

КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЕГКИХ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

1 Класифікація легких кольорових металів

Завдяки унікальному поєднанню властивостей легкі кольорові метали – одні з найважливіших конструкційних матеріалів.

За традиційною класифікацією до легких відносять одинадцять наступних металів, густина яких у твердому стані знаходиться в межах від $0,534 \text{ г/см}^3$ до $3,6 \text{ г/см}^3$ (рис. 1).



Рисунок 1 – Класифікація легких кольорових металів

2 Загальна характеристика легких кольорових металів

Легкі метали мають спільність ряду фізико-хімічних властивостей, що поєднує їх і в металургії:

- велику хімічну активність;
- енергії утворення їхніх сполук з киснем, галоїдами, сіркою і вуглецем дуже великі;
- в електрохімічному ряді напруг вони займають місця найбільш електронегативних елементів.

3 Промислові способи одержання легких металів

Промисловими способами одержання легких металів є:

1. електролітичний;
2. металотермічний;
3. карботермічний (електротермічний).

Особливості сучасних електролітичних виробництв легких металів:

- складний, багатоопераційний характер;
- висока енергоємність;
- жорсткі вимоги до якості всіх компонентів майбутнього розплаву.

Серед легких металів особливе місце займає алюміній. Помітно уступають йому магній і берилій, що також мають важливе промислове значення. Ще менше значення мають кальцій і барій із лужноземельних металів і літій і натрій – з лужних металів.

МЕТАЛУРГІЯ ПЕРВИННОГО АЛЮМІНІЮ

План лекції

- 1 Властивості алюмінію.
- 2 Геохімія і мінералогія алюмінію.
- 3 Види алюмінієвих руд, їхній генезис, склад і родовища.
- 4 Фізико-хімічні властивості оксидів і гідроксидів алюмінію.
- 5 Будова та властивості алюмінатних розчинів.
- 6 Ізотерма розчинності Al_2O_3 у лужному розчині.
- 7 Способи виробництва глинозему.
- 8 Виробництво глинозему способом Байєра.

1 Властивості алюмінію

Алюміній – хімічний елемент третьої групи Періодичної системи елементів ім. Д.І. Менделєєва.

Його порядковий номер 13,
атомна маса 26,9815.

Кристалічні гратка алюмінію – гранецентрований куб з довжиною ребра 0,404 нм.

У вільному стані (загальна речовина) алюміній – метал сріблясто-білого кольору.

Атом алюмінію має конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

Найважливіші фізико-хімічні властивості алюмінію:

густина твердого технічної чистоти (20 °С), г/см ³	2,703
густина твердого високої чистоти (20 °С), г/см ³	2,6989
густина рідкого (1000 °С), г/см ³	2,289
температура плавлення технічної чистоти, °С	658
температура плавлення високої чистоти, °С	660,24
температура кипіння, °С	2500
питома теплота плавлення, Дж/г	389,7
питома теплоємність (600 °С), Дж/(г·°С)	1,217
питомий електричний опір, мкОм·м	0,0265
електрохімічний еквівалент, г/(А·год.)	0,3355
нормальний електродний потенціал, В	-1,67

2 Геохімія і мінералогія алюмінію

Вміст алюмінію в земній корі складає 8,13 %.

За даними академіка А.Е. Ферсмана, у природі нараховується близько 250 мінералів алюмінію.

У таблиці 1 приведені деякі мінерали алюмінію, що найбільш часто зустрічаються в природі.

3 Види алюмінієвих руд, їхній генезис, склад і родовища

До основних алюмінієвих руд відносяться:

- боксити,
- нефеліни,
- алуніти,
- каоліни (глини) і кіаніти,
- відходи збагачення,
- золи і шлаки металургійного виробництва.

Таблиця 1 – Алюмінійвмісні мінерали

Мінерал	Хімічна формула
Корунд	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Діаспор, беміт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або $\text{AlO}(\text{OH})$
Гібсит (гідраргіліт)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Al}(\text{OH})_3$
Кіаніт, андалузит, дистен, силіманіт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
Каолініт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Гідрослюда (мусковіт),	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Слюда	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
Алуніт	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$
Нефелін	$(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Лейцит	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
Ортоклаз, польовий шпат	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Альбіт	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Боксити – складна гірська порода, що містить оксиди і гідроксиди Al, Fe, Si і Ti. Як домішки постійно присутні карбонати Ca і Mg, гідросилікати (хлорити), сульфідні і сульфатні (у першу чергу Fe) і органічні сполуки (гуміни і бітуми).

Мінералогічний склад бокситів дуже складний (близько 100 мінералів),

Породотвірними є:

- діаспор, беміт,
- гідраргіліт,
- кальцит,
- сидерит,
- гематит,
- гетит,
- пірит і деякі інші.

Залежно від мінералогічної форми гідроксиду алюмінію поділяють боксити:

- моногідратні (бемітові, діаспорові);
- тригідратні (гідраргілітові)
- змішані (беміто-гідраргілітові, беміто-діаспорові);
- безводні або маловодні (корундові) боксити.

Для оцінки якості бокситів використовують:

- *Силіційний модуль* μ_{Si} – відношення вмісту Al_2O_3 до SiO_2 по масі:

$$\mu_{Si} = \frac{a}{s},$$

де a , s – вміст оксидів алюмінію та кремнію у бокситі, %.

- *«Розкривання» бокситу* – легкість вилучення з нього глинозему;
- *Комплексний показник якості Б*, %:

$$B = a - 2 \cdot s.$$

За походженням (генезисові) боксити поділяються на дві основні групи:

- залишкові (латеритові) – утворилися внаслідок вивітрювання алюмосилікатів, характеризуються перевагою гібситових рудних тіл з високим модулем, відкритий спосіб видобутку;
- осадові – складаються з декількох шарів, що розрізняються за значенням модуля, за формою глиноземвмісних сполук, найчастіше у вигляді важкорозкриваного діаспора, підземний видобуток, механічне збагачення утруднене.

Нефеліни

Основний породотвірний мінерал – нефелін $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Основні види нефелінових руд:

1. нефеліновий концентрат (не менше 95% нефеліну);
2. нефелінові уртити (в середньому 85% нефеліну);

3. нефелінові сієніти.

Нефелінові руди і концентрати характеризуються відносно невеликим вмістом оксиду алюмінію (до 30%) при високому вмісті кремнезему (більш 40%).

Алуніти

Алуніти становлять інтерес при комплексній переробці.

Вміст алуніту в руді складає до 55 %, решта – кварц і каолінит.

Природний алуніт, поряд з калієвим лугом, містить також і натрієвий.

Більш повно хімічний склад алуніту описує формула $(K,Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$.

Каоліни і глини

Каоліни і глини – найбільш розповсюджені глиноземвмісні породи; розрізняються між собою кількістю домішок кварцу, оксидів Ca, Mg, Fe.

Для промислового виробництва придатні глини, що містять або мають після збагачення 30–32% Al_2O_3 , не більш 2–3% Fe_2O_3 . Глини можуть використовуватися для одержання силікоалюмінію карботермічним відновленням і є сировиною для одержання глинозему (кислотними способами і способом спікання).

Кіаніти – поряд з іншими силікатами алюмінію є перспективним видом сировини; можуть використовуватися для одержання силікоалюмінію і високоглиноземистих вогнетривів.

Переробка відходів

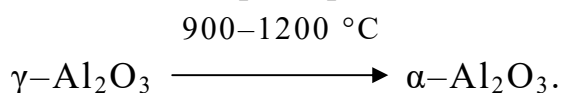
Резервом для розширення сировинної бази є відходи збагачення – хвости від флотаційного збагачення сульфідних (мідних) руд; золи і мінеральну частину вугіль і глиноземисті шлаки від відбудовної плавки залізних руд.

4 Фізико-хімічні властивості оксидів і гідроксидів алюмінію

Для безводного оксиду алюмінію виявлено кілька поліморфних модифікацій:

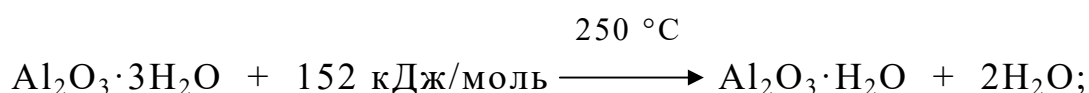
- $\alpha-Al_2O_3$ або **корунд** – єдина безводна форма оксиду алюмінію, в мінералогічній шкалі Мооса займає дев'яте місце; густина 3,9–4,0 г/см³, температура плавлення 2050 °С, кипіння 3400–3700 °С, найбільше хімічно стійок щодо багатьох хімічних реагентів і розплавів;
- $\gamma-Al_2O_3$ (**гамма-глинозем**) – одержують зневодненням гібситу, байєриту і беміту при 400–950 °С, відрізняється великою дисперсністю і

гігроскопічністю, амфотерністю, густина 3,22–3,77 г/см³. При нагріванні γ -Al₂O₃ починає перетворюватися в α -Al₂O₃:

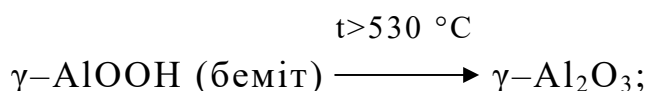


Гідроксид алюмінію відомий у виді наступних форм:

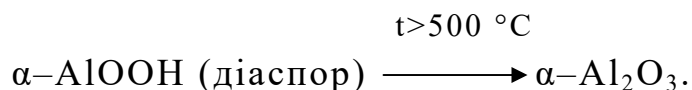
- **гібсит (гідраргіліт)** Al(OH)₃ або Al₂O₃·3H₂O — триводний оксид алюмінію, щільність 2,42 г/см³, твердість за шкалою Мооса 2,0-3,3; амфотерний, стійкий при температурі t<130-200 °С; при нагріванні перетворюється в беміт:



- **беміт** γ -AlOOH (Al₂O₃·H₂O) – поліморфний різновид одноводного оксиду алюмінію, утворюється при зневодненні гібситу при 250 °С, щільність 3,01–3,06 г/см³, твердість за шкалою Мооса 3,5-4,0; взаємодіє з лужними розчинами при 160-200 °С, при нагріванні на повітрі перетворюється в γ -Al₂O₃:



- **діаспор** α -AlOOH (Al₂O₃·H₂O) – друга поліморфна модифікація одноводного оксиду алюмінію, входить до складу бокситів, щільність 3,44 г/см³, твердість за шкалою Мооса 6,5-7,0; взаємодіє з лужними розчинами при t≥230 °С, з усіх розглянутих гідроксидів найбільше важкорозкриваний, при нагріванні на повітрі перетворюється в α -Al₂O₃:



- **байєрит** β -Al(OH)₃ (Al₂O₃·3H₂O) – друга поліморфна модифікація гідроксиду алюмінію, хитлива метастабільна сполука, у природі не зустрічається, щільність 2,50 г/см³, твердість за шкалою Мооса 2,48–2,53, в звичайних умовах поступово перетворюється в гібсит, у лужних розчинах байєрит розчиняється краще гібситу;

- **нордстрандит** – третя модифікація гідроксиду алюмінію, є прозорим кристалом моноклінної системи, щільність 2,436 г/см³, вперше була синтезована в 1956 р.

5 Будова та властивості алюмінатних розчинів

Природа лугу Na_2O може бути подвійною:

- **каустичний** луг (Na_2O) – входить до складу алюмінату $NaAl(OH)_4$ або є присутнім у розчині у формі $NaOH$;
- **карбонатний** (вуглекислий) луг (Na_2O) – знаходиться в розчині у вигляді Na_2CO_3 .

Важливим показником, що характеризує алюмінатний розчин, є його **модуль** – молярне відношення концентрацій Na_2O і Al_2O_3 в розчині. Розрізняють загальний $\alpha_{заг}$ і каустичний α_k модулі розчину.

Загальний модуль – молярне відношення концентрацій загального лугу і глинозему в розчині, **каустичний модуль** – молярне відношення концентрацій каустичного лугу і глинозему в розчині:

$$\alpha_{заг} = \frac{102 \cdot (Na_2O_{заг})}{62 \cdot (Al_2O_3)} = 1,645 \cdot \frac{(Na_2O_{заг})}{(Al_2O_3)},$$
$$\alpha_k = \frac{102 \cdot (Na_2O_k)}{62 \cdot (Al_2O_3)} = 1,645 \cdot \frac{(Na_2O_k)}{(Al_2O_3)},$$

де 102 і 62 – молекулярні маси Al_2O_3 і Na_2O відповідно.

Фактори, що впливають на стійкість розчинів:

1. концентрація розчину – розведені і концентровані розчини більш стійкі, ніж розчини середніх концентрацій;
 2. каустичний модуль (при $\alpha_k < 1$ алюмінатні розчини не можуть існувати, при $\alpha_k = 1,4-1,8$ розчини досить стійкі у виробничих умовах; при $\alpha_k \geq 3$ розчини стійкі протягом тривалого часу, мало чутливі до температурних змін);
 3. температура розчину – зі зниженням температури розпад алюмінатного розчину прискорюється. Однак максимальна швидкість розпаду відповідає температурі приблизно 30 °С; при подальшому зниженні температури швидкість розкладання алюмінатного розчину знову сповільнюється;
 4. додавання до розчину затравки гідроксиду Al
 5. обробка розчину вуглекислою
 6. механічне перемішування
 7. вміст у розчині SiO_2 і органічних домішок – підвищують стійкість алюмінатних розчинів.
- } прискорюють розкладання

Природа алюмінатних розчинів:

- *колоїдна гіпотеза* – алюмінатний розчин являє собою розчин їдкого натру з диспергованим у ньому колоїдом гідроксиду алюмінію, алюмінату натрію як хімічної сполуки в розчині немає;
- *колоїдно-хімічна гіпотеза* – алюмінатний розчин поряд з їдким натром і колоїдом гідроксиду алюмінію містить алюмінат натрію як хімічну сполуку;
- *хімічна гіпотеза* – розчин містить тільки алюмінат натрію, тобто алюмінатний розчин є справжнім (іонним) розчином алюмінату натрію.

Загальних точок зору на природу алюмінатних розчинів не знайдено.

6 Ізотерма розчинності Al_2O_3 у лужному розчині

У системі прямокутних координат $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$ змінення концентрації розчину при $\alpha_k = \text{const}$ графічно визначається прямою, що виходить з початку координат і має назву “*промінь ізокаустичного відношення*” – лінія 0–10 (рис.2).

Ізотерма розчинності гідроксиду алюмінію в розчині NaOH в залежності від концентрації розчину складається з двох гілок, що перетинаються в гострому максимумі. Максимум ізотерми відповідає моменту одержання розчину, рівноважного одночасно з гідроксидом і алюмінатом.

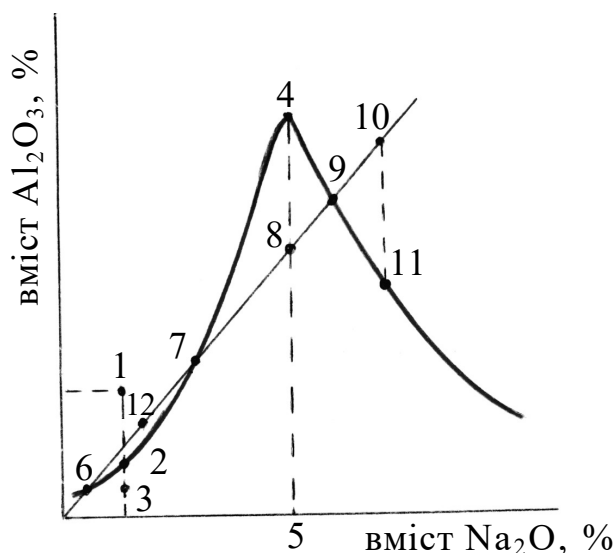


Рисунок 2 – Ізотерма розчинності Al_2O_3 у лужному розчині

7 Способи виробництва глинозему

Глинозем одержують у промисловості різними способами в залежності від складу і властивостей вихідної сировини. Ці способи можна підрозділити на лужні, кислотні і комбіновані кислотно-лужні. В даний час практично весь глинозем одержують лужними способами – гідрохімічними, термічними і комбінованими.

Найбільш широке застосування знайшов у промисловості **лужний гідрохімічний спосіб Байєра**. Способом Байєра переробляють високоякісні боксити з низьким вмістом кремнезему. Боксит обробляють лужним розчином. При цьому утворюється розчинний у воді алюмінат натрію. З розчину алюмінату натрію після відділення його від нерозчинних сполук (заліза, кремнію й ін.) виділяють гідроксид алюмінію. Лужний гідрохімічний спосіб застосовується також для переробки відновленої алунітової руди.

До **термічних** відносяться наступні способи виробництва глинозему: лужне спікання, безлужне спікання, відновна плавка.

Комбінований лужний спосіб виробництва глинозему може бути здійснений за двома схемами – паралельною і послідовною.

У **кислотних способах** обробкою алюмінієвої руди кислотою (сірчаною, соляною, азотною) одержують розчин алюмінієвої солі, з якої виділяють глинозем.

Комбіновані кислотно-лужні способи містять у собі дві гілки – кислотну і лужну. У кислотній гілці одержують «сирий» оксид алюмінію, тобто глинозем, забруднений домішками. «Сирий» оксид переробляють на чистий глинозем лужним способом.

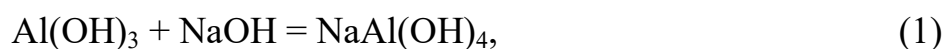
Кислотні і комбіновані кислотно-лужні способи мають істотні недоліки і в даний час практично не застосовуються.

8 Виробництво глинозему способом Байєра

Переробка бокситів за способом Байєра (рис. 3) являє собою замкнутий цикл, в основі якого лежить оборотна хімічна реакція:



а) для гібситу:



б) для беміту (діаспора):



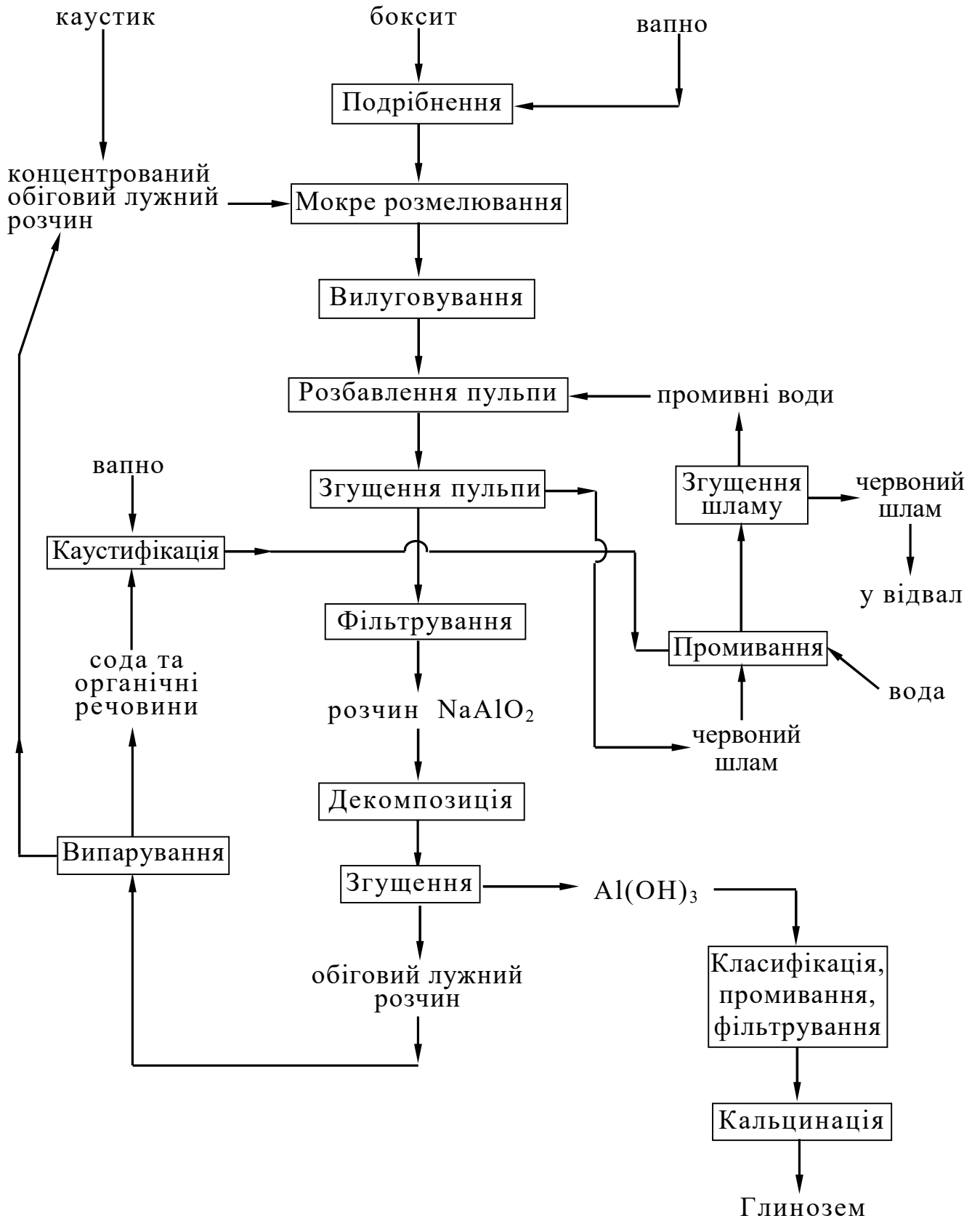
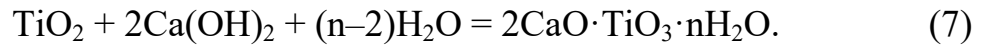
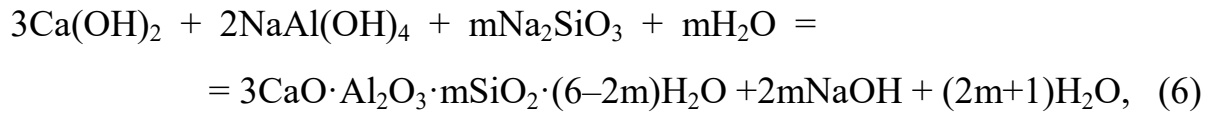
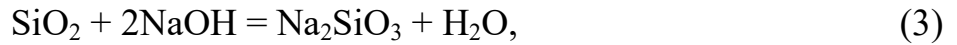


Рисунок 3 – Технологічна схема виробництва глинозему способом Байєра



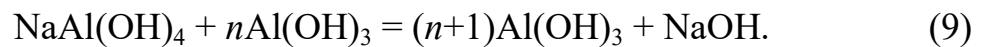
На швидкість і ступінь вилуговування глинозему з бокситу впливають наступні фактори:

- 1) температура вилуговування;
- 2) концентрація лугу;
- 3) каустичні модулі обігового й алюмінатного розчинів;
- 4) дрібність помелу;
- 5) швидкість перемішування пульпи; 6) добавка вапна.

Теоретичний вихід оксиду алюмінію при вилуговуванні бокситу – хімічний вихід, що був би досягнутий, якби втрати Al_2O_3 з червоним шламом точно відповідали утворенню ГАСН, %:

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3, T} = 100 - 85 \cdot \frac{s}{a} = 100 - \frac{85}{\mu_{\text{Si}}}. \quad (8)$$

Хімізм процесу декомпозиції в присутності затравки представлений реакцією:



Ефективність процесу декомпозиції оцінюється величиною **виходу глинозему**:

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \left(1 - \frac{\alpha_{\text{ал}}}{\alpha_{\text{об}}} \right) \cdot 100, \quad (10)$$

де $\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – вихід глинозему при декомпозиції, %;

$\alpha_{\text{ал}}$ – каустичний модуль алюмінатного розчину;

$\alpha_{\text{об}}$ – каустичний модуль обігового розчину.

Ефективність обігу $E_{\text{об}}$, - кількість Al_2O_3 (г/л), що витягається з бокситу

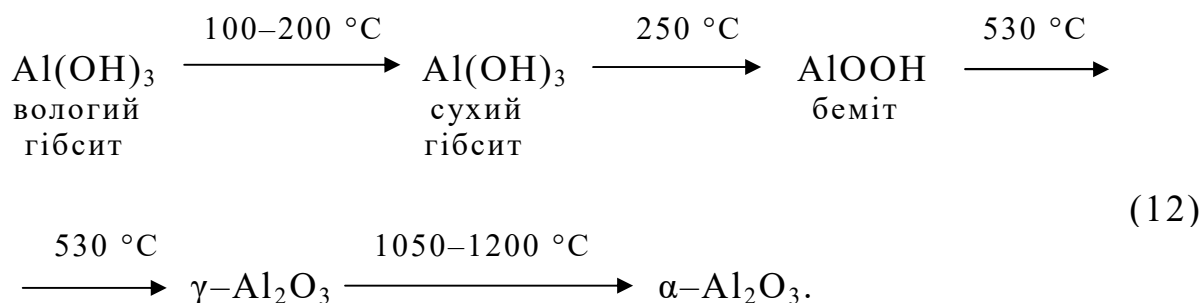
активним лугом:

$$E_{об} = n \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{ал}} - \frac{1}{\alpha_{об}} \right) \cdot \frac{102}{62} = n \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{ал}} - \frac{1}{\alpha_{об}} \right) \cdot 1,645, \quad (11)$$

де n – вміст каустичного луку Na_2O_k у вихідному розчині, г/л;

102 і 62 – молекулярні маси Al_2O_3 і Na_2O відповідно.

У ході кальцинації з вихідним гідроксидом алюмінію відбуваються наступні перетворення:



В результаті одержують глинозем, що складається на 5-25 % з $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і 95-75 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, що цілком відповідає вимогам, висунутим до металургійного глинозему.

Товарний вихід η_T – відношення кількості оксиду алюмінію (Al_2O_3), видобутого в глинозем m_1 до його кількості у вихідній сировині (бокситі) m_2 , %:

$$\eta_T = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (13)$$

де m_1 – кількість Al_2O_3 , видобутого в глинозем, кг;

m_2 – кількість Al_2O_3 , введеного з бокситом, кг.