



Т.М. Нестеренко

МЕТАЛУРГІЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛІВ

**Методичні вказівки до лабораторних занять
по розділу “Металургія первинних легких металів”**

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

**Запоріжжя
2006**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Запорізька державна інженерна академія

МЕТАЛУРГІЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛІВ

**Методичні вказівки до лабораторних занять
по розділу “Металургія первинних легких металів”**

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

*Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри МКМ,
протокол № 20 від 22.05.06 р.*

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.

Методичні вказівки призначені для студентів спеціальності “Металургія кольорових металів”, які виконують лабораторні роботи з дисципліни “Металургія легких металів”. Вказівки містять теоретичні відомості, методики досліджень і опис установок, що використовуються для вивчення основних технологічних процесів одержання первинних легких металів (алюмінію, магнію, глинозема), контрольні запитання та перелік рекомендованої літератури.

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

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

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Лабораторна робота № 1. Одержання глинозему з бокситів за способом Байєра.....	6
Лабораторна робота № 2. Одержання глинозему з бокситів за способом спікання.....	17
Лабораторна робота № 3. Одержання глинозему з нефеліну за способом спікання.....	26
Лабораторна робота № 4. Електролітична виплавка алюмінію..	33
Лабораторна робота № 5. Електролітичне рафінування алюмінію.....	41
Лабораторна робота № 6. Електролітичне одержання магнію..	48
Додаток А. Методики визначення концентрацій $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$, Al_2O_3 в алюмінатному розчині.....	56
Додаток Б. Методика визначення густини алюмінатного розчину.....	59

ВСТУП

Лабораторний практикум призначений для студентів спеціальності 7.090402, що вивчають дисципліну «Металургія легких металів».

Закріплення знань, отриманих на лекціях шляхом розкриття й ілюстрації найбільш важливих теоретичних положень, придбання практичних навичок при здійсненні відповідних процесів на лабораторних установках – основна мета дійсного лабораторного практикуму.

У ході виконання лабораторних робіт моделюються основні технологічні процеси виробництва алюмінію (електроліз криоліто-глиноземних розплавів, електролітичне рафінування); магнію (електролітичне одержання магнію); глинозему (вилуговування бокситів, декомпозиція, випарювання, кальцинація – у способі Байера; спікання, вилуговування спеків, карбонізація, кальцинація – у способі спікання); основні виробничі агрегати, у яких вони здійснюються, а також досліджується вплив різних технологічних факторів.

Експериментальні результати, отримані в ході лабораторних робіт, використовуються студентами надалі для розрахунку основних технологічних показників:

- видобування глинозему, витрати каустичного лугу, виходу глинозему при декомпозиції, об'єму води, що випарюється, кількості продукційного і затравочного гідроксиду і товарного виходу глинозему – у способі Байера;
- при розрахунку шихти для забезпечення необхідних молярних співвідношень, розрахунку кількості і складу спека, розрахунку кількості лугу на вилуговування спека і товарного виходу глинозему – у способі спікання;
- виходу металу за струмом та енергією, питомої витрати енергії на електролітичну виплавку металу або його електролітичне рафінування – при електролітичному одержанні алюмінію (магнію) та електролітичному рафінуванні алюмінію.

Група студентів, що займається в лабораторії, поділяється на бригади, завдяки чому реалізується вимога про максимальну

самостійність студентів при виконанні роботи.

На початку роботи викладач знайомить студентів із завданнями практикуму і правилами внутрішнього розпорядку в лабораторії. Про одержання інструктажу з техніки безпеки студенти розписуються в спеціальному журналі.

Своєчасне виконання необхідного об'єму роботи в лабораторії передбачає домашню підготовку студентів з теоретичних запитань до кожної роботи практикуму, зв'язаної з відповідною темою.

На початку кожного лабораторного заняття студенти зобов'язані пройти теоретичний допуск до заняття, метою якого є перевірка готовності студента до виконання роботи.

Студенти, що не одержали допуск, не беруть участь у виконанні лабораторної роботи, а займаються самопідготовкою. Виконання роботи в цьому випадку переноситься на додаткові заняття, які призначаються кафедрою.

Захист лабораторної роботи здійснюється після її виконання при наявності повністю оформленого конспекту (розрахунки, висновки) на лабораторному занятті або в додатковий час, призначений кафедрою.

Лабораторна робота № 1

ОДЕРЖАННЯ ГЛИНОЗЕМУ З БОКСИТІВ ЗА СПОСОБОМ БАЙЄРА

Мета роботи:

- вивчення хімізму й основних стадій одержання глинозему з бокситів за способом Байєра з відтворенням у лабораторних умовах його основних переділів;
- опанування методиками технологічних розрахунків.

Теоретична частина

Глинозем одержують у промисловості різними способами в залежності від складу і властивостей вихідної сировини. Ці способи можна підрозділити на лужні, кислотні і комбіновані кислотнолужні. 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.

Серед них найбільш проста і розповсюджена технологія переробки бокситів – спосіб Байєра. Спосіб Байєра являє собою замкнутий цикл, в основі якого лежить оборотна хімічна реакція:



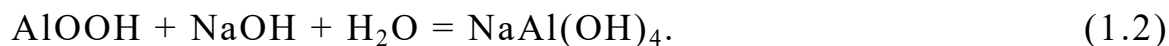
Попередньо подрібнений боксит (не більш 10% крупністю понад 110 мкм) піддають вилуговуванню протягом 1–2 годин обіговим лужним розчином з каустичним модулем $a_k = 3,5$. Для гібситових бокситів, які легко розкладаються, вилуговування відбувається протягом 1 години при температурі близько 100 °С розчинами з концентрацією Na_2O 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 Na_2O , добавка вапна 3–5% від маси бокситу.

При вилуговуванні бокситів обіговими розчинами протікають наступні хімічні реакції:

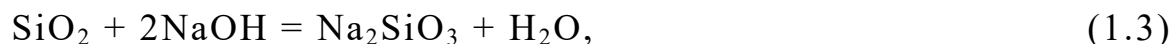
а) для гібситу:



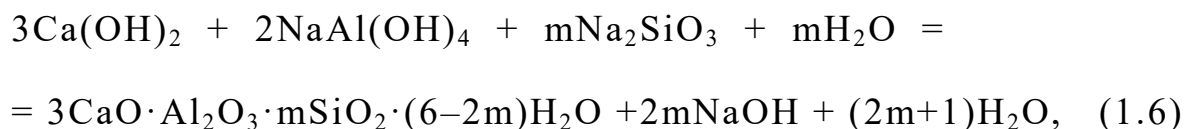
б) для беміту (діаспора):



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 лугу у вигляді гідроалюмосилікату натрію (ГАСН):



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.

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:

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \left(1 - \frac{\alpha_{\text{ал}}}{\alpha_{\text{об}}}\right) \cdot 100, \quad (1.9)$$

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

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

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

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 $E_{\text{об}}$, тобто кількості Al_2O_3 (г/л), що витягається з бокситу активним лугом:

$$E_{\text{об}} = n \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{\text{ал}}} - \frac{1}{\alpha_{\text{об}}}\right) \cdot \frac{102}{62} = n \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{\text{ал}}} - \frac{1}{\alpha_{\text{об}}}\right) \cdot 1,645, \quad (1.10)$$

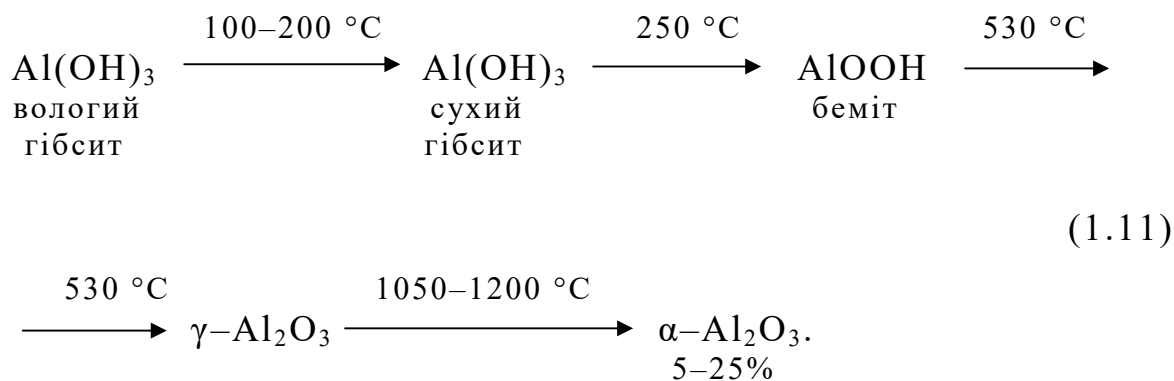
де n – вміст каустичного луку Na_2O_k у вихідному розчині, г/л;

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

$$\eta_T = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (1.12)$$

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

m_2 – кількість Al_2O_3 , введеного з бокситом, кг.

Чим вище товарний вихід, тим менше втрати Al_2O_3 по окремих переділах і, отже, повніше використовується вихідна сировина.

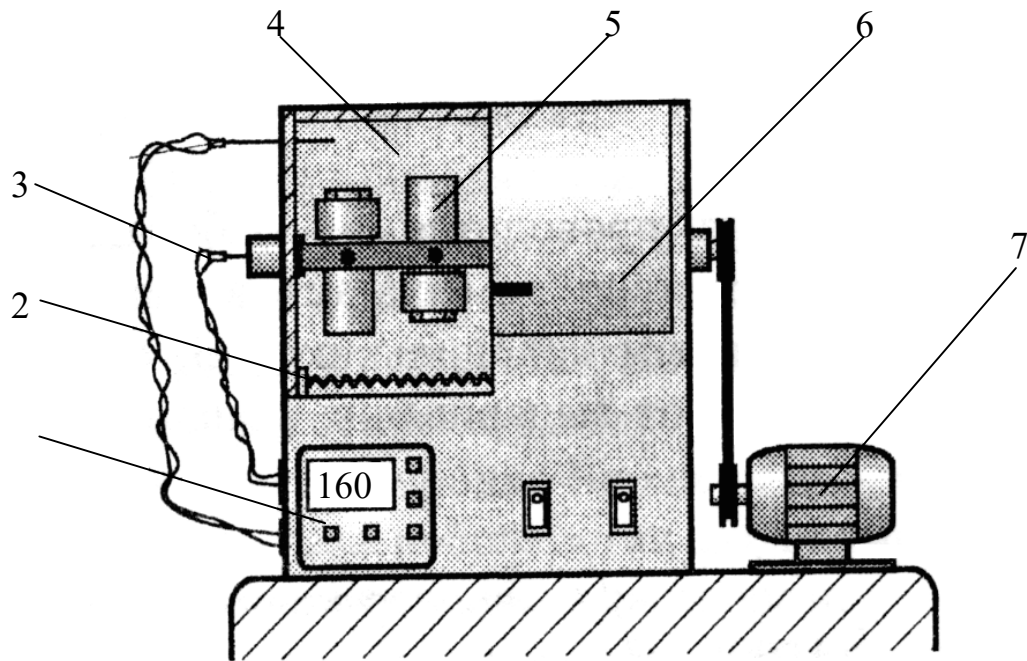
Експериментальна частина

Прилади і матеріали: установка для високотемпературного вилуговування; установка для кальцинації; установка для випарювання обігового розчину; технічні ваги з наважками; набір реактивів для визначення концентрацій лугу та оксиду алюмінію в розчині; денсиметр; віскозиметр; лабораторний посуд; захисні окуляри; рукавиці.

Опис установки

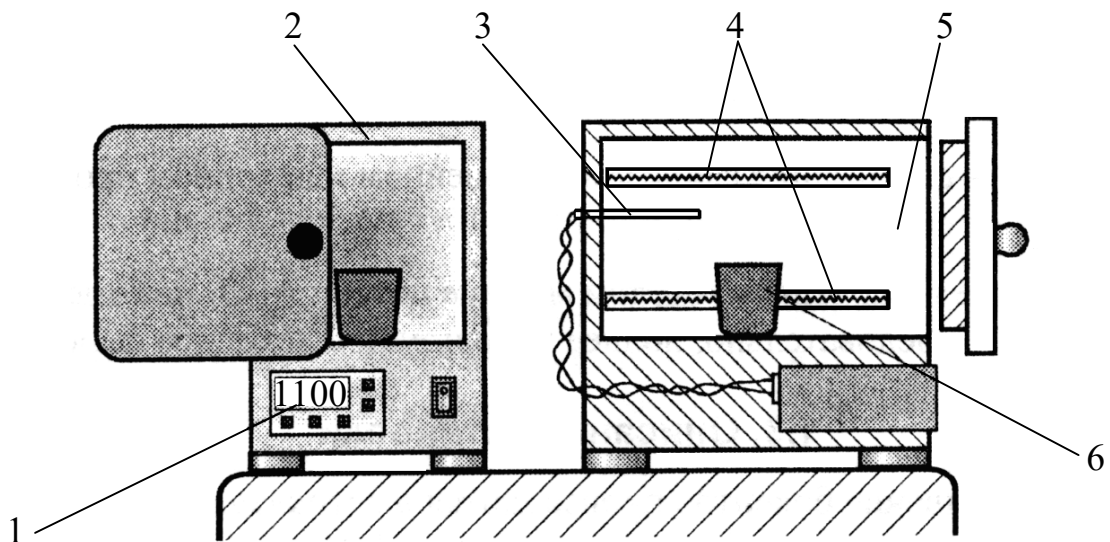
Вилуговування бокситів виконується в автоклавних склянках, поміщених у повітряний термостат (рис. 1.1).

У камері, яка термостатується, повітряного термостату, що



- 1 – програмний регулятор температури;
- 2 – ніхромова спіраль; 3– термопара;
- 4 – камера, що термостатується;
- 5 – автоклавна склянка;
- 6 – повітряний термостат; 7 – електромотор

Рисунок 1.1 – Установа для високотемпературного вилугування



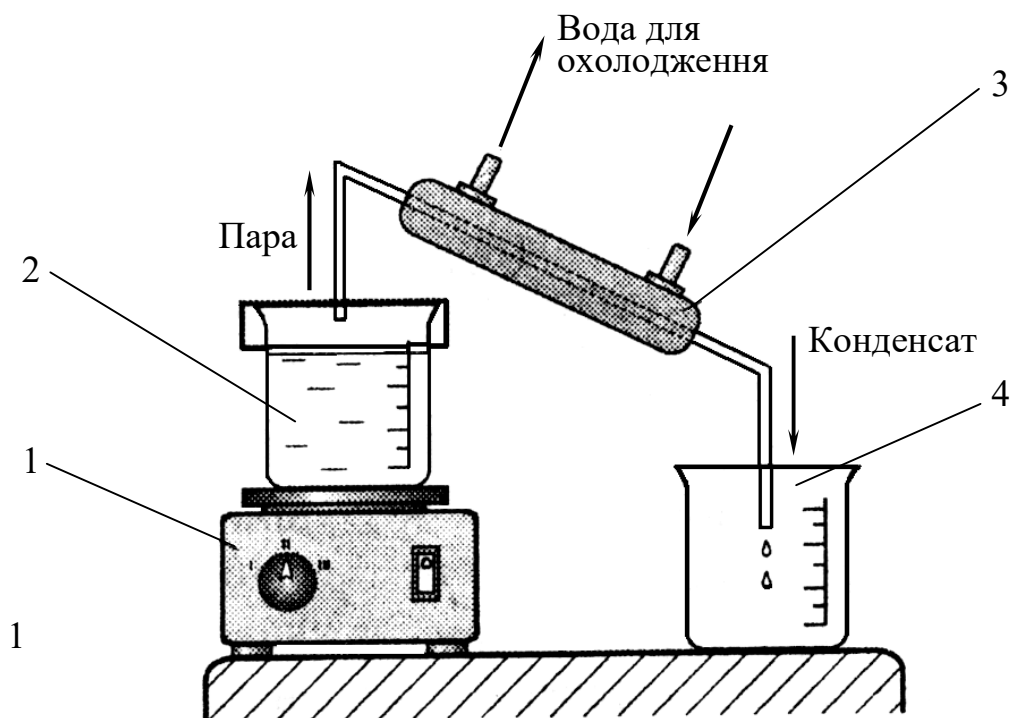
- 1 – програмний регулятор температури;
- 2 – муфельна піч; 3 – термопара; 4 – фехралева спіраль;
- 5 – зона кальцинації; 6 – алундовий тигель

Рисунок 1.2 – Установа для кальцинації

обігривається ніхромовою спіраллю із програмним регулятором температури і термопарами підтримується потрібна температура. Автоклавні склянки жорстко закріплені на рамі, що обертається за допомогою електромотора зі швидкістю 20 об./хв.

Кальцинація гідроксиду алюмінію проводиться в муфельній печі, показаній на рис. 1.2. Температура в зоні кальцинації печі підтримується за допомогою програмного терморегулятора, нагрівача з фехрала і термопари. Вихідний підсушений гідроксид алюмінію засипається в тигель, що завантажується в піч.

Процес випарювання проводиться на лабораторній плитці (рис. 1.3). Обіговий розчин заливається в ємність закриту кришкою з приєднаним холодильником, охолоджуваним проточною водою. Конденсат від випарювання збирається в прийомній ємності.



- 1 – лабораторна плитка; 2 – ємність для випарювання;
3 – холодильник; 4 – прийомна ємність

Рисунок 1.3 – Установа для випарювання обігового розчину

Порядок проведення роботи

Склад вихідних матеріалів (бокситу, вапна й обігового розчину) задається викладачем.

Розрахувати кількість бокситу, необхідного для вилуговування в 70 мл обігового розчину. Для цього розрахунку необхідно знати хімічний склад бокситу і хімічний склад обігового розчину.

Дозування бокситу (г) на 1 л обігового розчину розраховують за формулою:

$$m = \frac{0,608 \cdot C_{Al_2O_3} \cdot (\alpha_{об} - \alpha_{ал})}{0,608 \cdot \alpha_{ал} \cdot (A - 0,949 \cdot S) + 0,517 \cdot S + 0,387 \cdot T} \cdot 100,$$

де $C_{Al_2O_3}$ – концентрація Al_2O_3 в обіговому розчині, г/л;

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

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

A, S, T – вміст Al_2O_3, SiO_2, TiO_2 у бокситі відповідно, %.

При розрахунку прийняти наступні умови:

- 1) кремнезем, що міститься в бокситі, повністю переходить у гідроалюмосилікат натрію відповідно до реакцій (1.3) і (1.4) У випадку використання вапна потрібно врахувати кількість кремнезему, що зв'язується в трикальцієвий гідрогранат за реакцією (1.6);
- 2) каустичне відношення в розчині після вилуговування $\alpha_{ал}$ прийняти рівним 1,8.

Вилуговування бокситу проводять при температурах 110 і 230 °С протягом 1 години. Розраховану кількість бокситу помістити в автоклавну склянку, туди ж залити 70 мл обігового розчину. По закінченні вилуговування відключити установку, отриману пульпу перелити в порцелянову склянку і розбавити водою.

Відфільтрувати пульпу на лійці Бюхнера під вакуумом і промити червоний шлам два рази невеликими порціями гарячої води, змішуючи промивні води з основним розчином.

Довести об'єм отриманого розчину до 200 мл і після його ретельного перемішування відібрати 5 мл у мірну (250 мл) колбу на аналіз.

Визначити в одержаних розчинах концентрації $Na_2O_{зат}$ і Al_2O_3

(додаток А). Розрахувати кількість Al_2O_3 , що перейшла в розчин при вилуговуванні (г/л), витрату каустичного лугу й ефективність обігу.

Знаючи склад отриманого алюмінатного розчину, його об'єм і величину затравочного відношення, розрахувати кількість затравочного гідроксиду алюмінію, необхідного для декомпозиції. Розраховану кількість затравки й алюмінатний розчин помістити в склянку ($V = 1$ л). Розчин ретельно перемішати і залишити на декомпозицію.

Одержану в ході декомпозиції пульпу відфільтрувати і промити її п'ять разів невеликими порціями гарячої води, змішуючи промивні води з основним розчином.

Довести об'єм отриманого розчину до 500 мл і після ретельного перемішування відібрати 10 мл у мірну (250 мл) колбу на аналіз.

Визначити в розчинах концентрації $Na_2O_{зат}$, Al_2O_3 . Розрахувати вихід глинозему $\eta_{Al_2O_3}$ за рівнянням (1.9) і ефективність обігу $E_{об}$ за рівнянням (1.10). Одержаний гідроксид підсушити при 150 °С, розділити на продукційний і затравочний, виділивши в продукційний ту його кількість, що була отримана в ході виконання даної роботи.

Продукційний гідроксид піддати кальцинації в муфельній печі при 1100 °С протягом 1 години. Зважити прожарений глинозем і розрахувати величину його виходу за формулою (1.12).

Замірити густину одержаного обігового розчину за допомогою денсиметра і порівняти з табличними даними (додаток Б). За допомогою віскозиметра визначити в'язкість розчину (не менш п'яти замірів) і також порівняти з табличними даними.

Розрахувати кількість води, яку необхідно випарити, щоб підвищити концентрацію Na_2O на 20%, за формулою:

$$V_{вип} = V_{поч} \cdot \left(1 - \frac{100}{100 + x} \right),$$

де $V_{вип}$ – об'єм води, який необхідно випарити, мл;

$V_{поч}$ – вихідний об'єм обігового розчину, мл;

x – відсоток зміни концентрації Na_2O , %.

Визначити зміну концентрації Al_2O_3 у результаті процесу випарки за формулою:

$$C_2 = \frac{V_{\text{поч}} \cdot C_1}{V_{\text{поч}} - V_{\text{вип}}},$$

де C_1 і C_2 – концентрація Al_2O_3 до і після випарювання відповідно, г/л.

Обіговий розчин помістити в плоскодонну мірну склянку, відзначити рівні розчину спочатку і по закінченні процесу, закрити кришкою з підключеним холодильником і нагріти. Після закінчення випарювання розібрати установку й остудити отриманий обіговий розчин під струменем проточної води до 20 °С.

Визначити в обіговому розчині концентрації $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}$, Al_2O_3 . Замірити його густину і в'язкість і порівняти з розрахунковими даними.

Вказівки з охорони праці

При роботі з лугами необхідно стежити, щоб луг не потрапив в очі і на незахищені ділянки тіла.

Розведення концентрованих розчинів лугу проводити в захисних окулярах і рукавичках.

При роботі з повітряним термостатом користуватися захисними рукавицями.

Автоклавні склянки перед відкриттям остудити до 20 °С.

При фільтруванні під вакуумом колбу Вюрца закривати захисним екраном витяжної шафи.

Тиглі на кальцинацію поміщати в холодну піч.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

- титульну сторінку із зазначенням назви лабораторної роботи, прізвища й ініціалів виконавця роботи, його навчальної групи і викладача, що проводить лабораторні заняття;
- мету роботи, короткий теоретичний опис основних технологічних переділів;
- схеми установок, використаних у роботі;
- вихідні дані (хімічний і фазовий склади вихідного бокситу, розрахунок кількості бокситу, необхідного для вилуговування й ін.);
- результати аналізів розчину після проведення вилуговування на

$\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}$ і Al_2O_3 ;

- розрахунок видобування глинозему і витрати каустичного лугу на 1 т глинозему;
- розрахунок кількості затравочного гідроксиду алюмінію для проведення декомпозиції;
- результати аналізів розчину після проведення декомпозиції на $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}$ і Al_2O_3 ;
- розрахунок виходу глинозему при декомпозиції;
- розрахунок ефективності обігу;
- розрахунок об'єму води, що випарюється;
- результати заміру густини і в'язкості обігового розчину;
- розрахунок кількості продукційного і затравочного гідроксиду;
- розрахунок товарного виходу глинозему.

Записи повинні вестися чітко й акуратно, без скорочення слів, на одній стороні аркуша білого паперу формату А4.

Контрольні запитання

1. Чому висококременисті боксити недоцільно переробляти за способом Байєра?
2. Які основні реакції відбуваються при вилуговуванні бокситів за способом Байєра?
3. Назвати основні сполуки, що утворюються в ході вилуговування і служать джерелом втрат глинозему і лугу.
4. Як впливає концентрація обігового розчину, величина каустичного модуля обігового й алюмінатного розчинів, тривалість процесу на швидкість і повноту вилуговування?
5. Як впливає дрібність помелу бокситу, добавки вапна і температура вилуговування на швидкість і повноту вилуговування?
6. Що таке вихід глинозему при декомпозиції? Яка його величина при виконанні цієї роботи і за даними заводської практики?
7. Які основні фактори впливають на швидкість і глибину процесу декомпозиції?
8. Як впливає каустичний модуль і концентрація алюмінатного розчину на швидкість і глибину декомпозиції?
9. З чим зв'язаний розподіл гідроксиду алюмінію на продукційний і затравочний? Які вимоги пред'являються до обох різновидів?

10. Яка тривалість процесу декомпозиції алюмінатних розчинів? Які шляхи інтенсифікації процесу декомпозиції алюмінатних розчинів?
11. Чому вміст $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у металургійному глиноземі повинний бути 5–25%? До чого приводять його зміни в ту й іншу сторону?
12. Які причини втрат глинозему та лугу на окремих переділах виробництва глинозему за способом Байєра?
13. Що характеризує товарний вихід глинозему?

Література, що рекомендується

1. Николаев И.В., Москвитин В.И., Фомин Б.А. Металлургия легких металлов. – М.: Metallurgiya, 1997. – 432 с.
2. Троицкий И.А., Железнов В.А. Металлургия алюминия. – М.: Metallurgiya, 1984. – 400 с.
3. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. – М.: Metallurgiya, 1970. – 368 с.
4. 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.

Лабораторна робота № 2

ОДЕРЖАННЯ ГЛИНОЗЕМУ З БОКСИТІВ ЗА СПОСОБОМ СПІКАННЯ

Мета роботи:

- вивчення хімізму й основних стадій одержання глинозему з бокситів за способом спікання з відтворенням у лабораторних умовах його основних переділів;
- освоєння методики технологічних розрахунків.

Теоретична частина

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 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, а алюмінію і заліза – у розчинний алюмінат натрію $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ і ферит натрію $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, що піддається гідролізові (з утворенням нерозчинного гідроксиду заліза) для бокситових і нефелінових шихт, і в алюмінати кальцію $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – для безлужної сировини (каоліни й ін.).

Технологічна схема виробництва глинозему з висококременистих бокситів способом спікання складається з наступних основних стадій:

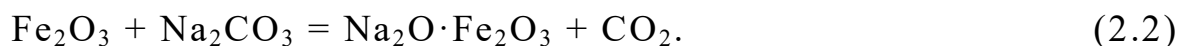
- готування шихти з тонкоподрібнених бокситів, вапняку, соди й оборотних продуктів;
- нагрівання і спікання шихти, в результаті чого протікають реакції між компонентами шихти з утворенням основних фаз спека: алюмінату натрію $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (NaAlO_2), фериту натрію $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (NaFeO_2), ортосилікату кальцію $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Ca_2SiO_4), титанату кальцію $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ (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: Al_2O_3 , $\text{Na}_2\text{O}\cdot(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO (CaCO_3), TiO_2 .

Взаємодія оксиду алюмінію із содою починається при $700\text{ }^\circ\text{C}$ і закінчується при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ утворенням алюмінату натрію за реакцією:



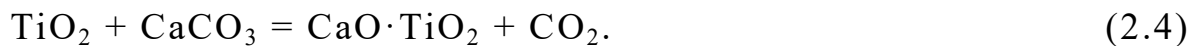
Взаємодія оксиду заліза із содою при спіканні протікає з більшою швидкістю, ніж між Al_2O_3 і Na_2CO_3 , і закінчується при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ з утворенням фериту натрію за реакцією:



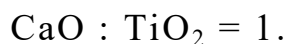
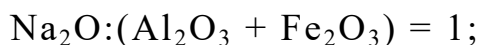
При спіканні бокситів кремній, що міститься в них, зв'язується при температурі 1150–1250 °С в ортосилікат кальцію за реакцією:



Оксид титану, що присутній у бокситах, при спіканні взаємодіє з вапняком з утворенням титанату кальцію:



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

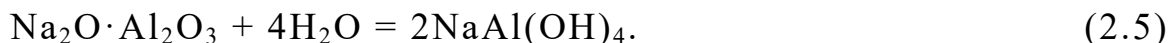


Така шихта називається «стехіометрично насиченою».

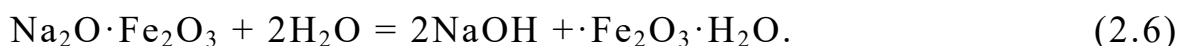
Якщо соди, що вводиться в боксито-содово-вапнякову шихту, недостатньо для повного перетворення Al_2O_3 і Fe_2O_3 в алюмінат і ферит натрію, то така шихта називається «стехіометрично ненасиченою».

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 $\text{Fe}(\text{III})$ 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 μ_{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.

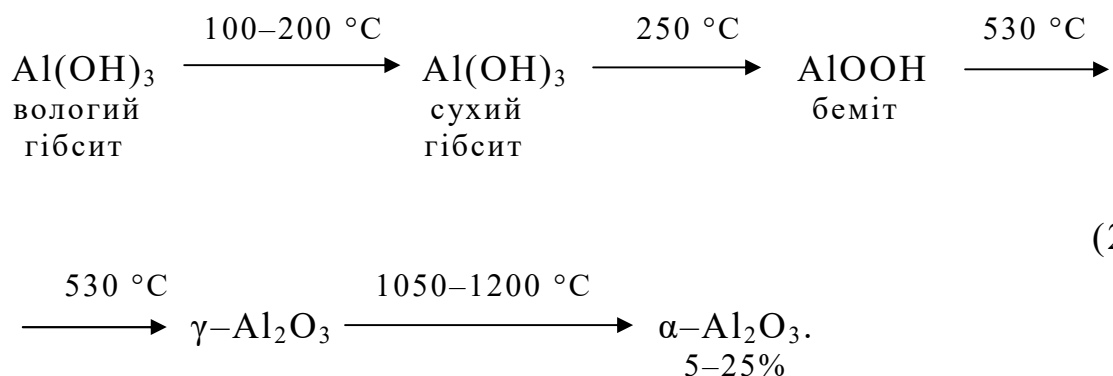
Спочатку відбувається нейтралізація присутнього в розчині вільного лугу з утворенням соди:



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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:



Експериментальна частина

Прилади і матеріали: установка для кальцинації; установка для низькотемпературного вилуговування; установка для вакуумної фільтрації; установка для карбонізації; технічні ваги з наважками; набір реактивів для визначення концентрацій лугу та оксиду алюмінію в розчині; лабораторний посуд; захисні окуляри; рукавиці.

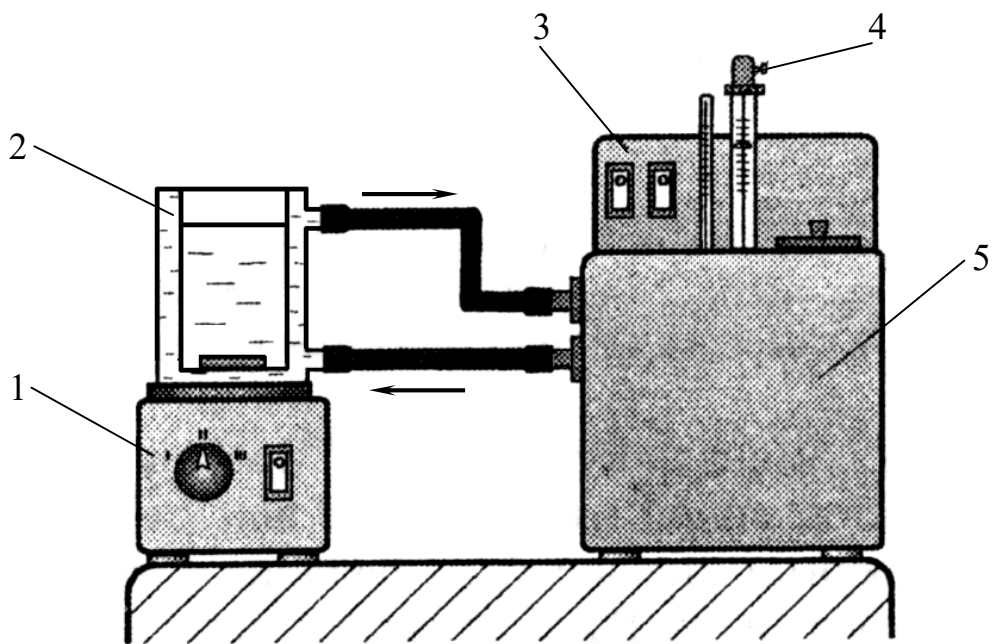
Опис установки

Спикання бокситових шихт проводиться в муфельній печі з регульованою робочою температурою до 1200 °С (рис. 1.2).

Вилуговування спека здійснюється на установці, схема якої наведена на рис. 2.1. Пульпа нагрівається в склянці, що термостатується, і перемішується магнітною мішалкою. Температура вилуговування встановлюється термостатом і регулюється за допомогою контактного термометра і термореле.

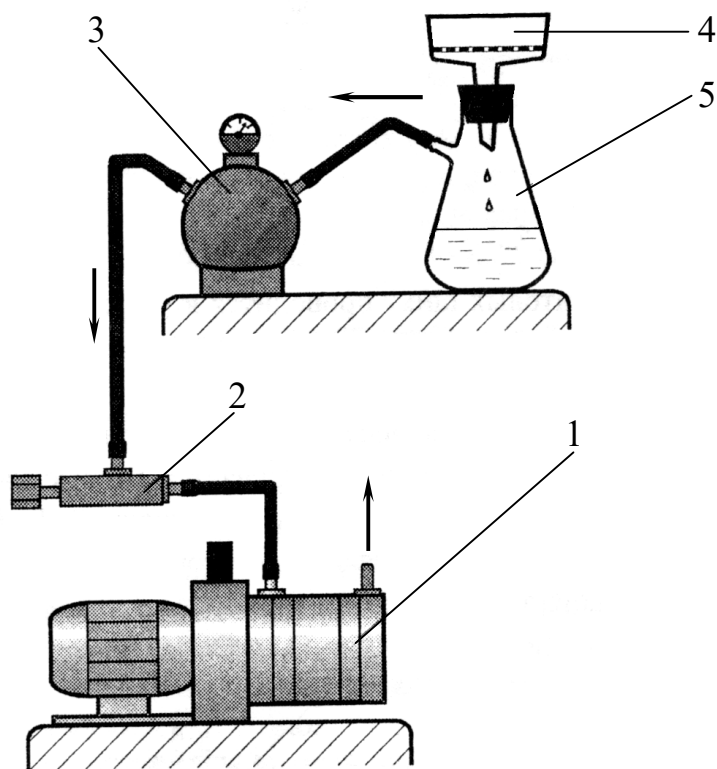
Фільтрація спекової і гідратної пульпи здійснюється на установці, наведеній на рис. 2.2. Після ввімкнення вакуум-насоса пульпа переноситься на лійку Бюхнера і фільтрат надходить у колбу Вюрца. Для захисту насоса від потрапляння фільтрату після колби Вюрца встановлюється бустерна ємність. Глибина вакууму регулюється редуктором.

Карбонізація алюмінатного розчину проводиться на установці, схематично представленій на рис. 2.3. В алюмінатний розчин, що знаходиться в склянній склянці, з балона через диспергатор пропускається вуглекислий газ. Витрата газу регулюється редуктором.



1 – магнітна мішалка; 2 – склянка, що термостатується;
 5 – термореле; 4 – контактний термометр; 5 – термостат

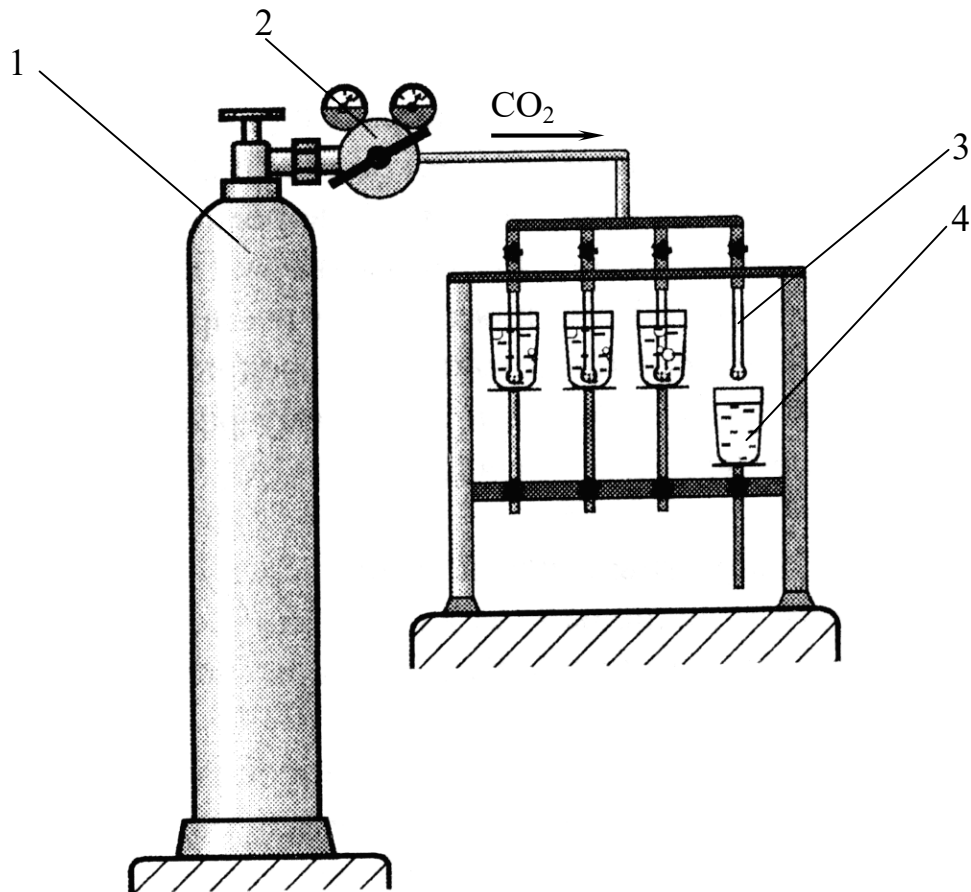
Рисунок 2.1 – Установа для низькотемпературного вилуговування



1 – вакуум-насос; 2 – редуктор; 3 – бустерна ємність;
 4 – лійка Бюхнера; 5 – колба Вюрца

Рисунок 2.2 – Установа для вакуумної фільтрації

Кальцинація гідроксиду алюмінію проводиться в муфельній печі, показаній на рис. 1.2. У печі підтримується потрібна температура за допомогою програмного регулятора температури і термопари. Вихідний підсушений гідроксид алюмінію засипається в тигель, що потім ставиться в піч.



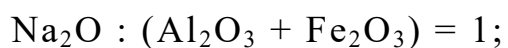
1 – балон з вуглекислою; 2 – редуктор;
3 – диспергатор; 4 – скляна склянка

Рисунок 2.3 – Установка для карбонізації

Порядок проведення роботи

Склад вихідних матеріалів (бокситу, соди, вапняку) задається викладачем.

Розрахувати шихту для спікання, виходячи з наступних мольних співвідношень:



$\text{CaO} : \text{TiO}_2 = 1.$

Для цього розрахунку необхідно знати хімічні склади бокситу, вапняку і соди. Приготувати шихту, виходячи з наважки бокситу в 10 г. Після ретельного подрібнення в порцеляновій ступці шихту перенести в тигель і провести спікання її при температурі 1150–1250 °С в протягом двох годин.

Кількість і хімічний склад (%) спека розрахувати за окремими сполуками.

Після спікання одержаний спек охолодити та зважити, зіставити розрахункову і фактичну масу спека.

Провести вилуговування подрібненого спека лужним розчином при відношенні рідина : тверде = 4:1 і температурі 70 °С. Кількість NaOH вводити у вигляді 10%-ного розчину з розрахунку створення в алюмінатному розчині каустичного відношення (молярного відношення Na_2O до Al_2O_3), рівного 1,5.

Відфільтрований під вакуумом нерозчинний залишок (червоний шлам) промити п'ятикратно гарячою водою (порціями по 40 мл), змішуючи промивні води з основним розчином.

Замірити загальний об'єм отриманого розчину. Після ретельного перемішування відібрати 10 мл для аналізу і визначити концентрацію Al_2O_3 і Na_2O_k у розчині за методиками, що надані у додатку А.

За концентраціями Al_2O_3 і Na_2O_k і за об'ємом розчину розрахувати каустичне відношення розчину і видобування глинозему і лугу при вилуговуванні.

Одержаний алюмінатний розчин піддати карбонізації, пропускаючи через нього вуглекислий газ з балона. Кількість подаваного газу регулюється таким чином, щоб здійснювалося перемішування розчину газом.

Гідроксид алюмінію, одержаний при карбонізації, відокремити від маточного розчину на лійці Бюхнера. Осад з фільтра промити п'ять разів гарячою водою порціями 40–50 мл і просушити при температурі 110–120 °С протягом 30 хвилин, а потім прожарити при температурі 1100 °С протягом 1 години.

За масою одержаного глинозему розрахувати товарний вихід глинозему за формулою (1.12).

Вказівки з охорони праці

При роботі з лугами необхідно стежити, щоб луг не потрапив в очі і на незахищені ділянки тіла.

Розведення концентрованих розчинів лугу проводити в захисних окулярах і рукавичках.

При фільтруванні під вакуумом колбу Вюрца закривати захисним екраном витяжної шафи.

При проведенні карбонізації алюмінатних розчинів вмикати витяжну вентиляцію і закривати установку захисним екраном.

Тиглі на спікання і кальцинацію ставити в холодну піч.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

- титульний сторінку із зазначенням назви лабораторної роботи, прізвища й ініціалів виконавця роботи, його навчальної групи і викладача, що проводить лабораторні заняття;
- мету роботи, короткий теоретичний опис основних технологічних переділів;
- схеми установок, використаних у роботі;
- вихідні дані (склад бокситу, вапняку, соди);
- технологічні параметри процесів (умови «насиченої» шихти, температури, концентрації основних компонентів спека і розчинів, каустичний модуль, ін.);
- розрахунок шихти на 10 г бокситу (розрахунок кількості соди, вапняку для зв'язування оксидів алюмінію, заліза, кремнію і титану у відповідні сполуки);
- розрахунок кількості спека і його склад за окремими сполуками (%);
- розрахунок кількості лугу на вилуговування спека;
- розрахунок товарного виходу глинозему (%).

Контрольні запитання

1. Чому спосіб спікання може бути використаний для будь-якого виду алюмінієвої сировини?
2. Яка шихта називається «насиченою»?
3. Які основні складові спека? При яких температурах завершується їхнє утворення?

4. Що відбувається з основними компонентами спека при його вилуговуванні?
5. Які апарати застосовуються для вилуговування спека?
6. Які сполуки є джерелом вторинних втрат глинозему і лугу?
7. Як здійснюється процес знекремнювання алюмінатного розчину?
8. У чому сутність карбонізації?
9. У яких галузях застосовується глинозем?
10. Які вимоги висуваються до металургійного глинозему?

Література, що рекомендується

1. Лайнер А.И., Еремін Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. – М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
2. Троицкий И.А., Железнов В.А. Металлургия алюминия. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
3. Беляев А.И. Металлургия легких металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.
4. 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.

Лабораторна робота № 3

ОДЕРЖАННЯ ГЛИНОЗЕМУ З НЕФЕЛІНУ ЗА СПОСОБОМ СПІКАННЯ

Мета роботи:

- вивчення хімізму й основних стадій одержання глинозему з нефелінів за способом спікання з відтворенням у лабораторних умовах його основних переділів;
- освоєння методики технологічних розрахунків.

Теоретична частина

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

У порівнянні з бокситом нефелінові руди і концентрати характеризуються відносно невеликим вмістом оксиду алюмінію (до

30%) при високому вмісті кремнезему (більш 40%). Однак 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.

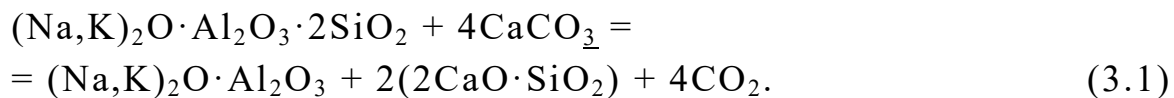
Виробництво глинозему з нефелінів способом спікання складається з наступних технологічних переділів:

- 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_2O_3)

застосовується «ненасичена» шихта. У такій шихті луг (у вигляді соди) на зв'язування оксиду заліза не дозується.

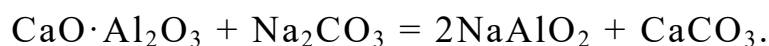
Для нефелінів з великим вмістом заліза використовується «насичена» шихта. При спіканні нефелінової сировини з вапняком протікає реакція:



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 (2.5)). Ферит натрію піддається гідролізові (реакція (2.6)). 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.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: муфільна електропіч з регульованою робочою температурою; установка для низькотемпературного вилуговування; установка для вакуумної фільтрації; установка для карбонізації; набір реактивів для визначення концентрацій лугу та оксиду алюмінію в розчині; лабораторний посуд; захисні окуляри; рукавиці.

Опис установки

Спікання нефелінових шихт проводиться в муфельній печі з регульованою робочою температурою до 1400 °С (рис. 1.2).

Вилуговування спека здійснюється на установці, схема якої наведена на рис. 2.1. Пульпа нагрівається в склянці, що термостатується, і перемішується магнітною мішалкою. Температура вилуговування встановлюється термостатом і регулюється за допомогою контактного термометра і термореле.

Фільтрація спекової і гідратної пульпи здійснюється на установці, показаній на рис. 2.2. Після ввімкнення вакуум-насоса 1 пульпа переноситься на лійку Бюхнера і фільтрат надходить у колбу Вюрца. Для захисту насоса від потрапляння фільтрату після колби Вюрца встановлюється бустерна ємність. Глибина вакууму регулюється редуктором.

Карбонізація алюмінатного розчину проводиться на установці, схематично представленої на рис. 2.3. В алюмінатний розчин, що

знаходиться в скляній склянці, з балона через диспергатор пропускається вуглекислий газ. Витрата газу регулюється редуктором.

Кальцинація гідроксиду алюмінію проводиться в муфельній печі 2, показаній на рис. 1.2. У печі підтримується потрібна температура за допомогою програмного регулятора температури і термопар. Вихідний підсушений гідроксид алюмінію засипається в тигель, що потім ставиться в піч.

Порядок проведення роботи

Склад вихідних матеріалів (нефеліну, вапняку, соди) задається викладачем.

Розрахувати шихту, виходячи з наступних мольних співвідношень:

а) для «насиченої» шихти:



б) для «ненасиченої» шихти:



Розрахувати склад спека за окремими сполуками (у відсотках за кожним компонентом спека).

Після спікання одержаний спек охолодити та зважити, зіставити розрахункову і фактичну масу спека.

Провести вилуговування подрібненого спека лужним розчином при відношенні рідина : тверде = 4:1 і температурі 70 °С. Кількість NaOH вводити у вигляді 10%-ного розчину з розрахунку одержання алюмінатного розчину з каустичним відношенням $\alpha_k = 1,5$:

$$\alpha_k = \frac{\text{Na}_2\text{O} + (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,5.$$

Відфільтрований під вакуумом нерозчинний залишок (червоний шлам) промити п'ятикратно гарячою водою (порціями по 40 мл), змішуючи промивні води з основним розчином.

Замірити загальний об'єм отриманого розчину. Після ретельного перемішування відібрати 10 мл для аналізу і визначити вміст Al_2O_3 і Na_2O_k у розчині за методиками, що надані у додатку А.

За концентраціями Al_2O_3 і Na_2O_k і за об'ємом розчину

розрахувати каустичне відношення в ньому, видобування глинозему і лугу при вилуговуванні.

Одержаний алюмінатний розчин піддати карбонізації, пропускаючи через нього вуглекислий газ з балона. Кількість подаваного газу регулюється таким чином, щоб здійснювалося перемішування розчину газом.

Гідроксид алюмінію, одержаний при карбонізації, відокремити від маточного розчину на лійці Бюхнера. Осад з фільтра промити п'ять разів гарячою водою порціями 40–50 мл, просушити при температурі 110–120 °С протягом 30 хвилин, а потім прожарити при температурі 1100 °С протягом 1 години.

За масою одержаного глинозему розрахувати товарний вихід глинозему за формулою (1.12).

Вказівки з охорони праці

При роботі з лугами необхідно стежити, щоб луг не потрапив в очі і на незахищені ділянки тіла.

Розведення концентрованих розчинів лугу проводити в захисних окулярах і рукавичках.

При фільтруванні під вакуумом колбу Вюрца закривати захисним екраном витяжної шафи.

При проведенні карбонізації алюмінатних розчинів вмикати витяжну вентиляцію і закривати установку захисним екраном.

Тиглі на спікання і кальцинацію ставити в холодну піч.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

- титульну сторінку із зазначенням назви лабораторної роботи, прізвища й ініціалів виконавця роботи і викладача, що проводить лабораторні заняття;
- мету роботи, короткий теоретичний опис основних технологічних переділів;
- схеми установок, використаних у роботі;
- вихідні дані (склад нефеліну, вапняку, соди);
- технологічні параметри процесів (умови розрахунку шихти, температури, концентрації основних компонентів спека і розчинів, каустичний модуль, ін.);

- розрахунок шихти на 10 г нефеліну (визначення кількості соди, вапняку для зв'язування оксидів алюмінію, заліза, кремнію у відповідні сполуки);
- розрахунок кількості спека і його склад за окремими сполуками (%);
- розрахунок лугу на вилуговування спека;
- розрахунок товарного виходу глинозему (%).

Записи повинні вестися чітко й акуратно, без скорочення слів, на одній стороні аркуша формату А4.

Контрольні запитання

1. У чому розбіжності в технологіях переробки бокситів і нефелінів за способом спікання?
2. Чому нефеліни не можна переробляти на глинозем за способом Байєра?
3. У яких випадках при переробці нефелінів готують «ненасичену» і «насичену» шихту?
4. Чому при спіканні нефелінової шихти необхідна більш висока температура?
5. Що відбувається з основними компонентами спека при його вилуговуванні?
6. В чому сутність комплексної переробки нефелінової шихти?
7. Який продукт технології переробки нефелінів є вихідною сировиною для одержання цементу?
8. На якому переділі технології переробки нефелінів способом спікання одержують соду і поташ?

Література, що рекомендується

1. Николаев И.В., Москвитин В.И., Фомин Б.А. Металлургия легких металлов. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
2. Троицкий И.А., Железнов В.А. Металлургия алюминия. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
3. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. – М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
4. 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.

Лабораторна робота № 4

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ВИПЛАВКА АЛЮМІНІЮ

Мета роботи:

- провести процес електролізу кріоліто-глиноземних розплавів;
- встановити залежність виходу алюмінію за струмом і за енергією від технологічних факторів;
- визначити питому витрату електроенергії на проведення електролізу кріоліто-глиноземних розплавів;
- опанувати технологічними розрахунками.

Теоретична частина

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 CO₂.

Кріоліт являє собою комплексну сполуку Na₃AlF₆ або 3NaF·AlF₃, що конгруентно (без розкладання) плавиться при 1009 °C. Молярне відношення NaF/AlF₃ називається кріолітовим відношенням (к.в.). На практиці воно є основною характеристикою складу електроліту. Кріоліт є розчинником глинозему, не піддається електролізу й утворює з 8–10% Al₂O₃ евтектику при 963 °C.

Глинозем, що надходить на електроліз, являє собою суміш α- і γ-Al₂O₃ і містить 25–30% α-Al₂O₃ (корунду). Це забезпечує швидке розчинення глинозему в електроліті і оберігає його від поглинання вологи при транспортуванні і збереженні.

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:

$$t_{\text{пк}} = 1011,7 - 0,1453 \cdot (\text{AlF}_{3\text{надл}})^2 - 1,94 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{AlF}_{3\text{надл}})^4 - 7,088 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,214 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)^2 - 2,898 \cdot (\text{CaF}_2) - 5,167 \cdot (\text{MgF}_2), \quad (4.1)$$

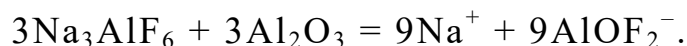
де $(\text{AlF}_{3\text{надл}})$, (Al_2O_3) , (CaF_2) , (MgF_2) – вміст компонента в складі електроліту, %.

Кріоліто-глиноземні розплави в загальному вигляді складаються з катіонів натрію й оксифторидних аніонів:

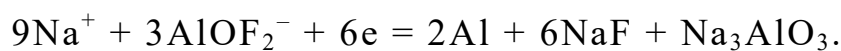


Струм в електроліті переноситься переважно іонами, що присутні у великих концентраціях і мають велику рухливість. Це, як правило, іони з малим радіусом і великим зарядом. У кріоліто-глиноземних розплавах майже весь струм переноситься іонами натрію, і тільки близько 1% струму переноситься складними оксидно-фторидними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



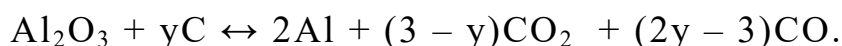
Крім того, можливе протікання вторинної реакції CO₂ з частками вуглецю анода, що обсіпався в електроліті:



При інтенсивному перемішуванні електроліту протікає взаємодія:



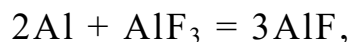
Таким чином, в результаті протікання електрохімічного процесу з трьох введених у процес моль глинозему залишилося два моль. Сумарна реакція, що протікає в алюмінієвому електролізері, має вигляд:



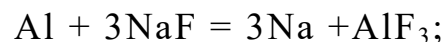
Катодний процес ускладнюється двома явищами:

1) розчиненням одержаного алюмінію в електроліті:

– у кислих електролітах



– у нейтральних і лужних електролітах

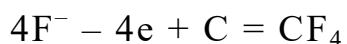


2) розрядом натрію з алюмінієм.

Втрати алюмінію в кріоліто-глиноземних розплавах залежать від складу електроліту. При к.в.=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. Додаток нової порції глинозему усуває анодний ефект і відновлює нормальний хід електролізу.

Вихід за струмом (%) характеризує частку струму, витраченого на одержання металу, і визначається за формулою:

$$\eta_T = 100 \cdot m_{Me(\phi)} / m_{Me(T)}, \quad (4.2)$$

де $m_{Me(\phi)}$ і $m_{Me(T)}$ – маса металу, одержаного практично і теоретично можливого, г.

Вихід речовини на одиницю енергії (теоретичний і практичний) розраховують за формулою:

$$\eta_{e(T)} = \gamma \cdot I / (I \cdot U_{розкл}) = \gamma / U_{розкл}, \text{ г/(ВТ} \cdot \text{год.)}, \quad (4.3)$$

$$\eta_{e(\phi)} = \gamma \cdot I \cdot \eta_T / (I \cdot U_{ср}) = \gamma \cdot \eta_T / U_{ср}, \text{ г/(ВТ} \cdot \text{год.)}, \quad (4.4)$$

де γ – електрохімічний еквівалент металу, г/(А·год.);

I – сила струму, А;

η_T – вихід за струмом, частки;

$U_{ср}$ – середня напруга на електролізері, В.

Вихід за енергією (%), дорівнює відношенню $\eta_{e(\phi)}/\eta_{e(T)}$ і відповідає корисній витраті енергії на одержання металу, яку розраховують за формулою:

$$\eta_e = 100 \cdot U_{розкл} \cdot \eta_T / U_{ср}. \quad (4.5)$$

Приклад розрахунку шихти

Розрахувати витрату компонентів шихти для готування електроліту, %: 7,0 Al_2O_3 ; 4,0 CaF_2 ; 5,0 MgF_2 ; Na_3AlF_6 – інше (к.в.=2,6).

Розв'язання

Розрахунок проводимо на 100 г шихти.

Перерахуємо склад електроліту на наступні компоненти: Al_2O_3 , Na_3AlF_6 , AlF_3 (надлишковий), CaF_2 , MgF_2 .

Для цього складемо і вирішимо систему рівнянь:

$$(NaF) + (AlF_3) = 100 - [(Al_2O_3) + (CaF_2) + (MgF_2)];$$

$$(NaF)/(AlF_3) = 0,5 \cdot \text{к.в.}$$

Тоді маємо:

$$0,5 \cdot \text{к.в.} \cdot (AlF_3) + (AlF_3) = 100 - [(Al_2O_3) + (CaF_2) + (MgF_2)];$$

$$(NaF) = 0,5 \cdot \text{к.в.} \cdot (AlF_3).$$

Після перетворень одержимо:

$$(AlF_3) = [100 - ((Al_2O_3) + (CaF_2) + (MgF_2))] / (0,5 \cdot \text{к.в.} + 1);$$

$$(NaF) = 0,5 \cdot \text{к.в.} \cdot (AlF_3).$$

Підставивши числові значення, одержимо:

$$(AlF_3) = [100 - (7,0 + 4,0 + 5,0)] / (0,5 \cdot 2,6 + 1) = 36,52 \text{ г.}$$

$$(NaF) = 0,5 \cdot 2,6 \cdot 36,52 = 47,48 \text{ г.}$$

Визначаємо вміст криоліту:

210 Na_3AlF_6 містить 126 NaF ,
х г Na_3AlF_6 містить 47,48 г NaF .

Звідки маємо $x = 79,13$ г Na_3AlF_6 .

Кількість AlF_3 , зв'язаного з NaF , у криоліті:

$$79,13 - 47,48 = 31,65 \text{ г.}$$

Тоді кількість надлишкового $\text{AlF}_{3\text{надл}}$:

$$36,52 - 31,65 = 4,87 \text{ г.}$$

Таким чином, одержали наступний склад електроліту, %: 79,13 Na_3AlF_6 ; 4,87 $\text{AlF}_{3\text{надл}}$; 7,0 Al_2O_3 ; 4,0 CaF_2 ; 5,0 MgF_2 .

Визначаємо температуру початку кристалізації електроліту за формулою (4.1):

$$t_{\text{пк}} = 1011,7 - 0,1453 \cdot 4,87^2 - 1,94 \cdot 10^{-4} \cdot 4,87^4 - 7,088 \cdot 7,0 + \\ + 0,214 \cdot 7,0^2 - 2,898 \cdot 4,0 - 5,167 \cdot 5,0 = 931,6 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Розраховуємо температуру електролізу, якщо температура перегріву складає 20 градусів: $t_{\text{ел}} = 931,6 + 20 = 951,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: комірка для електролізу криоліто-глиноземного розплаву; електропіч Таммана; технічні ваги з важками; набір плавильного інструмента; чавунна виливниця; графітові тиглі; набір просушених солей і гранульований алюміній; захисні окуляри; рукавиці.

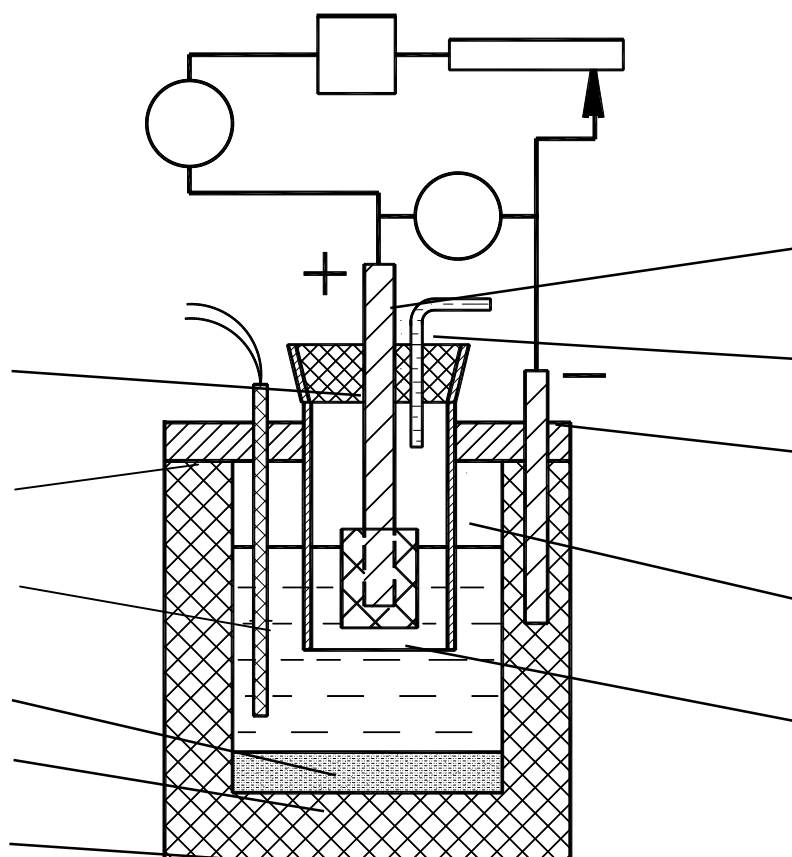
Опис установки

Електролітичне одержання алюмінію з криоліто-глиноземних розплавів проводиться у комірці, схематично представлений на рис. 4.1.

Електрохімічна комірка являє собою графітову склянку, що служить катодом. Усередині склянки підвішений графітовий стрижень, що грає роль анода. Підведення струму до анода і катода здійснюється за допомогою сталевих стрижнів. Комірка живиться постійним струмом від випрямлювача ВСА-5К. Комірка поміщається в електропіч Таммана, температура в якій контролюється вольфрам-молібденовою термопарою.

Порядок проведення роботи

Розрахувати витрату компонентів шихти для готування 200 г наважки електроліту. Склад шихти задається викладачем. Розрахувати температуру електролізу для електроліту зазначеного викладачем складу.



- 1 – графітова склянка (катод); 2 – рідкий алюміній;
 3 – кріоліто-глиноземний розплав; 4 – термопара;
 5 – шамотна кришка; 6 – гумова пробка;
 7 – анодний струмопідвід; 8 – скляна трубка для відводу
 анодних газів; 9 – катодний струмопідвід;
 10 – кварцева трубка; 11 – графітовий анод

Рисунок 4.1 – Схема електрохімічної комірки для одержання алюмінію

Зважити попередньо просушені солі відповідно до розрахунку. Після ретельного перемішування засипати у графітову склянку і поставити у піч.

Нагріти піч до 1000 °С. Після розплавлення шихти зменшити температуру до розрахованої температури електролізу. Ввести точно зважену кількість алюмінію (звичайно 20 г). Встановити анод і приєднати струмопідводи, дотримуючи полярності.

Ввімкнути випрямлювач і регулятором напруги встановити необхідну силу струму з розрахунку забезпечення анодної густини

0,7 А/см². Проводити електроліз протягом 1 години, записуючи через кожні 15 хвилин показання амперметра і вольтметра.

Після закінчення зазначеного часу вимикають постійний струм і піч, витягають анод з розплаву.

Витягнути склянку з розплавом з печі і вилити розплав у попередньо підігріту чавунну виливницю.

Після охолодження розплаву до кімнатної температури відокремити корольки металевого алюмінію і зважити їх.

За результатами досліду провести необхідні розрахунки і заповнити таблицю 4.1.

Таблиця 4.1 – Експериментальні дані по електролізу алюмінію

Час, хв.	Сила струму, А	Напруга, В	Одержано металу, г	Вихід за струмом, %	Вихід на одиницю енергії, г/(кВт·год)		Вихід за енергією, %	Питома витрата енергії, кВт·год/кг
					теоретичний	фактичний		

Кількість одержаного металу визначається як приріст ваги до попередньо завантаженого в склянку алюмінію.

Вказівки з охорони праці

Електроліз кріоліто-глиноземних розплавів зв'язаний з виділенням шкідливих парів і газів і повинний проводитися під тягою у витяжній шафі зі ввімкненою вентиляцією.

Лабораторна установка для електролітичної виплавки алюмінію може включатися тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

У розплавлені солі і метали можна вводити тільки ретельно просушені матеріали (електроди, добавки твердих солей і т.д.).

Виливниці, в які виливається розплавлені солі або метал, повинні бути сухими і підігрітими.

Всі операції, зв'язані з завантаженням і переливанням розплавлених солей, повинні виконуватися тільки в захисних окулярах і халаті (спецодягу).

При переносі тиглів і інших ємностей з розплавом необхідно користуватися справними інструментами і пристосуваннями, щоб виключити падіння цих ємностей.

При включеній електропечі необхідно уникнути торкання струмоведучих частин, піч повинна бути заземлена.

Монтажні роботи на установках не слід проводити при включеній напрузі. При нещасному випадку необхідно відключити напругу, звільнити потерпілого і зробити йому першу медичну допомогу.

Працювати з лугами й іншими реактивами, що представляють небезпеку, необхідно в спеціальному одязі і захисних окулярах.

По закінченні роботи слід ретельно прибрати робоче місце, упорядкувати інструмент і використані ємності.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

- титульну сторінку із зазначенням назви лабораторної роботи, прізвища й ініціалів виконавця роботи, його навчальної групи і викладача, що проводить лабораторні заняття;
- мету роботи, теоретичні відомості;
- схему лабораторної установки;
- вихідні дані (склад шихти, розрахунок витрати компонентів шихти для готування електроліту, розрахунок температури електролізу й ін.);
- розрахунок виходу алюмінію за струмом;
- розрахунок виходу алюмінію на одиницю енергії (теоретичний і фактичний);
- розрахунок виходу алюмінію за енергією ;
- розрахунок питомої витрати енергії при електролізі кріоліто-глиноземних розплавів;
- відповідні висновки.

Записи повинні вестися чітко й акуратно, без скорочення слів, на одній стороні аркуша білого паперу формату А4.

Контрольні запитання

1. В чому сутність процесу електролітичного одержання алюмінію?
2. Для чого необхідний кріоліт при електролізі алюмінію?

3. Який склад має електроліт при електролітичному одержанні алюмінію?
4. Скільки повинно міститися глинозему у свіжому і відпрацьованому електроліті?
5. Що таке кріолітове відношення? Яка його величина в промисловому електроліті для одержання алюмінію?
6. Які основні електрохімічні реакції протікають на аноді і катоді при електролізі алюмінію?
7. Який склад анодних газів при електролізі алюмінію?
8. Які матеріали витрачаються при одержанні алюмінію електролізом кріоліто-глиноземних розплавів?
9. Який компонент електроліту при електролізі алюмінію має найменшу величину напруги розкладання?
10. Які основні причини зниження виходу за струмом при електролізі алюмінію?

Література, що рекомендується

1. Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. Электрометаллургия алюминия и магния. – М.: Metallurgiya, 1987. – 320 с.
2. Троицкий И.А., Железнов В.А. Metallurgiya алюминия. – М.: Metallurgiya, 1977. – 392 с.
3. Николаев И.В., Москвитин В.И., Фомин Б.А. Metallurgiya легких металлов. – М.: Metallurgiya, 1997. – 432 с.
4. Metallurgiya легких металлов. Методичні вказівки до практичних занять для студентів ЗДІА спеціальності 7.090402 “Metallurgiya кольорових металів”/Укл.: Т.М. Нестеренко. – Запоріжжя, 2005. – 48 с.

Лабораторна робота № 5

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ РАФІНУВАННЯ АЛЮМІНІЮ

Мета роботи:

- вивчити технологію електролітичного рафінування алюмінію;
- встановити вплив основних технологічних параметрів процесу рафінування на його техніко-економічні показники.

Теоретична частина

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.

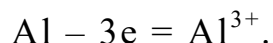
Від неметалевих і газоподібних домішок, а також від натрію і кальцію алюміній очищають переплавленням, фільтрацією, продувкою хлором. Домішки більш електропозитивних металів, ніж алюміній, видаляють електролітичним рафінуванням.

Алюміній високої чистоти (АВЧ) зі 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.

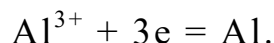
Алюміній АВЧ одержують методом тришарового рафінування в електролізері спеціальної конструкції, що відрізняється від звичайного електролізера зворотним розташуванням електродів. У електролізері є три шари. Технічний алюміній, що містить 0,4–1,0% домішок (в основному залізо, кремній), сплавають з 30–40% міді і цей метал утворює на черені електролізера анодний сплав із густиною 3,2–3,5 г/см³ (нижній шар). Рафінований алюміній, рідкий шар якого накопичується на поверхні ванни (густина 2,3 г/см³), служить катодом електролізера. Між катодним і анодним металами розташований шар розплавленого електроліту (густина 2,7 г/см³), що містить 40 – 45% Na₃AlF₆ (к.в. = 1,5 – 2,2), 55 – 60% BaCl₂. 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. Однак 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. Величина е.р.с. поляризації цього ланцюга:

$$U_1 = \frac{R \cdot T}{3 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (5.1)$$

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:

$$U_2 = \frac{R \cdot T}{3 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_1'}{a_2'}, \quad (5.2)$$

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

Таким чином, загальна е.р.с. поляризації $U = U_1 + U_2$ на промислових ваннах дорівнює 0,36–0,60 В.

Електролітичне рафінування ведуть при температурі електроліту 760–810 °С і густині струму 0,5–0,6 А/см². Робоча напруга на ванні 5,5–6,0 В. Катодний вихід за струмом при

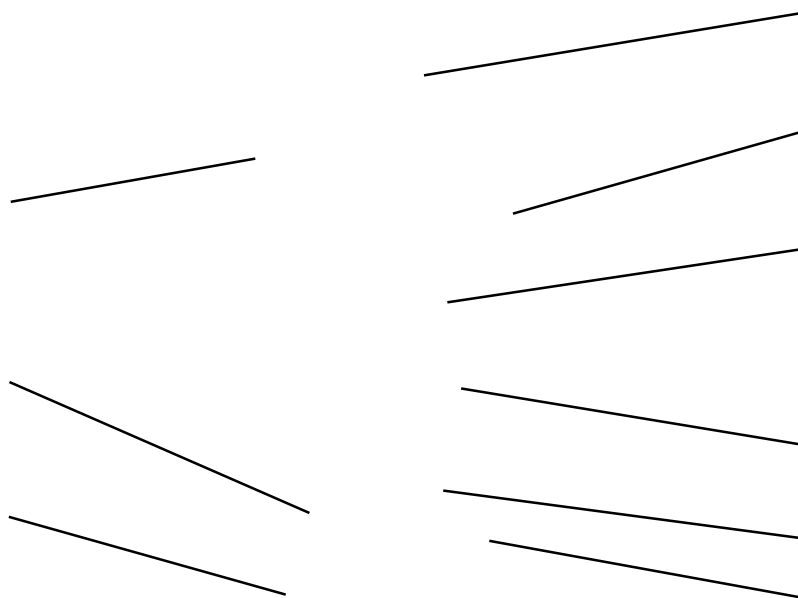
електролітичному рафінуванні алюмінію 95–97%. Витрата електроенергії постійного струму для одержання 1 кг алюмінію складає 16–18 кВт·год.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: шахтна піч опору СШОЛ–11,6 12–М3; набір плавильного інструмента; чавунна виливниця; технічні ваги з важками; електрохімічна комірка для рафінування алюмінію; набір просушених солей; мідна стружка; гранульований алюміній; захисні окуляри; рукавиці.

Опис установки

Електрохімічна комірка для рафінування алюмінію являє собою графітовий тигель з електроізолюючою контактною вставкою з кварцевого скла, що має отвір у дні (рис. 5.1).



- 1 – графітовий тигель; 2 – кварцева трубка;
- 3 – анодний струмопідвід; 4 – катодний струмопідвід;
- 5 – термопара; 6 – графітовий катод;
- 7 – корольки чистого алюмінію;

- 8 – розплавлений електроліт;
- 9 – анодний сплав

Рисунок 5.1 – Схема електрохімічної комірки для електролітичного рафінування алюмінію

Підведення струму до анодного сплаву здійснюється за допомогою сталевого стрижня через стінку графітового тигля. Графітовий катод також має сталевий струмопідвід і закріплюється на штативі. Комірка знаходиться в шахтній печі опору і живиться постійним струмом від випрямлювача ВСА–5К.

Порядок проведення роботи

Розрахувати витрату компонентів шихти для готування 200 г наважки електроліту. Склад шихти задається викладачем. Зважити необхідну кількість матеріалів

Ретельно перемішати солі (попередньо просушені NaF і AlF_3 , переплавлений $BaCl_2$) і засипати в тигель із вставкою кварцевого скла. Тигель помістити у попередньо нагріту піч. Наплавлення електроліту проводити при 850 °С, поступово додаючи шихту в тигель.

Окремо (в іншій печі) заздалегідь слід приготувати у вигляді королька 20 г анодного сплаву (40% Cu; 60% Al). Для цього суміш алюмінієвих гранул і мідної стружки сплавити при 800 °С в алундовому тиглі під шаром флюсу при енергійному перемішуванні алундовою паличкою.

Після наплавлення електроліту на дно комірки занурити просушений і підігрітий корольок анодного сплаву. Установити в комірці задану температуру процесу (750–810 °С). Підключити катод і анод до ланцюга постійного струму, дотримуючи полярності. Приєднати амперметр і вольтметр і включити випрямляч. Регулятором блоку живлення встановити необхідну силу струму з розрахунку анодної густини струму $i_a=0,5-0,6 \text{ А/см}^2$. Електроліз проводити одну годину, підтримуючи постійною силою струму і через кожні 10 хвилин записуючи показання вольтметра.

По закінченні досліду слід виключити струм, витягти катод з комірки, зібрати корольки металу з поверхні катода і витягти їх з електроліту. Зважити катодний метал.

Витягти вставку з графітового тигля. Потім тигель з розплавом необхідно вийняти з печі і його вміст вилити в чавунну виливницю. Після охолодження відокремити анодний сплав від електроліту і зважити сплав.

За результатами досліду провести необхідні розрахунки і заповнити таблицю 5.1.

Таблиця 5.1 – Експериментальні дані по електролітичному рафінуванню алюмінію

Час, год.	Сила струму, А	Напруга, В	Одержано металу, г	Вихід за струмом, %	Вихід за енергією, г/кВт·год.		Вага анодного сплаву, г	
					теорет.	практ.	до досліду	після досліду

Вказівки з охорони праці

Електролітичне рафінування технічного алюмінію в розплавлених солях зв'язане з виділенням шкідливих парів і газів і повинне проводитися під тягою у витяжній шафі зі ввімкненою вентиляцією.

Лабораторна установка для електролітичного рафінування алюмінію може включатися тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

У роботі необхідно застосовувати попередньо висушені NaF і AlF_3 , переплавлений $BaCl_2$.

У розплавлені солі і метали можна вводити тільки ретельно просушені матеріали (електроди, добавки твердих солей і т.д.).

Виливниці, в які виливається розплавлені солі або метал, повинні бути сухими і підігрітими.

Всі операції, зв'язані з завантаженням і переливанням розплавлених солей або металу, повинні виконуватися тільки в захисних окулярах і халаті (спецодягу).

При переносі тиглів і інших ємностей з розплавом необхідно користуватися справними інструментами і пристосуваннями, щоб виключити падіння цих ємностей.

При включеній електропечі необхідно уникнути торкання струмоведучих частин, піч повинна бути заземлена.

Монтажні роботи на установках не слід проводити при включеній напрузі. При нещасному випадку необхідно відключити електроживлення установки, звільнити потерпілого і зробити йому першу медичну допомогу.

Працювати з лугами й іншими реактивами, що представляють небезпеку, необхідно в спеціальному одязі і захисних окулярах.

По закінченні роботи слід ретельно прибрати робоче місце, упорядкувати інструмент і використані ємності.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

- титульну сторінку із зазначенням назви лабораторної роботи, прізвища й ініціалів виконавця роботи, його навчальної групи і викладача, що проводить лабораторні заняття;
- мету роботи, теоретичні відомості;
- схему лабораторної установки;
- вихідні дані (склад шихти, розрахунок витрати компонентів шихти для готування електроліту, анодного сплаву й ін.);
- розрахунок виходу алюмінію за струмом;
- розрахунок виходу алюмінію на одиницю енергії (теоретичний і фактичний);
- розрахунок виходу алюмінію за енергією ;
- розрахунок питомої витрати енергії при електролітичному рафінуванні технічного алюмінію;
- відповідні висновки.

Записи повинні вестися чітко й акуратно, без скорочення слів, на одній стороні аркуша білого паперу формату А4.

Контрольні запитання

- 1 Чому спосіб електролітичного рафінування алюмінію називають тришаровим?
- 2 Для чого технічний алюміній сплавляють з міддю?
- 3 Яка роль хлориду барію в електроліті?
- 4 Який склад мають електроліт й анодний сплав при електролітичному рафінуванні алюмінію?
- 5 Які основні електродні реакції при рафінуванні алюмінію?
- 6 Які домішки накопичуються в анодному сплаві?

- 7 Чим відрізняється електролізер для рафінування алюмінію від звичайного алюмінієвого електролізера?
- 8 Які э.р.с. поляризації виникають при електролітичному рафінуванні алюмінію?
- 9 Який принцип електролітичного рафінування алюмінію?
- 10 Які властивості алюмінію поліпшуються в результаті електролітичного рафінування?
- 11 Які домішки містяться в алюмінії-сирці?
- 12 Від яких домішок неможливо очистити технічний алюміній продувкою хлором і переплавлянням?

Література, що рекомендується

1. Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. Электрометаллургия алюминия и магния. – М.:Металлургия,1987. – 320 с.
2. Беляев А.И. Metallургия легких металлов. – М.: Metallургия, 1970. – 368 с.
3. Беляев А.И., Рапопорт М.Б., Фирсанова Л.А. Электрометаллургия алюминия. – М.: Metallургия, 1953. – 720 с.
4. Metallургия легких металлов. Методичні вказівки до практичних занять для студентів ЗДІА спеціальності 7.090402 “Metallургия кольорових металів”/Укл.: Т.М. Нестеренко. – Запоріжжя, 2005. – 48 с.

Лабораторна робота № 6

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОДЕРЖАННЯ МАГНІЮ

Мета роботи:

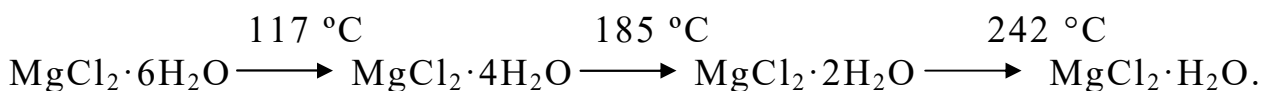
- вивчити технологію електролітичної виплавки магнію;
- встановити вплив основних технологічних параметрів процесу електролізу магнію на його техніко-економічні показники.

Теоретична частина

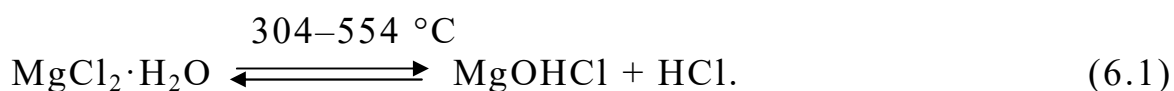
Металевий магній одержують електролізом розплавлених хлоридів, що містять $MgCl_2$. Сировиною для виробництва магнію в основному є карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, рідше бішофіт $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, що попередньо зневоднюють до вмісту вологи не більш 0,1%. При

виробництві титану магнезітермічним способом одержують як побічний продукт безводний хлорид магнію, який використовують для одержання магнію електролізом.

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% $MgCl_2$ і 0,65–0,80% Mg , надходить на електроліз.

Для електролітичного одержання магнію застосовують два види електролітів: калієвий і натрієво-калієвий (табл. 6.1). Калієвий електроліт використовують при живленні електролізера зневодненим

карналітом, а натрієво-калієвий – при завантаженні в електролізер безводного хлориду магнію, що надходить з титанового виробництва.

Порівняно невисока температура початку плавлення електрліту дозволяє здійснювати процес електролізу магнію при 680–720°C. Оптимальна різниця між густиною електроліту і розплавленого магнію (1,53 г/см³ при 700 °C) складає 0,03–0,15 г/см³. Для збільшення густини електроліту в нього додають CaCl₂ або BaCl₂.

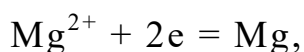
Таблиця 6.1 – Характеристика застосовуваних електролітів

Характеристика	Електроліт			
	калієвий	натрієво-калієвий	натрієво-кальцієвий	натрієво-барієвий
Склад, %:				
MgCl ₂	5–12	10–20	7–13	15–20
NaCl	10–20	35–50	45–55	55–60
KCl	65–85	30–45	4–8	10–15
CaCl ₂	1–5	до 10	30–40	–
BaCl ₂	–	до 5	–	15–30
Температура початку кристалізації, °C	650–660	625–650	575–625	675–700
Густина, г/см ³	1,56	1,59–1,63	1,73	1,83–1,90
Питома електропровідність, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	1,70–1,73	2,00–2,15	2,05–2,10	2,30–2,32
В'язкість, кПа·с	1,35	1,60–1,61	2,10	1,60
Вихід за струмом, %	76–80	84,5–85,9	77,5–83,2	81–83

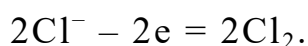
У магнієвому електролізері протікає реакція розкладання:



Напруга розкладання MgCl₂ в електроліті, що містить 10–20% MgCl₂, дорівнює 2,7–2,8 В. Рідкий магній виділяється на сталевому катоді:



а хлор – на графітовому аноді:



Волога, що потрапила в електроліт, за рахунок погано зневодненої сировини й у результаті взаємодії розплаву з вологою повітря викликає ряд шкідливих побічних процесів: вода піддається електролітичному розкладанню; кисень, що виділяється на аноді,

взаємодіє з вуглецем анода з утворенням CO та CO₂ і викликає швидке спрацювання анодів; на розкладання води витрачається додаткова електроенергія.

Однак негативний вплив вологи полягає в тому, що вона, взаємодіючи з магнієм на катоді, покриває його поверхню плівкою з оксиду магнію, що пасивує:



Це погіршує змочування сталевого катода розплавленим магнієм, що приводить до утворення на катоді дрібних крапель магнію – “ікри”. Магнієві “ікринки” легко переносяться в зону анода, де магній вступає в реакцію з хлором, що різко знижує вихід за струмом. Крім того, вони обволікаються оксидом магнію, збільшують вагу й осідають на черинь та утворюють шлам, викликаючи додаткові втрати металу.

Промисловий електроліз магнію ведуть у електролізерах із силою струму 75–120 кА при напрузі на ванні 4,4–6,4 В. Вихід за струмом й енергією дорівнює відповідно 82–86% і 40–65%. Питома витрата електроенергії 15–16 тис. кВт·год./т магнію. На 1 т магнію виділяється 2,5–2,7 т хлору.

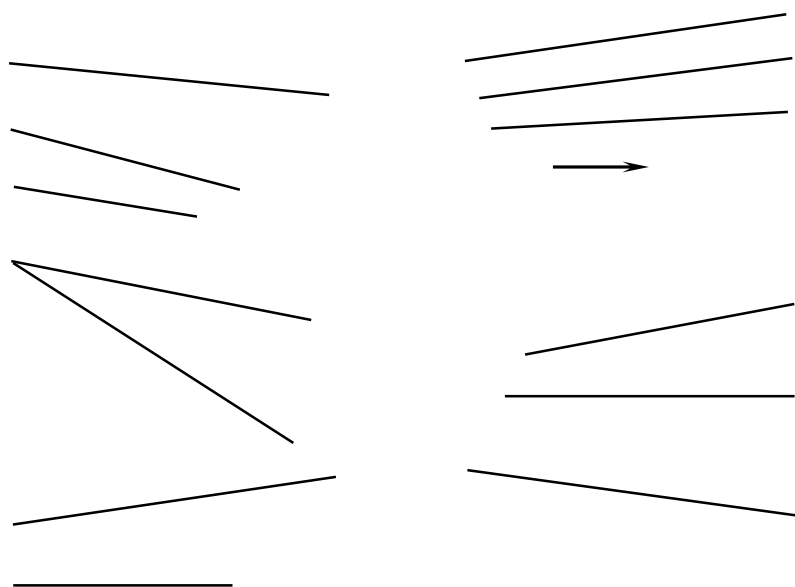
Експериментальна частина

Прилади і матеріали: шахтна піч опору СШОЛ–11,6 12–МЗ; набір плавильного інструмента; чавунна виливниця; технічні ваги з важками; електрохімічна комірка для електролітичної виплавки магнію; набір просушених солей; захисні окуляри; рукавиці.

Опис установки

Схема електрохімічної комірки для електролітичного одержання магнію наведена на рис. 6.1. Електрохімічна комірка являє собою графітовий тигель, що поміщений в електричну піч опору. Катодом служить сталеві пластинка. Анод виконаний із графітового стрижня, що поміщений в кварцеву трубку, що є діафрагмою і відокремлює магній від хлору. Зверху трубка закрита гумовою пробкою, через середину якої виводиться сталевий анодний струмопідвід. Для запобігання обгорання і руйнування пробки знизу до неї кріпиться фторопластова прокладка. Нагорі в кварцевій діафрагмі є відвідна трубка для хлору. В комірку вставляється в

кварцевому чохлі платино-платинородієва термопара Зверху комірка закривається загальною кришкою із шамоту. Постійний струм до електродів подається від регульованого випрямляча.



- 1 – графітовий тигель; 2 – сталевий катод;
- 3 – рідкий магній; 4 – шамотна кришка;
- 5 – термопара; 6 – катодний струмопідвід;
- 7 – анодний струмопідвід; 8 – пробка;
- 9 – фторопластова прокладка; 10 – електроліт;
- 11 – діафрагма; 12 – графітовий анод

Рисунок 6.1 – Схема електрохімічної комірки для одержання магнію

Порядок проведення роботи

Розрахувати витрату компонентів шихти для готування 200 г наважки електроліту. Склад шихти задається викладачем. Зважити необхідну кількість матеріалів.

Завантажити в комірку наважку суміші солей (NaCl, KCl та ін.). Помістити комірку у піч, попередньо нагріту до робочої

температури 700 °С.

Після розплавлення солей у розплав всипати наважку зневодненого хлориду магнію й опустити попередньо просушені електроди.

Підключити катод і анод до ланцюга постійного струму, дотримуючись полярності, ввімкнути випрямляч.

Ретельно очищений і зважений катод опустити в електроліт при невеликій силі струму, щоб запобігти окислюванню поверхні катода при опусканні в розплав. Відразу ж установити необхідну силу струму електролізу з розрахунку катодної густини струму 0,2 А/см².

Електроліз проводити протягом 1 години, підтримуючи силу струму сталою і через кожні 15 хвилин записуючи показання вольтметра.

На початку і наприкінці електролізу відібрати проби електроліту в кварцеву трубку, що опускається в розплав на 1–2 секунди. Визначити вміст хлориду й оксиду магнію в електроліті.

По закінченні досліду (вимиканню випрямляча) вийняти катод з магнієм, що виділився, і анод із кварцевою трубкою. Магній, що відстав від катода і плаває на поверхні розплаву, вичерпують підігрітою дірчастою ложкою і переносять у сталевий тигель.

Після видалення магнію з електроліту вимкнути піч і вилити розплав у підігріту виливницю. Після охолодження електроліт подрібнити у порцеляновій ступці, відібрати корольки металу і зважити загальну кількість одержаного магнію.

Остигли корольки магнію витягти і зважити.

Визначити вихід магнію за струмом і за енергією. Дослідні і розрахункові дані занести в таблицю 6.1.

Таблиця 6.1 – Результати досліду по електролізу магнію

Час, хв.	Сила струму, А	Напру-га, В	Одер-жано металу, г	Вихід за струмом, %	Вихід за енергією, %	Питома витрата енергії, кВт·год/кг

Вказівки з охорони праці

Електроліз розплавлених солей зв'язаний з виділенням шкідливих парів і газів і повинний проводитися під тягою у витяжній шафі зі ввімкненою вентиляцією.

Лабораторна установка для електролітичної виплавки магнію може включатися тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

У розплавлені солі і метали можна вводити тільки ретельно просушені матеріали (електроди, добавки твердих солей і т.д.).

Виливниці, в які виливається розплавлені солі або метал, повинні бути сухими і підігрітими.

Всі операції, зв'язані з завантаженням і переливанням розплавлених солей, повинні виконуватися тільки в захисних окулярах і халаті (спецодягу).

При переносі тиглів і інших ємностей з розплавом необхідно користуватися справними інструментами і пристосуваннями, щоб виключити падіння цих ємностей.

При включеній електропечі необхідно уникнути торкання струмоведучих частин, піч повинна бути заземлена.

Монтажні роботи на установках не слід проводити при включеній напрузі. При нещасному випадку необхідно відключити напругу, звільнити потерпілого і зробити йому першу медичну допомогу.

По закінченні роботи слід ретельно прибрати робоче місце, упорядкувати інструмент і використані ємності.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

- титульну сторінку із зазначенням назви лабораторної роботи, прізвища й ініціалів виконавця роботи, його навчальної групи і викладача, що проводить лабораторні заняття;
- мету роботи, теоретичні відомості;
- схему лабораторної установки;
- вихідні дані (склад шихти, розрахунок витрати компонентів шихти для готування електроліту й ін.);
- розрахунок виходу магнію за струмом;
- розрахунок виходу магнію за енергією;
- розрахунок питомої витрати енергії для електролітичного

- одержання магнію;
- відповідні висновки.

Записи повинні вестися чітко й акуратно, без скорочення слів, на одній стороні аркуша білого паперу формату А4.

Контрольні запитання

1. Які види сировини використовуються для електролітичного одержання магнію?
2. Чим шкідлива волога, що потрапила в електроліт?
3. Чому утруднене зневоднення хлориду магнію при нагріванні на повітрі?
4. Як здійснюється остаточне зневоднення карналіту?
5. Які види електролітів застосовуються для електролізу магнію і чим вони відрізняються?
6. З яких матеріалів виготовлені катод і анод у магнієвому електролізері і чому?
7. Які електродні реакції відбуваються при електролітичному одержанні магнію?
8. Які величини напруги розкладання хлориду магнію в електроліті і напруга на ванні при електролізі магнію?
9. Порівняйте вихід за струмом при електролізі магнію й алюмінію?
10. Зіставте питому витрату електроенергії при електролізі магнію й алюмінію.
11. Які механізми втрат магнію при електролізі? Які побічні реакції протікають у електролізері?
12. Які типи електролізерів використовують для одержання магнію? Як вони побудовані?

Література, що рекомендується

1. Лебедев О.А. Производство магния электролизом. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
2. Ветюков М.М., Цыплаков А.М., Школьников С.Н. Электрометаллургия алюминия и магния. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.
3. Иванов А.И., Ляндрес М.Б., Прокофьев О.В. Производство магния. – М.: Металлургия, 1979. – 376 с.
4. 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.

ДОДАТОК А

МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$, Al_2O_3 В АЛЮМІНАТНОМУ РОЗЧИНІ

Визначення концентрації загального лугу $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}$

У колбу місткістю 250 мл відібрати аліквотну частину за допомогою піпетки і гумової груші. Додати дистильованої води так, щоб по нижньому меніску рівень розчину збігався з рисою на горлечку колби. Розчин, що міститься у колбі, ретельно перемішати і відібрати другу аліквотну частину – у дві конічні колби за допомогою піпетки і гумової груші. У конічні колби додати по 50 мл дистильованої води і по 1–2 краплі фенолфталеїну. Розчин набуває фіолетового кольору. Потім провести титрування 0,1 н. розчином HCl до зникнення фіолетового кольору. Концентрацію лугу розрахувати за формулою:

$$C_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}} = \frac{V_T \cdot V_P \cdot K}{A_1 \cdot A_2},$$

де $C_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}}$ – концентрація загального лугу в розчині, г/л;

V_T – об'єм титранта, мл;

V_P – об'єм розведення, мл;

K – коефіцієнт (для Na_2O рівний 3,1);

A_1 – перша аліквотна частина, мл;

A_2 – друга аліквотна частина, мл.

Визначення концентрації каустичного лугу Na_2O_k

У колбу місткістю 250 мл відібрати аліквотну частину за допомогою піпетки і гумової груші. Додати дистильованої води так, щоб по нижньому меніску рівень розчину збігався з рисою на горлечку колби. Розчин, що міститься у колбі, ретельно перемішати і відібрати другу аліквотну частину в дві конічні колби за допомогою піпетки і гумової груші. У конічні колби додати по 50 мл дистильованої води, по 10 мл 10%-ного розчину BaCl_2 і по 1–2 краплі фенолфталеїну. Розчин набуває фіолетового кольору. Потім провести титрування 0,1 н. розчином HCl до зникнення фіолетового кольору. Концентрацію лугу розрахувати за формулою:

$$C_{\text{Na}_2\text{O}_k} = \frac{V_T \cdot V_P \cdot K}{A_1 \cdot A_2},$$

де $C_{\text{Na}_2\text{O}_k}$ – концентрація каустичного лугу в розчині, г/л;

V_T – об'єм титранта, мл;

V_P – об'єм розведення, мл;

K – коефіцієнт (для Na_2O рівний 3,1);

A_1 – перша аліквотна частин, мл;

A_2 – друга аліквотна частина, мл.

Визначення концентрації оксиду алюмінію

У колбу місткістю 250 мл відібрати аліквотну частину за допомогою піпетки і гумової груші. Додати дистильованої води так, щоб по нижньому меніску рівень розчину збігався з рисою на горлечку колби. Розчин, що міститься у колбі, ретельно перемішати і відібрати другу аліквотну частину в дві конічні колби за допомогою піпетки і гумової груші. У конічні колби додати по 50 мл

дистильованої води і в кожену колбу помістити папірець «конго». Домогтися зміни кольору кожного папірця «конго» з червоного на синій добавкою по краплях концентрованої соляної кислоти і додати ще по 2–3 краплі. У кожену колбу додати 15 мл трилону Б и нагріти розчин до 50–60°C. Нейтралізувати 25%–ним розчином NH₄OH соляну кислоту до зміни кольору папірця «конго» із синього на червоний. Додати по 10 мл буферного розчину і по 3–5 крапель індикатора «ПАН». Провести титрування розчином CuSO₄ до зміни кольору розчину на синьо-фіолетову. Концентрацію Al₂O₃ розрахувати за формулою:

$$C_{Al_2O_3} = \frac{(V_{mpB} - V_{CuSO_4} \cdot K) \cdot T \cdot V_P}{A_1 \cdot A_2},$$

де $C_{Al_2O_3}$ – концентрація Al₂O₃ у розчині, г/л;

V_{mpB} – об’єм розчину трилону Б, мл;

V_{CuSO_4} – об’єм розчину CuSO₄, що витрачений на титрування, мл;

$T = E_{Al} \cdot N_{трБ} / 1000$ – титр розчину трилону Б по оксиду алюмінію, г Al₂O₃/мл трилону Б;

E_{Al} – еквівалент алюмінію, г;

$N_{трБ}$ – нормальність розчину трилону Б;

K – співвідношення між розчинами трилону Б та CuSO₄;

V_P – об’єм розведення вихідного розчину, мл;

A_1 – об’єм вихідного розчину, взятого на аналіз, мл;

A_2 – об’єм аліквотної частини, взятої на титрування, мл.

ДОДАТОК Б

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ГУСТИНИ АЛЮМІНАТНОГО РОЗЧИНУ

Густину алюмінатного розчину обчислюють за формулою:

- якщо концентрації речовин задані в г/л:

$$\rho = \frac{\rho_{NaOH}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\rho_{NaOH}}{2}\right)^2 + 0,0009 \cdot (Al_2O_3) + 0,000425 \cdot (Na_2O_y)}, \quad (Б.1)$$

де ρ_{NaOH} – густина розчину їдкого натру, у якому вміст Na_2O (г/л) дорівнює вмістові $Na_2O_{заг}$ (г/л) в алюмінатному розчині (табл. Б.1), г/см³;

(Al_2O_3) – концентрація Al_2O_3 в розчині, г/л;

(Na_2O_y) – концентрація карбонатного (вуглекислого) лугу Na_2O_y в розчині, г/л;

- якщо концентрації речовин задані у відсотках:

$$\rho = \rho_{NaOH} + 0,009 \cdot (Al_2O_3) + 0,00425 \cdot (Na_2O_y), \quad (Б.2)$$

де ρ_{NaOH} – густина розчину їдкого натру з концентрацією Na_2O (%), рівної концентрації $Na_2O_{заг}$ (%) в алюмінатному розчині (табл. Б.1), г/см³.

Таблиця Б.1 – Густина водних розчинів їдкого натру

Концентрація Na_2O		Густина, г/см ³	Концентрація Na_2O		Густина, г/см ³
%	г/л		%	г/л	
0,775	7,830	1,010	17,05	211,6	1,241
1,550	15,82	1,021	18,60	234,9	1,263
2,325	23,99	1,032	20,15	258,9	1,285
3,100	32,33	1,043	21,70	283,4	1,306
3,875	40,84	1,054	23,25	308,8	1,328
4,650	49,52	1,065	24,80	334,5	1,349
5,425	58,37	1,076	26,35	361,0	1,370
6,200	67,39	1,087	27,90	387,8	1,390
6,975	76,58	1,098	29,45	415,2	1,410
7,750	85,95	1,109	31,00	443,3	1,430
9,300	105,2	1,131	32,55	471,6	1,449
10,85	125,1	1,153	34,10	500,9	1,469
12,40	145,7	1,175	35,65	530,1	1,487
13,95	167,0	1,197	37,20	560,6	1,507
15,50	188,9	1,219	38,75	590,9	1,525