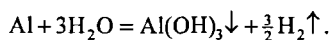
Рисунок 9 – Материальный баланс технологической схемы (в килограммах)

3) выращенные из данного оксида по методу Вернейля кристаллы удовлетворяют техническим требованиям, предъявляемым к кристаллам лейкосапфиров согласно ТУ 2657-036-72311668-2006, и могут быть использованы для тигельных методов выращивания кристаллов.

ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ существующих способов получения оксида алюминия, который показал, что до настоящего времени не найдено эффективной технологии его получения, обеспечивающей чистоту продукта, необходимую для производства лейкосапфиров, и высокую рентабельность производства.

2. Изучены электрохимические процессы при проведении электролиза. Основными являются: образование гидроксида алюминия на аноде и выделение водорода на катоде. Реакция суммарного процесса:



3. Методом снятия поляризационной кривой установлено, что анодный процесс состоит из двух этапов. При низкой плотности тока до $0,015 \text{ A}/\text{cm}^2$ химически образуется водород, который адсорбируется на частицах гидроксида алюминия и закрывает часть поверхности анода. Это приводит к пассивации электрода и увеличению поляризации. Повышение плотности тока выше $0,015 \text{ A}/\text{cm}^2$ приводит к увеличению скорости образования гидроксида алюминия и более интенсивному отводу его вместе с водородом вглубь электролита. При этом поверхность анода не пассивируется.

4. Вид анодной поляризационной кривой указывает на электрохимический характер кинетики электродного процесса. Эффективный анодный выход по току составляет 117 % и говорит о совместном образовании ионов Al^{3+} и Al^+ в соотношении 78 % Al^{3+} и 22 % Al^+ .

5. Установлено, что выделение водорода на катоде происходит при равновесном потенциале $-1,66 \text{ В}$. Это указывает на увеличение pH в прикатодном пространстве до 14. При этом активируется поверхность металла за счет

растворения оксидной пленки. Химическое взаимодействие алюминия с водой приводит к образованию гидроксида алюминия на катоде.

6. Суммарный удельный выход продукта при плотности тока $0,03 \text{ A/cm}^2$ и температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $285 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$ в пересчете на оксид алюминия, что соответствует кажущемуся выходу по току 150% .

7. По предложенной схеме старение раствора гидроксида алюминия происходит от коллоидного состояния до образования Al(OH)_3 в форме гидраргиллита и приводит к разделению твердой и жидкой фаз за счет поэтапного увеличения плотности осадка. Продолжительность старения составляет $30\text{--}40$ мин. Оптимальная плотность тока, позволяющая достичь максимального размера частиц гидроксида алюминия $8\text{--}9$ мкм, составляет $0,045 \text{ A/cm}^2$.

8. Разработана конструкция электролизной установки, включающая два электролизера, сборную емкость, насос и контур циркуляции электролита. Производительность установки по оксиду алюминия составляет $2,66 \text{ кг/ч}$.

9. Дано описание технологического процесса. Составлена технологическая схема производства и проведен расчет материального баланса.

Предложена принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения оксида алюминия высокой чистоты, включающая три стадии:

- 1) подготовка сырья, материалов, энергоресурсов;
- 2) электролитическое получение и отделение гидроксида алюминия;
- 3) термическое получение оксида алюминия.

10. Проведены опытно-промышленные испытания разработанной технологии, в ходе которых создана опытно-промышленная установка для получения оксида алюминия, получена опытная партия продукта в количестве 120 кг , полученный продукт испытан в производстве монокристаллов лейкосапфинов по методу Вернейля. В результате опытно-промышленных испытаний установлено, что полученный оксид алюминия соответствует по чистоте $99,99\text{--}99,995 \%$, а выращенные из него кристаллы удовлетворяют техническим требованиям, предъявляемым к кристаллам лейкосапфинов, и могут быть использованы для тигельных методов выращивания кристаллов.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

1. **Лысенко, А. П.** Сырьё для лейкосапфиров [Текст] / А. П. Лысенко, Ю. Г. Серёдкин, Г. С. Зенькович // *Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы* : сб. тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. / Моск. ин-т стали и сплавов. – М., 2009. – С. 320–321.

2. **Лысенко, А. П.** Электролитический способ получения Al_2O_3 чистотой 99,99–99,999 % [Текст] / А. П. Лысенко, Ю. Г. Серёдкин, Г. С. Зенькович // *Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы* : сб. тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. / Моск. ин-т стали и сплавов. – М., 2009. – С. 322–323.

3. **Лысенко, А. П.** Механизм электролитического получения оксида алюминия, пригодного для производства монокристаллов корунда [Текст] / А. П. Лысенко, Ю. Г. Серёдкин // *Технология металлов*. – 2009. – № 12. – С. 7–11.

4. Пат. **2366608** Российская Федерация, МПК⁷ С 01 F 7/42. Способ получения оксида алюминия, пригодного для производства монокристаллов корунда [Текст] / Лысенко А. П., Бекишев В. А., Серёдкин Ю. Г., Зенькович Г. С. ; заявители и патентообладатели Лысенко А. П., Бекишев В. А., Серёдкин Ю. Г. – № 2008118117/15 ; заявл. 08.05.08 ; опубл. 10.09.09, Бюл. № 25. – 5 с.

