

Лекція 6. ВИРОБНИЦТВО ЛЕГКИХ МЕТАЛІВ.

У групу *легких кольорових* входять 7 металів. Основні - алюміній *Al*, магній *Mg* і малі – лужні натрій *Na*, калій *K* і лужно-земельні кальцій *Ca*, стронцій *Sr*, барій *Ba*.

Металургія магнію

Магній (*Mg*) – хімічний елемент II підгрупи Періодичної системи Д.І. Менделєєва з атомним номером 12, атомною масою 24,303. Це сріблясто білий дуже легкий метал. Магній – відноситься по класифікації до легких кольорових металів, має гексагональну щільно упаковану кристалічну решітку, алотропічних перетворень не має. Щільність магнію – 1,739 кг/мм³, температура плавлення – 651 °С, кипіння – 1107 °С. Електропровідність складає 38,6 % від електропровідності міді.

На долю магнію в земній корі доводиться 2,4 % від загальної маси. Основні руди магнію: магнезит – $MgCO_3$, доломіт – $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, карналіт – $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, бішофіт – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, а в морській воді магнію міститься до 4 кг/м³.

Магній і його сплави застосовують для виготовлення протекторів, що захищають сталеві споруди від корозії, і електродів в гальванічних елементах. Магнієві сплави мають хороші ливарні властивості, легко піддаються механічній обробці і зварюванню. Вони не магнітні і не дають іскри при ударах. Ці властивості разом з не високою щільністю дозволяють використовувати магнієві сплави в авіаційній і автомобільній промисловості, в приладобудуванні і машинобудуванні.

В даний час у багатьох країнах використовують дві промислові схеми виробництва первинного магнію: електроліз розплавленого хлориду магнію і термічне відновлення окислу магнію. Ці два альтернативні способи виробництва магнію сприяли вдосконаленню технології і залишаються конкурентними досі.

Термічні методи підрозділяють на: силікотермічний метод, заснований на прямому відновленні окислу магнію кремнієм; карбідотермічний метод, заснований на прямому відновленні окислу магнію карбідом кальцію. Карботермічний метод, засновано на відновленні окислу магнію вуглецем. Відмітною особливістю термічних методів від електролітичного методу, є застосування енергії змінного струму або природного горючого газу, можливе безпосереднє використання як сировина доломіту – дуже поширена магнієва сировина.

Найбільш поширено отримання магнію електролізом. В промисловості використовують технологічні схеми виробництва магнію електролізом, які відрізняються один від одного використанням початкової сировини і отриманням побічних продуктів.

Електроліз магнію здійснюється шляхом пропускання постійного струму через електроди, занурені в розплав, що містить хлористий магній. На залізному катоді розряджаються іони магнію $Mg^{+2} + 2e = Mg$ (ж), на вугільному електроді – іони хлору $2Cl - 2e = Cl_2 \uparrow$.

Зневоднений карналіт ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O$) поступає для виробництва магнію, містить 2...8 % окислів магнію. Таку сировину недоцільно завантажувати в електролізери, оскільки при цьому різко підвищується витрата анодів (3...5 раз), кількість шламу, вміст хлористого водню в анодних газах і знижується вихід по струму.

Тому перед завантаження у електролізери карналіту, в якості безпосередньої сировини для отримання магнію, проводять заздалегідь зневоднення карналіту, яке полягає в розплавленні його і доведення до температури 750 °С, з метою повного видалення води і розкладання гідрооксихлоридів. Остаточне обезводнення карналіту (друга стадія) проводять в стаціонарній карналітовій печі безперервної дії і хлораторі. Отриманий безводний карналіт періодично зливають в ковші з міксером і направляють їх у відділення електролізу. Гази, що відходять, поступають на очищення в скруббер, а промивні води з нього на нейтралізацію. Процес заливки безводного карналіту проводять 4 рази на добу в електролізери, в результаті процесу електролізу отримують: магній-сирець і анодний хлор-газ, а також відпрацьований електроліт і шлам.

Магній витягають з електролізера 2...3 рази на добу вакуум-ковшами, підвішеними на мостовому крані і направляють для рафінування в тигельну піч, звідки магній направляють для відливань чушок на ливарному конвеєрі.

Анодний хлор-газ за допомогою хлорного компресора по хлоропроводам направляють на очищення у фільтри, а потім на хлоркомпресорну, або в хлоратор для зневоднення карналіту або споживачеві. Відпрацьований електроліт і шлам видаляють з електролізера за допомогою вакуум-ковша.

У магнієвій промисловості набули поширення діафрагмові електролізери.

Електролізер складається з наступних основних частин і вузлів:

- кожуха з теплоізоляцією і вогнетривким футеруванням, що утворює ванну електролізера;
- анодів і анодних пристроїв, що складаються з діафрагм і анодного перекриття;
- катодів і катодних перекриттів;

- колекторів для відведення газів з анодного і катодного просторів;
- ошиновки.

Кожух виготовляють з листової сталі. При роботі електролізера, особливо в перший період після пуску, на кожух діють значні зусилля від теплового розширення, що викликає деформацію кожуха і вогнетривкої кладки.

Для запобігання деформації кожуха його роблять з товстої листової сталі, а до зовнішньої поверхні його приварюють ребра жорсткості і поясочка з швелерів і кутків. Усередині кожух футерують вогнетривким (шамотним) нормальною або фасонною цеглиною. Між футеруванням і кожухом укладають шар теплоізоляційного матеріалу, зазвичай листовий азбест і діатомітита цеглина.

Анодний блок для верхнього введення складається з декількох брусів з штучного графіту, склеєних мастикою з графітового порошку і рідкого скла. Анодний блок вводиться в електролізер через отвір в анодному перекритті; у проміжки, утворені анодом і внутрішніми стінками анодного перекриття, щільно входять графітові клини, приклеєні до тіла анода. Клини мають двояке призначення: 1) перешкоджають опусканню анода вниз і міцно фіксують його в анодному перекритті; 2) ущільнюють проміжок між анодом і отвором анодного перекриття і захищають анод від окислення в місці його введення в перекриття.

Катод складається із сталевого литого корпусу або двох штанг з товстої листової сталі і робочого листа. Сталевий лист завтовшки 8...10 мм, вигнутий у бік анода, приварений до корпусу або штанг. У верхній частині катода, що знаходиться в електроліті, є отвори для полегшення циркуляції електроліту і перенесення крапель магнію в катодний простір.

Діафрагма – дуже відповідальна частина електролізера. Вона складається зазвичай з трьох частин, сполучених (замком з паза і виступу) у вигляді арки. Діафрагми виготовлені з високоякісного шамоту.

Ошиновка електролізера складається з наступних елементів: анодного і катодного шинопроводів, складених з алюмінієвих шин, гнучких пакетів з листового алюмінію або міді з привареними до них наконечниками і перехідних шин. Катоди і аноди приєднані до наконечників гнучкі пакетів, а пакети перехідними шинами – до відповідних шинопроводів.

Металургія алюмінію.

Алюміній - метал сріблястого кольору, легкий ($\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$), відносно легкоплавкий ($t_{\text{пл}} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$), хімічно активний. За масштабами застосування алюміній і його сплави займають друге місце після заліза і його сплавів.

Широке застосування алюмінію пов'язане з сукупністю його фізичних, механічних і хімічних властивостей: малою щільністю, корозійною стійкістю в атмосферному повітрі, високою тепло- і електропровідністю, пластичністю і порівняно високою міцністю.

Алюміній легко кується, штампується, прокатується. На поверхню алюмінію і його сплавів легко наносяться захисні і декоративні покриття. Основна частина алюмінію, що виплавляється, витрачається на отримання різних сплавів, які відрізняються малою щільністю, хорошою корозійною стійкістю, жароміцністю, міцністю і пластичністю.

Алюміній широко застосовують в устаткуванні харчової промисловості, для упаковки харчових продуктів, для обробки будівель, споруд. Чистий алюміній використовують у виробництві різного роду дзеркал відбивачів, для виготовлення дроту (електропровідність алюмінію складає 65,5 % від електропровідності міді) і фольги. У металургії алюміній - одна з найпоширеніших легуючих добавок в сплави на основі *Cu, Mg, Ti, Ni, Zn i Fe*. Застосовують алюміній також для розкислювання сталі, в процесах алюмотермії. Алюміній використовують у виробництві вибухових речовин (амонал, алюмотол), твердого ракетного палива.

Технологічний процес одержання алюмінію складається з трьох основних стадій:

- виробництво глинозему з алюмінієвих руд;
- електролітичне одержання алюмінію;
- рафінування алюмінію.

Виробництво алюмінію, окрім перерахованих основних стадій, включає одержання фтористих солей, виробництво вуглецевих матеріалів і одержання електроенергії рисунок.

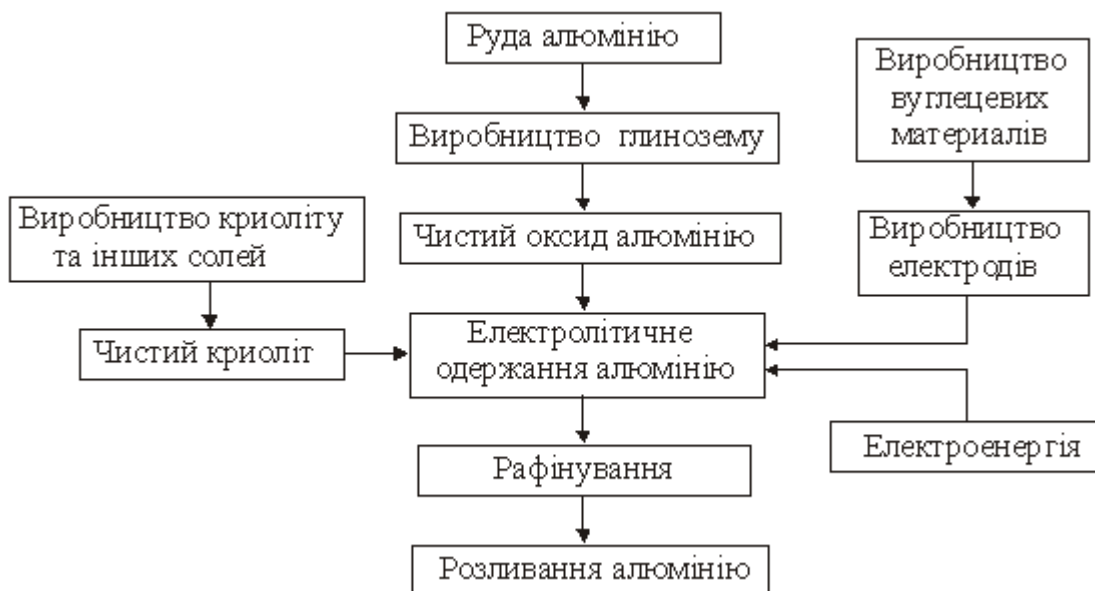


Рисунок – Схема електролітичного одержання алюмінію

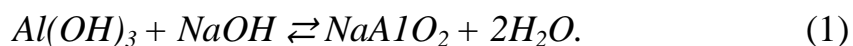
Виробництво глинозему.

Глиноземом називається кристалічний оксид алюмінію. Крім того, що він є основною сировиною для одержання алюмінію, глинозем використовують для вибілювання паперу, виробництва спеціальних сортів цементу, цеолітів та ін.

Отримують глинозем з руд – бокситів, що мають складний хіміко-мінералогічний склад. Рудною їх частиною є різні модифікації гідроксиду алюмінію – $Al(OH)_3$, $AlOOH$ та ін. Порожня порода: оксиди заліза, кремнію, у малій кількості - титану, галію, хрому, ванадію, а також карбонатні солі кальцію, магнію, заліза, органічні речовини і ін.

Найбільше поширення має лужний спосіб, розроблений К.І. Байером у кінці XIX століття і використовується для переробки високосортних бокситів з невеликою кількістю (до 5...6 %) кремнезему. До теперішнього часу технічне оформлення способу істотно поліпшене.

У основі цього процесу лежить зворотна хімічна реакція



В умовах вилуговування рівновага цієї реакції зрушена управо, тобто гідроксид алюмінію з бокситу переходить в розчин у вигляді алюмінату натрію. В умовах декомпозиції рівновага реакції (1) змінюється у зворотний бік, тобто відбувається гідроліз розчину алюмінату з виділенням в осад гідроксиду алюмінію.

Витрачений при вилуговуванні луг звільняється при декомпозиції і повертається в голову процесу – на вилуговування нових порцій бокситу. Таким чином, в способі Байера луг є у замкнутому циклі.

Боксит, що поступає із складу, дроблять, потім розмелюють в середовищі концентрованого лужного розчину. Цим розчином боксит потім вилуговують, щоб перевести оксид алюмінію в розчин.

Для повнішого переведення оксиду алюмінію в розчин вилуговування часто ведуть у присутності невеликої кількості вапна. Отримана в результаті вилуговування пульпа складається з розчину алюмінату натрію і нерозчинного залишку бокситу – червоного шламу. Шлам відділяють від розчину алюмінату відстоюванням (згущуванням), після чого промивають водою і направляють у відвал.

Розчин алюмінату зливають, а потім фільтрують (освітлюють). Залежно від сорту бокситів на 1 т отриманого оксиду алюмінію доводиться 0,6...1,0 т червоного шламу (сухого залишку). Після закінчення розчинення отриманий алюмінат натрію розбавляють водним розчином лугу при одночасному зниженні температури на 100 °С.

Освітлений розчин алюмінату йде на розкладання (декомпозицію), яке досягається тривалим перемішуванням розчину зі значною кількістю затравки гідроксиду алюмінію. У великих ємностях з мішалками (декомпозерах) з пересиченого розчину при охолодженні і постійному перемішуванні витягується $Al(OH)_3$.

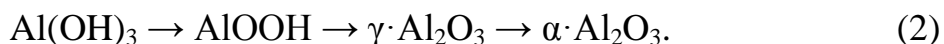
Отримана в результаті декомпозиції пульпа складається з гідроксиду алюмінію, що випав в осад, і маткового лужного розчину. Виділення гідроксиду алюмінію і його класифікацію ведуть в гідроциклонах і вакуум-фільтрах, де від розчину алюмінату відділяють осад, що містить 50...60 % часток $Al(OH)_3$. Значну частину гідроксиду повертають в процес декомпозиції як матеріал затравки, який залишається в обороті в незмінних кількостях.

Залишок після промивання водою йде на кальцинацію; фільтрат (матковий лужний розчин) також повертається в оборот після концентрації у випарних апаратах – для вилуговування нових порцій бокситу.

Випарювання маткового розчину може супроводжуватися виділенням в осад деякої кількості соди. Соду, що кристалізувалася, відділяють від розчину і обробляють вапном (каустифікують) для переведення в каустичний луг.

Кальцинуючий випал – завершуюча операція виробництва глинозему – полягає в отриманні глинозему Al_2O_3 з гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$ прожаренням в трубчастих печах, що обертаються, або в печах з турбулентним рухом матеріалу при температурі 1150...1300 °С.

Гідроксид алюмінію, проходячи через піч, висушується і зневоднюється. При нагріві послідовно відбуваються наступні структурні перетворення:



У остаточно прожареному глиноземі знаходиться 30...50 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), решта – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отриманий оксид алюмінію є міцною хімічною сполукою з температурою плавлення 2050 °С.

Електролітичне виробництво алюмінію

Електроліз водних розчинів сполук алюмінію неможливий, оскільки іон Al^{3+} активніший, ніж H_3O^+ , і на катоді з водних розчинів сполук алюмінію виділятиметься водень. Відновлення оксиду алюмінію, розчиненого в розплаві на основі криоліту, здійснюється в електролізері при 950...970 °С.

При електролітичному одержанні алюмінію глинозем Al_2O_3 , розчинений в розплавленому криоліті Na_3AlF_6 , електрохімічно розкладається з розрядом катіонів алюмінію на катоді (рідкому алюмінії), а іонів кисню – на вуглецевому аноді.

Основним процесом, що відбувається на катоді, є відновлення іонів тривалентного алюмінію:

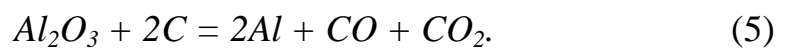


На вугільному аноді відбувається розряд іонів кисню:



Проте кисень не виділяється у вільному вигляді, оскільки він окислює вуглець аноду з утворенням суміші CO_2 і CO .

Сумарна реакція, що відбувається в електролізері, може бути представлена рівнянням



До складу електроліту промислових алюмінієвих електролізерів, окрім основних компонентів - криоліту, фтористого алюмінію AlF_3 і глинозему, входять невеликі кількості (в сумі до 10 %) деяких інших солей – CaF_2 , MgF_2 , NaCl і LiF , які покращують деякі фізико-хімічні властивості електроліту і тим самим підвищують ефективність роботи електролізерів.

Максимальний вміст глинозему в електроліті складає зазвичай 6...8 %, знижуючись в процесі електролізу. У міру збіднення електроліту глиноземом в нього вводять чергову порцію глинозему.

Електроліз проводять в електролітичних ваннах.

Ванна складається із сталевого кожуха, який має внутрішнє футерування з вогнетривкої цеглини. У середині ванна викладена вуглецевими блоками, оскільки розплавлені фториди при високій температурі розчиняють звичайне вогнетривке футерування. Вуглецеві блоки разом з розплавленим алюмінієм служать катодом.

Аноди є вугільними стержнями, які змонтовані так, щоб вони могли опускатися, оскільки поступово згорають в атмосфері кисню, що виділяється з

оксиду алюмінію, виділяючи CO і CO_2 . На практиці знаходять застосування два типи анодів: самообпалені, обпалені заздалегідь.

Електролізери включаються в мережу послідовно – серіями. Робоча напруга на ванні (4...5 В), значно вище за напругу, при якій відбувається розкладання оксиду алюмінію, оскільки в процесі роботи неминучі втрати в різних частинах системи.

У ванні безперервно відбувається електролітичне розкладання глинозему, розчиненого в електроліті. На рідкому алюмінієвому катоді виділяється алюміній, який періодично відкачують за допомогою вакуум-ковшу. Глинозем періодично додається у ванну.

В процесі електролізу споживається велика кількість електричної енергії. На отримання 1 т алюмінію витрачається 13...17 тисяч кВт·годин електроенергії; 1925...1930 кг глинозему; 500...600 кг вуглецю анода; 50...70 кг фтористих солей. Електролізом криоліто-глиноземних розплавів вдається отримати алюміній-сирець марок А85 і А8, тобто чистотою не менше 99,80 %.

Розплавлений первинний алюміній, витягнутий з електролізерів за допомогою вакуумного ковшу, поступає в ливарне відділення для рафінування від неметалічних і газових домішок і подальшої переробки в товарну продукцію (чушки, циліндричні і плоскі зливки, катанку і тому подібне).

Рафінування алюмінію.

Ступінь чистоти промислового алюмінію 99,5...99,8 %, отриманого електролізом, для деяких цілей недостатня. Для одержання алюмінію високої чистоти марок А995, А95 первинний алюміній технічної чистоти електролітично рафінують. Це дозволяє знизити в алюмінії вміст металевих і газоподібних домішок і тим самим підвищити його електропровідність, пластичність, відбивну здатність і корозійну стійкість.

Електролітичне рафінування алюмінію здійснюють електролізом розплавлених солей за тришаровим способом, який полягає в наступному.

У рафінувальному електролізері є три розплавлені шари. Нижній, найбільш важкий, лежить на струмопровідному поду і служить анодом. Цей шар називається анодним сплавом і є сплавом алюмінію з міддю, яку вводять для того, щоб підвищити щільність шару. Середній шар – розплавлений електроліт; його щільність менше ніж у анодного сплаву і вище за щільність верхнього шару. Верхній – третій, рідкий шар - рафінований (катодний) алюміній.

При анодному розчиненні усі домішки більш електропозитивні, ніж алюміній (Fe, Si, Ti, Cu та ін.), залишаються в анодному сплаві, не переходячи в електроліт. На аноді розчиняється буде тільки алюміній, який у формі іонів Al^{3+} переходить в електроліт. При електролізі іони алюмінію переносяться до

катоду, на якому і розряджаються, в результаті на катоді накопичується шар розплавленого рафінованого алюмінію.

Алюміній особливої чистоти марки А999 може бути отриманий трьома способами: зонною плавкою, дистиляцією через субгалогеніди і електролізом алюміній – органічних з'єднань.