

Міністерство освіти і науки України  
Запорізька державна інженерна академія

---



Т.М. Нестеренко

## МЕТАЛУРГІЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛІВ

Конспект лекцій

*для студентів ЗДІА  
спеціальності 7.090402 “Металургія кольорових металів”*

Запоріжжя  
2006

Міністерство освіти і науки України  
Запорізька державна інженерна академія

## **МЕТАЛУРГІЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛІВ**

**Конспект лекцій**

*для студентів ЗДІА  
спеціальності 6.090402 “Металургія кольорових металів”*

*Рекомендовано до видання  
на засіданні кафедри МКМ,  
протокол № 22 від 19.06.06 р.*

**Металургія легких металів.** Конспект лекцій для студентів ЗДІА спеціальності 7.090402 “Металургія кольорових металів” /Укл. Т.М. Нестеренко. – Запоріжжя, 2006. – 60 с.

Конспект лекцій призначений для студентів спеціальності “Металургія кольорових металів”, які вивчають дисципліну “Металургія легких металів”. Конспект лекцій містить теоретичні відомості щодо основних технологічних процесів одержання глинозему (спосіб Байєра, спосіб спікання), первинних і вторинних легких металів (алюмінію, магнію), контрольні запитання та перелік рекомендованої літератури.

Укладач: ***Т.М. Нестеренко, доцент***

Відповідальний за випуск : ***зав. кафедрою МКМ  
професор І.Ф. Червоний***

## ВСТУП. КЛАСИФІКАЦІЯ ТА ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЕГКИХ КОЛЬОРОВИХ МЕТАЛІВ

Завдяки унікальному поєднанню властивостей легкі кольорові метали є одними з найважливіших конструкційних матеріалів сучасної цивілізації. Вони дозволяють ефективно вирішувати глобальні проблеми світового суспільства, що стосуються екології та енергозбереження. Масштаби споживання алюмінію та магнію визначають науково-технічний прогрес таких галузей як транспорт, авіа- та машинобудування, будівництво, електротехніка, харчова промисловість та ін.

За традиційною класифікацією до легких відносять одинадцять наступних металів, густина яких у твердому стані знаходиться в межах від 0,534 до 3,6 г/см<sup>3</sup>: алюміній, лужноземельні (магній, барій, берилій, кальцій, стронцій), лужні (літій, натрій, калій, рубідій, цезій) метали (рис. 1).



Рисунок 1 – Класифікація легких кольорових металів

Крім перлічених вище одинадцяти елементів, у ряді видань не без підстави до групи легких відносять ще три елементи: тугоплавкий титан і металоїди – бор, кремній. Титан, наприклад, володіючи трохи більш високою густиною, ніж найважчий барій, має властивості, характерні для групи легких металів.

Легкі метали, крім малої густини, мають спільність ряду фізико-хімічних властивостей, що поєднує їх і в металургії. Ці метали мають 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.

Промисловими способами одержання легких металів є:

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

Основним промисловим способом одержання багатьох легких металів є електроліз іонних розплавів.

Особливості сучасних електролітичних виробництв легких металів:

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

Невисока густина в твердому стані поряд з високими механічними і корозійними властивостями дозволяє використовувати легкі метали і сплави на їхній основі практично у всіх галузях промислового виробництва.

Не всі легкі метали відіграють рівноцінну роль у техніці. 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.

# 1 МЕТАЛУРГІЯ ПЕРВИННОГО АЛЮМІНІЮ

## 1.1 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  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . Тому звичайна валентність, яку має алюміній, є “3+”, рідше при високих температурах – “1+” (так звані субсполуки), іноді – “2+”.

Найважливіші фізико-хімічні властивості алюмінію:

густина твердого технічної чистоти (20 °С), г/см <sup>3</sup>	2,703
густина твердого високої чистоти (20 °С), г/см <sup>3</sup>	2,6989
густина рідкого (1000 °С), г/см <sup>3</sup>	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

## 1.2 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, причому понад 40% з них відносяться до алюмосилікатів.

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

## 1.3 Види алюмінієвих руд, їхній генезис, склад і родовища

До основних алюмінієвих руд відносяться боксити, нефеліни, алуніти, каоліни (глини) і кіаніти, а також 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 $\text{AlOOH}$
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 – найважливіша алюмінієва руда. Вони є складною гірською породою, що містить оксиди і гідроксиди Al, Fe, Si і Ti. Як домішки постійно присутні карбонати Ca і Mg, гідросилікати (хлорити), сульфіді і сульфати (у першу чергу Fe) і органічні сполуки (гуміни і бітуми).

Мінералогічний склад бокситів дуже складний. У них установлена наявність близько 100 мінералів, однак породотвірну роль грають діаспор, беміт, гідраргіліт, кальцит, сидерит, гематит, гетит, пірит і деякі інші. Мономінеральні бокситові руди відносно рідкі, набагато частіше зустрічаються руди змішаного типу (гібсит-бемітові або беміт-діаспорові).

У залежності від мінералогічної форми гідроксиду алюмінію, який знаходиться у бокситі, розрізняють боксити:

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

Для оцінки якості бокситів використовують:

- силіційний модуль  $\mu_{\text{Si}}$  – відношення вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до  $\text{SiO}_2$  по масі:

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

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

Чим модуль вище, тим краще боксит.

- «розкривання» бокситу – легкість витягання з нього глинозему, що в першу чергу визначається мінералогічною формою гідроксиду алюмінію, який знаходиться в бокситі;
- комплексний показник якості  $B$  розраховується за формулою, %:

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

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

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

Нефеліни – другий після бокситів тип руд, що мають важливе значення для алюмінієвої промисловості. Основний породотвірний мінерал – нефелін  $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Виявлені три основних види нефелінових руд:

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

У порівнянні з бокситом нефелінові руди і концентрати характеризуються відносно невеликим вмістом оксиду алюмінію (до 30%) при високому вмісті кремнезему (більш 40%).

Алуніти становлять інтерес при комплексній переробці. Вміст алуніту в руді складає не більш 55%, інше – кварц і каолінит. Природний алуніт, поряд з калієвим лугом, містить також і натрієвий. Тому більш повно хімічний склад алуніту може бути описаний формулою  $(K, Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ .

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%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не більш 2–3%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Глини можуть використовуватися для одержання силікоалюмінію карботермічним відновленням і є сировиною для одержання глинозему (кислотними способами і способом спікання).

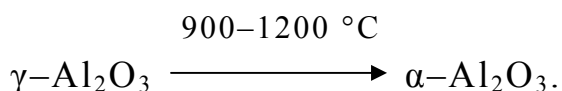
Кіаніти – поряд з іншими силікатами алюмінію є перспективним видом сировини; можуть використовуватися для одержання силікоалюмінію і високоглиноземистих вогнетривів.

Переробка відходів. Як найближчий резерв для розширення сировинної бази можна вважати відходи збагачення – хвости від флотаційного збагачення сульфідних (мідних) руд; золи і мінеральну частину вугілля і глиноземисті шлаки від відбудовної плавки залізних руд.

#### 1.4 Фізико-хімічні властивості оксидів і гідроксидів алюмінію

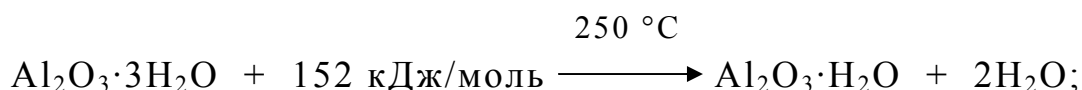
Для безводного оксиду алюмінію виявлено кілька поліморфних модифікацій. Найбільше вірогідно встановленими є  $\alpha$ - і  $\gamma$ -модифікації:

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  або корунд – єдина безводна форма оксиду алюмінію, в мінералогічній шкалі Мооса займає передостаннє (перед алмазом), дев'яте місце; густина 3,9–4,0 г/см<sup>3</sup>, температура плавлення 2050 °С, кипіння 3400–3700 °С, найбільше хімічно стійок щодо багатьох хімічних реагентів і розплавів;
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (гамма-глинозем) – одержують зневодненням гібситу, байериту і беміту при 400–950 °С, відрізняється великою дисперсністю і гігроскопічністю, амфотерністю, густина 3,22–3,77 г/см<sup>3</sup>. При нагріванні  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  починає перетворюватися в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :

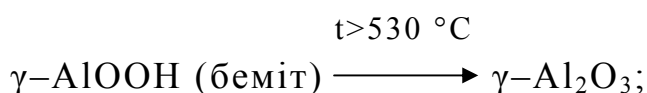


Гідроксид алюмінію відомий у виді наступних форм:

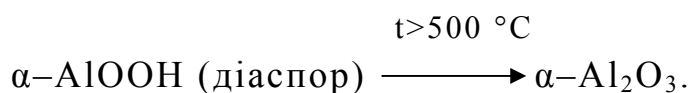
- гібсит (гідраргіліт)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  або  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — триводний оксид алюмінію, густина 2,42 г/см<sup>3</sup>, твердість за шкалою Мооса 2,0–3,3; амфотерний, стійкий при температурі  $t < 130\text{--}200$  °С; при нагріванні перетворюється в беміт:



- беміт  $\gamma\text{-AlOOH}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – поліморфний різновид одноводного оксиду алюмінію, утворюється при зневодненні гібситу при  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , густина  $3,01\text{--}3,06 \text{ г/см}^3$ , твердість за шкалою Мооса  $3,5\text{--}4,0$ ; взаємодіє з лужними розчинами при  $160\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ , при нагріванні на повітрі перетворюється в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :



- діаспор  $\alpha\text{-AlOOH}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) – друга поліморфна модифікація одноводного оксиду алюмінію, входить до складу бокситів, густина  $3,44 \text{ г/см}^3$ , твердість за шкалою Мооса  $6,5\text{--}7,0$ ; взаємодіє з лужними розчинами при  $t \geq 230 \text{ }^\circ\text{C}$ , з усіх розглянутих гідроксидів найбільше важкорозкриваний, при нагріванні на повітрі перетворюється в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :



- байєрит  $\beta\text{-Al(OH)}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) – друга поліморфна модифікація гідроксиду алюмінію, хитлива метастабільна сполука, у природі не зустрічається, густина  $2,50 \text{ г/см}^3$ , твердість за шкалою Мооса  $2,48\text{--}2,53$ , в звичайних умовах поступово перетворюється в гібсит, у лужних розчинах байєрит розчиняється краще гібситу;
- нордстрандит – третя модифікація гідроксиду алюмінію, що вперше була синтезована в 1956 р., являє собою прозорі кристали моноклінної системи, густина  $2,436 \text{ г/см}^3$ .

## 1.5 Будова та властивості алюмінатних розчинів

Промислові алюмінатні розчини містять луг  $\text{Na}_2\text{O}$ , глинозем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і домішки у виді різних хімічних сполук, у яких присутні кремній, сірка, фтор, хлор, залізо, галій, ванадій і інші елементи, а також органічні речовини. Природа лугу при цьому може бути подвійною:

- *каустичний* луг ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) – входить до складу алюмінату  $\text{NaAl(OH)}_4$  або є присутнім у розчині у формі  $\text{NaOH}$ ;

– карбонатний (вуглекислий) луг ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) – знаходиться в розчині у вигляді  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Важливим показником, що характеризує алюмінатний розчин, є його модуль – молярне відношення концентрацій  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в розчині. Розрізняють загальний  $\alpha_{\text{заг}}$  і каустичний  $\alpha_{\text{к}}$  модулі розчину.

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

$$\alpha_{\text{заг}} = \frac{102 \cdot (\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}})}{62 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)} = 1,645 \cdot \frac{(\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}})}{(\text{Al}_2\text{O}_3)},$$

$$\alpha_{\text{к}} = \frac{102 \cdot (\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}})}{62 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)} = 1,645 \cdot \frac{(\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}})}{(\text{Al}_2\text{O}_3)},$$

де 102 і 62 – молекулярні маси  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Na}_2\text{O}$  відповідно.

В алюмінатному розчині з моменту його одержання безупинно протікають процеси, що незмінно через більший або менший термін приводять до розпаду алюмінатного розчину з виділенням гідроксиду алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Фактори, що впливають на стійкість розчинів:

1. концентрація розчину – розведені і концентровані розчини більш стійкі, ніж розчини середніх концентрацій;
  2. каустичний модуль (при  $\alpha_{\text{к}} < 1$  алюмінатні розчини не можуть існувати, при  $\alpha_{\text{к}} = 1,4-1,8$  розчини досить стійкі у виробничих умовах; при  $\alpha_{\text{к}} \geq 3$  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  $30^\circ\text{C}$ ; при подальшому зниженні температури швидкість розкладання алюмінатного розчину знову сповільнюється;
  4. додавання до розчину затравки гідроксиду  $\text{Al}$
  5. обробка розчину вуглекислою
  6. механічне перемішування
- } прискорюють розкладання

7. вміст у розчині  $\text{SiO}_2$  і органічних домішок – підвищують стійкість алюмінатних розчинів.

Єдиних поглядів на їхню природу немає. Наявні в цій області думки можна звести до трьох наступних гіпотез:

- 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. Найбільше правильно алюмінатні розчини вважати справжніми розчинами алюмінату натрію як хімічної сполуки. Тому в алюмінатному розчині повинні бути присутніми іони лужних металів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) і алюмінатні іони  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

### 1.6 Ізотерма розчинності $\text{Al}_2\text{O}_3$ у лужному розчині

У системі прямокутних координат  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{NaOH}$  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.

Точка 1 відповідає пересиченому розчину  $\text{Al}(\text{OH})_3$  у  $\text{NaOH}$ .

Точка 2 відповідає насиченому розчину, в якому знаходиться максимально можлива маса  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Точка 3 – точка ненасиченого розчину, в якому можна додатково розчинити певну кількість  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Із розчинів, вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  у яких менший ніж в точках 4 і 5, в осад випадає  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а із розчинів (точка 10), в яких вміст  $\text{Na}_2\text{O}$

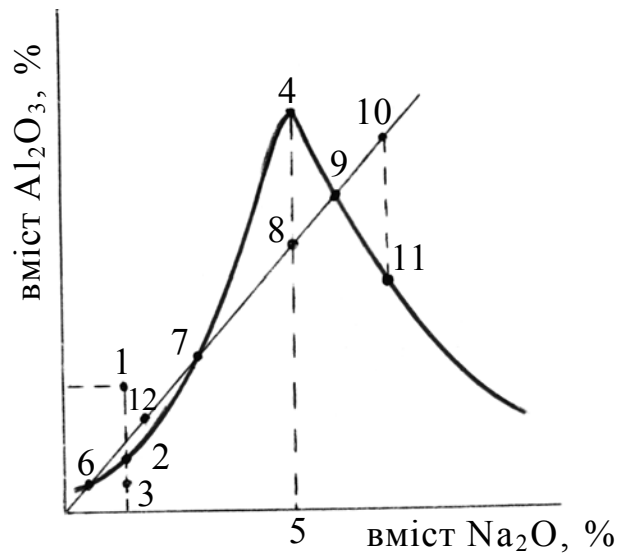


Рисунок 2 – Ізотерма розчинності  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у лужному розчині

більше ніж в точці 5, в осад випадає  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ .

Між точками 8 і 9 розташовані розчини, ненасичені по відношенню до  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ , між точками 7 і 8 – ненасичені по відношенню до  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Стійкість алюмінатно-лужного розчину залежить від різниці між фактичним вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в розчині і вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у насиченому розчині за такої ж температури і такого ж вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  в розчині.

Під час вилуговування намагаються мати справу з обіговими алюмінатно-лужними розчинами, вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у яких як найбільше відрізняється від вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у насиченому розчині за таких самих температурі й вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$ . Щоб процес відбувався швидше, створюють такі умови, щоб ступінь ненасиченості вихідного розчину була як найбільшою.

Характерна особливість алюмінатно-лужного розчину полягає в тому, що навіть із ненасичених розчинів з часом може випадати осад  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Аналіз діаграм стану щодо температур, при яких відбуваються процеси, дозволяє оцінювати стійкість алюмінатних розчинів або їх здатність розчинити нову порцію глинозему із бокситу.

## 1.7 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 кислотнo-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. За способом лужного спікання глинозем з алюмінієвої руди переводять у лужний алюмінат спіканням руди з необхідними добавками. Одержаний твердий алюмінат далі переводять у розчин. При безлужному спіканні глинозем з алюмінієвої руди переводять в алюмінат кальцію. Одержаний алюмокальцієвий спек переробляють на глинозем. Відновна плавка заснована на відновленні в електропечі або доменній печі оксидів заліза і частини інших оксидів руди з одержанням феросиліцію або чавуну (побічний продукт) і шлаку, у який переходить оксид алюмінію у вигляді алюмінату кальцію. Зі шлаку потім одержують глинозем. Термічні способи виробництва глинозему розроблені стосовно до будь-яких видів сировини.

Комбінований лужний спосіб виробництва глинозему може бути здійснений за двома схемами – паралельною і послідовною. Паралельна схема звичайно передбачає переробку бокситів двох типів: високоякісних – способом Байєра і гіршої якості – способом лужного спікання. Таке поєднання двох схем в одному виробництві дозволяє поліпшити його техніко-економічні показники. Послідовна схема розроблена для переробки низькоякісних бокситів, з яких спочатку частина глинозему видобувається способом Байєра, а потім

шлам, що залишився, переробляється способом лужного спікання.

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.

### 1.8 Виробництво глинозему способом Байєра

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



Попередньо подрібнений боксит (не більш 10% крупністю понад 110 мкм) піддають вилуговуванню протягом 1–2 годин обіговим лужним розчином з каустичним модулем  $a_k = 3,5$ . Для гібситових бокситів, які легко розкладаються, вилуговування відбувається протягом 1 години при температурі близько 100 °С розчинами з концентрацією  $\text{Na}_2\text{O}$  не більше 150 г/л. Для бокситів, що важко розкладаються, до складу яких входить беміт або діаспор, необхідні більш жорсткі умови вилуговування: вилуговування в автоклавах при температурі 230 °С, концентрація обігового розчину 300 г/л  $\text{Na}_2\text{O}$ , добавка вапна 3–5% від маси бокситу.

При вилуговуванні бокситів обіговими розчинами протікають наступні хімічні реакції:

а) для гібситу:



б) для беміту (діаспора):



Крім основних реакцій (1.1) і (1.2) паралельно протікають і інші, обумовлені наявністю розчинних домішок у бокситі та що визивають у підсумку втрати алюмінію і луку у вигляді гідроалюмосилікату натрію (ГАСН):

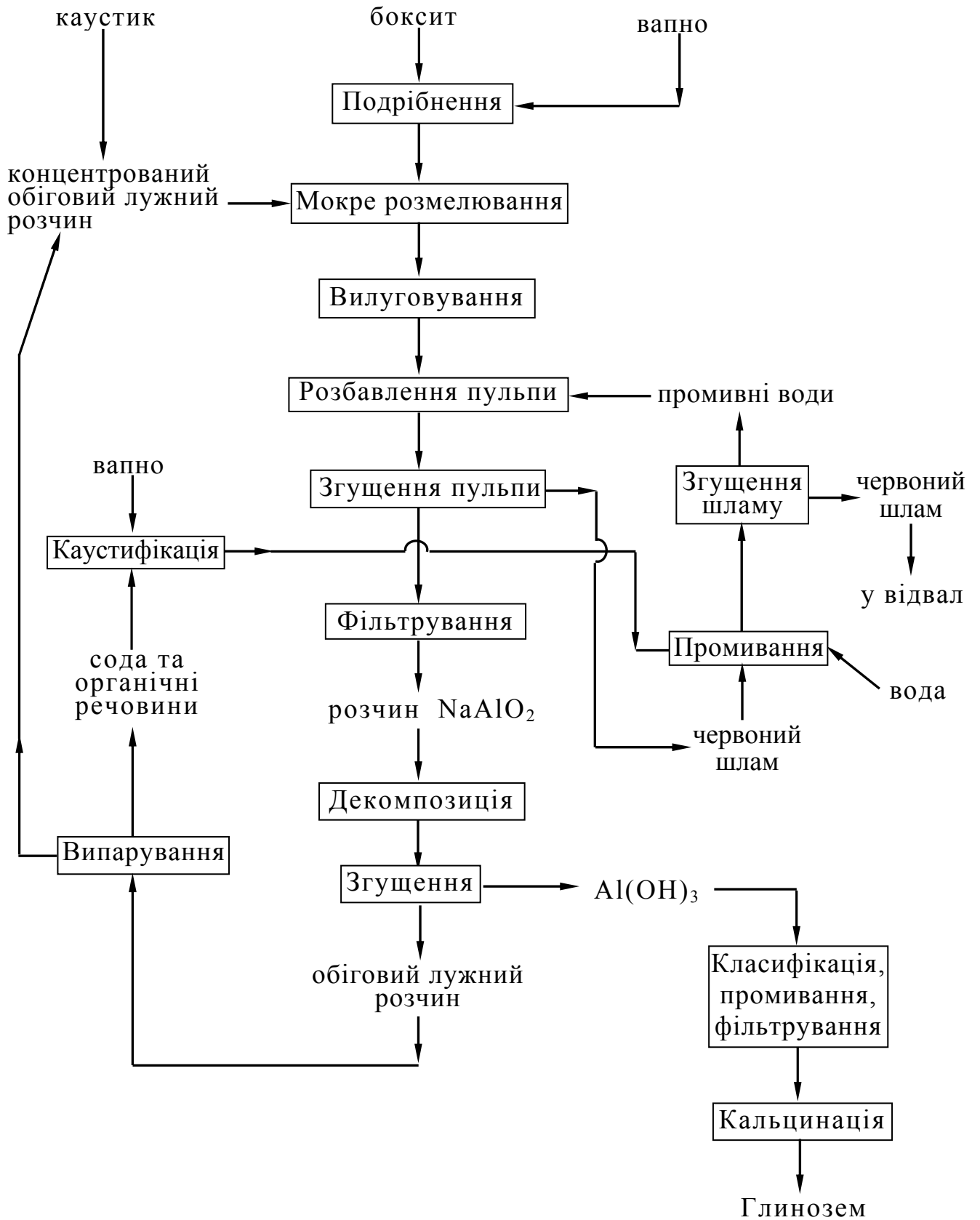
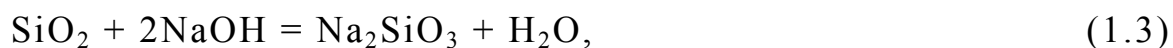
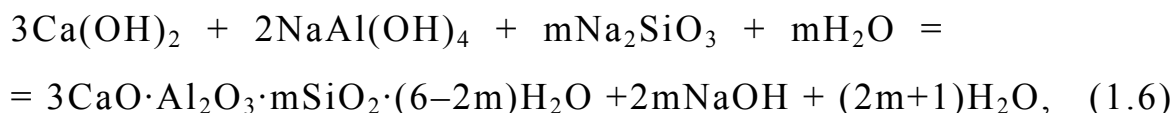


Рисунок 3 – Технологічна схема виробництва глинозему способом Байєра

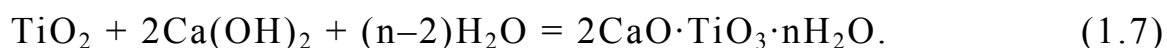




У зв'язку з тим, що вилуговування бокситів, які важко розкладаються, протікає в присутності вапна (3–5% від маси бокситу), частина кремнезему зв'язується в гідрогранат, зменшуючи втрати лугу з червоним шламом:



інші домішки, взаємодіючи з вапном, також утворюють нерозчинні сполуки:



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.

Процес вилуговування бокситу при низьких температурах протікає в кінетичній області. При високих температурах (вище 200 °С) залежність швидкості від температури виражена значно слабкіше, оскільки вирішальне значення мають дифузійні фактори.

Теоретичний вихід оксиду алюмінію при вилуговуванні бокситу – хімічний вихід, що був би досягнутий, якби втрати  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з червоним шламом точно відповідали утворенню ГАСН, %:

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3, T} = 100 - 85 \cdot \frac{s}{a} = 100 - \frac{85}{\mu_{\text{Si}}}. \quad (1.8)$$

Одержаний алюмінатний розчин відокремлюють від нерозчинного залишку (червоного шламу) і піддають його декомпозиції – гідролітичному розкладанню в присутності великої кількості затравки гідроксиду алюмінію, отриманого в попередньому циклі. Хімізм процесу декомпозиції в присутності затравки представлений реакцією:



Процес декомпозиції проводиться в політермічному режимі зі зміною температури від 65 до 55 °С при затравочному відношенні (відношенні по масі кількості  $Al_2O_3$  у затравці до кількості  $Al_2O_3$  в алюмінатному розчині при декомпозиції) рівному 3,0 протягом 50–72 годин. Концентровані алюмінатні розчини (300 г/л  $Na_2O$ ) до декомпозиції (перед процесом згущення червоного шламу) розбавляють промивними водами, а відносно слабкі розчини надходять на декомпозицію без розведення.

Ефективність процесу декомпозиції оцінюється величиною виходу глинозему:

$$\eta_{Al_2O_3} = \left(1 - \frac{\alpha_{ал}}{\alpha_{об}}\right) \cdot 100, \quad (1.10)$$

де  $\eta_{Al_2O_3}$  – вихід глинозему при декомпозиції, %;

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

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

Одержаний гідроксид алюмінію відокремлюють від маточного розчину, промивають, а потім поділяють на дві частини – затравочний і продукційний гідроксид. Затравочний гідроксид алюмінію направляється на декомпозицію нової порції алюмінатного розчину як затравка.

Повноту протікання процесів вилуговування і декомпозиції оцінюють за величиною показника ефективності обігу  $E_{об}$ , тобто кількості  $Al_2O_3$  (г/л), що витягається з бокситу активним лугом:

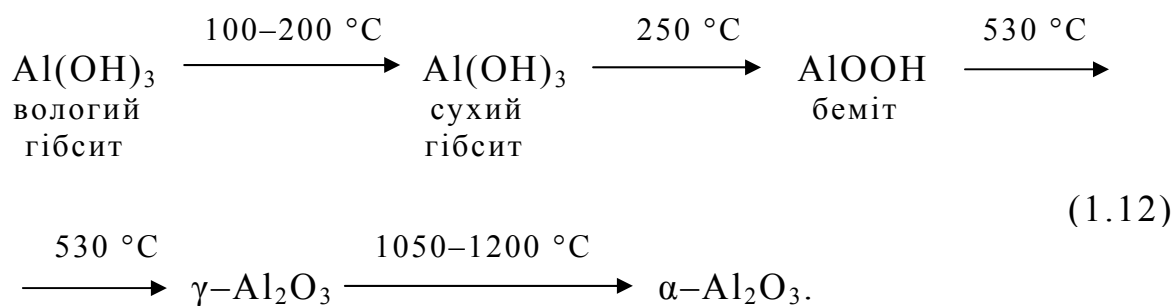
$$E_{об} = n \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{ал}} - \frac{1}{\alpha_{об}}\right) \cdot \frac{102}{62} = n \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{ал}} - \frac{1}{\alpha_{об}}\right) \cdot 1,645, \quad (1.11)$$

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.

Маточний розчин піддають випарюванню з метою збільшення концентрації каустичного луку для наступного вилуговування.

Продукційний гідроксид після промивання піддають кальцинації – прожарюванню при температурі 1050–1200 °С. 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.

Найважливішим показником, що характеризує в цілому процес виробництва глинозему, є товарний вихід  $\eta_T$  – відношення кількості оксиду алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), видобутого в глинозем  $m_1$  до його кількості у вихідній сировині (бокситі)  $m_2$ , %:

$$\eta_T = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (1.13)$$

де  $m_1$  – кількість  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , видобутого в глинозем, кг;

$m_2$  – кількість  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , введеного з бокситом, кг.

Чим вище товарний вихід, тим менше втрати  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по окремих переділах і, отже, повніше використовується вихідна сировина.

### 1.9 Цикл Байєра в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$

Припустимо, що точка 1 (рис. 4) відповідає складу обігового розчину після додавання до нього каустика і знаходиться у області ненасичених розчинів  $\text{Al(OH)}_3$  при всіх температурах. В результаті

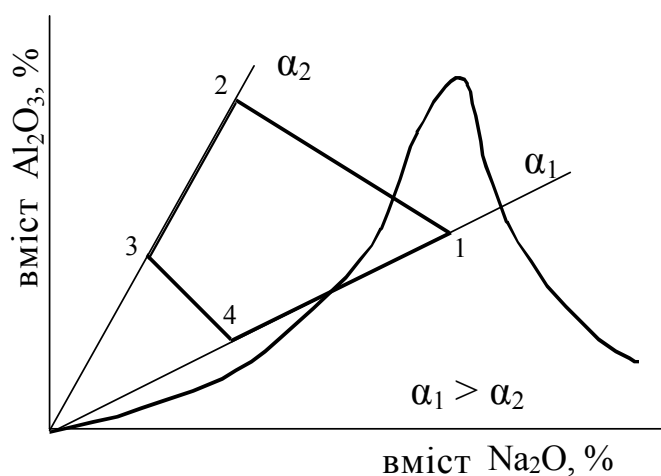


Рисунок 4 – Цикл Байєра в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$

вилуговування маси всіх складових системи  $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$  у розчині змінилися: маса  $Al_2O_3$  збільшилася, маса  $Na_2O$  зменшилася, маса  $H_2O$  – зменшилася. Склад такого розчину відповідає координатам точки 2. Лінія 1–2 – лінія вилуговування. Каустичне відношення розчину зменшується.

Лінія 2–3 (лінія розведення) відповідає зміні складу розчину при його охолодженні і змішуванні з промивними водами. Каустичне відношення в процесі розведення не змінюється.

У точці 3 починається розкладання алюмінатно-лужного розчину. В результаті декомпозиції маси  $Al_2O_3$  і  $H_2O$  зменшуються, а маса  $Na_2O$  в розчині не змінюється. Каустичне відношення розчину збільшується. Лінія 3–4 (лінія декомпозиції) збігається з конодою, що з'єднує точку 4 із точкою на осі ординат  $Al(OH)_3$  (65,4%  $Al_2O_3$ ).

Розчин у точці 4 має низький вміст  $Na_2O$ . Для вилуговування нової порції бокситу цим же розчином з нього випарюють певну кількість води. Лінія 4–1 (лінія випарювання) збігається з променем ізокаустичних відношень. Таким чином, у точці 1 цикл замикається.

Ефективність процесу Байера визначається довжиною відрізків ліній вилуговування і декомпозиції. Довжина ліній розведення і випарювання визначає водний баланс процесу Байера.

### **1.10 Виробництво глинозему способом спікання**

Спосіб спікання, будучи універсальним, застосовується для всіх видів сировини, що містить глинозем, з будь-якою величиною силіційного модуля. Сутність способу полягає в переведенні кремнію із сировини в малорозчинну в лужних розчинах сполуку – ортосилікат кальцію  $2CaO \cdot SiO_2$ , а алюмінію і заліза – у розчинний алюмінат натрію  $Na_2O \cdot Al_2O_3$  і ферит натрію  $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ , що піддається гідролізові (з утворенням нерозчинного гідроксиду заліза) для бокситових і нефелінових шихт, і в алюмінати кальцію  $CaO \cdot Al_2O_3$  – для безлужної сировини (каоліни й ін.).

Технологічна схема виробництва глинозему з висококременистих бокситів способом спікання (рис. 5) складається з наступних основних стадій:

– готування шихти з тонкоподрібнених бокситів, вапняку, соди й оборотних продуктів;

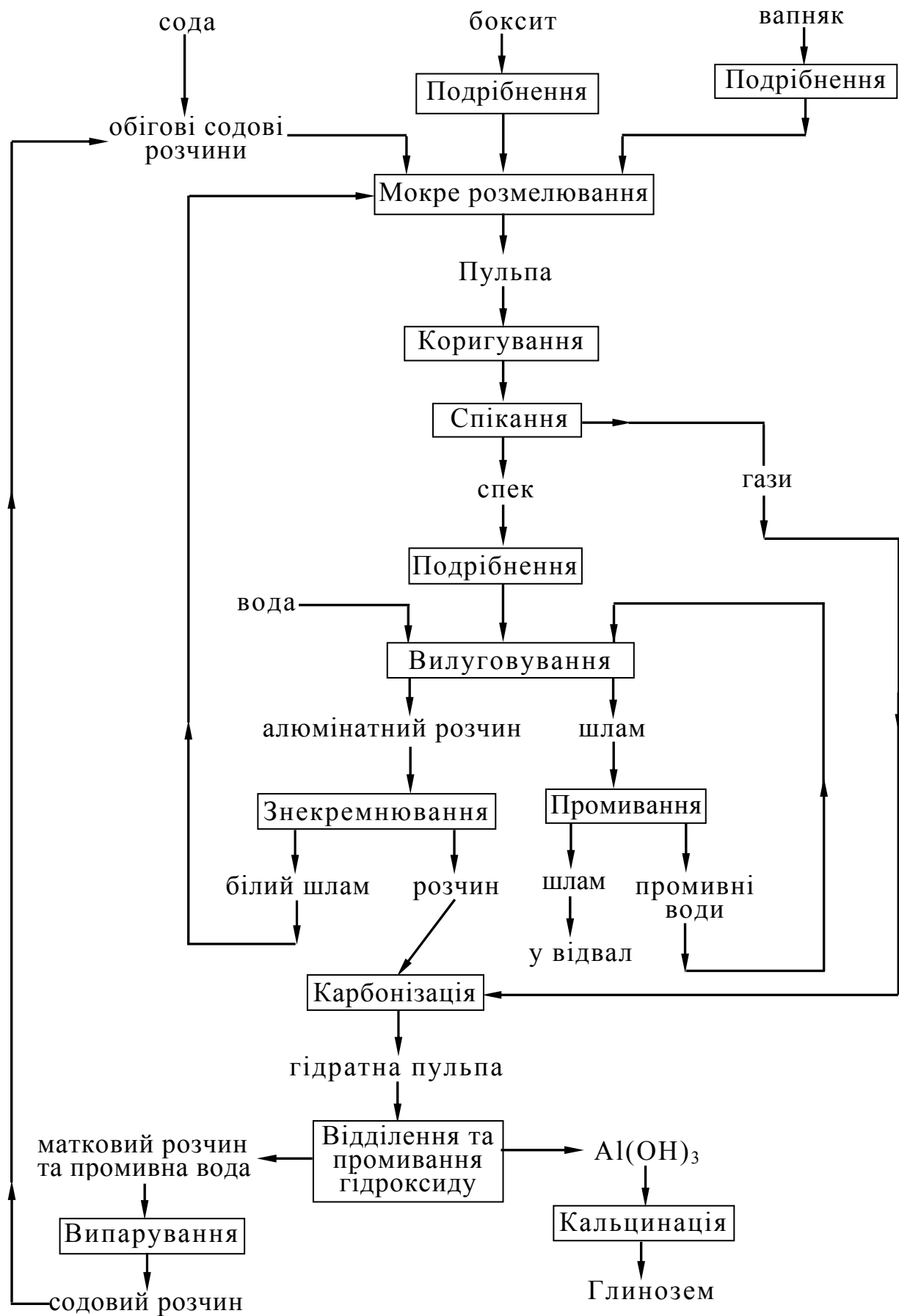
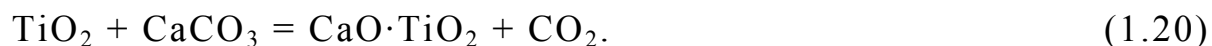
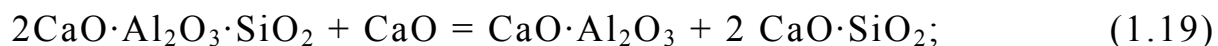
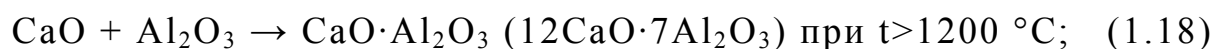
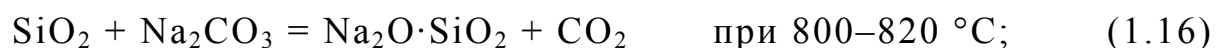


Рисунок 5 – Технологічна схема виробництва глинозему з бокситу лужним способом сікання

- нагрівання і спікання шихти, в результаті чого протікають реакції між компонентами шихти з утворенням основних фаз спека: алюмінату натрію  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaAlO}_2$ ), фериту натрію  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaFeO}_2$ ), ортосилікату кальцію  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), титанату кальцію  $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$  ( $\text{CaTiO}_3$ );
- вилуговування спека з метою переведення корисних компонентів (алюмінату натрію і лугу) в алюмінатний розчин, відділення червоного шламу від розчину і промивання шламу;
- очищення алюмінатного розчину від кремнезему (знекремнювання);
- осадження гідроксиду алюмінію з розчину методом карбонізації;
- відділення гідроксиду алюмінію від маточного розчину і його промивання;
- кальцинація з одержанням товарного глинозему.

У спіканні боксито-содово-вапнякової шихти, проведеному в барабанних обертових печах, беруть участь наступні основні компоненти:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  ( $\text{CaCO}_3$ ),  $\text{TiO}_2$ .

Перетворення шихти в спек досягається поступовим нагріванням її до температури, що забезпечує протікання необхідних реакцій і часткове розплавлювання шихти:



При знижених температурах хімічні реакції між компонентами протікають у твердій фазі. При високих температурах в результаті розплавлення легкоплавких компонентів з'являється значна кількість рідкої фази, що прискорює протікання хімічних реакцій. Розплав, що утворився, при затвердінні зв'язує між собою тверді частки шихти, тому спек виходить у вигляді шматків.

Бокситові шихти спікають при 1200–1250 °С. У залежності від складу шихти температурний інтервал спекоутворення може змінюватися.

Для створення оптимальних умов процесу спікання вміст соди і вапняку в шихті повинні відповідати мольним співвідношенням:

– каустичному модулю:

$$\alpha_k = \frac{(Na_2O)}{(Al_2O_3) + (Fe_2O_3)} = 1,0;$$

– кальцієвому (вапняному) модулю:

$$\alpha_{кц} = \frac{(CaO)}{(SiO_2)} = 2,0;$$

та

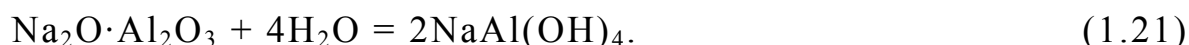
$$CaO : TiO_2 = 1.$$

Така шихта називається «стехіометрично насиченою».

Якщо соди, що вводиться в боксито-содово-вапнякову шихту, недостатньо для повного перетворення  $Al_2O_3$  і  $Fe_2O_3$  в алюмінат і ферит натрію, то така шихта називається «стехіометрично ненасиченою».

Вилуговування спека здійснюється проточним (у дифузорах, перколяторах, вертикальних вилуговувачах), агітаційним (у мішалках, млинах) або комбінованим (у трубчастому вилуговувачі) способами. Як реагент, що розкриває, використовуються вода, содові або слабкі алюмінатні розчини. Процес проводять при температурі 70–80 °С.

Алюмінат натрію швидко розчиняється в гарячій і трохи повільніше – у холодній воді:



Ферит натрію при взаємодії з водою гідролізується, утворює нерозчинний гідроксид Fe(III) і їдкий луг, що підвищує каустичний модуль розчину і стійкість алюмінатного розчину:



Титанат кальцію при вилуговуванні спека не розчиняється.

Ортосилікат кальцію, який є найбільш міцним із силікатів кальцію, в алюмінатних розчинах частково розкладається при вилуговуванні. Тому одержані алюмінатні розчини значною мірою

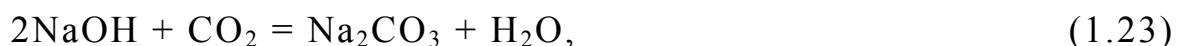
забруднені розчинним гідросилікатом натрію  $\text{Na}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_2$  [реакція (1.3)]. Силіційний модуль розчинів  $\mu_{\text{Si}}$  не перевищує 20–50, що не дозволяє одержати з таких розчинів глинозем високої якості.

Очищення від кремнію (знекремнювання) здійснюються в дві стадії. На першій стадії створюються умови для найбільш повної кристалізації гідроалюмосилікату натрію (ГАСН). Процес здійснюється як у безавтоклавних умовах при температурі 90–100 °С в присутності великої кількості затравки ГАСН, так і при підвищеній температурі (140–170 °С). Отриманий розчин має силіційний модуль 300–400.

На другій стадії знекремнювання розчину ( $\mu_{\text{Si}} \geq 1000$ ) процес проводять у присутності добавки  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При цьому в осад випадає гідрогранат  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot (6-2m)\text{H}_2\text{O}$  [реакція (1.6)]. Розчин відокремлюється від білого шламу (суміш ГАСН і гідрогранату) і подається на карбонізацію.

При карбонізації алюмінатний розчин обробляється вуглекислим газом при температурі 70–75 °С. Процес карбонізації протікає в два етапи і здійснюється в батареї з'єднаних між собою карбонізаторів.

Спочатку відбувається нейтралізація присутнього в розчині вільного лугу з утворенням соди:



потім – виділення гідроксиду алюмінію внаслідок розкладання алюмінатного розчину завдяки зниженню його каустичного модуля з наступною нейтралізацією лугу, що виділяється:



Після відділення від маточного розчину і промивання гідроксид алюмінію піддається кальцинації при температурі 1050–1200 °С в барабанних печах або печах киплячого шару. При випаленні гідроксиду алюмінію послідовно протікають процеси сушіння і дегідратації гідроксиду і прожарювання оксиду алюмінію, що супроводжуються частковою перекристалізацією  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  у  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [реакція (1.12)].



### 1.11 Комплексна переробка нефелінів способом спікання

Нефеліни відносяться до висококременистих алюмінієвих руд і є єдиним видом алюмосилікатів, що застосовуються для переробки.

При комплексній переробці нефелінової сировини раціонально використовуються всі його складові і поряд із глиноземом одержують соду, поташ і високоякісний цемент. Це робить переробку нефелінової сировини економічно доцільною, незважаючи на порівняно низький вміст у ньому глинозему.

Для переробки нефелінової сировини в залежності від його складу і властивостей можуть бути застосовані різні способи. Технологічна схема комплексної переробки нефелінового концентрату способом спікання складається з наступних технологічних переділів:

- виробництво глинозему з одержанням як побічних продуктів содово-поташного розчину і нефелінового шламу;
- виробництво соди і поташу із содово-поташного розчину;
- виробництво цементу з нефелінового шламу.

Різниця в технологічних схемах виробництва глинозему за способом спікання з бокситової і нефелінової сировини обумовлюється їхнім хімічним складом, представленим в основному натрієво-калієвим алюмосилікатом  $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ . Наявність у сировині лугу виключає необхідність введення в шихту для спікання соди, як у випадку переробки бокситів.

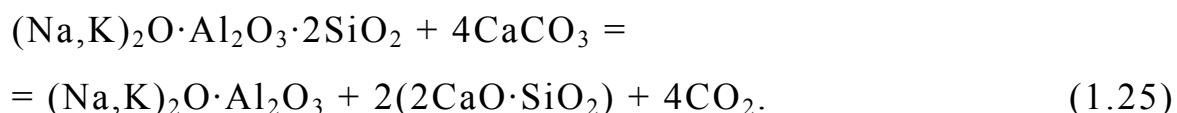
Виробництво глинозему з нефелінів способом спікання складається з наступних технологічних переділів:

- готування двокомпонентної вапняково-нефелінової шихти;
- спікання шихти при температурі 1250–1300 °С, в результаті чого протікають реакції між компонентами шихти з утворенням алюмінатів натрію і калію і двокальцієвого силікату;
- вилуговування спека з метою переведення корисних компонентів в алюмінатний розчин;
- відділення шламу від розчину і промивання;
- знекремнювання алюмінатного розчину;
- осадження з нього гідроксиду алюмінію методом карбонізації;
- відділення гідроксиду алюмінію від маточного розчину, промивання;

– кальцинація гідрату алюмінію з метою одержання товарного глинозему.

При переробці малозалізистих нефелінів (не більш 3–4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) застосовується «ненасичена» шихта. У такій шихті луг (у вигляді соди) на зв'язування оксиду заліза не дозується.

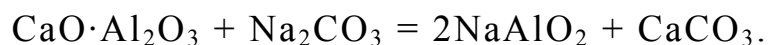
Для нефелінів з великим вмістом заліза використовується «насичена» шихта. При спіканні нефелінової сировини з вапняком протікає реакція:



При нагріванні вапняково-нефелінової шихти з неї спочатку виділяється волога, потім відбувається розкладання вапняку. Розплавлювання нефеліну починається при 700 °С і з'являється рідка фаза. При температурі вище 1000 °С розплав нефеліну починає взаємодіяти з оксидом кальцію. Досить повне розкладання нефеліну відбувається при 1250–1300 °С. Тому що шихта при цій температурі частково оплавляється, то спек виходить у вигляді ущільненого клінкера. Спіканням при більш низькій температурі можливо одержати більш пористий спек. Однак при зниженій температурі спікання досить повного розкладання нефеліну не відбувається, від чого знижується видобування глинозему і лугів при вилуговуванні спека.

Сприятливий вплив на спікання чинять добавки до шихти вугілля і фтористих солей. У їхній присутності прискорюється процес спікання і поліпшується якість спека. Негативний вплив на якість спека чинять сполуки сірки. При підвищеному вмісті сірки в шихті і паливі знижується пористість спека, а також видобування з нього глинозему і лугів при вилуговуванні.

Спек вилуговують обіговим содово-лужним розчином. При вилуговуванні алюмінат калію переходить у розчин так само легко, як і алюмінат натрію (реакція (1.21)). Ферит натрію піддається гідролізові (реакція (1.22)). Алюмінати кальцію в содових розчинах розкладаються:



Однак в умовах вилуговування нефелінового спека це розкладання проходить лише частково. Неповне розкладання алюмінатів кальцію приводить до неповного видобування глинозему зі спека. Небажаним при вилуговуванні є і розкладання деякої кількості двокальцієвого силікату, що приводить до вторинних втрат глинозему і лугу, забрудненню алюмінатного розчину кремнеземом. Тому слід швидко проводити операції вилуговування спека, згущення і промивання шламу, щоб скоротити контакт шламу з розчином.

Наступні операції гідрометалургійної переробки спека й одержання глинозему аналогічні описаним під час переробки бокситу за способом спікання.

Основною відмінністю схеми комплексної переробки нефелінів є її безвідходність, тому що всі продукти цієї технології – глинозем, сода, поташ, портландцемент, галій – є товарними, що істотно поліпшує її техніко-економічні показники.

### **1.12 Електролітична виплавка алюмінію з кріоліто-глиноземних розплавів**

Сутність способу. Властивості електроліту. Алюміній одержують електролізом глинозему, розчиненого в розплавленому кріоліті при 950–965°C. Кріоліто-глиноземні розплави дуже агресивні, тому футеровку електролізера виконують з вуглецевих блоків і плит. Черинь електролізера з розташованим на ньому шаром розплавленого алюмінію служить катодом. Над алюмінієм знаходиться шар рідкого електроліту з частково зануреним у нього вуглецевим анодом (що самообпалюється або попередньо обпаленим). Алюміній, що виділяється на катоді, періодично видаляється за допомогою вакуум-ковша, а кисень окисляє вуглець анода з утворенням CO і CO<sub>2</sub>.

Глинозем, що надходить на електроліз, являє собою суміш  $\alpha$ - і  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і містить 25–30%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунду). Це забезпечує швидке розчинення глинозему в електроліті і оберігає його від поглинання вологи при транспортуванні і збереженні.

Кріоліт являє собою комплексну сполуку Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> або 3NaF·AlF<sub>3</sub>, що конгруентно (без розкладання) плавиться при 1009 °C.

Кріоліт є розчинником глинозему, не піддається електролізу й утворює з 8–10%  $Al_2O_3$  евтектику при 963 °С.

Молярне відношення  $NaF/AlF_3$  називається кріолітовим відношенням (к.в.). На практиці воно є основною характеристикою складу електроліту:

- при к.в.=3 електроліт нейтральний;
- при к.в.< 3 електроліт кислий;
- при к.в.>3 електроліт лужний.

Промислові електроліти містять невеликий надлишок фтористого алюмінію проти формули кріоліту. Для зниження температури плавлення електроліту, збільшення його електропровідності, поліпшення змочуваності електролітом анода і додання йому інших позитивних властивостей в електроліт вводять сольові добавки ( $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $LiF$ ,  $NaCl$ ), сума яких не повинна перевищувати 7–10%. Електроліт промислових електролізерів звичайно перегрітий у порівнянні з температурою початку кристалізації приблизно на 20–30 °С.

Температура початку кристалізації промислового електроліту може бути знайдена за рівнянням:

$$t_{пк} = 1011,7 - 0,1453 \cdot (AlF_{3надл})^2 - 1,94 \cdot 10^{-4} \cdot (AlF_{3надл})^4 - 7,088 \cdot (Al_2O_3) + 0,214 \cdot (Al_2O_3)^2 - 2,898 \cdot (CaF_2) - 5,167 \cdot (MgF_2), \quad (1.26)$$

де  $(AlF_{3надл})$ ,  $(Al_2O_3)$ ,  $(CaF_2)$ ,  $(MgF_2)$  – вміст компонента в складі електроліту, %.

Напруга розкладання компонентів електроліту. Величина напруги розкладання глинозему дозволяє оцінити використання електроенергії при електролізі. Величини напруг розкладання інших компонентів електроліту дозволяють оцінити можливість розрядження іонів цих речовин спільно з іонами алюмінію та кисню.

Теоретичну напругу розкладання компонентів електроліту визначають за формулою:

$$E_{розкл}^0 = -\Delta G^0 / (z \cdot F), \quad (1.27)$$

де  $\Delta G^0$  – термодинамічний потенціал Гіббса реакції, кДж/моль;

$z$  – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні одного моля речовини;

$F$  – число Фарадея, 96500 Кл/моль або 26,8 А·год./г.

Результати розрахунку за формулою (1.27) теоретичної напруги розкладання глинозему в залежності від матеріалу анода та дослідні дані зворотної електрорушійної сили (е.р.с.) надані у табл. 2.

Таблиця 2 – Напруга розкладання глинозему

Тип анода	Електрохімічна реакція	$\Delta G_{1300K}^0$ , кДж/моль	$E_{розкл}^0$ , В	U, В
інертний	$Al_2O_3 = 2Al + 1,5O_2$	1262	2,18	2,18
вугільний	$2Al_2O_3 + 3C = 4Al + 3CO_2$	667,6	1,15	1,5–1,6
вугільний	$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO$	583,0	1,01	1,5–1,6

Таким чином, експериментальні величини більше розрахункової напруги розкладання на вугільному аноді на 0,5 В. Тому окислення вугільного анода при електролізі протікає складніше, ніж було припущено при теоретичних розрахунках.

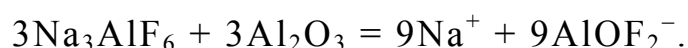
Величини напруг розкладання складових кріоліту та добавок до електроліту згідно з термодинамічними розрахунками при 1300 К значно більші, ніж у глинозему та відповідно дорівнюють, В: 4,31 NaF; 3,97 AlF<sub>3</sub>; 5,16 CaF<sub>2</sub>; 4,61 MgF<sub>2</sub>; 5,11 LiF. Тому при нормальних умовах під час електролізу електрохімічному розкладанню піддається тільки глинозем.

Основні електрохімічні реакції на електродах. Анодний ефект.  
Кріоліто-глиноземні розплави в загальному вигляді складаються з катіонів натрію й оксифторидних аніонів:

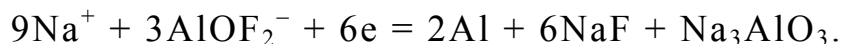


Струм в електроліті переноситься переважно іонами, що присутні у великих концентраціях і мають велику рухливість. Це, як правило, іони з малим радіусом і великим зарядом. У кріоліто-глиноземних розплавах майже весь струм переноситься іонами натрію, і тільки близько 1% струму переноситься складними оксидно-фторидними аніонами.

В елементарний електрохімічний процес залучаються 3 моль глинозему:



Незважаючи на те, що іони  $Al^{3+}$  служать центрами комплексних іонів і тому їхня активність мала, катодний процес зводиться до відновлення іонів  $Al^{3+}$  з виділенням металевого алюмінію:



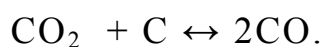
Потенціал виділення натрію на 0,2–0,3 В негативніше потенціала окислювання іонів фтору, тому розкладанню піддається глинозем, а не кріоліт. На вугільному аноді відбувається руйнування оксифторидних аніонів з утворенням  $CO_2$ :



У промислових ваннах з електроліту виходить суміш, що містить у середньому 60%  $CO_2$  і 40%  $CO$ . Основною причиною появи  $CO$  в анодних газах є взаємодія субфториду алюмінію з первинним вуглекислим газом:



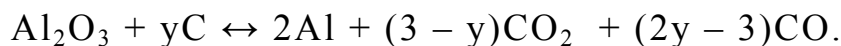
Крім того, можливе протікання вторинної реакції  $CO_2$  з частками вуглецю анода, що обсипався в електроліт:



При інтенсивному перемішуванні електроліту протікає взаємодія:



Таким чином, в результаті протікання електрохімічного процесу з трьох введених у процес моль глинозему залишилося два моль. Сумарна реакція, що протікає в алюмінієвому електролізері, має вигляд:



Катодний процес ускладнюється двома явищами:

1) розчиненням одержаного алюмінію в електроліті:

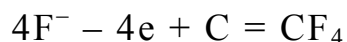
- у кислих електролітах  $2Al + AlF_3 = 3AlF$ ,
- у нейтральних і лужних електролітах  $Al + 3NaF = 3Na + AlF_3$ ;

2) розрядом натрію з алюмінієм.

Втрати алюмінію в кріоліто-глиноземних розплавах залежать від складу електроліту. При  $k.v.=2,7$  втрати алюмінію мінімальні.

Спільний розряд іонів алюмінію і натрію відбувається при роботі з катодними густинами струму, що перевищують граничні густини струму.

В міру збідніння розплаву глиноземом потенціал анода зміщується в область позитивних значень і стає можливою реакція:



або



і спостерігається анодний ефект – періодично виникаючий іскровий анодний розряд.

Зовнішні ознаки анодного ефекту:

- різке підвищення напруги від 4,1–4,3 В до 40–60 В і більше;
- спостерігається незмочування анода розплавом;
- навколо частини анода, що занурена в електроліт, виникають іскрові розряди;
- у складі анодних газів з'являються до 25–30%  $CF_4$ .

Добавка нової порції глинозему усуває анодний ефект і відновлює нормальний хід електролізу.

Наявні сучасні погляди на природу анодного ефекту:

1. Погіршення змочуваності анода електролітом внаслідок зменшення концентрації поверхнево-активного глинозему.
2. Анодний ефект має електрохімічну природу і виникає при зменшенні концентрації кисню в електроліті в результаті переходу до розряду на аноді іонів фтору.

Класифікація алюмінієвих електролізерів. Електролізери розрізняються тільки будовою анодів, системою струмопідводу та одиничною потужністю, яка залежить від величини сили струму, що підводиться до електролізера.

За конструкцією анода і способом підведення струму до нього розрізняють алюмінієві електролізери:

- з анодами, що самообпалюються, та бічним струмопідводом;
- з анодами, що самообпалюються, та верхнім струмопідводом;
- з попередньо обпаленими анодами (з безперервним анодом або багатоанодний).

Обслуговування алюмінієвих електролізерів складається з наступних операцій:

- живлення електролізерів глиноземом;
- догляд за анодами;
- видалення алюмінію з ванн;
- коректування складу та рівня електроліту.

Параметри процесу електролізу:

робоча напруга, В	4,0–4,3
міжполюсна відстань, см	2–5
температура електроліту, °С	950–965
кріолітове відношення	2,6–2,8
рівень металу до видалення, см	25–40
рівень електроліту, см	15–20

### 1.13 Електролітичне рафінування алюмінію

Електролізом кріоліто-глиноземних розплавів одержують алюміній-сирець, що містить не більше 99,80–99,85% алюмінію. Звичайно технічний алюміній містить 99,5–99,7% алюмінію.

Домішки, що містяться в такому алюмінії, розділяють на три групи:

- металеві, що переходять із сировини, – залізо, кремній, титан, натрій, кальцій;
- неметалеві, що захоплюються механічно при видаленні металу з ванн, – електроліт, глинозем, карбід алюмінію, вугільні частки;
- газоподібні – переважно водень.

Від неметалевих і газоподібних домішок, а також від натрію і кальцію алюміній очищають переплавленням, фільтрацією, продувкою хлором. Домішки більш електропозитивних металів, ніж алюміній, видаляють електролітичним рафінуванням.

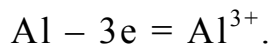
Алюміній високої чистоти (АВЧ) з вмістом 99,95–99,995% алюмінію одержують електролітичним рафінуванням за тришаровим методом. АВЧ у порівнянні з алюмінієм технічної чистоти має підвищену електропровідність, більшу пластичність, високу відбивну здатність, високу корозійну стійкість.

Електролізери для рафінування мають спеціальну конструкцію, що відрізняється від звичайного електролізера зворотним розташуванням електродів. У шахті електролізера знаходяться три шари: АВЧ, електроліт, анодний сплав. Технічний алюміній, що

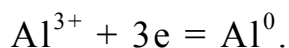


містить 0,4–1,0% домішок (в основному залізо, кремній), сплавляють з 30–40% міді і цей метал утворює на черені електролізера анодний сплав із густиною 3,2–3,5 г/см<sup>3</sup> (нижній шар). Рафінований алюміній, рідкий шар якого накопичується на поверхні ванни (густина 2,3 г/см<sup>3</sup>), є катодом електролізера. Між катодним і анодним металами розташований шар розплавленого електроліту (густина 2,7 г/см<sup>3</sup>), що містить 40 – 45% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (к.в. = 1,5 – 2,2), 55 – 60% BaCl<sub>2</sub>. Для збільшення електропровідності електроліту в нього вводять 2–4% NaCl. Температура плавлення електроліту 670–730 °С. Процес ведуть при температурі електроліту 760–810 °С.

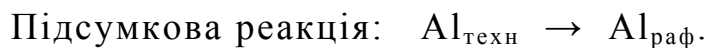
Електролітичне рафінування полягає в тому, що в процесі анодного розчинення в електроліт у вигляді іонів переходять алюміній і більш електронегативні, ніж він, домішки металів (натрій, кальцій, магній). Основна анодна реакція:



Більш електропозитивні домішки (залізо, кремній, мідь, марганець, галій і ін.) анодно не розчиняються і залишаються в анодному сплаві. Іони алюмінію розряджаються на катоді і утворюють верхній шар чистого алюмінію:



Іони більш електронегативних, ніж алюміній, металів залишаються в електроліті, тому що потенціал їхнього розряду вище, ніж алюмінію.



Теоретично процеси, що протікають на електродах, енергетично урівноважені. Тому напруга на ванні повинна була б визначатися тільки падінням напруги в електроліті, провідниках і контактах. Однак у реальному процесі їхнє протікання пов'язане з виникненням електрорушійної сили (е.р.с.) поляризації концентраційного типу, що визначається наявністю двох електрохімічних ланцюгів.

Перший ланцюг (амальгамного типу) виникає внаслідок різних концентрацій алюмінію в катодному металі й в анодному сплаві:

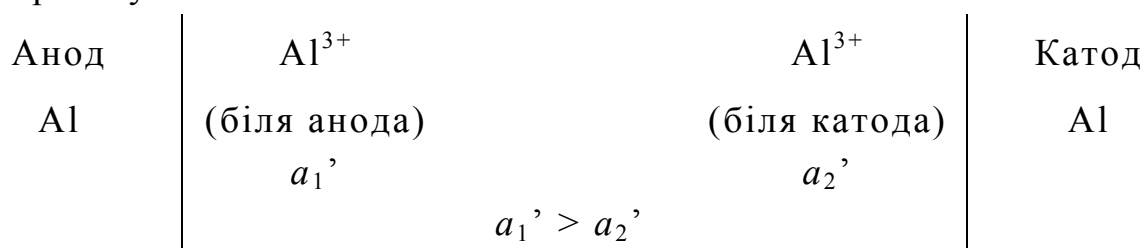
Анодний сплав	Електроліт	Катодний метал
Al + Me		Al
$a_1$	$a_2 > a_1$	$a_2$

Величина е.р.с. поляризації цього ланцюга:

$$U_1 = \frac{R \cdot T}{3 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (1.28)$$

де  $a_1$ ,  $a_2$  – активність алюмінію відповідно в поверхневому шарі анодного сплаву й у катодному металі.

Другий ланцюг виникає внаслідок підвищеної концентрації іонів алюмінію в електроліті поблизу анода і зменшеної – поблизу катода, у порівнянні із середнім вмістом іонів алюмінію в об'ємі електроліту:



Величина е.р.с. поляризації цього ланцюга:

$$U_2 = \frac{R \cdot T}{3 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_1'}{a_2'}, \quad (1.29)$$

де  $a_1'$ ,  $a_2'$  – активність іонів алюмінію відповідно біля поверхні анода і катода.

Таким чином, загальна е.р.с. поляризації  $U_T = U_1 + U_2$  на промислових ваннах дорівнює 0,36–0,60 В. Тоді робоча напруга на ванні при електрорафінуванні складе:

$$U_p = U_T + I \cdot \rho \cdot l / S + I \cdot \sum r.$$

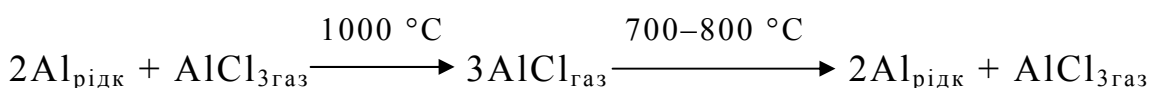
Електролітичне рафінування ведуть при температурі електроліту 760–810 °С і густині струму 0,5–0,6 А/см<sup>2</sup>. Робоча напруга на ванні 5,5–6,0 В. Катодний вихід за струмом при електролітичному рафінуванні алюмінію 95–97%. Витрата електроенергії постійного струму для одержання 1 кг алюмінію складає 16–18 кВт·год.

### 1.14 Способи одержання особо чистого алюмінію

Для виробництва напівпровідникових матеріалів потрібний алюміній особливої чистоти, що містить 99,999–99,9999% алюмінію та більше. Одержати такий алюміній електролітичним рафінуванням

неможливо. У промисловому масштабі глибоке очищення алюмінію здійснюють зонною перекристалізацією та рафінуванням за допомогою субсполук, що містять одновалентний алюміній (AlCl, AlF та ін.).

Очищення алюмінію від домішок дистиляцією через субсполуку алюмінію засновано на взаємодії алюмінію з галогенідом (хлоридом, фторидом) алюмінію при високій температурі з утворенням летких субгалогенідів. При охолодженні продукту реакції субсполуки розкладаються на металевий алюміній та його галогенід:



або



Домішки при цьому не переганяються і накопичуються в залишку від рафінування.

Очищення алюмінію способом зонної перекристалізації (зонна плавка) дозволяє одержати алюміній чистотою 99,9999%. Цей спосіб заснований на тому, що домішки при кристалізації нерівномірно розподіляються між рідкою і твердою фазами алюмінію.

Для оцінки розподілення домішок за довжиною зразка металу, що кристалізується, використовують коефіцієнт розподілу – відношення концентрації домішки у твердій фазі  $C_{\text{ТВ}}$  до концентрації цієї домішки у розплаві  $C_{\text{роз}}$ :

$$K = C_{\text{ТВ}} / C_{\text{роз}}$$

При  $K < 1$  більша частина домішок (Be, Ca, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Ni, Sb, K, Si, Sn, Zn, Cd, Bi, Pb) концентрується у розплаві, а менша частина переходить при кристалізації у тверду фазу. Тому частина злитка (зона II), що твердіє в останню чергу, буде збагачена домішкою. Решта злитка (зона I) буде очищена від даної домішки.

При кристалізації домішки Nb, Ta, Cr, Mo, Ti, V, W, Zr ( $K > 1$ ) накопичуються у зоні I злитка. В зоні II їхня кількість буде безперервно зменшуватися.

Від домішок Mn і Sc ( $K \approx 1$ ) алюміній зонною плавкою не очищується.

## 2 МЕТАЛУРГІЯ ПЕРВИННОГО МАГНІЮ

### 2.1 Властивості магнію

Магній – хімічний елемент другої групи Періодичної системи елементів ім. Д.І. Менделєєва. Його порядковий номер 12, атомна маса 24,305. Кристалічні гратка магнію – гексагональна щільного пакування (з параметрами  $a=0,3207$  нм;  $c=0,5211$  нм;  $c/a=1,625$ ). Алотропічних перетворень не має. У вільному стані (загальна речовина) магній – метал сріблясто-білого кольору.

Атом магнію має конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . Тому звичайна валентність, яку має магній, є “2+”, рідше при високих температурах – “1+” (так звані субсполуки).

Найважливіші фізико-хімічні властивості магнію:

густина твердого високої чистоти (20 °С), г/см <sup>3</sup>	1,738
густина рідкого (651 °С), г/см <sup>3</sup>	1,572
температура плавлення, °С	651
температура кипіння, °С	1107
теплота плавлення, кДж/моль	8,96±0,21
питома теплоємність (20 °С), Дж/(г·°С)	1,04
питомий електричний опір, мкОм·м	0,0445
електрохімічний еквівалент, г/(А·год.)	0,454
нормальний електродний потенціал, В	-2,38

### 2.2 Геохімія і мінералогія магнію

Вміст магнію в земній корі складає 2,1%. За даними академіка А.Е. Ферсмана, у природі нараховується близько 200 мінералів магнію. В морській воді міститься близько 3,7% від загальної кількості магнію у земній корі.

У таблиці 3 приведені деякі мінерали магнію, які використовуються для виробництва магнію.

### 2.3 Способи одержання магнію

Металевий магній одержують двома способами: електролітичним і термічним.

Електролітичний спосіб виробництва магнію є складним і шкідливим внаслідок участі у процесі газоподібного хлору. Технологічно

Таблиця 3 – Магнійвмісні мінерали

Мінерал	Хімічна формула
Магнезит	$MgCO_3$
Доломіт	$MgCO_3 \cdot CaCO_3$
Бішофіт	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Карналіт	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$
Кізерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Каїніт	$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$
Лангбейніт	$2MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$
Серпентиніт	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Брусит	$Mg(OH)_2$

простіше й безпечніше одержувати металевий магній прямим відновленням його оксиду (що утворюється під час розкладання магнезитових або доломітових руд) більш активним металом (металотермія) або вуглецем (карбо- або вуглетермія). Як відновник можна використовувати кремній, феросиліцій, алюміній, силікоалюміній, карбіди кальцію, алюмінію й інших металів, а також вуглецеві відновники.

Електролітичний спосіб одержання магнію є основним. Цей метод передбачає одержання магнію в декілька стадій, основними з яких є одержання чистого зневодненого хлориду магнію, електроліз розплавленого хлориду магнію та рафінування магнію. В залежності від типу сировини, що переробляється, та способу одержання хлориду магнію можливі варіанти у головній частині технологічної схеми одержання електролітичного магнію (рис. 6).

#### **2.4 Магнієва сировина та її підготовка для одержання магнію електролізом**

Сировиною для одержання магнію електролізом є:

- штучний безводний карналіт, одержаний перекристалізацією природного карналіту з наступним двостадійним зневодненням (рис. 7);
- синтетичний карналіт, одержаний конверсією хлормagneєвих лугів, хлориду калію і відпрацьованого електроліту, який піддається зневодненню за тією ж схемою, що і штучний карналіт;

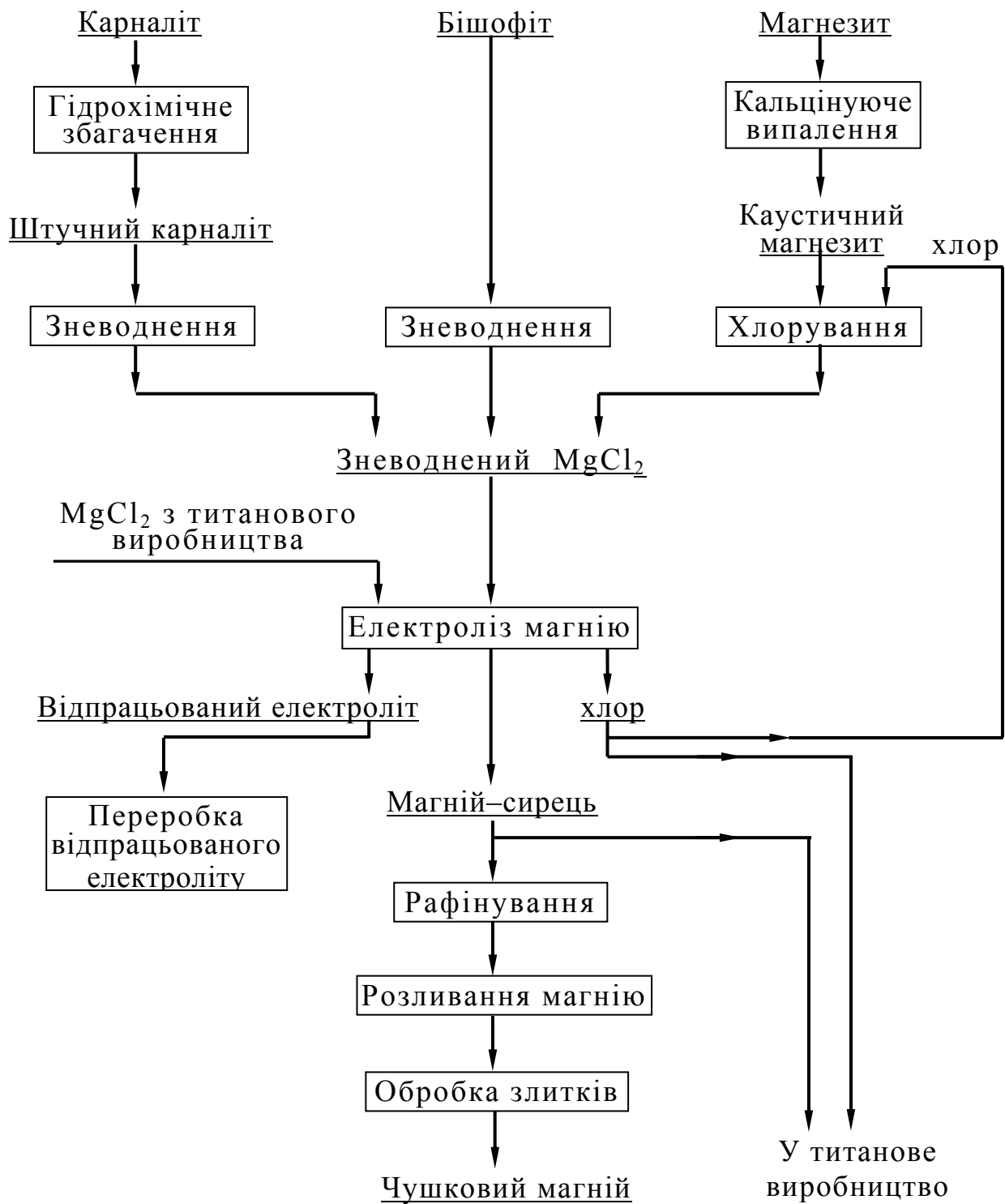


Рисунок 6 – Принципова технологічна схема одержання магнію електролітичним способом

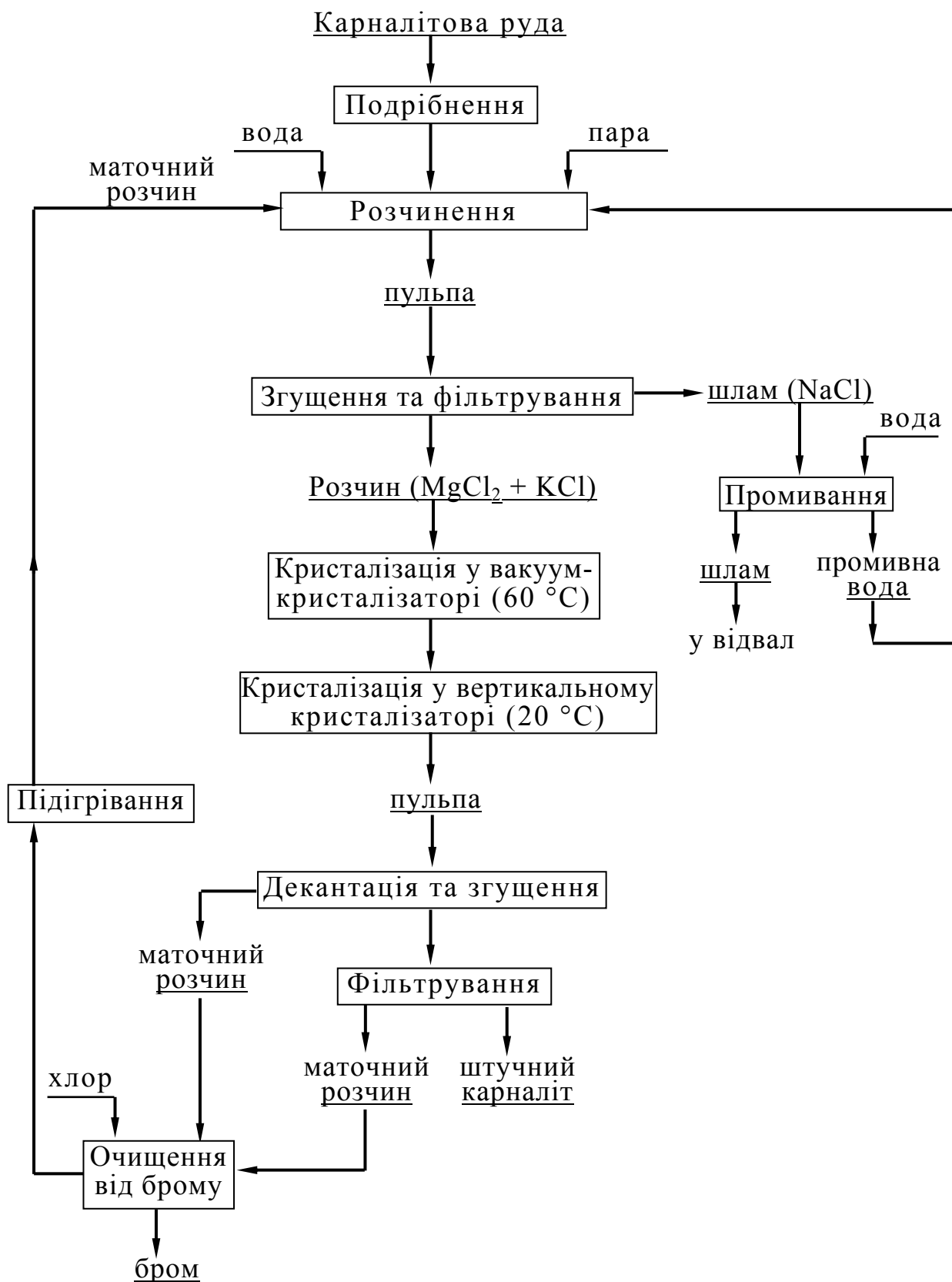


Рисунок 7 – Технологічна схема одержання штучного карналіту

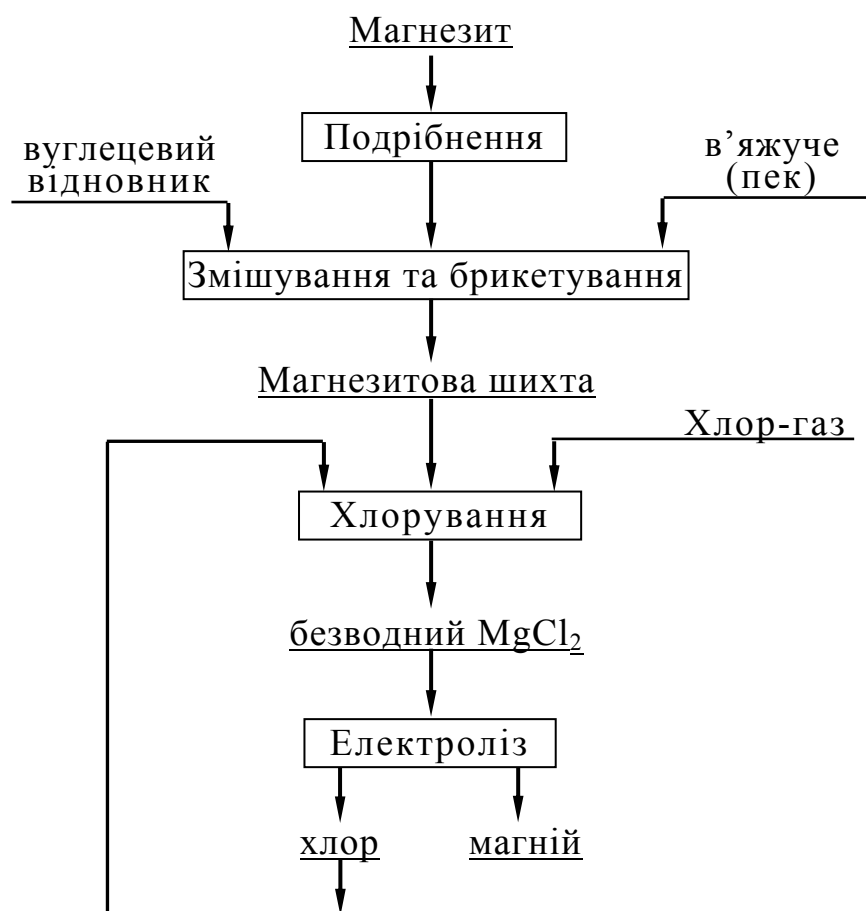


Рисунок 8 – Технологічна схема одержання магнію з магнезиту або оксиду магнію

- безводний розплавлений хлорид магнію, одержаний хлоруванням оксидної або карбонатної шихти (рис. 8);
- безводний розплавлений хлорид магнію, одержаний з морської води і доломіту за способом Norsk Hydro, Норвегія;
- недозневоднений хлорид магнію  $MgCl_2 \cdot (1,25-1,5)H_2O$ , одержаний з морської води, озерної рапи або хлормагнієвих лугів за способом “Dow Chemical”, США (рис. 9);
- безводний розплавлений хлорид магнію (так званий обіговий хлормагній) – побічний продукт магнієтермічного відновлення тетрахлориду титану.

При електролізі хлоридних розплавів одержують два корисні продукти – магній і хлор. Існуючі апаратурно-технологічні схеми одержання магнію електролізом передбачають або використання хлору



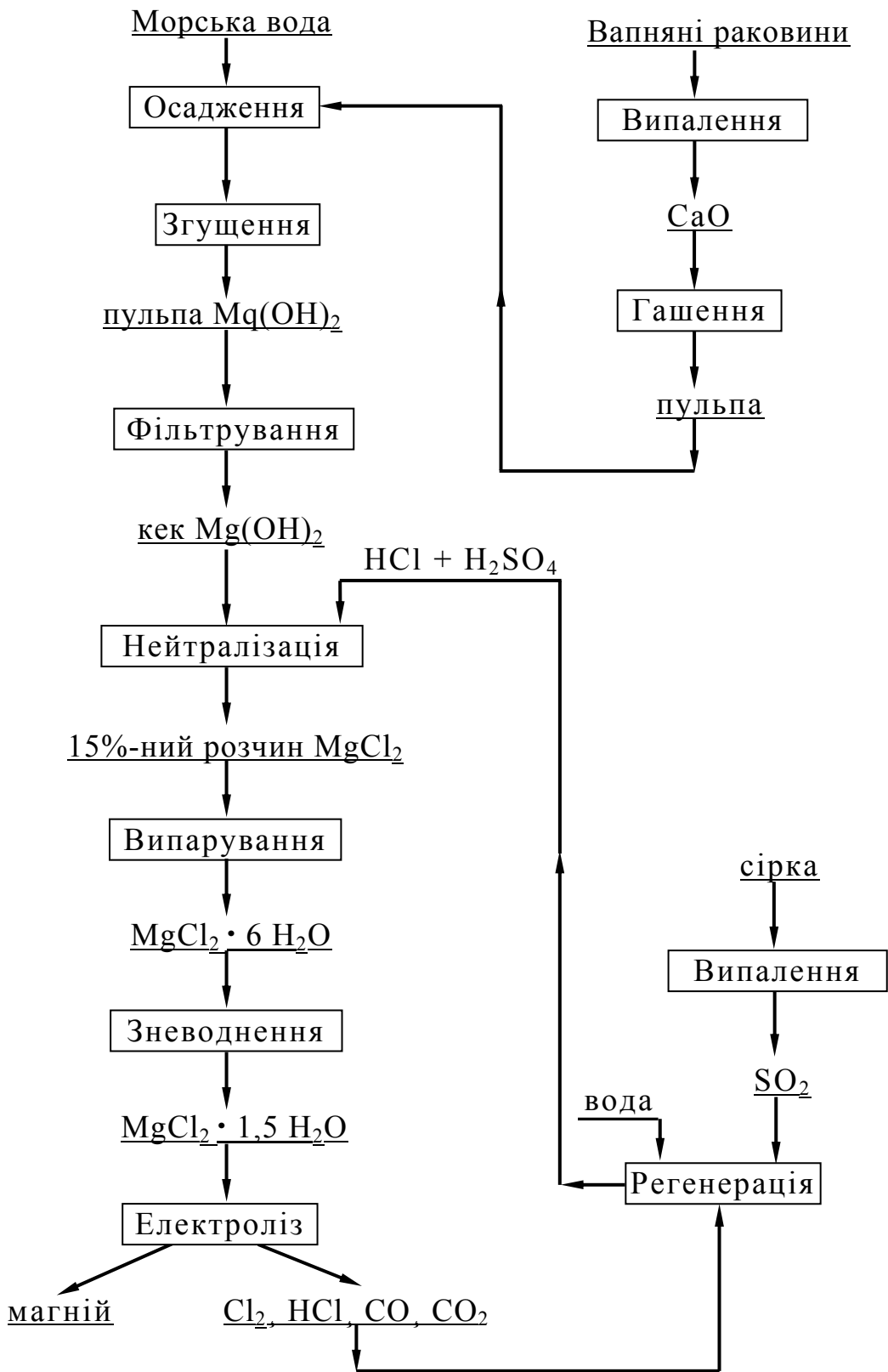


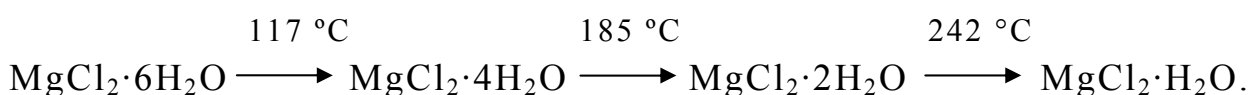
Рисунок 9 – Технологічна схема одержання магнію з морської води (спосіб “Dow Chemical”, США)

всередині самої технологічної схеми, або кооперацію магнієвого виробництва з іншими виробництвами, що використовують хлор.

За типом хлормагнієвої сировини, що завантажується в електролізери, способами її підготовки, напрямками використання хлору розрізняють наступні схеми одержання магнію:

- карналітові;
- хлормагнієві;
- змішані.

Одержаний з водних розчинів хлорид магнію утворює ряд кристалогідратів з різним числом молекул кристалізаційної води. При нагріванні кристалогідрати  $MgCl_2$  переходять з однієї гідратної форми в іншу:



Повного зневоднення  $MgCl_2$  при нагріванні на повітрі досягти неможливо, тому що процес дегідратації супроводжується гідролізом хлориду магнію за реакцією:



При  $554\text{ }^\circ C$  починається термічне розкладання гідроксохлориду магнію:



Для запобігання гідратації  $MgCl_2$  необхідна наявність у газовій фазі хлористого водню (об'ємна концентрація  $HCl$  10–12%).

Одержати безводний  $MgCl_2$  безпосередньо з  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  технічно складно через сильну корозію апаратури, великі втрати  $MgCl_2$  при гідролізі. Тому зневоднення карналітів проводять у дві стадії. На першій стадії карналіт зневоднюють у печах киплячого шару на 94–95% при ступені гідролізу  $MgCl_2$  7–8%. Другу стадію зневоднення проводять у хлораторі. У хлораторі сполучені процеси розплавлення карналіту і його хлорування. Хлорування розплавленого карналіту проводять при  $750\text{--}820\text{ }^\circ C$  у присутності відновника – вуглецю. При цьому забезпечується остаточне зневоднення і перетворення  $MgO$  у  $MgCl_2$  за реакцією:



Одержаний безводний карналіт, що містить 49–52%  $\text{MgCl}_2$  і 0,65–0,80%  $\text{Mg}$ , надходить на електроліз.

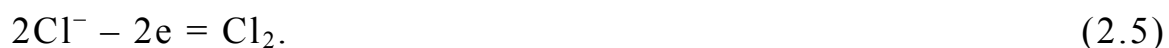
## 2.5 Електролітична виплавка магнію

Сутність способу. Властивості електроліту. Електролітичний магній одержують електролізом розплавленої суміші хлоридів магнію, калію, натрію і кальцію. У хлоридному розплаві в результаті електролітичної дисоціації утворюються катіони металів  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  і аніони хлору  $\text{Cl}^-$ .

Під впливом постійного струму на катоді розряджаються тільки катіони  $\text{Mg}^{2+}$  за реакцією:



Анодний процес зводиться до розряду іонів хлору:



Склад електроліту при електролізі магнію вибирають в залежності від типу сировини. Якщо вихідною сировиною є зневоднений карналіт, що містить хлориди магнію, калію і натрію, то електроліт, як правило, складається в основному з тих же хлоридів. Після процесу електролізу залишається велика кількість відпрацьованого електроліту.

При електролізі хлориду магнію технічного (90–95%  $\text{MgCl}_2$ ) або більш чистого (отриманого при відновленні тетрахлориду титану) в електроліт, крім зазначених компонентів, додають  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{BaCl}_2$ . Ці добавки збільшують густину електроліту і сприяють кращому відокремленню магнію.

Продуктами електролізу є рідкий магній і газоподібний хлор, що збираються у верхній частині електролізера. Ці специфічні особливості процесу обумовлюють необхідність герметизації робочого простору електролізерів з метою запобігання викидів хлору в атмосферу цеху і можливого загоряння магнію при контакті з киснем повітря. Крім того, щоб уникнути зворотного хлорування магнію верхні зони електролізерів, де збираються продукти електролізу, необхідно просторово розділити.

Класифікація магнієвих електролізерів. Для одержання магнію застосовують два типи електролізерів – діафрагмові і бездіафрагмові.

Сучасний діафрагмовий електролізер складається з окремих електрохімічних комірок, під якими мають на увазі частини об'єму ванни з одним вугільним або графітованим анодом, заповнені електролітом і обмежені з двох сторін сталевими катодами.

Кількість комірок у промислових електролізерах може бути різною і визначається їх одиничною потужністю. Діафрагмові електролізери бувають з бічним, верхнім і нижнім введенням анодів.

Кожна комірка у діафрагмовому електролізері обладнана у верхній частині діафрагмою ковпачкового типу, яка роз'єднує пухирки хлору і краплі магнію і герметизує електролізер. Для запобігання викидів хлору в атмосферу цеху проводять примусове відсмоктування анодного газу.

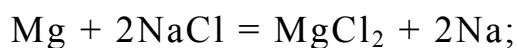
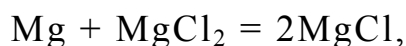
В бездіафрагмових електролізерах аноди і католи чергуються в загальному об'ємі електроліту. У міжелектродному просторі таких електролізерів виникає спрямована циркуляція електроліту, крапель магнію і пухирків хлору. Переміщаючись нагору цей потік виносить краплі магнію в збірну комірку, відділену від робочих комірок ванни гідравлічним затвором. Гідравлічний затвор утворюється зануреною в розплав електроліту перегородкою (шторою), що виконує ту ж роль, що і діафрагма в діафрагмових електролізерах.

У бездіафрагмових електролізерах робочий простір більш насичений електродами, ніж у діафрагмових. З цієї причини їхня продуктивність у розрахунку на 1 м<sup>3</sup> об'єму електроліту в 1,4–1,5 рази. Перехід на бездіафрагмові електролізери дозволив підвищити струмове навантаження на електролізер до 150 кА і більше, знизити енергетичні витрати, поліпшити умови праці обслуговуючого персоналу і закласти основи для створення безперервного автоматизованого процесу.

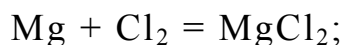
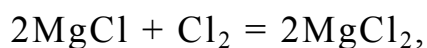
Електроліз магнію проводять при температурі 680–720 °С и анодній густині струму 0,4–0,8 А/см<sup>2</sup>. Магній, що утворюється при цьому, спливає на поверхню електроліту і видаляється з ванни 1 раз за добу вакуум-ковшем.

Механізми втрат магнію при електролізі. Основною причиною втрат магнію є взаємодія магнію, що виділився, з хлором. Схеми взаємодії можуть бути різними:

– розчинення магнію в електроліті:



– взаємодія розчиненого і металевого магнію з анодним хлором:



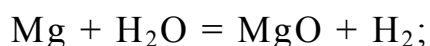
– тимчасова відсутність катодного потенціалу на металі – магній, що плаває на поверхні електроліту, втрачає зв'язок з катодом, що полегшує розчинення магнію.

Істотний внесок у загальну суму втрат вносить окислення магнію киснем:

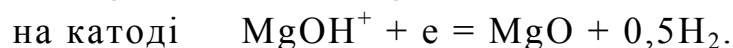
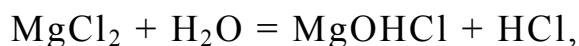
– пряма взаємодія магнію з киснем:



– взаємодія Mg з парами води, що є в атмосфері:

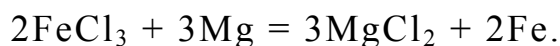


– взаємодія магнію з водою, розчиненою в електроліті:

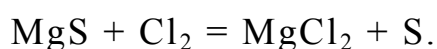
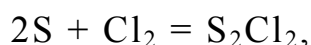
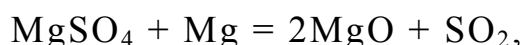
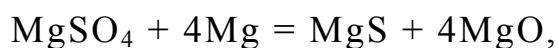
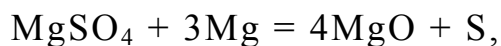


Катод покривається плівкою оксиду магнію. Краплі магнію, що зважені оксидом магнію, тонуть і приєднуються до шламу.

Домішки заліза і марганцю в електроліті також збільшують втрати магнію:



При наявності в електроліті сульфату магній відновлює його за реакціями:



Хід всіх цих реакцій спричиняє пасивацію катода й утворення «піни». Відбувається поляризація катода, напруга на електролізері підвищується і знижується вихід магнію за струмом. Всі ці процеси припиняються при зменшенні вмісту сульфат-іонів до 0,05–0,01%.

Основні техніко-економічні показники роботи сучасних магнієвих електролізерів:

напруга на електролізері, В	4,4–6,4
витрата електроенергії, кВт·год./кг магнію	15,0–16,5
вихід за струмом, %	82–86
одержання магнію з 1 м <sup>2</sup> площі череня печі, кг/добу	60–120

## 3 МЕТАЛУРГІЯ ВТОРИННОГО АЛЮМІНІЮ

### 3.1 Теоретичні основи плавки вторинної алюмінієвої сировини

Під час плавки вторинної алюмінієвої сировини, що складається з багатьох марок алюмінієвих сплавів, відбуваються процеси, що визначаються переважно теплофізичними і фізико-хімічними властивостями алюмінію.

Плавка алюмінію є енергоємним процесом. Наприклад, щоб нагріти алюміній до 700 °С потрібно вдвічі більше теплоти, ніж для розплавлення такої ж кількості міді, або приблизно стільки ж, що і для нагрівання сталі до 1600 °С.

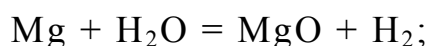
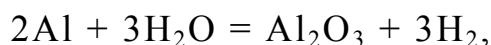
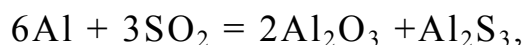
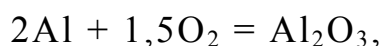
Для розплавлення покривного флюсу (суміші  $NaCl:KCl=1:1$ ) витрачається приблизно стільки ж теплоти, скільки потрібно для розплавлення однакової кількості алюмінію. Крім того, інтенсивне випарування флюсів спричиняє додаткову витрату теплоти.

Алюміній і компоненти його сплавів взаємодіють з киснем, воднем, азотом, парами води, сірчистим і вуглекислим газами, оксидом вуглецю, з різними вуглеводнями. Найбільш інтенсивно ці взаємодії протікають з розплавленим металом, забруднюючи його продуктами взаємодії. Інтенсивність окислювання залежить від вологості навколишнього середовища, температури нагрівання та складу сплаву.

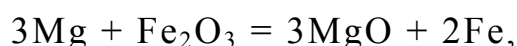
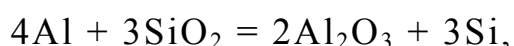
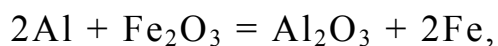
Джерела втрат металу під час плавки вторинної алюмінієвої сировини розділяють на хімічні і металотермічні.

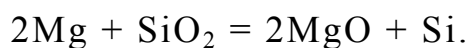
Хімічні втрати обумовлені:

- взаємодією розплаву з пічними газами, що приводить до окислення й ошлакування металу:



- металотермічними реакціями в рідкій ванні:





Механічні втрати металу обумовлені заплутуванням рідкого металу у шлаці через поверхневі і в'язкісні явища і просоченням футеровки ванни в силу капілярних ефектів.

Основні напрямки зниження втрат металу з шлаками:

1. Зменшувати засміченість шихти, що надходить на плавку.
2. Підвищувати рідкоплинність шлаків.
3. Організувати переробку власних шлаків.

### **3.2 Розрахунок шихти для виплавки алюмінієвих сплавів із вторинної сировини**

Шихта – суміш сировинних матеріалів, призначених для розплавлення та обробки у плавильних печах з метою здобуття металу або сплаву заданого хімічного складу, потрібної якості та мінімальної собівартості.

Розшихтовочні матеріали застосовують для підтримки заданого складу сплаву за основним компонентом або домішками. Як розшихтовочні матеріали використовують чушковий первинний алюміній або так звану розшихтовочну сировину: очищені та відсортовані алюмінієві шини, дроти, кабелі, алюмінієві обрізки та інші.

Легуючі матеріали використовують для коректування хімічного складу сплаву по легуючих компонентах. Вони вводяться у шихту у вигляді чушкових первинних металів або лігатур.

Лігатури – це допоміжні сплави, що застосовуються для введення легуючих елементів у розплавлений метал. Лігатури застосовують при одержанні багатокomпонентних сплавів, що мають у своєму складі тугоплавкі елементи або елементи, густина яких значно відрізняється, або елементи з високим тиском насиченої пари при температурах готування сплаву.

Розрахунок шихти є необхідною операцією для переробки вторинної сировини в стандартні сплави. При розрахунку шихти враховують необхідність одержання сплаву заданої марки (технологічний розрахунок), максимального використання потужності печі (виробничий розрахунок) та одержання сплаву мінімальної собівартості (економічний розрахунок). Таким чином,

перелічені методи розрахунку шихти вирішують різні варіанти практичних задач, але усі разом спрямовані до оптимізації виробництва.

Технологічний розрахунок шихти виконують з метою підбору сировини такого складу, який би забезпечив оптимальне використання всіх легуючих компонентів, що знаходяться у складі брухту та відходів. При розрахунку шихти слід враховувати:

1. хімічний склад заданого сплаву;
2. хімічний склад вихідної сировини;
3. вміст домішок у кожному виді сировини;
4. втрати окремих складових сплаву під час плавлення.

Врахування хімічного складу сплаву, що виплавляється, необхідне для того, щоб раціонально використовувати шихту, забезпечити виконання річної програми підприємства по номенклатурі продукції та уникнути одержання проміжних сплавів, тобто сплавів нестандартного складу, які потребують додаткової переробки. Проміжні сплави все-таки одержують у таких випадках:

- при зливі частини розплаву з печі для звільнення місця під розшихтовочні матеріали;
- при зливі всієї плавки, розшихтувати яку економічно недоцільно через необхідність введення великої кількості первинного алюмінію;
- при зливі всієї плавки, розшихтувати яку неможливо через великий надлишок у ній легуючих компонентів.

У цих випадках виправдане введення цієї плавки вроздріб в інші.

Хімічний склад сипучих відходів (стружка, дрібні обрізки, зйоми) і однорідних партій брухту визначається в достатньому ступені точно. В інших випадках хімічний склад сировини, а також її загальну засміченість і кількість металів-домішок, визначають лише приблизно.

Як шихтові матеріали застосовують:

- брухт і кускові відходи по кускових сортах;
- стружку та зйоми у вигляді однорідних партій із сертифікатами;
- первинні матеріали для розшихтування (первинний алюміній) та легування (кремній, марганець, лігатури та ін.) із сертифікатами;
- браковані партії і проміжні сплави із сертифікатами;



– виплески, зйоми та інші оборотні матеріали, хімічний склад яких приймається за даними аналізу плавок.

Вторинна алюмінієва сировина розподілена за хімічним складом – на групи, за показниками якості – на сорти.

Вибір групи для кожного шихтового матеріалу, якщо у складі шихти співвідношення між шихтовими матеріалами відомо, виконують за результатами попереднього розрахунку шихти. Для цього складають рівняння для кожного хімічного елемента, що входить до складу алюмінієвого сплаву, за формулою:

$$C_i = \sum_{j=1}^n (a_j \cdot C_{ij}),$$

де  $C_i$  – вміст і-того елемента у складі шихти, %;

$C_{ij}$  – вміст і-того елемента у складі j-того шихтового матеріалу, %;

$a_j$  – частка j-того шихтового матеріалу у складі шихти.

Якщо розрахована кількість будь-якого і-того елемента у складі шихти перевищує його вміст у складі сплаву, для якого складається шихта, необхідно ввести у склад шихти розшихтовочні матеріали (тобто розшихтувати і-тий елемент). Кількість розшихтовочного матеріалу визначають з рівняння матеріального балансу по і-тому елементу:

$$b \cdot x + C_i \cdot (1 - x) = C,$$

де  $x$  – частка розшихтовки у кінцевому продукті;

$b$  – вміст і-того елемента у складі розшихтовки, %;

$C$  – вміст і-того елемента у складі сплаву за держстандартом (середній вміст – для легуючих елементів у складі алюмінієвого сплаву або допустимий вміст – для домішок у складі сплаву), %.

Економічно виправдане вводити у склад шихти первинний алюміній у кількості не більше 10%. При більших кількостях алюмінію, потрібного для розшихтування, вибирають нову композицію шихти, змінюючи групи для шихтових матеріалів.

Якщо кількість легуючого елемента у складі шихти знаходиться у межах або менше ніж у складі алюмінієвого сплаву за держстандартом, то вибрані групи для шихтових матеріалів

відповідають заданим умовам. Таким чином, попередній розрахунок шихти (вибирання груп для шихтових матеріалів) завершено.

### **3.3 Технологія плавки вторинної алюмінієвої сировини у двокамерній відбивній печі**

Великокускову вторинну сировину, у тому числі і зйоми (до 35% від маси плавки), завантажують на “сухий” черинь плавильної камери, нагрітої до 1000–1100 °С. Виникаючі осередки загоряння металу покривають флюсом. Шихту нагрівають, рівномірно розподіляють по площі череня. Великі сталеві приборки видаляють із ванни при їхньому звільненні від алюмінію не чекаючи повного розплавлення шихти.

Рідку ванну, що утворилася, використовують для завантаження дрібнокускової (стружка, обрізь, зйоми й ін.) і пакетованої сировини. Розплав покривають тонким шаром флюсу. Одночасне завантаження стружки допускається в кількості до 30% від маси рідкої ванни. Залізні приборки видаляють з ванни не менше 4–5 разів за плавку.

Повністю заповнену ванну перемішують. Завантажують свіжий флюс ( $\text{NaCl}:\text{KCl}=1:1$ ) у кількості приблизно 7% від маси розплаву, доводять його до повного розплавлення. Потім вигрібають дрібні залізні приборки, видаляють шлак, з чистого дзеркала металу беруть пробу для експрес-аналізу. Розплав переливають у накопичувач. Стіни і черинь плавильної камери очищують від шлаку і охолоді, приступають до наступної плавки. У накопичувачі за результатами аналізу проводять коректування хімічного складу сплаву додаванням відповідних лігатур, легуючих матеріалів або розшихтовуючих матеріалів. Готовий сплав розливають.

### **3.4 Вплив домішок на якість алюмінієвих сплавів.**

#### **Класифікація домішок**

Домішки, що присутні в алюмінієвих сплавах, класифікують на:

- металеві домішки (залізо, цинк і ін.);
- газові домішки (насамперед, водень і ін.);
- тверді неметалеві включення (плівки оксидів, шлакові включення й ін.).

Залізо розчиняється в алюмінії і його сплавах з утворенням хімічних сполук. Крихкі інтерметаліди  $FeAl_3$  або фази  $Al_xSi_yFe_z$  знижують міцність і пластичність сплавів. Часткова нейтралізація шкідливої дії цих сполук досягається додаванням у сплав марганцю.

Вміст цинку в сплавах допускається не більше 0,5% тому, що інтерметаліди  $MgZn_2$  або  $Al_2Mg_3Zn_3$ , які виділяються на межах зерен, знижують корозійну стійкість сплавів. Домішка цинку погіршує механічні властивості алюмінієво-кремнієвих і алюмінієво-мідних сплавів.

Домішки натрію, літію, кальцію підвищують газонасиченість відливок і окислюваність силумінів.

Водень розчиняється в алюмінієвих розплавах і при охолодженні виділяється у вигляді пупирків. При перевищенні граничної концентрації в сплаві ( $0,12 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ) водень утворює газові пори. Газова і газоусадочна пористість погіршують механічні властивості відливок і злитків. Пористість є безпосередньою причиною утворення розшарувань у деформівних напівфабрикатах.

Великі оксидні плівки і макроскопічні шлакові включення погіршують пластичні і міцнісні властивості відливок, затрудняють обробку різанням, сприяють розвитку усадочної пухкості і мікропористості. Мікровключення сприяють пороутворенню і сегрегації водню. Тому присутність мікрровключень у сплавах є також небажаною, як і присутність макровключень.

### **3.5 Класифікація методів рафінування алюмінієвих розплавів**

За характером дії на алюмінієвий розплав методи рафінування підрозділяють:

- адсорбційні – розплав обробляється яким-небудь засобом, що рафінує. Цей засіб взаємодіє з домішками і видаляє їх з розплаву (фільтрація, обробка розплаву флюсами, продувка газами, летучими хлоридами й ін.);
- неадсорбційні – відбувається порушення рівноваги системи метал–газ–тверде неметалеve включення у всьому об'ємі розплаву (відстоювання, вакуумування, обробка розплаву ультразвуком, постійним електричним струмом та ін.).

За відому домішок, що видаляються, методи рафінування розділяють:

- методи дегазації;
- методи очищення від металевих домішок;
- методи очищення від твердих неметалевих включень.

### **3.6 Фізико-хімічні основи рафінування розплаву продувкою газами**

При продувці розплавленого металу газами відбувається дегазація розплаву й очищення його від твердих неметалевих включень. Дегазація відбувається за рахунок дифузії розчиненого в металі водню в пухирки газу, що вдувається та рафінує. Цей процес буде протікати до встановлення рівноваги розплаву з газовою фазою, що рафінує. Водень видаляється при продувці також механічним захопленням його дрібних пухирків. Процес очищення металу від твердих неметалевих включень подібний флотації. Разом із включеннями видаляється адсорбований на їхній поверхні водень.

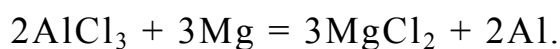
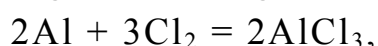
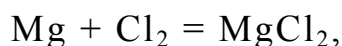
Для збільшення поверхні контакту з металом, що очищається, газу, що рафінують, вдувають у розплав у диспергированому стані. Як рафинуючі газу застосовують нейтральні (аргон, азот) і активні (хлор і його суміші з нейтральними газами).

### **3.7 Рафінування алюмінієвих розплавів від металевих домішок**

Алюмінієві сплави, одержані з вторинної сировини, містять металеві домішки (магній, цинк, залізо й ін.) у більших кількостях, ніж передбачено стандартами.

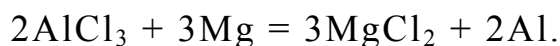
Методи рафінування від магнію:

1. Продувка розплаву хлором або сумішшю азоту з 7–10% хлору:



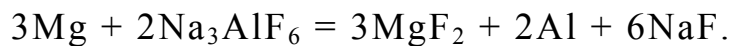
Одночасно майже повністю можна видалити зі сплаву домішки натрію і літію.

2. Взаємодія з порошкоподібним хлоридом алюмінію, що вдувається азотом:



Вміст магнію знижується до 0,1–0,2%.

3. Взаємодія з кріолітом при 850–900 °С:



Вміст магнію знижується до 0,05 %.

4. Вакуумна дистиляція при 880–950 °С і залишковому тиску 10–15 Па в печі ІАКД–6 знижує вміст магнію до 0,1–0,2%.

Продувкою розплаву азотом можна знизити вміст домішок магнію, натрію, літію і титану, що утворюють стійкі нітриди. Для інтенсифікації процесу азот збагачують парами води.

Рафінування алюмінієвих розплавів від цинку проводять вакуумною дистиляцією при температурі 900–1000 °С і залишковому тиску 100–150 Па в печі ІАКД–6. Для інтенсифікації процесу розплав продувають аргоном. Вміст цинку знижується до 0,3%.

#### Методи рафінування від заліза:

1. Ліквацийні методи засновані на зменшенні розчинності заліза в алюмінії при охолодженні.

При охолодженні заевтектичних алюмінієво-кремнієвих сплавів до температури 580–600 °С випадають кристали, збагачені залізом, які можна відокремити від розплаву фільтрацією або центрифугуванням. Вміст заліза в сплаві не перевищує 0,7%.

2. Ліквацийно-кристалізаційні методи.

Забруднений залізом алюмінієвий сплав сплавляють з металом (магній, цинк, ртуть), у якому добре розчиняється алюміній, але не розчиняється залізо. При охолодженні розплаву кристали, збагачені залізом, видаляють фільтрацією. Одночасно з залізом розплав очищається від кремнію. Метал-розчинник видаляють вакуумною дистиляцією. Способи називають за типом металу-розчинника (наприклад, цинковий метод).

## **4 МЕТАЛУРГІЯ ВТОРИННОГО МАГНІЮ**

### **4.1 Класифікація та характеристика вторинної магнієвої сировини**

Магнієві відходи та брухт, що надходять на переробку, в залежності від вмісту магнію розділяють на чотири сорти:

- 1 сорт – відходи магнієвих сплавів, які утворюються при виготовленні деталей, з вмістом магнію та магнієвих сплавів не менше 98%;
- 2 сорт – брухт з вмістом магнію і магнієвих сплавів не менше 85%;
- 3 сорт – брухт з вмістом магнію та магнієвих сплавів не менше 55%;
- 4 сорт – брухт і відходи з вмістом магнію та магнієвих сплавів не менше 40%.

Відходи першого сорту безпосередньо переплавляють на відповідні марки магнієвих сплавів. Магнієві відходи інших сортів попередньо відокремлюють від приробок інших металів спільним переплавленням у печах з сольовим обігрівом. Під час переплавки мідь, нікель та інші метали встигають частково розчинитися в магнієвому сплаві та забруднити його. Тому одержані вторинні магнієві сплави використовується як проміжні сплави для підшихтування до рідкого магнію для виробництва стандартних магнієвих сплавів.

Вторинні магнієві сплави, що одержані при переплавленні кондиційних магнієвих відходів і брухту з високим вмістом цинку, використовують для десульфурації й розкислення сталі та чавуну, виробництва протекторних сплавів.

### **4.2 Переробка вторинної магнієвої сировини в печах з сольовим обігрівом**

Піч з сольовим обігрівом являє собою сталевий циліндричний кожух, футерований шамотом. У кладці ванни встановлені шість сталевих електродів: три працюючих і три резервних. На електроди подається напруга від трифазного трансформатора потужністю 485 кВА. Опором служить розплавлений електроліт (розплав солей), що містить, %: 29–34  $MgCl_2$ ; 35–40  $KCl$ ; 5–8  $NaCl$ ; 10–15  $BaCl_2$ .

Брухт і відходи магнієвих сплавів завантажують у перфоровану сталеву реторту і після прогріву над дзеркалом електроліту (15–20 хв.) занурюють у розплав, що має температуру 700–720 °С. Після розплавлення деталей з магнієвих і алюмінієвих сплавів реторту зі сталевими деталями (приробками), що не розплавилася, швидко витягають мостовим краном з ванни, охолоджують і очищують. Магнієвий сплав з поверхні електроліту вичерпують спеціальним ковшем зі стопорним пристроєм і переливають у тигельні печі СМТ–3.

Сплав у тигельних печах нагрівають до 720 °С, рафінують, перемішуючи 10 хв. з добавкою барієвого флюсу (10–15 кг на 1 т сплаву), відстоюють протягом 20 хв. і розливають на конвейері.

Надалі за даними хімічного аналізу розраховують шихту. На підставі вмісту в розплавах вторинного сплаву шкідливих домішок, а також цинку, алюмінію і марганцю, певну кількість твердого вторинного сплаву підшихтовують до рідкого магнію для одержання стандартних сплавів МА8Ц, МА8Цон або М85, а також сплавів за технічними умовами деяких заводів-споживачів. Магнієві сплави, що йдуть на невідповідальні деталі (внаслідок їх зниженої опірності корозії і знижених механічних властивостей), містять, %: 12 Al; 1 Mn; 1,5 Zn; 0,4–0,5 Si; 0,3–0,5 Cu; до 0,1 Fe; до 0,01 Ni. Для підшихтування вдається використовувати (з врахуванням випуску стандартних сплавів) біля половини вторинного сплаву.

На черені печі з сольовим обігрівом збирається алюмінієвий сплав, що періодично видаляють відцентровим насосом у короби. Приблизний склад «донного металу», %: 25–30 Al; 1,0–1,2 Zn; 0,2–0,3 Mn; до 2 Si; 4–6 Cu; 0,15–0,25 Ni. Донний метал містить багато корисних складових. Однак у даний час відсутні технічно і економічно доцільні способи його переробки.

### **4.3 Комплексна переробка вторинної магнієвої сировини**

В зв'язку з високими безповоротними втратами магнію під час переробки відходів у печах з сольовим обігрівом виникла необхідність розробки технології комплексної переробки брухту і відходів магнієвих сплавів (рис. 10).

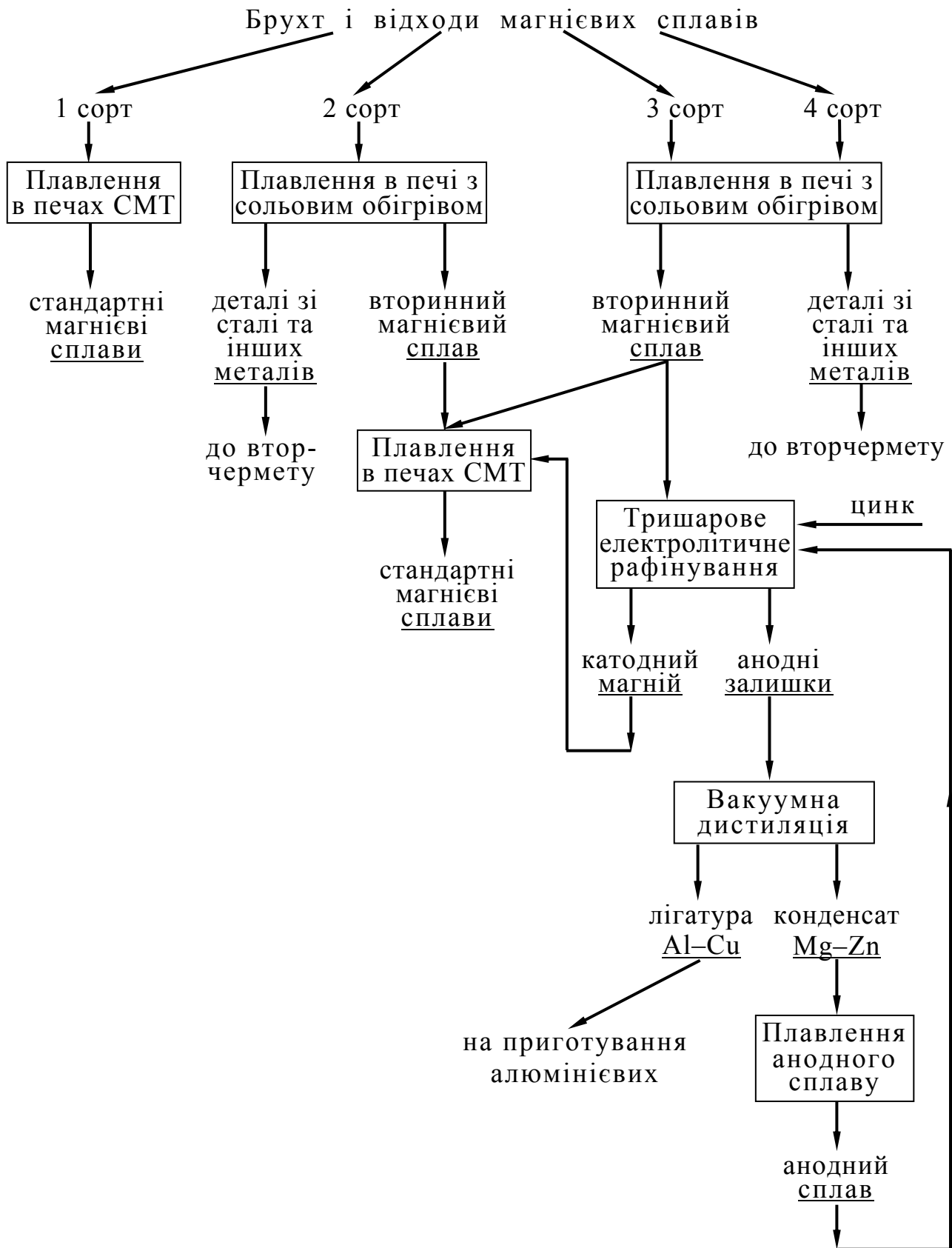


Рисунок 10 – Технологічна схема комплексної переробки вторинної магнієвої сировини



## КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Загальні властивості легких кольорових металів. Способи одержання легких кольорових металів.
2. Властивості алюмінію та його застосування.
3. Геохімія і мінералогія алюмінію.
4. Види алюмінієвих руд, їхній генезис, склад і родовища.
5. Фізико-хімічні властивості оксидів і гідроксидів алюмінію.
6. Будова та властивості алюмінатних розчинів.
7. Ізотерма розчинності  $Al_2O_3$  у лужному розчині.
8. Технологічна схема способу Байєра. Вимоги до бокситів.
9. Цикл Байєра в системі  $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$ .
10. Технологічна схема способу спікання.
11. Фізико-хімічні основи спікання бокситів з содою та вапняком.
12. Вилуговування спеку. Знекремнювання та карбонізація алюмінатних розчинів. Хімізм процесу.
13. Способи переробки нефелінів.
14. Електролітична виплавка алюмінію із криоліто-глиноземних розплавів. Вибір складу електроліту.
15. Напряга розкладу компонентів електроліту. Будова криоліто-глино-земних розплавів.
16. Електроліз алюмінію. Основні електрохімічні реакції на електродах.
17. Електроліз алюмінію. Розчинення алюмінію в електроліті. Анодний ефект.
18. Вихід за струмом та енергією під час електролітичної виплавки алюмінію.
19. Конструкції алюмінієвих електролізерів.
20. Теоретичні основи електролітичного рафінування алюмінію.
21. Властивості магнію та його застосування.
22. Геохімія і мінералогія магнію.
23. Способи одержання магнію.
24. Принципова схема одержання магнію електролізом.
25. Фізико-хімічні властивості та склад електроліту магнієвої ванни.
26. Механізми втрат магнію під час електролітичної виплавки.
27. Вихід за струмом та енергією під час електролітичної виплавки магнію.

28. Конструкції магнієвих електролізерів.
29. Хімічні взаємодії під час плавки вторинної алюмінієвої сировини з пічними газами та компонентами розплаву.
30. Джерела втрат металу під час плавки вторинної алюмінієвої сировини.
31. Призначення, склад і вимоги до флюсів, що використовують під час плавлення вторинної алюмінієвої сировини.
32. Розрахунок шихти для плавлення вторинної алюмінієвої сировини.
33. Вплив домішок на властивості алюмінієвих сплавів. Класифікація домішок.
34. Полуменеві печі для виплавки алюмінієвих сплавів. Переваги та недоліки.
35. Конструктивні та технологічні особливості прямо- і протиточної відбивних печей.
36. Технологія плавлення вторинної алюмінієвої сировини у двокамерній відбивній печі.
37. Особливості конструкції та принцип дії обертових короткобарабан-них печей.
38. Технологія плавлення вторинної алюмінієвої сировини у обертових короткобарабанних печах.
39. Особливості конструкції та принцип дії індукційних тигельних печей.
40. Технологія плавлення вторинної алюмінієвої сировини в індукційній тигельній печі.
41. Класифікація методів рафінування алюмінієвих розплавів.
42. Фізико-хімічні основи рафінування розплавів продувкою газами.
43. Рафінування алюмінієвих розплавів від металевих домішок.
44. Технологія плавлення вторинної магнієвої сировини у пічах з сольовим обігрівом.
45. Комплексна переробка відходів і брухту магнієвих сплавів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Николаев И.В., Москвитин В.И., Фомин Б.А. Металлургия легких металлов. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
2. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.
3. Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я. Металлургия вторичного алюминия. – Новосибирск: Наука, 1998. – 289 с.
4. Технология вторичных цветных металлов / Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Кляйн С.Э. и др. – М.: Металлургия, 1981. – 280 с.
5. Троицкий И.А., Железнов В.А. Металлургия алюминия. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
6. Металургія легких металів. Методичні вказівки до практичних занять для студентів ЗДІА спеціальності 7.090402 “Металургія кольорових металів”/Укл.: Т.М. Нестеренко. – Запоріжжя, 2005. – 48 с.
7. Металургія легких металів. Методичні вказівки до лабораторних занять по розділу “Металургія первинних легких металів” для студентів ЗДІА спеціальності 7.090402 “Металургія кольорових металів”/Укл.: Т.М. Нестеренко. – Запоріжжя, 2006. – 60 с.
8. Методические указания к лабораторным работам по дисциплине “Металлургия вторичных легких металів” для студентов специальности 11.02 “Металлургия цветных металлов” /Сост.: Т.Н. Нестеренко, В.П. Грицай. – Запорожье: ЗГИА, 1996. – 54 с.

## ЗМІСТ

Вступ. Класифікація та загальна характеристика легких кольорових металів.....	3
1 Металургія первинного алюмінію.....	5
1.1 Властивості алюмінію.....	5
1.2 Геохімія і мінералогія алюмінію.....	5
1.3 Види алюмінієвих руд, їхній генезис, склад і родовища	5
1.4 Фізико-хімічні властивості оксидів і гідроксидів алюмінію.....	8
1.5 Будова та властивості алюмінатних розчинів.....	9
1.6 Ізотерма розчинності $Al_2O_3$ у лужному розчині.....	11
1.7 Способи виробництва глинозему.....	13
1.8 Виробництво глинозему способом Байєра.....	14
1.9 Цикл Байєра в системі $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$ .....	18
1.10 Виробництво глинозему способом спікання.....	19
1.11 Комплексна переробка нефелінів способом спікання.....	24
1.12 Електролітична виплавка алюмінію з криоліто-глиноземних розплавів.....	26
1.13 Електролітичне рафінування алюмінію.....	31
1.14 Способи одержання особо чистого алюмінію.....	33
2 Металургія первинного магнію.....	35
2.1 Властивості магнію.....	35
2.2 Геохімія і мінералогія магнію.....	35
2.3 Способи одержання магнію.....	35
2.4 Магнієва сировина та її підготовка для одержання магнію електролізом.....	36
2.5 Електролітична виплавка магнію.....	42
3 Металургія вторинного алюмінію.....	45
3.1 Теоретичні основи плавки вторинної алюмінієвої сировини.....	45

3.2 Розрахунок шихти для виплавки алюмінієвих сплавів із вторинної сировини.....	46
3.3 Технологія плавки вторинної алюмінієвої сировини у двокамерній відбивній печі.....	49
3.4 Вплив домішок на якість алюмінієвих сплавів. Класифікація домішок.....	49
3.5 Класифікація методів рафінування алюмінієвих розплавів	50
3.6 Фізико-хімічні основи рафінування розплаву продувкою газами.....	51
3.7 Рафінування алюмінієвих розплавів від металевих домішок.....	51
4 Металургія вторинного магнію.....	53
4.1 Класифікація та характеристика вторинної магнієвої сировини.....	53
4.2 Переробка вторинної магнієвої сировини в печах з сольовим обігрівом.....	53
4.3 Комплексна переробка вторинної магнієвої сировини.....	54
Контрольні запитання.....	56
Література.....	58