

Контроль состава электролита алюминиевого производства

1. Определение криолитового отношения (КО)



Методика рентгенодифракционного определения КО основана на измерении концентраций кристаллических минеральных фаз: криолита (Na_3AlF_6), хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), веберита ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$), нейборита (NaMgF_3), кальциевых криолитов ($\text{NaF} \cdot 1.5\text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$ и $\text{NaF} \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$) в охлажденной пробе электролита

Рис.1. Рабочее место лаборанта

Основная доля кристаллических фаз (от 60 до 90% в сумме) в электролите приходится на криолит и хиолит. Соотношение этих фаз в большей степени определяет область значения КО электролита.

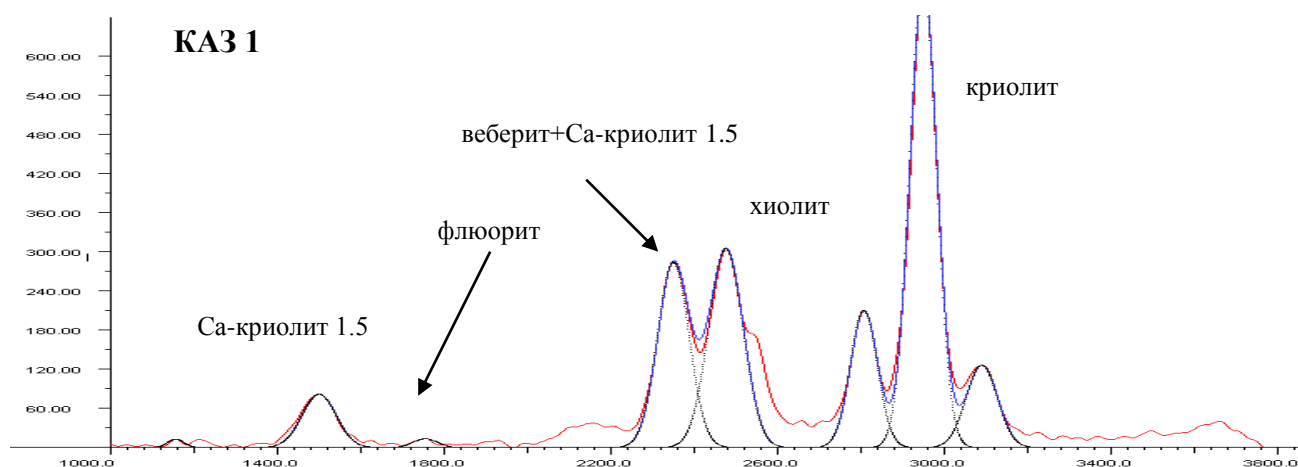


Рис.2. Дифрактограмма электролита КАЗ 1;

Каждая фаза представлена на дифрактограмме хотя бы одной аналитической линией. Калибровка проводится с использованием образцов СОП электролита по шести основным фазам: криолит, хиолит, веберит, флюорит, Са-криолит 1,0 и полуторный Са-криолит.

Кристаллическими фазами, содержащими магний, являются веберит ($\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$) и в пробах с К.О. более 2,8 - нейборит (NaMgF_3). Содержание MgF_2 рассчитывается из его содержания в веберите.

Кальций обнаруживается в составе трех фаз: кальциевых криолитов ($\text{NaF} \cdot 1.5\text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$ и $\text{NaF} \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{AlF}_3$) и флюорита (CaF_2). Содержание кальциевых криолитов используется для расчета К.О., а общее содержание фторида кальция определяется рентгенофлуоресцентным методом.

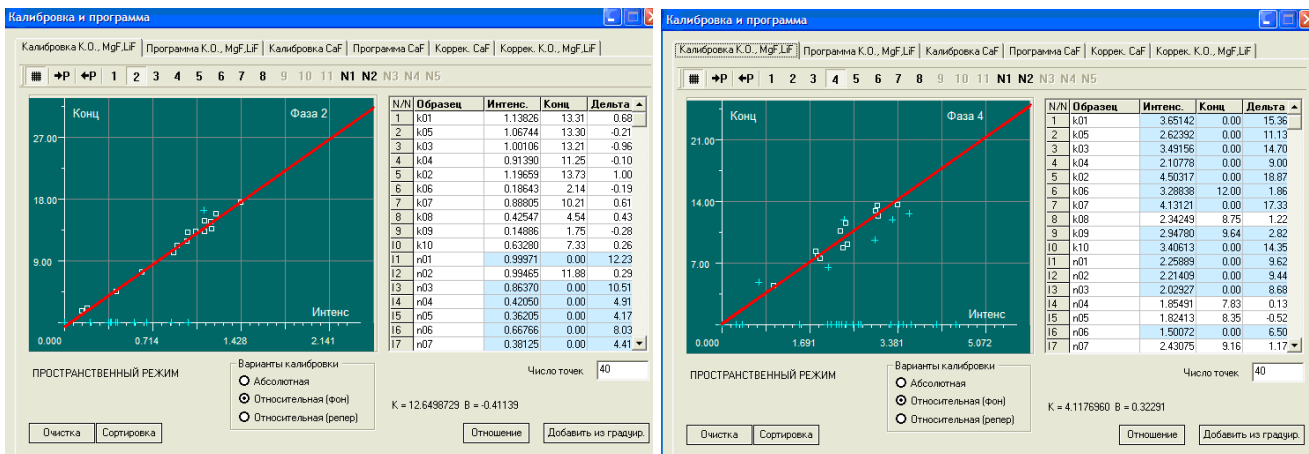
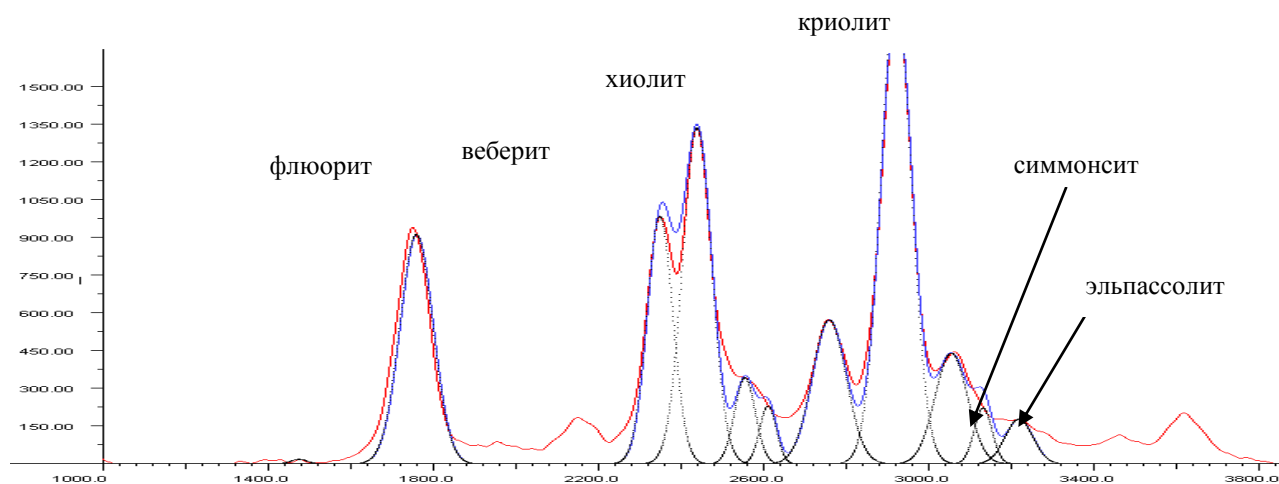


Рис.3. Окно КАЛИБРОВКА аналитической программы измерения КО. Калибровочные графики криолита и хиолита,

В тоже время, в ряде образцов некоторых заводов присутствуют фазы калиевого криолита – эльпассолита (K_2NaAlF_6) и литиевого криолита – симмонсита ($LiNa_2AlF_6$). При необходимости возможен учет этих фаз для анализа КО.

СОП Li8



Проведение анализа



Пробоподготовка, включающая предварительное дробление всей пробы, истирание и запрессовку в кювету для измерения, должна обеспечивать однородность состава и оптимальную дисперсность частиц пробы (менее 40 микрон).

Съемный диск позволяет установить 10 проб. Время анализа одной пробы на КО составляет 80-120сек, полный анализ (КО, фториды кальция и магния) 120-180сек., что позволяет анализировать до 180 проб в смену.

Рис.4. Столик автоматического сменщика и сменный диск с пробами



Все измерения и вычислительные процедуры автоматизированы. Результаты измерений отображаются на мониторе и сохраняются в протоколе и базе данных.

В таблице 1 Сравнение результатов анализа К.О. СОПов различных заводов на ДНР «Дифрей»

Образец	Значение СОП		Δ (аттест.- измер)	Образец	Значение СОП		Δ (аттест.- измер)
	Аттестованное	Измеренное			Аттестованное	Измеренное	
Браз1	2,16	2,16±0,01	0,00	Каз8	2,50	2,51±0,01	0,01
Браз2	2,22	2,24±0,01	-0,02	Каз9	2,69	2,68±0,01	-0,01
Браз3	2,31	2,33±0,01	-0,02	Каз10	2,44	2,44±0,01	0,00
Браз4	2,29	2,29±0,01	0,00	Наз1	2,23	2,24±0,01	0,01
Браз5	2,53	2,54±0,01	-0,01	Наз2	2,22	2,23±0,01	0,01
Браз6	2,63	2,63±0,01	0,00	Наз3	2,42	2,43±0,01	0,01
Браз7	2,72	2,73±0,02	-0,01	Наз4	2,57	2,57±0,01	0,00
Браз8	2,82	2,83±0,02	-0,01	Наз5	2,56	2,58±0,01	0,02
Браз9	2,87	2,88±0,01	-0,01	Наз6	2,60	2,60±0,02	0,00
Браз10	2,94	3,00±0,01	-0,06	Наз7	2,68	2,67±0,02	-0,01
Каз1	2,31	2,31±0,01	0,00	Наз8	2,83	2,83±0,04	0,00
Каз2	2,32	2,28±0,01	0,04	Наз9	2,94	2,93±0,01	-0,01
Каз3	2,38	2,36±0,01	0,02	Краз1222	2,19	2,21±0,01	0,02
Каз4	2,26	2,29±0,01	-0,03	Краз1237	2,33	2,33±0,01	0,00
Каз5	2,47	2,49±0,01	-0,02	Краз1261	2,51	2,47±0,01	-0,04
Каз6	2,62	2,63±0,02	-0,01	Краз1269	2,40	2,39±0,01	-0,01
Каз7	2,36	2,36±0,02	0,00	Краз1277	2,30	2,29±0,01	-0,01

Погрешность измерений (при доверительной вероятности $P=0,95$) соответствует следующим характеристикам: показатель повторяемости $\sigma_r = 0,013$, показатель внутрिलाбораторной прецизионности $\sigma_R = 0,012$, показатель точности методики анализа $\pm\Delta_l = 0,036$

2. Определение содержания глинозема в электролите

Аналитическая линия альфа-фазы глинозема регистрируется в том же угловом диапазоне, что и участок спектра для анализа электролита. Это дает возможность по количеству альфа-фазы в электролите определять содержание в нем глинозема.

