

## МЕТАЛЛУРГИЯ АЛЮМИНИЯ

Сырьем для получения алюминия из глинозема являются бокситы, алуниты и нефелины, следующие важнейшие минералы которых показаны в таблице 1.

Таблица 1- Основные минералы алюминия

Название минерала	Формула минерала	Содержание $Al_2O_3$ , %
Корунд	$Al_2O_3$	100
Диаспор, бемит	$AlOON$	85
Гибсит		
(гидраргиллит)	$Al(OH)_3$	65,4
Нефелин	$(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	32-36
Алунит	$(K,Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	37-39
Каолинит	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5
Кианит (андалузит, силлиманит)	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63,2

Крупные месторождения бокситов находятся в Северном Казахстане (тургайские). Они характеризуются следующим составом (%):  $Al_2O_3$  - 40-50;  $SiO_2$  - 5-15;  $Fe_2O_3$  - 14-16;  $TiO_2$  - 2-3.

Промышленное значение имеют нефелиносодержащие породы. Качество этих руд оценивается соотношением в них  $Na_2O : Al_2O_3$ , которое по возможности должно быть близким к единице. В них также должно находиться минимальное количество железа. Иногда нефелин встречается вместе с апатитами  $[Ca_{10}Cl_2(F_2)(PO_4)]$ . Апатит отделяют от нефелина флотацией и используют для получения удобрений. Полученный нефелиновый концентрат содержит порядка 30 %  $Al_2O_3$ , 20 % ( $Na_2O+K_2O$ ) и 44%  $SiO_2$

Алуниты содержат изоморфные смеси натриевого и калиевого алунитов и могут служить сырьем для получения глинозема, поташа и соды и серной кислоты.

В глинах содержится каолинит. Если в глине содержится не менее 30-32 %  $Al_2O_3$ , то она может служить сырьем для получения алюминия.

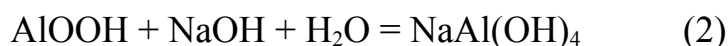
Высокоглинозёмистые силикаты имеют высокое содержание андалузита, силлиманита и кианита. Эти руды могут быть использованы для получения сплавов алюминия с кремнием – силуминов.

Традиционно алюминий получают путем производства глинозема с последующим его электролизом.

Способы получения глинозема из разных руд различны. Так из бокситов глинозём получают по способу Байера, который основан на обратимости реакции между гидратированным оксидом алюминия и щёлочью:



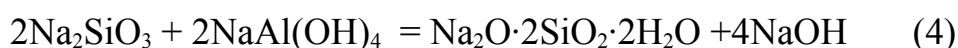
или



При нагревании боксита с концентрированной щёлочью гидраргиллит при температуре около 100 °С реагирует с последней и образует моноалюминат натрия. Для подобного растворения диаспора и бемита необходима температура 160-200 °С. При этом необходимо высокое давление. Поэтому процесс осуществляется в автоклавах, представляющих собой толстостенные стальные сосуды. В бокситах присутствует кремнезём, как в чистом виде, так и в виде каолинита. Несвязанный кремнезём реагирует с едким натром и переходит в раствор в виде силиката натрия:



Силикат натрия взаимодействует с алюминатом натрия с образованием нерастворимого гидроалюмосиликата натрия- пермутита:



Этот процесс приводит к очистке растворов от  $\text{SiO}_2$  – их обескремниванию, но влечёт за собой некоторые потери щёлочи и уже растворённого глинозёма с твердым нерастворимым остатком, который называется красным шламом. Для способа Байера характерно совмещение процессов выщелачивания и обескремнивания. Полнота обескремнивания алюминатного раствора характеризуется так называемым кремниевым модулем, представляющим собой отношение

$$\beta = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} \quad (6)$$

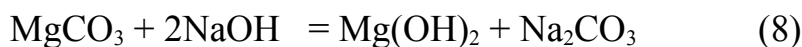
где  $\beta$  – кремниевый модуль;

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – содержание глинозёма в алюминатном растворе, %;

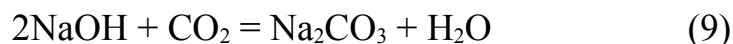
$\text{SiO}_2$  – содержание кремнезёма в алюминатном растворе, %.

Чем выше кремниевый модуль, тем выше полнота обескремнивания раствора. Процесс обескремнивания в значительной степени протекает не в автоклаве, а вне его при разбавлении концентрированного алюминатного раствора и при отделении красного шлама в сгустителях. К концу выщелачивания в автоклаве кремневое отношение составляет порядка 100-150. Это недостаточно для для получения глинозёма нужной чистоты. В процессе разбавления кремниевый модуль увеличивается до 200-250. Высокое содержание  $\text{SiO}_2$  в растворе нежелательно, так как оно приводит к увеличению потерь глинозёма с красным шламом. Поэтому переработка бокситов с высоким содержанием кремнезёма нецелесообразна.

Содержащиеся в боксите карбонаты кальция и магния также реагируют со щёлочью с образованием соды:



Сода накапливается в растворе также за счёт её взаимодействия с углекислым газом воздуха:



Поэтому способ Байера мало пригоден для переработки бокситов с высоким содержанием кремнезёма.

На процесс выщелачивания боксита влияет ряд факторов:

- продолжительность выщелачивания;
- концентрация щелочного раствора;
- каустическое отношение алюминатного раствора;
- давление (температура) внутри автоклава;
- добавка извести;
- тонина помола боксита.

Продолжительность выщелачивания боксита определяется опытным путём. Она должна быть таковой, чтобы извлечение глинозёма было достаточно высоким, а обескремнивание алюминатного раствора достаточно полным. Пребывание пульпы в автоклаве обычно составляет 2-2,5 часа.

С повышением концентрации щёлочи в растворе возрастает концентрации глинозёма в алюминатном растворе. Это позволяет сократить объём аппаратуры для выщелачивания и хранения растворов. Однако при повышении концентрации щёлочи ускоряется коррозия аппаратуры и затрудняется отделение красного шлама. На практике обычно используются растворы с концентрацией щёлочи, в пересчёте на  $\text{Na}_2\text{O}$ , около 300г/л.

Под каустическим отношением (модулем) понимают молярное отношение концентрации щёлочи, в пересчёте на  $\text{Na}_2\text{O}$ , к глинозёму:

$$\alpha_k = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (10)$$

где  $\alpha_k$ - каустическое отношение (модуль);

$\text{Na}_2\text{O}$  – число молей  $\text{Na}_2\text{O}$  в 1 л раствора;

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – число молей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в 1 л раствора.

Скорость выщелачивания возрастает по мере увеличения каустического модуля оборотного щелочного раствора.

Важную роль играет конечное значение каустического модуля в алюминатных растворах. Снижение его приводит к уменьшению стойкости алюминатного раствора, который склонен к разложению при отстаивании

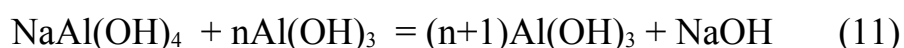
красного шлама в сгустителях. На практике каустическое отношение щелочных растворов, направляемых на выщелачивание боксита, составляет 3,7-3,8, а конечного алюминатного раствора 1,7-1,8.

При прочих равных условиях с повышением давления, что идентично повышению температуры, скорость выщелачивания возрастает. При этом увеличивается также извлечение глинозёма.

Незначительная добавка извести (3-5% от массы боксита) повышает извлечение глинозёма.

С увеличением степени измельчения боксита растёт удельная поверхность его контакта с раствором, что будет приводить к повышению скорости процесса выщелачивания.

После выщелачивания пульпа из автоклава поступает на разбавление. Цель разбавления—снижение концентрации алюминатного раствора и увеличение ж : т в пульпе. Разбавление раствора в дальнейшем обеспечивает большую эффективность процесса разложения алюминатного раствора с выделением гидроксида алюминия, более глубокое обескремнивание раствора и способствует облегчению процесса отстаивания красного шлама. Разбавленная пульпа направляется на отстаивание, которое осуществляется в сгустителях. Шламы отделяют от раствора, отстаиванием, фильтрованием и промывкой, а затем отправляют в отвал. Осветлённый алюминатный раствор подвергают разложению с выделением в осадок кристаллического гидроксида алюминия. Для этого раствор длительное время перемешивают с заранее введённой затравкой свежесождённого гидраргиллита. Этот процесс называют выкручиванием или декомпозицией. Схематически разложение алюминатного раствора с участием затравки можно выразить уравнением:



Процесс осаждения проводится 50-70 часов.

На процесс разложения алюминатного раствора оказывают влияние следующие факторы:

- каустическое отношение алюминатного раствора;
- концентрация раствора;
- температура;
- количество и качество затравки;
- перемешивание раствора.

При уменьшении каустического модуля процесс разложения алюминатного раствора протекает более интенсивно. На практике каустическое отношение исходных алюминатных растворов поддерживают в пределах 1,6-1,8. За время операции разложения оно увеличивается до 3,8-3,9.

При повышении концентрации глинозёма в растворе при одном и том же каустическим отношением снижает скорость разложения алюминатного раствора. Однако при этом увеличивается абсолютное извлечение глинозёма. Поэтому для каждого каустического отношения существует оптимальная

концентрация глинозёма. В практике в процесс выкручивания направляют алюминатные растворы с концентрацией глинозёма 120-125 г/л с каустическим отношением 1,7-1,8.

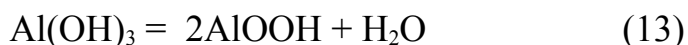
При понижении температуры до 30-40 °С процесс разложения алюминатного раствора значительно увеличивается. Однако при дальнейшем понижении температуры замедляется. Это объясняется повышением вязкости раствора при низких температурах. При температуре выше 40 °С процесс замедляется вследствие уменьшения пресыщения раствора. На глинозёмных заводах применяют политермический режим разложения алюминатного раствора. Процесс начинают при температуре выше 40 °С и постепенно охлаждают раствор по мере его разложения. Это связано с тем, что при политермическом режиме удаётся поддерживать пресыщенное состояние раствора. Затравка из  $\text{Al}(\text{OH})_3$  обеспечивает готовые центры кристаллизации в алюминатном растворе и обеспечивает получение крупных кристаллов  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Количество затравки характеризуется затравочным числом, которое показывает массовое отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащееся в затравке, к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  алюминатного раствора. На практике затравочное отношение поддерживается в пределах 1,0-1,5%. Для затравки используется мелкий дисперсный свежесажённый из алюминатных растворов  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Такая затравка получила название активной. Частицы такой затравки имеют сильно развитую поверхность и обеспечивают быстрый рост кристаллов осаждаемого из алюминатного раствора  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Перемешивание раствора в процессе выкручивания производят для поддержания затравки во взвешенном состоянии и для выравнивания концентрации алюминатного раствора. Для разложения алюминатных растворов используют аппараты, называемые декомпозирами. Применяются декомпозиеры с механическим и воздушным перемешиванием. Наибольшее распространение получили декомпозиеры с воздушным перемешиванием, который представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 7-8 м и высотой до 30 м с коническим дном. От 9 до 16 таких аппаратов соединяют последовательно в виде каскада. Раствор перетекает из одного в другой непрерывным потоком. Общая продолжительность пребывания раствора в этой системе составляет до 60 часов. Пульпу  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , вытекающую из хвостового декомпозиера, направляют в сгустители. Из сгущённого продукта классификацией выделяют наиболее мелкую фракцию кристаллов  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , которая служит затравкой, а остальную часть направляют на фильтрацию и промывку. Промытый осадок гидрооксида алюминия направляют на сушку и кальцинацию. Обратные растворы, получаемые после процесса выкручивания, направляют на выпарку и каустификацию соды. Удаление избыточной влаги из осадка гидрооксида алюминия осуществляется в выпарных аппаратах. Выпарные аппараты соединяют в последовательную трёх-четырёхкорпусную систему работающую под разрежением. В системе осуществляется противоточное движение: пар движется навстречу раствору. Первый аппарат обогревается свежим паром, а остальные вторичным (соковым) паром. При охлаждении выпаренного раствора из него выпадают кристаллы соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,

которая накопилась в результате взаимодействия щёлочи с углекислым газом воздуха и карбонатами, находящимися в боксите. Кристаллы соды отфильтровывают и превращают в NaOH нагреванием в мешалках с известковым молоком.



Осадок карбоната кальция отфильтровывают и направляют в отвал. Раствор щёлочи упаривают, фильтруют и направляют в голову процесса на приготовление сырой пульпы. Завершающей операцией процесса Байера является операция кальцинации гидрооксида алюминия. Кальцинация необходима для удаления гидратной влаги из  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и получения безводного глинозёма  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Процесс кальцинации осуществляют при температурах 1150-1200 °С. При кальцинации гидратная влага удаляется в два приёма.

При температуре 225 °С из молекулы  $\text{Al}(\text{OH})_3$  удаляется две молекулы воды:



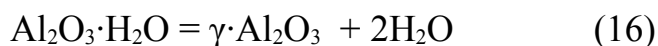
или



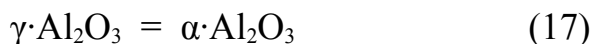
При температуре 500 °С удаляется последняя влага:



или



$\gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  обладает большой гигроскопичностью, поэтому его нагревают до 1200 °С, при которой протекает превращение:



Эта температура является обычной для процесса кальцинации, так как обеспечивает не только полное удаление гидратной влаги, но и достаточную негигроскопичность продукта при его длительном хранении. Не весь глинозём превращают в  $\alpha$ -модификацию. В прокалённом глинозёме содержится порядка 15- 25 %  $\alpha \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , а остальное -  $\gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Это связано с тем, что глинозём  $\alpha \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  снижает скорость растворения в расплавленном электролите алюминиевой ванны. Процесс кальцинации осуществляется во вращающихся печах диаметром 4,5м и длиной до 110 м. Печь выложена изнутри шамотным кирпичом. В качестве топлива для нагревания шихты

могут быть использованы мазут и природный газ. Движение шихты в печи осуществляется навстречу горячим газам от горения топлива.

Выходящие из печи дымовые газы уносят до 50-60 % глинозёма. Пыль улавливается системой пылеулавливания, смешивается с сырым глинозёмом и возвращается на кальцинацию.

Горячий глинозём после выгрузки из печи попадает в холодильник, представляющий собой наклонную вращающуюся трубу, орошаемую снаружи водой.

Готовый глинозём выгружается из холодильника и транспортируется в цех электролиза глинозёма.

### **Технология процесса кальцинации и получения глинозема на примере Павлодарского алюминиевого завода (ПАЗ)**

Для обезвоживания гидроксида алюминия предназначена печь кальцинации. Печь состоит из металлического корпуса, сваренного из 55 царг. На корпусе печи четыре - пять подбандажных царг, толщиной 60 мм. На обечайку (царгу) одевается бандаж диаметром 5400 мм, толщиной 300 ÷ 350 мм, вес 37 ÷ 40 т. Опорное устройство печи состоит из бандажа и роликов. Массивные стальные кольца, охватывающие корпус печи, называются бандажами, которые при вращении печи опираются и катятся по двум роликам диаметром 1700 ÷ 1800 мм .

Для центровки по корпусу между бандажами и царгой вставляются центровочные пластины толщиной 30, 16 и 3 мм. От смещения в осевом направлении, бандаж удерживается сегментами и косынками. Учитывая тепловое расширение, между внутренним диаметром бандажа и посадочным диаметром имеется зазор 3 ÷ 4 мм. При работе печи бандаж может проворачиваться относительно корпуса печи, заклинивание (отсутствие проскальзывания) не допустимо. Всего на печи четыре – пять бандажей. Бандаж на второй опоре печей отличается от остальных по боковым поверхностям – имеет скосы, к которым прикасаются контрольные ролики, служащие для контроля хода печи в верхнее-нижнее положения. Ход печи 70 мм. Контрольных роликов - два, по одному с обеих сторон бандажа.

Внутри печь на всю длину футерована огнеупорным шамотным кирпичом класса А. На длине 60 ÷ 65 м (со стороны загрузки) толщина кирпича 200 мм, на остальной длине 230 мм. В районе загрузки материала в печь, барабан с внутренней стороны на длине 3,5 м имеет спираль для перебрасывания материала и отвода его от холодного обреза печи.

Подача материала в печь осуществляется по пылепроводу, который проходит через всю зону сушки от передней стенки холодной головки за шайбу установленную после спирали.

На горячем конце к торцу печи крепятся болтами 32 - 36 сегментов из жароупорной стали X18H9T.

Печи кальцинации оснащены главным и вспомогательным приводами. Технические характеристики печей кальцинации представлены в таблице 2.

В нижней части печи находится горячая головка, которая внутри футерована шамотным кирпичом и имеет коническую форму для увеличения времени нахождения материала в зоне высоких температур. Горячая головка связана с пересыпной течкой, которая в свою очередь с полостью холодильника.

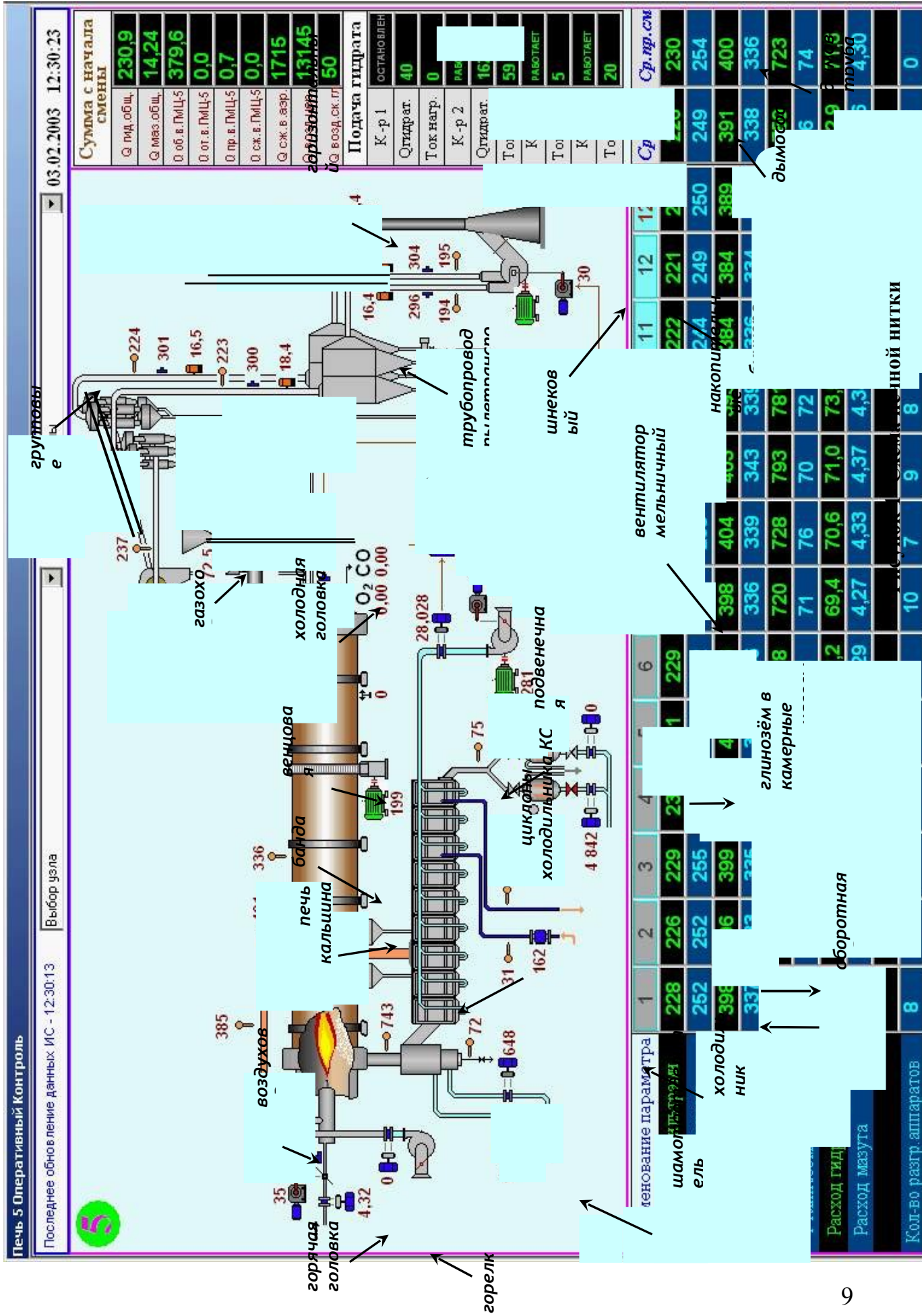
Для исключения подсоса воздуха в систему на горячем конце печи установлено лабиринтное уплотнение, в холодном – резиновое уплотнение.

На рисунке 1 представлена схема печной нитки.

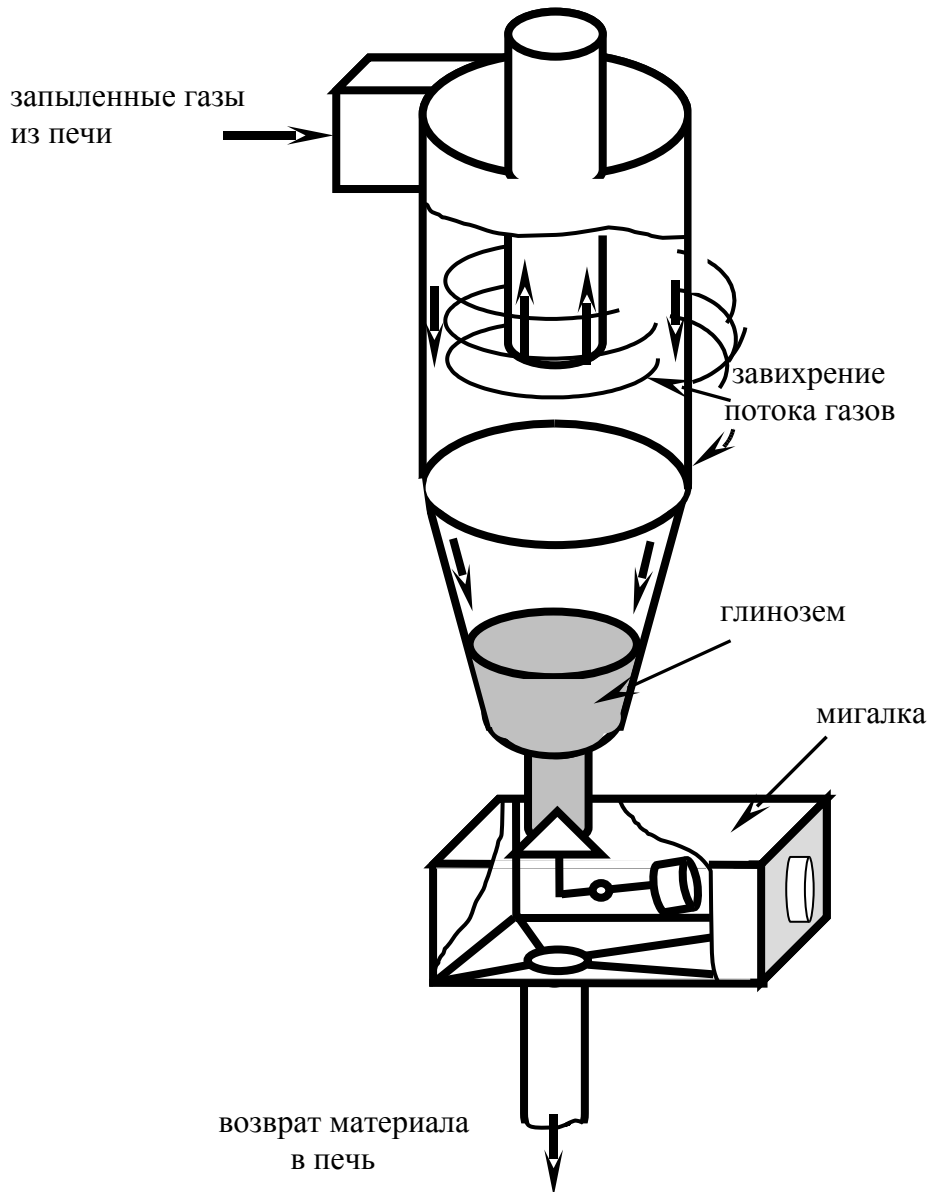
**Таблица 2- Технические характеристики печей кальцинации**

<b>Наименование параметров</b>	<b>Показатели</b>
Длина печи, м	110
Диаметр печи, м	4,5
Рабочий объём печи: с футеровкой, м <sup>3</sup> - без футеровки, м <sup>3</sup>	1432 1749
Уклон печи, %	2
Число оборотов печи: на главном приводе, мин <sup>-1</sup> - на вспомогательном приводе, час <sup>-1</sup>	1,56 3,4
Мощность электродвигателя главного привода печи: кВт	160 - 250
Мощность электродвигателя вспомогательного привода печей: кВт	14 - 40
Число оборотов электродвигателя: главного привода печи, мин <sup>-1</sup> - вспомогательного привода печи, мин <sup>-1</sup>	980 785

Очистка технологических газов от пыли, отсос из печи кальцинации продуктов горения и транспортировка очищенной пыли от газов обратно в технологический процесс выполняет узел газоочистки и пылевозврата (рисунок 2).



Таким образом, термообработка гидрата начинается еще до того, как он попадает в печь – значительная часть физической влаги удаляется из него в газоходах и в системе газоочистки в результате нагрева отходящими из печи



**Рисунок 3 - Схема циклона с «мигалкой»**

газами. Унесенные газами при загрузке частицы гидрата, а также частицы материала вынесенные из печи, улавливаются в системе газоочистки и возвращаются в печь. Система газоочистки состоит из двух ступеней – механическая (две стадии батарейных циклонов) и электрическая (вертикальные электрофильтры). Попав в печь через газоход или по пылепроводам из системы газоочистки, материал движется в сторону разгрузочной (горячей) головки печи за счет вращения трубчатой печи и ее уклона 2% в сторону разгрузки. Выходящий из печи глинозем имеет температуру  $\approx 800\div 900^{\circ}\text{C}$  и, для дальнейшей транспортировки, охлаждается в холодильниках до температуры не выше  $200^{\circ}\text{C}$ . Глинозем из печей

охлаждается во вращающихся трубчатых холодильниках. Движение глинозема в них осуществляется по тому же принципу, что и в печах – за счет вращения корпуса холодильника и его уклона 2% в сторону разгрузки. Охлаждение происходит за счет орошения корпуса холодильника оборотной водой и за счет прососа через него атмосферного воздуха. Кроме того возможно глинозем из печи охлаждать в холодильнике кипящего слоя (ХКС). В нем охлаждение и движение материала осуществляется атмосферным воздухом - воздух нагнетается в ХКС через слой глинозема, приводя его в псевдосжиженное (или «кипящее») состояние. Охлажденный в холодильниках глинозем откачивается камерными насосами (с помощью сжатого воздуха) по трубопроводам на склад глинозема. Десять трубопроводов (по числу камерных насосов – на каждую печь по два) уложены на эстакаде пневмотранспорта.

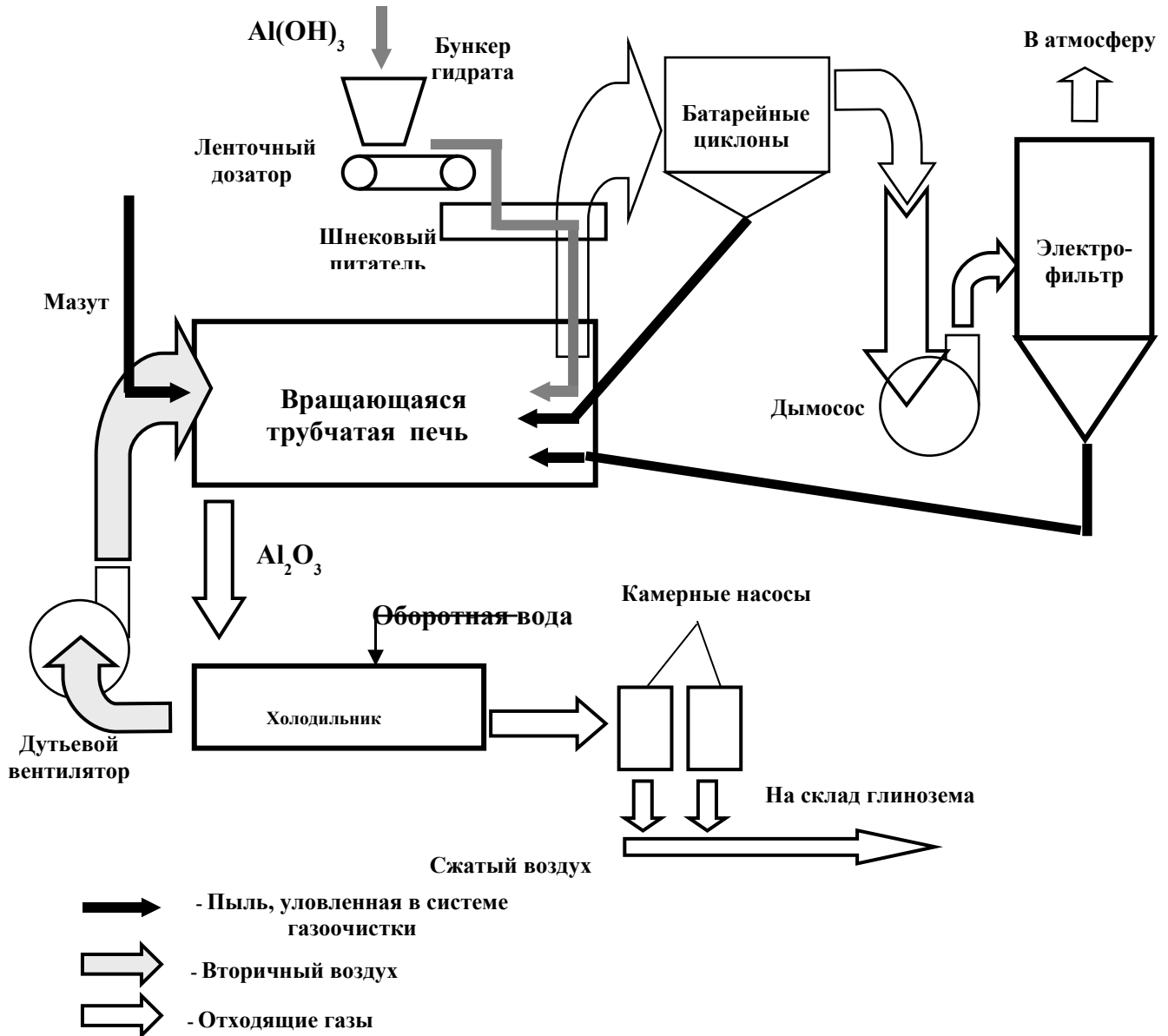
Склад глинозема представляет собой десять силосных башен, под которые подаются железнодорожные вагоны типа «хopper – цементовоз». Погрузка глинозема в вагоны осуществляется вручную через разгрузочные рукава в днищах силосов.

Процесс кальцинации (обезвоживания) гидрата выражается химической реакцией:



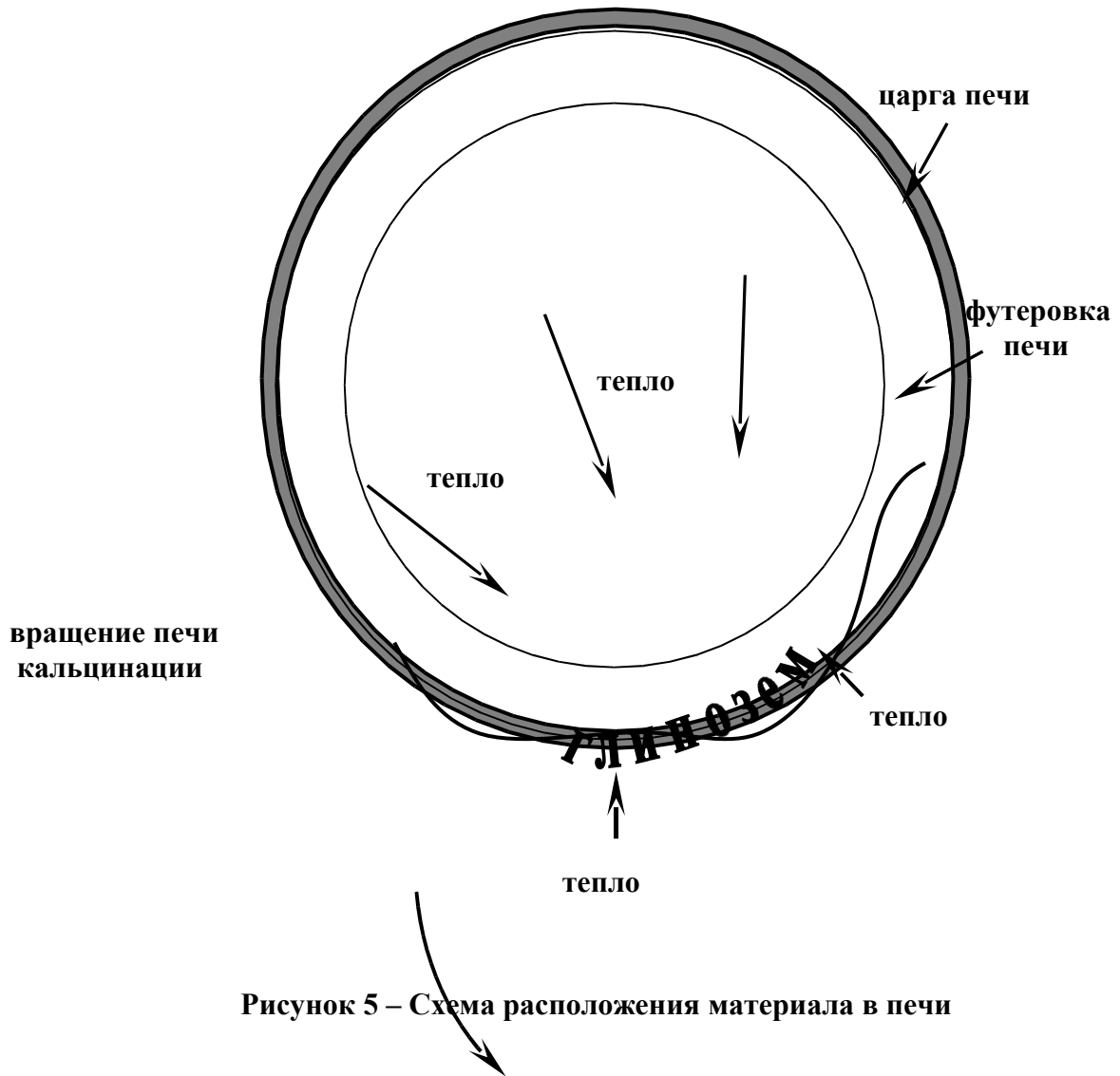
Для протекания этой реакции (разрыва химических связей между молекулами воды и оксида алюминия) необходимо затратить определенную, достаточно большую энергию. Практически это выражается в нагреве гидрата до высокой температуры и выдержке его при данной температуре определенное время.

В промышленных масштабах, прокалка глинозема осуществляется в металлургических печах, источником энергии в которых является жидкое или газообразное топливо. Материал в процессе прокалки контактирует с раскаленными газами и поверхностями печи, нагреваясь от них. Таким образом, сжигание топлива происходит в одном пространстве с материалом, вследствие чего, к топливу также предъявляются определенные требования. Оно (топливо) не должно загрязнять глинозем, должно позволять организацию стабильного и устойчивого горения, иметь высокую калорийность. Топливом для печей участка кальцинации в основном является малосернистый мазут марки М100 (реже М40). Прокалка глинозема осуществляется во вращающихся трубчатых печах, футерованных огнеупорным шамотным кирпичом. Процесс превращения гидрата в



**Рисунок 4 - Принципиальная схема печной нитки**

глинозем состоит из четырех основных этапов, которые характеризуются определенными изменениями химического состава и физического состояния материала. Печное пространство, в свою очередь, делится на четыре зоны, каждая из которых соответствует определенному этапу превращения материала. Четких границ между зонами по ряду причин (сложное движение материала, относительная нестабильность теплового режима, параметров и состава топлива и гидрата) не существует, но это деление позволяет легче понять процесс кальцинации. На рисунке 5 показано нахождение материала в печи.



Первая зона - **зона сушки**. Здесь удаляется внешняя (физическая) влага гидрата, а материал нагревается до температуры порядка  $200\div 250^{\circ}\text{C}$ . Отходящие газы имеют температуру порядка  $200\div 250^{\circ}\text{C}$ , а температура газов поступающих в зону до  $600^{\circ}\text{C}$ .

Вторая зона - **зона кальцинации**. В этой зоне из материала удаляется вся кристаллизационная (химическая) влага, а материал нагревается до температуры  $900\div 950^{\circ}\text{C}$ , при этом образуется глинозём гамма-модификации ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) – обезвоженная, но гигроскопичная модификация глинозема. Температура отходящих газов порядка  $600\div 700^{\circ}\text{C}$ .

Третья зона - **зона прокалики**. В этой зоне происходит образование, так называемой, высокотемпературной формы гамма-модификации глинозема, более устойчивой и менее гигроскопичной. Также в зоне прокалики (особенно в конце этой зоны – в районе горения мазутного факела) начинается активное образование альфа-модификации глинозема ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) – наиболее устойчивой и негигроскопичной. Доля глинозема, перешедшего в зоне прокалики в альфа-модификацию, зависит от времени нахождения его в этой

зоне и от интенсивности теплового воздействия на материал раскаленных продуктов сгорания топлива. Температура глинозема на выходе из зоны прокалики около 1200 °С, температура отходящих газов порядка 1300÷1400 °С.

Четвертая зона – **зона охлаждения**. В этой зоне глинозем, находясь уже за топливным факелом, охлаждается до температуры  $\approx 620\div 900^\circ\text{C}$ .

Материал интенсивно выносятся из печи отходящими газами. Пылеунос составляет обычно от 100 до 200% от производительности печи, поэтому газы проходят через систему газоочистки: батарейные циклоны и вертикальные электрофильтры на печах

Требования, предъявляемые к металлургическому глинозему, включают в себя требования к химическому составу (нормируется содержание примесей, остаточная химическая влага, доля  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и к физическим свойствам (остаточная физическая влага, дисперсный состав, угол естественного откоса, удельная поверхность).

Величину остаточной химической влаги характеризует такой параметр, как п.п.п. (потери при прокаливании). Название этого параметра происходит от способа его определения – проба глинозема прокаливается в стандартных условиях с определением массы пробы до и после прокалики. Разность масс пробы (она появляется в результате удаления химической влаги), выраженная в % к первоначальному весу пробы, и есть п.п.п.:

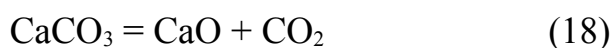
$$\text{п.п.п.} = ((M_1 - M_2) / M_1) * 100\%,$$

где:  $M_1$  и  $M_2$  – масса пробы до и после прокалики соответственно. среднее положение соответствует надписи «Отключено» и используется при настройке.

### **Получение глинозёма способом спекания.**

Способ спекания основан на переводе оксида алюминия из боксита в водорастворимый алюминат. В качестве реагента служит сода, которая значительно дешевле щёлочи, но менее активна. Поэтому для образования алюмината натрия требуется значительно более высокая температура, которая недостижима в водных растворах. Шихта для процесса спекания состоит из боксита, соды, известняка или извести. После крупного дробления боксит и известняк измельчают в шаровых мельницах в среде оборотного содового раствора. Сюда же добавляют свежую соду. Из мельниц пульпу выпускают в бассейны с мешалками, где корректируется и контролируется её состав. Шихта в печь подаётся в виде пульпы, содержащей 40 % влаги. За счёт сгорания топлива в горячей зоне печи температура поддерживается в пределах 1200-1300 °С.

При 900 °С энергично разлагается известняк по реакции:



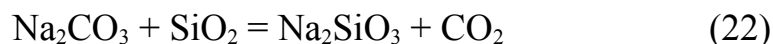
При нагревании до 1100 °С оксид кальция взаимодействует с кремнезёмом, связывая его в силикат:



Основная реакция спекания – образования алюмината натрия начинается примерно при 700 °С и завершается при температуре 1200 °С:



Одновременно сода реагирует с оксидом железа и кремнезёмом:



Спекание боксито- содо – известковой шихты осуществляют в трубчатых вращающихся печах.

В качестве топлива могут быть использованы мазут, природный газ или каменноугольная пыль. В зависимости от температуры горячих топочных газов и физико-химических превращений, происходящих в шихте, по длине печь может быть условно разделена на четыре зоны.

Зона сушки и обезвоживания находится в верхней холодной части печного барабана. Здесь температура топочных газов составляет 200-700 °С, а температура шихты 20-300 °С. В этой зоне из шихты удаляется влага.

Зона кальцинации имеет температуру топочных газов от 700 до 1250 °С, а шихта – 300-900 °С. Здесь происходит полное разложение известняка.

Зона спекания имеет наивысшую температуру газов порядка 1600-1650 °С, а шихта -1200-1250 °С. В этой зоне завершается процесс спекания шихты и полностью разлагается сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Эта зона находится в пределах огневого факела от сжигания топлива.

Последняя зона - зона охлаждения расположена в нижней части печи. Здесь температура газов составляет порядка 1500-1550 °С, а шихты 1100 °С.

Из печи спечённая шихта поступает в трубчатый холодильник, где охлаждается до 60-70 °С движущимся навстречу шихте воздухом или водой, орошаемой сверху. Шихта, уносимая газами в виде пыли улавливается и возвращается на спекание в качестве оборотного материала.

После охлаждения спечённая шихта поступает на выщелачивание. Предварительно измельчённый спек подвергается выщелачиванию горячей водой.

В процессе выщелачивания алюминат натрия хорошо растворяется в горячей воде по реакции:



Феррит натрия в водной среде подвергается гидролизу с высвобождением щёлочи:



Выщелачивание осуществляется в трубчатых выщелачивателях проточным методом. Трубчатый выщелачиватель представляет собой стальную трубу длиной 60 м и диаметром 3,6 м. В трубе укреплена дырчатая спираль, которая передвигает спек вверх по трубе, а через отверстия в спирали навстречу спеку сверху вниз движется вода или алюминатный раствор. При растворении алюмината натрия выделяется тепло, в результате чего раствор может сильно разогреться. Поэтому труба охлаждается водяными холодильниками и просасываемым через трубу воздухом. На некоторых заводах выщелачивание проводят в диффузорах. Загрузка спека осуществляется сверху и он слоем высотой до 5 м ложится на колосниковую решётку. Снизу под решётку под некоторым давлением подают горячую воду, которая поднимается вверх по слою спека и выщелачивает его. Раствор после выщелачивания вытекает из диффузора через верхний патрубок.

На практике 12-14 диффузоров соединяют в последовательную цепь. В головной диффузор подают горячую воду, а из последнего диффузора вытекает концентрированный раствор алюмината натрия. Все диффузоры соединены трубопроводами, снабжёнными кранами, которые позволяют отключить любой из них, не нарушая процесса.

Разгрузка твёрдого остатка осуществляется через нижний люк диффузора.

Выщелачивание в диффузорах исключает необходимость отделения от раствора красного шлама.

Растворы полученные, в процессе выщелачивания содержат от 80 до 280 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Независимо от способа выщелачивания в растворах всегда присутствует силикат натрия, содержащий кремний. Загрязнённость кремнием раствора характеризуется кремниевым модулем. Кремниевый модуль после выщелачивания перемешиванием составляет порядка 35-50, а после выщелачивания в диффузорах 18-20. и нуждается в очистке до величины кремниевого отношения 450-500.

Обескремнивание заключается в связывании растворённого в алюминатном растворе кремнезёма в нерастворимые соединения и перевод их в осадок.

Удаление кремния осуществляется нагреванием алюминатного раствора до 160-170 °С в автоклавах. Процесс очистки основан на взаимодействии силиката натрия с алюминатом:



Второй способ обескремнивания алюминатных растворов заключается в нагревании их с добавкой извести:



Образующиеся в результате протекания реакций кристаллы гидроалюмосиликатов натрия и кальция выпадают в осадок и таким образом выводят кремнезём из алюминатного раствора.

Осадок алюмосиликатов, называемый белым шламом, после сгущения и фильтрования направляют в шихту спекания.

Очищенный от кремния алюминатный раствор направляют на карбонизацию. Карбонизация – это процесс разложения алюминатных растворов под действием углекислого газа с целью получения кристаллического гидроксида алюминия.

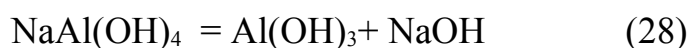
Для этих целей алюминатный раствор продувают предварительно очищенными от пыли дымовыми газами из печей спекания, которые содержат 10-14 %  $\text{CO}_2$ . Продувка осуществляется при температуре 70-80 °С в течение 8-10 часов при постоянном перемешивании.

Процесс карбонизации протекает в две стадии.

Первая стадия заключается в нейтрализации присутствующей в растворе свободной едкой щёлочи с образованием соды:



Вторая стадия заключается в выделении гидроксида алюминия за счёт разложения алюмината натрия в следствие сильного снижения каустического модуля, вызванного удалением уменьшением концентрации свободной щёлочи в растворе:



Разложение алюминатного раствора осуществляют в карбонизаторах. Карбонизатор представляет собой стальной цилиндрический бак высотой до 8 м и диаметром до 6м, снабжённый барботёром для подачи углекислого газа и цепной. Продолжительность процесса карбонизации составляет 12-14 часов. Наиболее рациональна и удобна для эксплуатации непрерывная карбонизация, которую проводят в нескольких карбонизаторах последовательно соединённых между собой.

Выгрузку гидратной пульпы осуществляют через предусмотренное в днище отверстие. Слив содового раствора производят через патрубок в стенке карбонизатора на высоте порядка 1,3 м от днища.

Отделенный от содового раствора гидроксид алюминия фильтруют, промывают и направляют на кальцинацию, которая осуществляется точно так же, как и в способе Байера.

Оборотный содовый раствор выпаривают и направляют на приготовление шихты для мокрого спекания.

Способ спекания является достаточно универсальным и может применяться для извлечения глинозёма из различных алюминиевых руд. Этим способом могут быть переработаны на глинозём нефелины, глины а также зола от сжигания каменных углей на электростанциях.

### Переработка нефелинов

В нефелинах помимо оксида алюминия содержатся щелочные металлы натрий и калий. Часто их содержания вполне хватает для образования алюмината натрия в достаточном количестве. Попутно из нефелинов получают поташ и соду.

Нефелиновый концентрат и известняк измельчают до крупности 0,1 мм и спекают во вращающихся трубчатых печах сухим способом при температуре 1250-1300 °С. В основе процесса спекания лежит химическая реакция:



Спек измельчают и выщелачивают оборотным раствором в мешалках при температуре 70-80 °С. После отделения шлама раствор обескремнивают и подвергают полной карбонизации. Полученный осадок гидрооксида алюминия промывают и прокаливают. Около половина раствора от выщелачивания направляется в оборот, а остальная часть направляется на выпаривание. Из выпаренного раствора сначала кристаллизуют соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , а затем после дополнительного выпаривания выделяют поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

### Электролиз глинозёма

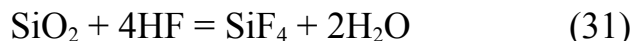
Электролит для электролиза алюминия состоит из трёх основных компонентов: криолита  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$  или  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , фтористого натрия  $\text{NaF}$  и фтористого алюминия  $\text{AlF}_3$ .

Основной составляющей электролита является криолит. Месторождения этого минерала редки и они не в состоянии обеспечить криолитом алюминиевую промышленность. Поэтому криолит производится искусственным путём. Сырьём для получения криолита служит природный минерал флюорит (полевой шпат)  $\text{CaF}_2$ . Получение криолита из полевого шпата может производиться двумя способами: кислотным и щелочным. Щелочной способ пока не получил широкого развития. Поэтому в настоящее время криолит получают в основном кислотным способом.

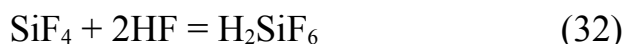
По этому способу флюорит измельчают, обогащают процессом флотации и обрабатывают крепкой серной кислотой при температуре 200 °С. В результате протекает химическая реакция:



При протекании реакции выделяется газообразный фтористый водород. Присутствующий в полевом шпате кремнезём в состоянии реагировать с фтористым водородом с образованием летучего соединения  $\text{SiF}_4$ :



Образующуюся смесь газов  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$  поглощают водой, получая в результате плавиковую кислоту, загрязнённую кремнефтористой кислотой  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , которая образуется по реакции:



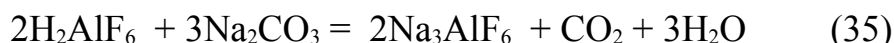
Загрязнённая плавиковая кислота подвергается обескремниванию, путём добавления к ней соды, которая реагирует с кремнефтористой кислотой с образованием малорастворимого соединения кремнефтористого натрия  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :



Осадок соли  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  отфильтровывают, а очищенный от кремния раствор обрабатывают стехиометрическим количеством гидроксида алюминия для получения фтороалюминиевой кислоты:

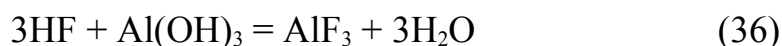


Полученный раствор фтороалюминиевой кислоты обрабатывают содой для получения криолита:



Криолит практически не растворим в воде и выпадает в осадок. Осадок криолита отфильтровывают и сушат.

Фтористый алюминий получают нейтрализацией плавиковой кислоты избыточным количеством  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



Действуя содой на плавиковую кислоту, получают фтористый натрий:



Для получения алюминия используется криолитно-глинозёмный расплав, который должен отвечать следующим требованиям:

- он не должен содержать более электроотрицательные металлы, чем алюминий;

- должен хорошо растворять глинозём;
- являться относительно легкоплавким ;

- его плотность должна быть меньше плотности алюминия, для исключения контакта жидкого алюминия с кислородом воздуха;

- он должен быть жидкотекучим, что благоприятствует выделению газов и выравниванию состава расплава;

- он не должен взаимодействовать с углеродистой футеровкой, анодом и катодом;

- он должен обладать достаточно высокой электропроводностью;

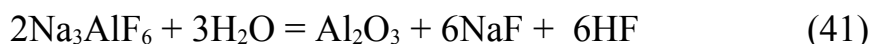
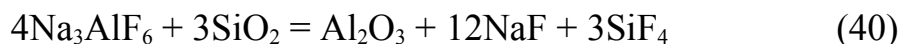
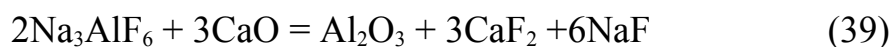
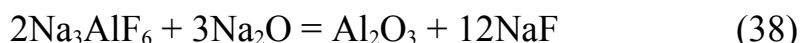
- он не должен быть гигроскопичен;

- он должен обладать малой летучестью при температуре процесса электролиза.

Этим требованиям отвечает расплав криолита с содержанием 3-5%  $\text{CaF}_2$ , 4-5%  $\text{MgCl}_2$ , 1,3 -8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Одной из основных характеристик состава расплава является его криолитное отношение, характеризующее молярное отношение  $\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$  в расплаве. Для чистого криолита это отношение равно 3. Такой расплав считается нейтральным. Если криолитное отношение  $\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3} < 3$ , то такой расплав считается кислым, если  $\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3} > 3$ , то такой расплав называют щелочным. В промышленных электролизёрах криолитное отношение поддерживается в пределах 2,6-2,8.

Примеси  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  которые всегда присутствуют в криолите и глинозёме разлагают в расплаве криолит и повышают криолитное отношение:



В этом случае в расплав добавляют  $\text{AlF}_3$  для снижения криолитного отношения.

В других случаях, как например, из-за впитывания угольной футеровкой ванны  $\text{NaF}$ , криолитное отношение может снижаться. Тогда для поддержания нужного криолитного отношения в расплав добавляют  $\text{NaF}$ . Таким образом, фтористые натрий и алюминий необходимы для регулирования криолитного отношения в расплаве.

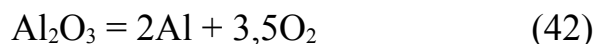
Температура плавления чистого криолита составляет 1000 °С. Добавление в расплав  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  температуру плавления расплава. Поэтому процесс электролиза алюминия проводят при температурах 930-950 °С.

Нахождение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве в растворённом состоянии существенно облегчает процесс электролиза. Величина растворимости глинозёма в криолитно-глинозёмном расплаве в первую очередь зависит от криолитного отношения, которое сложным образом влияет на растворимость глинозёма. Увеличение криолитного отношения до 13 повышает растворимость глинозёма. Дальнейшее увеличение криолитного отношения снижает растворимость глинозёма в расплаве.

Добавление к расплаву  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  снижает растворимость глинозёма. Кроме того, они снижают скорость растворения глинозёма. Поэтому в расплаве поддерживают оптимальное содержание фторидов кальция и магния. Их суммарное содержание в расплаве обычно не превышает 10%. Это обеспечивает достаточное снижение температуры плавления расплава и достаточно высокую растворимость глинозёма. На практике содержание глинозёма в расплаве поддерживают в пределах 8%.

Из всех компонентов расплава наибольшей вязкостью обладает чистый криолит. Добавление к расплаву  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  способствуют повышению вязкости расплава. Однако определяющую роль в изменении вязкости расплава играет глинозём. Так увеличение в расплаве концентрации растворённого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 10% увеличивает вязкость расплава на 23%, по сравнению с вязкостью чистого криолита при 1000 °С. Вязкость промышленных электролитов при 1000 °С составляет порядка 3,25-3,40 спз.

Конечным результатом электролиза является разложение глинозёма на металлический алюминий и кислород:



Величина напряжения разложения глинозёма зависит от материала анода. Если анод является инертным, когда кислород с ним не взаимодействует, то величина напряжения разложения определяется изменением энергии Гиббса реакции образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из элементов, %:

$$U_{\text{н.п.}} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{zF} = -\frac{-1576 \cdot 10^3}{6 \cdot 96500} = 2,72 \text{ В} \quad (43)$$

где  $\Delta G_T^\circ$  - изменение энергии Гиббса образования А;

$z = 6$  – число электронов участвующих в реакции;

$F = 96500$  – число Фарадея, Кл.

$-1576 \cdot 10^3$  - изменение энергии Гиббса при температуре 298 К, Дж.

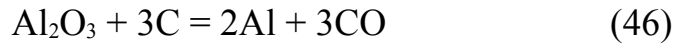
В качестве анода при электролизе алюминия используется углерод, который взаимодействует с выделяющимся на аноде кислородом по реакциям:



и



В результате разложение глинозёма протекает по химическим реакциям, протекающим в электролизёре в процессе электролиза:



Протекание вторичных реакций на аноде, связанных с образованием CO и CO<sub>2</sub>, связано с выделением энергии. Это служит причиной деполяризации анода, от которой снижается напряжение разложения глинозёма. По термодинамическим расчётам без учёта деполяризации зависимость напряжения разложения глинозёма от температуры выражается уравнением:

$$U_{н.р.} = 2,226 - 4,65 \cdot 10^{-4}(T-1000) \quad (48)$$

где  $U_{н.р.}$  – напряжение разложения глинозёма, В.

При температуре 1000 °С напряжение разложения составляет 2,131 В.

При электролизе с угольными анодами с учётом деполяризации напряжение разложения глинозёма при 1000 °С составляет 0,948 В при окислении углерода анода полностью до CO и 1,048 В при окислении углерода анода полностью до CO<sub>2</sub>. Таким образом, по расчётам анодная деполяризация составляет порядка 1,083-1,183В. Фактическая деполяризация анода в процессе электролиза примерно в два раза ниже. Это означает, что окисление углерода на аноде протекает по более сложному механизму, чем принятому при расчётах.

Величины разложения других составляющих криолитно-глинозёмного расплава при температуре 1000°С имеют следующие величины, В: NaF – 4,55, AlF<sub>3</sub> -3,68, CaF<sub>2</sub> – 5,28, MgF<sub>2</sub>- 4,63.

Напряжение на ванне в процессе электролиза поддерживается в пределах 4,5-5,0В. Поэтому в условиях электролиза криолит-глинозёмных расплавов будет разлагаться только глинозём, поскольку он обладает наименьшим напряжением разложения. Другие составляющие расплава разложению подвергаться не будут.

Присутствующие в расплаве соли NaF, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> при диссоциации дают также ионы Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>.

Таким образом, в криолит-глинозёмном расплаве в переносе электричества участвуют ионы Al<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, AlF<sub>6</sub><sup>3+</sup>, F<sup>-</sup>, AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, AlO<sup>+</sup>, O<sup>2-</sup>.

Однако на электродах будут разряжаться ионы, обладающие наиболее положительными (катионы) и наиболее отрицательным (анионы) потенциалами разряда. К таковым относятся ионы  $Al^{3+}$  и  $O^{2-}$ .

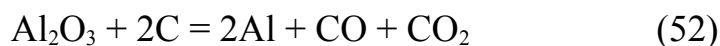
Вследствие этого на катоде будет протекать электродная реакция:



На аноде будет протекать процесс разряда ионов кислорода. Образующийся газообразный кислород будет реагировать с углеродом графитового анода с образованием оксидов CO и  $CO_2$ :



Тогда в электролизёре будет протекать химическая реакция:



Можно считать на электродах и в электролизёре протекают параллельные реакции.

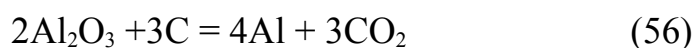
На катоде



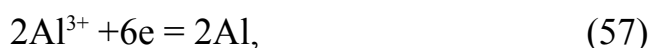
на аноде



и в электролизёре



И на катоде



на аноде



и в электролите



Следовательно, в процессе электролиза из всех компонентов расплава будет расходоваться только глинозём. Разряд других ионов возможен только при нарушении технологии процесса электролиза.

Взаимодействие выделяющегося на угольном аноде кислорода с углеродом будет приводить к сгоранию анода и его расходу в процессе электролиза.

При электролизе ионных расплавов с использованием графитовых и металлических электродов может возникнуть явление, получившее название анодного эффекта или вспышки. Это явление характеризуется следующими признаками:

1) Напряжение на ванне резко возрастает с 4,5- 5,0 В до 30-40, а иногда до 120 В.

2) Между катодом и анодом в электролите появляется световая полоса, характеризующаяся жёлтым или фиолетовым цветом и состоящая из мельчайших искр.

3) На аноде прекращается образование пузырьков газ.

4) Мениск электролита в электролизёре становится из вогнутого выпуклым.

5) На границе расплава с анодом возникает тонкая газовая плёнка, и электролит оказывается как бы отеснённым от поверхности анода.

Появление анодного эффекта характеризуется критической плотностью тока. Выше этой плотности на аноде постоянно поддерживается состояние анодного эффекта.

Величина критической плотности тока зависит от состава криолит-глинозёмного расплава и в первую очередь от содержания в нём глинозёма:

$$i_{\text{кр.}} = A \sqrt{P} \quad (60)$$

где  $i_{\text{кр.}}$  - критическая плотность тока, А/см<sup>2</sup>;

P- Содержание глинозёма в расплаве, %;

A – постоянная.

С увеличением концентрации глинозёма в электролите критическая плотность тока возрастает. Критическая плотность тока зависит также от природы расплавленных солей, температуры и природы материала электродов.

Причиной возникновения анодного эффекта плохая смачиваемость анода расплавом. При плохой смачиваемости выделяющиеся на аноде пузырьки газа сливаются в сплошную плёнку, которая отесняет расплав от поверхности электрода. В свою очередь смачиваемость анода электролитом определяется величиной поверхностного натяжения. Чем больше поверхностное натяжение электролита, тем больше угол смачивания, тем хуже поверхность электрода смачивается электролитом, тем ниже критическая плотность тока. Поэтому все факторы, снижающие

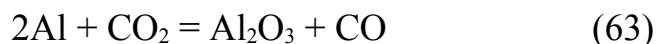
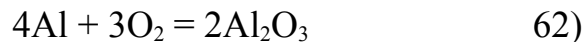
поверхностное натяжение электролита, способствуют хорошему смачиванию поверхности электрода и повышению критической плотности тока.

Анодный эффект является нежелательным явлением, как повышает расход энергии из-за скачка потенциала, снижает производительность электролизёра из-за понижения силы тока, вызывает перегрев ванны, и способствует снижению выхода по току для алюминия.

Для ликвидации анодного эффекта наиболее эффективным является повышение концентрации глинозёма в расплаве, что достигается загрузкой новой порции глинозёма в электролит. Выход по току при электролитическом получении алюминия колеблется в пределах 80-90%. На выход по току влияет ряд факторов. С повышением температуры выход по току сначала увеличивается и по достижении максимального значения уменьшается. Максимальное значение выхода по току достигается при оптимальной температуре, которая составляет порядка 950 °С. Снижение температуры от этого значения приводит к возрастанию вязкости расплава, вследствие чего корольки металла запутываются в электролите и не успевают опуститься на дно ванны до выгрузки металла. Повышение температуры сверх 950 °С приводит к интенсивному взаимодействию алюминия с расплавом с образованием субсоединения  $AlF$ :



Кроме того, увеличивается скорость взаимодействия металлического алюминия с кислородом и углекислым газом воздуха:



Протекание этих реакций приводят к потере алюминия, что снижает выход по току.

На выход по току влияет плотность тока. В алюминиевой ванне различают анодную  $i_a$ , катодную  $i_k$  и среднюю  $i_{cp}$  плотности тока, связь между которыми определяется уравнением:

$$i_{cp} = \sqrt{i_a \cdot i_k} \quad (64)$$

С увеличением средней плотности тока выход по току алюминия увеличивается. Повышение плотности тока сопровождается увеличением напряжения на ванне. Чрезмерное увеличение плотности тока может привести к разряду ионов натрия на катоде, что будет приводить к снижению выхода по току. На выход по току оказывает влияние расстояние между электродами- межполюсное расстояние. Увеличение межполюсного расстояния с одной стороны способствует увеличению выхода по току, так в этом случае затрудняется перенос металлического алюминия к аноду, где он снова может окислиться. С другой стороны увеличение межполюсного

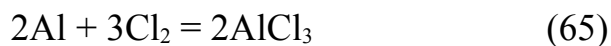
расстояния приводит к увеличению омического падения напряжения в электролите, что связано с дополнительным расходом энергии. Поэтому при конструкции электролизёра выбирается оптимальное межполюсное расстояние, которое обычно составляет 3-5 см. На выход по току влияет криолитное отношение в расплаве. При увеличении криолитного отношения выход по току сначала увеличивается и по достижении некоторого максимального значения начинает уменьшаться. Максимальный выход по току наблюдается при значениях криолитного отношения в пределах 2,5-2,7. Снижение криолитного отношения ниже этого предела приводит к снижению электропроводности расплава, а, следовательно, к непроизводительным потерям электрической энергии и к снижению выхода по току. Увеличение криолитного отношения может привести к разряду на катоде ионов натрия совместно с ионами алюминия. Это также приведёт к снижению выхода по току. Ванны, применяемые для электролитического получения алюминия, бывают двух типов: с прессованными обожжёнными анодами и с непрерывными самообжигающимися анодами. В настоящее время получение алюминия осуществляется в основном в ваннах с непрерывными самообжигающимися анодами. Для изготовления электролизёров используются угольные прямоугольные блоки и плиты. Катодом служит подина, которую выкладывают из угольных блоков. В качестве анодов используются угольные электроды, которые изготавливаются из анодной массы. Приготовление анодной массы осуществляется по особой технологии. Стены электролизёра выкладываются из угольных плит. Снаружи стены укреплены кирпичной кладкой и шамотной засыпкой и для прочности заключены в стальной кожух с рёбрами жёсткости. В катодных блоках сделаны канавки, в которые закладывают стальные стержни и заливают чугуном. К этим стержням крепятся шины, подводящие электрический ток. Над ванной на конструкции из стальных балок подвешен анод в кожухе из листового алюминия. В кожухе загружают анодную массу. По мере опускания электрода в электролизёр анодная масса нагревается, плавится, затем густеет и затвердевает. Нижние слои массы, погружённые в электролит, спекаются и образуют «твёрдый конус спекания». По мере сгорания анод постепенно опускают с помощью специального механизма. Алюминиевый кожух в электролите расплавляется. Сверху в кожух периодически загружают свежую анодную массу. Алюминиевый кожух можно заменить неподвижным стальным, в котором спечённая часть анода опускается, скользя по стенкам стального кожуха. Ток к аноду подводится вбитыми в анод стальными штырями, концы которых образуют по высоте в анодной массе четыре ряда. По мере сгорания анода, штыри, образующие нижний ряд выдёргивают из анода и снова забивают выше следующего ряда.

Ванна имеет раздвижные или подъёмные боковые железные шторки, позволяющие отсасывать вредные анодные газы. Алюминий, выделяющийся в процессе электролиза, имеет большую плотность, чем электролит, и накаливается на подине электролизёра. Извлечение жидкого алюминия из ванны осуществляется один раз в 2-3 суток. При выгрузке алюминия на дне

подины оставляют слой металла, который предохраняет подину от разрушения и заполняет все неровности, что облегчает регулировку анодов. Кроме того, он способствует выравниванию температуры расплава. Извлечение алюминия осуществляется вакуумным ковшом. Вакуумный ковш представляет собой литейный ковш, снабжённый плотно пригнанной крышкой, через которую пропущена коленчатая труба. Другой конец трубы опускают в расплавленный алюминий на подине ванны. В ковше создают разрежение, и металл по трубе засасывается внутрь ковша.

Извлекаемый из ванн алюминий содержит ряд примесей, которые ухудшают его качество. Примеси, содержащиеся в электролитическом алюминии можно разбить на три группы: неметаллические (электролит, глинозём, карбид алюминия, угольные частицы); металлические (Fe, Ti, Si, Na и Ca); газообразные – в основном водород. Поэтому алюминий подвергается рафинированию.

От неметаллических и газообразных примесей, а также от натрия и кальция алюминий рафинируют либо продувкой расплавленного металла хлором, либо переплавкой. Хлорирование проводят в особом ковше, выложенном внутри огнеупорным кирпичом. В ковш заливают жидкий алюминий, ставят под колпак, опускают в него графитовую трубу, через которую вдувают в расплавленный металл газообразный хлор. Во время хлорирования в ковше поддерживается температура порядка 750 °С. По степени убывания сродства к хлору металлы могут быть выстроены в ряд: Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Si, Fe, Ni, Cu. Поэтому в присутствии алюминия хлорированию подвергаются только Ca, Mg и Na. Поэтому из металлических примесей хлорированием удаляются только Ca и Na. Хлориды этих металлов всплывают на поверхность. Остальные металлы остаются в расплаве. При продувке хлором хлорируется небольшое количество алюминия:



Температура кипения хлорида алюминия составляет 180 °С, поэтому он образуется в газообразном состоянии. Пузырьки хлорида всплывают в металле и выносят за собой неметаллические включения и растворённые газы. Очищенные таким образом несколько выпусков металла заливают в электрическую печь, где происходит отстаивание и усреднение состава металлов различных выпусков. В электрической печи металл нагревается до температуры 670- 730 °С. Через 7-10 суток отстаивания металл разливают, а ванну тщательно очищают от шлака и оксидов. В печи происходит некоторая дополнительная очистка металла. Угар металла в печи составляет 1,5-2,0 %.

Очищенный металл разливается конвейерными разливочными машинами длиной 9-10м. Чтобы металл быстрее застывал в изложницах, их обдувают воздухом. Чушки алюминия отправляются потребителю.

Металл разливают также в слитки особой формы, которые называют вайербарсами. Вайербарсы используются для изготовления алюминиевой проволоки. Рафинированный алюминий содержит 99,0- 99,85 % Al.

## МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

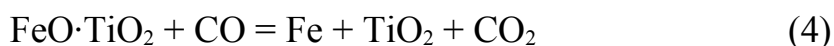
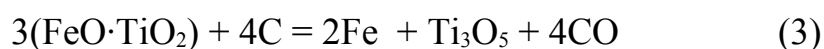
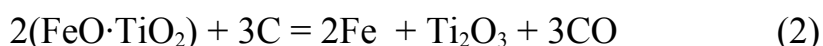
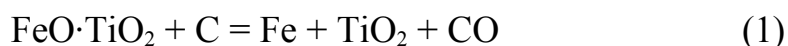
Содержание титана в земной коре составляет 0,61%. Он относится к наиболее распространённым металлам, уступая в этом отношении только алюминию, железу и магнию. Из множества минералов содержащих титан промышленное значение имеют только два минерала: рутил  $TiO_2$  и ильменит  $FeTiO_3$ . Рутил – наиболее устойчивая форма природной модификации титана. Крупные месторождения рутила редки. Они находятся в Канаде, Бразилии и Австралии. Наиболее распространённым природным минералом является ильменит, месторождения которого также в Казахстане: Актюбинская область (Шокашское), Восточно-Казахстанская область (Караоткельское и «Бектемир»). Ильменит встречается в природе в виде россыпей с магнетитом  $Fe_3O_4$  и гематитом  $Fe_2O_3$ . Он образует руды, называемые титаномагнетитовыми. Содержание титана в этих рудах достигает 20%. Перед переработкой титановые руды подвергаются обогащению гравитационными методами и магнитной сепарацией.

Состав титановых концентратов, полученных из титановых руд, находящихся на территории Казахстана, характеризуются следующим составом (Таблица 1).

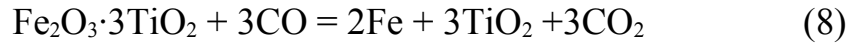
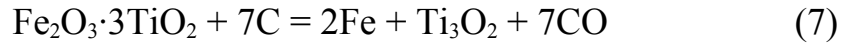
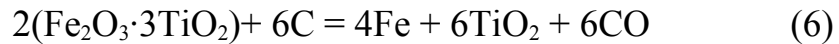
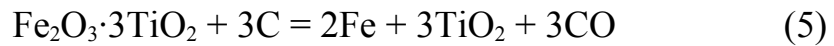
Таблица 1 – Состав титановых концентратов

Концентрат	Содержание компонентов, %							
	$TiO_2$	$FeO$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	$ZrO_2$	$V_2O_5$
Шокашский	54,0	37,2	-	1,4	3,44	2,04	0,2	-
Кароткельский	51,68	-	39,1	-	-	-	0,19	0,03

Современная технология получения металлического титана из ильменитовых концентратов предусматривает их плавку в рудно-термических печах с получением титановых шлаков. Побочным продуктом при выплавке титановых шлаков является титанистый чугун. Выплавку титановых шлаков осуществляют в электродуговых печах. Источником тепла необходимого для расплавления шихты, является электрическая дуга, возникающая между электродами и металлом. Процессы, происходящие в электропечи при выплавке титановых шлаков, описываются уравнениями химических реакций для концентратов, содержащих  $FeO$  (Шокашский):



и для концентратов, содержащих  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Караоткельский):



В процессе плавки в титановый шлак переходят оксиды других металлов, содержащихся в концентрате:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  и частично  $\text{SiO}_2$ .

В результате плавки получают титановые шлаки следующего состава, %:  $\text{TiO}_2$  - 80,75-86,20;  $\text{FeO}$  - 2,6-4,71;  $\text{SiO}_2$  - 3,15-3,91;  $\text{MgO}$  - 2,52-2,55;  $\text{MnO}$  - 1,1-1,14;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 2,85-3,54;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 0,96-1,05;  $\text{V}_2\text{O}_5$  - 0,14-0,16.

Вторым продуктом плавки является титанистый чугун, куда переходит 96% Fe, 11,85 Si, 45,8% V, 0,71 % Ti. Титанистый чугун характеризуется следующим составом, %: C-11,6-2,3; Ti - 0,03-0,05; Si - 0,05-0,15; Mn - 0,08-0,3; S - 0,05-0,3; P - 0,3 - 0,5; Cr - 0,03-1,1; V - 0,10; Ni - 0,08.

Технология производства  $\text{TiCl}_4$  включает в себя следующие основные технологические операции: подготовка титановых шлаков к хлорированию, хлорирование титановых шлаков, конденсация хлорида титана и очистка четырёххлористого титана.

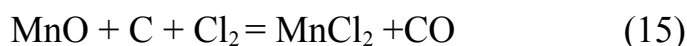
Титановые шлаки, полученные в рудно-термической печи, дробят в щековых, затем в конусных дробилках и измельчают в шаровых мельницах. Измельчённый шлак подвергают магнитной сепарации для отделения железистой магнитной фракции и смешивают с тонко измельченным нефтяным коксом. В настоящее время хлорирование титановых шлаков осуществляют в хлораторах в среде расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в интервале температур 750- 800°C. Хлоратор представляет собой прямоугольный стальной кожух, футерованный шамотным кирпичом. В стенки хлораторы вмонтированы графитовые электроды, внутри которых находятся стальные водоохлаждаемые трубы. В нижней части хлоратора имеются фурмы для подачи хлора. Для слива расплава служат нижние и верхние летки. В своде хлоратора предусмотрены отверстия для отвода парогазовой смеси и загрузки шихты. В качестве расплава служит отработанный электролит магниевых электролизёров, состав которого может колебаться в следующих пределах, %:  $\text{KCl}$  - 55-80;  $\text{NaCl}$  - 8-10;  $\text{MgCl}_2$  - 4-5. Концентрация  $\text{TiO}_2$  поддерживается на уровне 1,5 - 5%, а углерода 2-5%.

По убыванию химического сродства оксидов металлов к хлору их можно располагают следующим образом:



Такие оксиды, как  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$  характеризуются большим сродством к хлору и легко хлорируются без добавления восстановителя. Хлориды  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  не подвергаются хлорированию без добавления восстановителя. Поэтому в шихту для хлорирования в качестве восстановителя добавляют нефтяной кокс.

В расплаве хлоратора протекают следующие основные реакции:



По мере хлорирования в расплаве накапливаются хлориды  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Cr$ , хлориды редкоземельных элементов, а также твёрдые частицы непрохлорированной шихты. Поэтому из хлоратора периодически выпускается часть расплава (10-15%), и в него загружается свежий электролит в расплавленном или сыпучем состоянии. Выходящая из хлоратора парогазовая смесь состоит из газов ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $COCl_2$ ,  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ), паров низкокипящих хлоридов ( $TiCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $VOCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeCl_2$ ) и твёрдой взвеси, которая представляет собой 4 высококипящие хлориды ( $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $KaCl$ ,  $NaCl$ ) и частицы шихты.

Парогазовая смесь подвергается очистке от твёрдых частиц и переводу в жидкое состояние в системе конденсации.

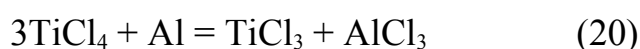
Из хлоратора парогазовая смесь поступает в пылевые камеры, где происходит её очистка от твёрдых веществ. В пылевых камерах газовая фаза охлаждается от 500-800 до 120-130 °С. Охлаждённая парогазовая смесь затем направляется в рукавные фильтры, где происходит дополнительная очистка от твёрдых взвесей. После рукавных фильтров парогазовая смесь поступает в оросительные конденсаторы, где парогазовая смесь орошается жидким

тетрахлоридом титана до  $-10^{\circ}\text{C}$ . Здесь происходит конденсация тетрахлорида титана в жидкую фазу. После конденсации  $\text{TiCl}_4$  газовая смесь направляется в санитарный скруббер, орошаемый известковым молоком. Здесь происходит её очистка от хлора, фосгена, хлористого водорода. Очищенный газ выбрасывается в атмосферу.

Технический жидкий  $\text{TiCl}_4$  содержит ряд примесей в растворённом состоянии и в виде тонких твёрдых взвесей.

Очистка технического  $\text{TiCl}_4$  от твёрдых взвесей осуществляется отстаиванием и фильтрацией.

Очищенная от твёрдых взвесей  $\text{TiCl}_4$  направляется на очистку от ванадия, которая осуществляется алюминиевым порошком или медной стружкой. Очистка от ванадия основана на образовании нерастворимых оксихлоридов ванадия  $\text{VOCl}_2$  и  $\text{VClO}$ , которые выпадают в осадок:



Полученный после фильтрации осадок ванадиевый кек направляют на извлечение ванадия.

Очищенный от ванадия  $\text{TiCl}_4$  подвергается двухстадийной очистке в тарельчатых ректификационных колоннах непрерывного. На первой стадии реактификации происходит очистка от  $\text{SiCl}_4$  и других хорошо летучих примесей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{COCl}_2$  и др.). Очистка от низко кипящих примесей осуществляется в нижней части колонны, которая называется исчерпывающей.

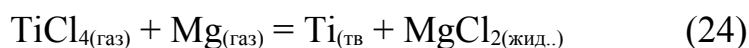
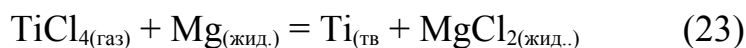
Кубовый остаток от первой ректификации с примесями высоко кипящих хлоридов и оксихлоридов, направляется на вторую стадию очистки – дистилляцию. Дистилляция осуществляется в верхней части колонны, которая называется укрепляющей. Полученный в укрепляющей части колонны дистиллят представляет собой очищенный  $\text{TiCl}_4$ , а в дефлегматоре конденсируются труднокипящие соединения ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$  и др.). Основная часть полученной флегмы, возвращается обратно в колонну.

Очищенный четырёххлористый титан после охлаждения скапливается в сборнике дистиллята и оттуда направляется на получение металлического титана. Способы получения металлического титана можно подразделить на три группы:

- магние- или натриетермическое восстановление  $\text{TiCl}_4$ ;
- восстановление  $\text{TiO}_2$  кальцием или гидридом кальция;
- электролитическое получение титана из хлоридных расплавов.

Наибольшее распространение получил магниетермический метод получения металлического титана.

Восстановление четырёххлористого титана магнием осуществляется в стальных герметичных ретортах. Реторту устанавливают в нагревательную печь откачивают из неё воздух, заполняют аргоном и при температуре около  $700^{\circ}\text{C}$  заливают жидкий магний и с определённой скоростью подают жидкий  $\text{TiCl}_4$ , пары которого вступают в химическое взаимодействие с магнием:



Реакции (7.22) и (7.23) протекают с выделением тепла. Поэтому после начала подачи жидкого  $\text{TiCl}_4$  в реторту нагрев отключают. ТВВ реторте поддерживают температуру  $800-900^{\circ}\text{C}$ . Регулирование температуры осуществляется скоростью подачи  $\text{TiCl}_4$ . Иногда для охлаждения реторты используют обдувание её воздухом. Образующийся металлический титан в виде пористой губки осаждается на стенках реторты. По мере накопления в реторте жидкого хлорида магния, его периодически выпускают через патрубок в днище реторты. После затухания процесса восстановления вновь включают обогрев и нагревают реторту до  $900^{\circ}\text{C}$  и выдерживают при этой температуре около часа для завершения процесса восстановления. После завершения процесса реторту извлекают из печи и отправляют на вакуумную сепарацию. Содержимое реторты после процесса восстановления представляет собой титановую губку, в порах которой находится хлорид магния и избыточный магний. Реакционная масса содержит 55-65%  $\text{Ti}$ , 25-35%  $\text{Mg}$  и 9-12%  $\text{MgCl}_2$ .

Вакуумная сепарация основана на различной упругости паров титана, магния и хлористого магния. Температура кипения титана составляет  $3260^{\circ}\text{C}$ , магния  $1107^{\circ}\text{C}$  и хлористого магния  $1417^{\circ}\text{C}$ . Тогда при нагреве содержимого в реторте до  $1417^{\circ}\text{C}$  при атмосферном давлении от титана будут отгоняться магний и хлорид магния. Однако при этой температуре титановая губка интенсивно взаимодействует с материалом стенки реторты и сильно загрязняется. Кроме того при обычных условиях трудно добиться полного отделения магния и хлорида магния от титана. Поэтому для более полного отделения  $\text{Mg}$  и  $\text{MgCl}_2$  и снижения температуры процесса сепарации процесс возгонки осуществляют под глубоким вакуумом.

После окончания процесса восстановления в центральной горловине реторты устанавливают магниевую заглушку, а в донной части отверстие закрывают специальным устройством (иглой-клапаном). В горячем состоянии аппарат восстановления переносят на участок сборки аппарата сепарации. Здесь на сливное отверстие реторты приваривают клапан-заглушку, а сверху монтируют оборотную реторту-конденсатор. Реторту снова устанавливают в печь, таким образом, чтобы вакуум можно было создать как внутри реторты, так и вне неё. Это необходимо для предупреждения деформации стальных стенок реторты под давлением

атмосферы в нагретом состоянии. Дистилляцию магния и хлорида магния проводят при температуре 970-1010° и остаточном давлении порядка  $113,3 \cdot 10^{-4}$  Па ( $10^{-4}$  мм.рт.ст.) в течение 65-75 часов. После окончания процесса сепарации реторту в течение 1,5-2 часов охлаждают в печи, а затем в течение 40-43 часов в водяном холодильнике. Установку разбирают, реторту конденсат отправляют на участок сборки, а реторту с титановой губкой на передел извлечения и переработки титановой губки. Титановая губка после процесса вакуумной сепарации характеризуется следующим составом, %:  $H_2 - 0,002$ ;  $O_2 - 0,05$ ;  $N_2 - 0,02$ ;  $Cl - 0,07$ ;  $Mg - 0,08$ ;  $C - 0,18$ ,  $Fe - 0,06$ ;  $Si - 0,01$ .

Полученная титановая губка рассортировывается по качеству, затем подвергается дроблению и рассеянию по фракциям в пределах 2- 70мм. Самая мелкая фракция (менее 2-3мм), как менее качественная идёт на дополнительную переработку.

Для получения слитков титана губку плавят в вакуумной дуговой электропечи. Переплавленный титан содержит порядка 99,6-99,7% Ti. Поскольку в некоторых областях применения требуется более чистый титан, чем получаемый после переплавки в электропечах, то он подвергается рафинированию. Рафинирование титана может осуществляться различными способами.

Одним из способов очистки титана является йодидный, в основе которого лежит обратимая реакция:



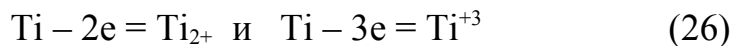
В интервале температур 100-200°С происходит образование  $TiI_4$ , а при температурах 1300-1500°С происходит распад тетраиодида титана на металлический титан и элементарный йод.

Титановую губку или стружку загружают в кольцевое пространство между стенкой реторты и молибденовой сеткой. В пространстве реторты на молибденовых держателях закрепляют зигзагообразную проволоку из чистого титана. Толщина проволоки порядка 3-4 мм, длина 10 м. После герметизации из реторты откачивают воздух до  $1,33 \cdot 10^{-2}$ - $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  мм.рт.ст.). Реторту помещают в термостат с температурой 100-200°С. Внутри реторты особым способом разбивают ампулу с йодом. По проволоке пропускают электрический ток, в результате чего она разогревается до 1300-1500°С. Пары йода в области низких температур реагируют с титаном с образованием паров  $TiI_4$ . Попадая на раскалённую проволоку, пары  $TiI_4$  разлагаются на кристаллический титан и пары йода. Освободившийся йод диффундирует к титановой губке и снова вступает в реакцию с титаном.

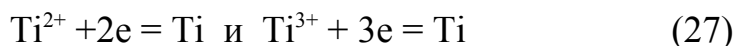
Йодидный способ позволяет очистить черновой титан от кислорода, азота, углерода, а также ряда металлических примесей (Fe, Mg, Cu, Sn), которые не реагируют с йодом.

Электролитическое рафинирование используют для очистки некондиционной губки, отходов плавки титана.

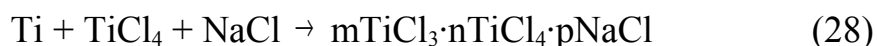
В качестве электролита используют расплав хлоридов щелочных металлов (NaCl, KCl), в которых растворяются низшие хлориды титана  $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ . Такой электролит получают восстановлением  $TiCl_4$  натрием или титановым скрапом в расплаве хлоридов натрия и калия. В качестве анода используется черновой титан. На аноде протекают реакции:



а на титановом катоде



при анодном растворении примесь кислорода, которая содержится в титане в виде оксидов  $TiO_2$  и  $Ti_2O_3$ , остается в анодном шламе. Углерод в свободном состоянии скапливается на поверхности электролита или в виде карбидов также скапливается в анодном шламе. Азот концентрируется в анодном остатке в виде нитридов или выделяется с анодными газами. Кремний удаляется с газами в виде летучего соединения  $SiCl_4$ . Электролиз ведут при температуре 800-850°C. Выход по току для титана в расчёте на разряд ионов  $Ti^{2+}$  составляет 90%. Расход электроэнергии на электролиз составляет 4-5 (кВт·ч)/(кг Ti). Электролитическое рафинирование наиболее эффективен для очистки чернового титана, полученного из титановых шлаков алюминотремическим методом. Термический способ очистки титана от примесей состоит из двух стадий. На первой стадии из рафинируемых отходов титана или его сплавов получают очищенный титансодержащий солевой расплав. Солевой расплав, содержащий низшие хлориды титана, получают обработкой измельчённого до 5 мм титановых отходов  $TiCl_4$  в присутствии NaCl или смеси NaCl и KCl. При этом около 15% титана оставляют в нерастворённом состоянии, что устраняет переход в расплав примесей Fe, Ni, Cr, Si,  $O_2$  и  $N_2$ . На этой стадии в расплаве протекает следующая основная реакция:



Вторую стадию проводят в аппаратах восстановления по технологии получения губчатого титана из  $TiCl_4$  магниетермическим методом.

## МЕТАЛЛУРГИЯ МАГНИЯ

Содержание магния в земной коре составляет 2,35%. Существенная доля запасов магния находится в воле морей и океанов в виде солей  $MgCl_2$ ,  $MgBr_2$  и  $MgSO_4$ . По ориентировочным подсчётам в гидросфере содержится  $1,85 \cdot 10^{15}$  т магния. Однако из-за малой концентрации добыча его из морской воды обходится дорого и применяется в странах, которые бедны другими видами сырья магния (США, Англия, Норвегия). В остальных странах для производства марганца используют полезные ископаемые.

Магний содержится в полезных ископаемых в виде следующих основных минералов: магнезит(28,8% Mg), доломит(13,2% Mg), карналлит(8,8% Mg) и бишофит(12,0% Mg).

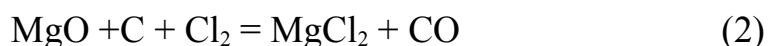
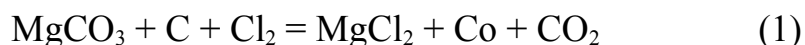
Магнезит представляет собой природный карбонат магния  $MgCO_3$ , загрязнённый примесями соединения кремния, железа, алюминия, кальция и марганца.

Доломит представляет собой двойной карбонат магния и кальция  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ . Основными примесями в доломите являются соединения кремния, железа и алюминия.

Карналлит – природный двойной хлорид магния и калия  $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ . Карналлит сильно гигроскопичен и наряду с магнием и калием содержит примеси хлористого натрия и бромидов.

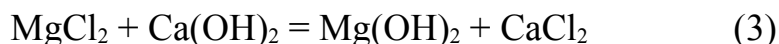
Бишофит – шестиводный хлорид магния  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Основная масса бишофита сосредоточена в морской воде и в воде солёных озёр. Бишофит может быть получен также из естественного карналлита.

В настоящее время в странах СНГ около 80% магния получают из карналлита и около 20% из магнезита. Добытый магнезит подвергается дроблению и измельчению, затем смешивается с восстановителем (нефтяным коксом) и связующим (угольный пек). Полученная однородная смесь брикетировается. Брикеты подвергаются процессу хлорирования при температуре порядка 1000 °С. Природный магнезит перед смешением и хлорированием может подвергаться обжигу с получением оксида магния. В этом случае в качестве связующего при брикетировании раствор хлорида магния. В процессе хлорирования сырого и обожжённого магнезита протекают следующие химические реакции:

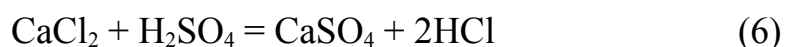
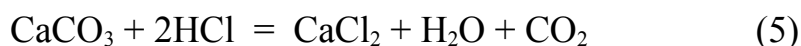


Хлорирование осуществляется в шахтных электрических печах. В нижней части печи установлено два ряда угольных электродов по три в каждом ряду. Пространство между электродами заполнено угольной насадкой из брикетов угля, которая, замыкая электроды, проводит электрический ток и выделяет необходимое для процесса тепло. Снизу через насадку пропускают газообразный хлор. При загрузке в печь брикеты магнезита располагаются на

насадке слоем, который легко пропускает хлор. Полученный в результате хлорирования хлорид магния плавится и по угольной насадке стекает в нижнюю часть печи, откуда его периодически выпускают через летку. Отходящие газы содержат  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  и хлориды примесей. Газы промывают водой и сжигают. Полученный  $\text{MgCl}_2$  направляется на производство металлического магния путём электролиза. Получение хлористого магния из морской воды осуществляется по следующей технологической схеме. Из морской воды или рапы известковым молоком осаждается гидроксид магния :

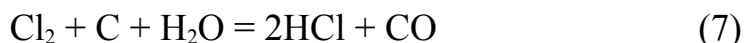


После сгущения и фильтрации пульпы получают кек, содержащий до 25%  $\text{MgCl}_2$  и некоторое количество  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Кек поступает в баки для нейтрализации, куда подаётся смесь соляной и серной кислот. Соляная кислота необходима для перевода  $\text{Mg(OH)}_2$  в  $\text{MgCl}_2$  и растворения известняка, а серная кислота необходима для осаждения кальция:



Полученный нейтральный раствор, содержащий 15-16%  $\text{MgCl}_2$ , выпаривают в аппаратах с погружными горелками до содержания 35%  $\text{MgCl}_2$ . Концентрированный раствор отфильтровывают от осадка сернокислых солей и окончательно концентрируют в открытых стальных баках, снабжённых стальными змеевиками. Из этого раствора кристаллизуется бишофит  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Обезвоживание бишофита осуществляется в трубчатых вращающихся печах. Обезвоживание производят в две стадии. Первая стадия обезвоживания осуществляется в потоке воздуха при медленном подъёме температуры до 200 °С. Такая сушка предупреждает бишовит от процесса плавления и гидролиза. Вторая стадия осуществляется в присутствии угля в потоке газообразного хлора. Образующийся в результате протекания реакции



хлористый водород препятствует процессу гидролиза соли.

Обезвоживание проводят до получения  $\text{MgCl}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  либо безводного  $\text{MgCl}_2$ . Обезвоженный бишофит направляется на электролиз. Карналлитовую породу обогащают с целью удаления механических примесей и избыточного количества  $\text{NaCl}$ . Для этого

дроблённый природный карналлит растворяют в маточном растворе, содержащем около 40%  $MgCl_2$ , и 2%  $KCl + NaCl$  при 110-150 °С. Хлориды магния и калия в основном переходят в раствор, а хлорид натрия остаётся в осадке. Отделённый от осадка хлористого натрия раствор направляется на кристаллизацию, которая осуществляется в две стадии.

Первую стадию осуществляют в вакуум-кристаллизаторах, в которых раствор охлаждают со 100 до 60 °С. В результате из раствора выпадают кристаллы искусственного карналлита.

Вторую стадию кристаллизации проводят в вертикальных кристаллизаторах, охлаждаемых холодной проточной водой. После декантации и сгущения пульпу фильтруют на центрифугах, а маточный раствор, содержащий примесь  $MgBr_2$ , сначала направляют на бромные колонны для извлечения брома, а затем подогревают и вновь направляют на в растворители для новых порций карналлита.

Полученный таким образом искусственный карналлит направляется на обезвоживание.

Процесс обезвоживания карналлита ведут в две стадии:

- первая осуществляется в твёрдом состоянии до состояния остаточной влаги, не превышающей 5%;

- вторая стадия осуществляется в расплавленном состоянии на воздухе.

Первую стадию обезвоживания карналлита проводят во вращающихся трубчатых печах с внутренним обогревом. Отопление печи осуществляется путём сжигания угольной пыли или природного газа. Температура карналлита в приподнятом конце печи, где осуществляется загрузка карналлита составляет порядка 90 °С. По ходу движения вниз навстречу топочным газам карналлит постепенно нагревается. В нижнем конце трубы, где сжигается топливо, температура стенок печи составляет 550-600°С. Из этого конца трубы карналлит выгружается с температурой 220-230°С. Процесс ведут при постепенном возрастании температуры. В обезвоженном продукте содержится 3-5%  $H_2O$  и 2-3%  $MgO$ . Печи для обезвоживания имеют длину 35-40 м и диаметр 3,5-4,0 м. Горячая часть печи футерована огнеупорным кирпичом, а более холодная верхняя часть - кислотоупорным кирпичом. Это предохраняет разъедание стального кожуха трубы газами, которые содержат хлористый водород.

Вторую стадию обезвоживания осуществляют или переплавкой его в электрических печах непрерывного действия (СКН) или в хлораторах путём хлорирования карналлита в расплавленном состоянии.

Электрическая печь представляет собой агрегат непрерывного действия, в которой происходит непрерывное плавление карналлита за счёт пропускания через расплав электрического тока. Для этих целей печь оборудована двумя стальными электродами. Непрерывной загрузкой карналлита поддерживается постоянный уровень расплава в печи при температуре 500°С. Печь снабжена двумя миксерами (отстойниками), которые поочередно непрерывно заполняются вытекающим из печи расплавленным карналлитом. Температура в миксере поддерживается в пределах 750-800 °С, что создаёт

условия для лучшего отстаивания оксида магния, который в виде шлама оседает на дне миксера. Выход шлама составляет порядка 10% от массы безводных хлоридов. Жидкий расплав из миксеров сливают в электролизные ванны. Полученный в результате обезвоживания карналлит содержит 48-52%  $MgCl_2$  и 0,65-0,75%  $MgO$ .

Шлам полученный при отстаивании карналлита содержит не менее 25%  $MgO$ . Он может быть подвергнут хлорированию с целью превращения его в солевой расплав, пригодный для электролиза. Хлоратор состоит из плавильника, двух хлорных камер, которые разделены горизонтальными графитовыми перегородками с отверстиями, и миксера. Хлоратор позволяет не только осуществить процесс обезвоживания карналлита, но и одновременно процесс хлорирования оксида магния. В плавильнике происходит плавление карналлита. Одновременно туда подают тонко измельчённый углеродистый восстановитель в количестве 1% от массы расплава. Температура в плавильной камере поддерживается в пределах 500-525°C. Расплавленный карналлит через гребень плавильной камеры сливается в хлораторные камеры, где поддерживается температура 700-750°C и происходит полное обезвоживание карналлита и хлорирование содержащегося в нём оксида магния:



Газообразный хлор подают через фурмы в нижней части хлоратора. Переходя через горизонтальные перегородки с отверстиями, он разбивается на маленькие пузырьки, что увеличивает его поверхность соприкосновения с расплавом.

Из хлораторных камер расплавленный обезвоженный карналлит выпускают в миксер, где расплав отстаивается от частичек восстановителя. Обезвоженный карналлит содержит порядка 0,1-0,2% влаги до 0,2 -0,3%  $MgO$ . Из миксера готовый обезвоженный карналлит направляют в электролизный цех.

Перспективным способом обезвоживания карналлита является процесс обезвоживания в кипящем слое. Обезвоживание карналлита в кипящем слое также осуществляется в две стадии. На первой стадии, протекающей при температуре кипящего слоя 120°C, происходит обезвоживание от шестиводного до двухводного карналлита. Вторая стадия протекает при температуре 160°C. здесь происходит обезвоживание двухводного карналлита. Температура в каждом слое устанавливается самопроизвольно независимо от температуры подаваемого газа. В кипящем слое достигается весьма глубокое обезвоживание карналлита. Это позволяет исключить вторую стадию обезвоживания в электрических печах или хлораторах. Для получения магния электролитическим путём из расплавов к электролиту предъявляются следующие требования:

- по возможности он должен иметь низкую температуру плавления;
- его плотность должна быть выше плотности расплавленного магния;
- он должен быть мало подвержен гидролизу;
- он должен быть труднолетучим;
- вязкость электролита должна быть низкой;
- он должен содержать минимальное количество примесей;
- он должен обладать высоким поверхностным натяжением на границах расплав-воздух и металл-электролит.

Всем этим требованиям отвечают смеси расплавленных хлоридов Mg, Na, K и Ca.

В последнее время рекомендуется введение в электролит таких компонентов как  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{LiCl}$ .

Хотя температуры плавления чистых хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов выше, чем температура плавления  $\text{MgCl}_2$ , их совместное добавление приводит к образованию легкоплавких соединений и эвтектик. Это позволяет существенно снизить температуру смеси до 690-710°C. При этой температуре магний в расплаве будет находиться в жидком состоянии

Плотности  $\text{MgCl}_2$ , KCl и NaCl незначительно отличаются от плотности  $\text{MgCl}_2$ . Для улучшения расслоения солевого и металлического расплавов плотность электролита должна быть выше, чем плотность жидкого магния. Поэтому в качестве утяжелителя расплав в электролит вводят  $\text{CaCl}_2$ .

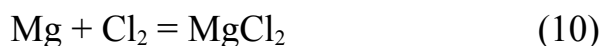
Вязкость расплавленного хлорида при температуре 810 °C составляет 4,12 спз, что значительно выше вязкости калия и натрия. Поэтому добавление этих солей в электролит снижает вязкость расплава. Хотя  $\text{CaCl}_2$  имеет большую вязкость, Преобладающее влияние на величину вязкости расплава оказывают KCl и NaCl. Поэтому вязкость электролитов для электролиза магния не превышает 2,22 спз. Низкая вязкость расплава способствует лучшему расслоению солевой и металлической фаз.

Хлористый магний имеет относительно низкую электропроводность. Добавление хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов повышают электропроводность расплава, что способствует уменьшению падения напряжения в электролите, а, следовательно, повышению выхода по току.

Поверхностное натяжение компонентов расплава имеет большое значение в процессе электролиза магния. При получении магния важно достичь высокого поверхностного натяжения на границе воздух электролит. При высоком напряжении на этой границе расплав электролита, всплывающий магний не в состоянии порвать плёнку расплава и таким образом изолируется от воздуха. Для поддержания высокого поверхностного натяжения на границе расплав воздух необходимо поддерживать повышенную концентрацию хлорида магния в расплаве, так как хлориды калия и натрия снижают это поверхностное натяжение. Добавление  $\text{CaCl}_2$  к расплаву способствует повышению поверхностного натяжения на границе воздух – электролит. Наиболее летучим компонентом расплава для электролиза

магния является хлорид магния. Добавки KCl, NaCl и CaCl<sub>2</sub> к электролиту снижают упругость паров MgCl<sub>2</sub>.

Под напряжением разложения понимается минимальное напряжение между электродами, при котором процесс электролиза протекает с заметной скоростью. Теоретическое напряжение разложения MgCl<sub>2</sub> может быть рассчитано по изменению энергии Гиббса для реакции:



$$U_{\text{н.р.}} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{zF} \quad (11)$$

где  $U_{\text{н.р}}$  – напряжение разложения, В;

$\Delta G_T^\circ$  - изменение энергии, Дж;

Термодинамический расчёт даёт следующую зависимость напряжения разложения от температуры:

$$U_{\text{н.р.}} = 2,698 - 0,32(t - 798) \quad (12)$$

По мере снижения концентрации MgCl<sub>2</sub> в расплаве в процессе электролиза возможность разряда других ионов и, в первую очередь, натрия возрастает. Эту опасность предупреждают, периодически удаляя отработанный электролит, обогащённый солями этих металлов, и добавлением в электролизёр новой порции безводной соли хлорида магния.

Снижение выхода по току для магния так ли иначе связано с потерями магния. Поэтому факторы, влияющие на выход по току, это в сущности причины тех или иных потерь магния в процессе электролиза.

На выход по току оказывает влияние температура. С увеличением температуры выход по току уменьшается. Это обусловлено следующими факторами:

- с повышением температуры укоряется протекание реакций, которые сопровождаются потерями магния;

- с увеличением температуры повышается давление паров компонентов электролита и продуктов электролиза, что приводит к увеличению потерь магния;

- повышение температуры способствует сближению плотностей расплава и жидкого магния, что затрудняет разделение металлической и солевой ваз и увеличивает потери магния с отработанным электролитом.

По этим причинам в процессе электролиза поддерживается температура 690-710<sup>o</sup>C.

С увеличением плотности тока и межполюсного расстояния выход по току увеличивается. Повышение плотности тока приводит к увеличению абсолютной массы металла. Потери металла за это время возрастают значительно медленнее, чем прирост массы металла.

Увеличение межполюсного расстояния уменьшает вероятность попадания металлического магния в анодное пространство, а, следовательно, его контакта с хлором. С другой стороны увеличение межполюсного расстояния и плотности тока связано с увеличением расхода электроэнергии. Поэтому между плотностью тока и межполюсным расстоянием существует оптимальное соотношение. В процессе электролиза поддерживается плотность тока  $0,4-0,45 \text{ А/см}^2$  и межполюсное расстояние 8-10 см.

На выход по току оказывает влияние глубина погружения анода, которая определяет условия циркуляции электролита в ванне. Увеличение глубины погружения анода в определённых пределах повышает выход потоку. На практике глубина погружения анода составляет 100 -120 см.

Примеси, содержащиеся в электролите, оказывают существенное влияние на выход по току. Увеличение концентрации таких примесей как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  отрицательно влияет на выход по току.

Влага присутствует в электролите в виде соединения  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ , которое снижает выход потоку за счёт разряда ионов  $\text{Mg}(\text{OH})^-$  и способствует образованию шламов за счёт образования оксида магния. Аналогичное действие оказывает оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$ , который попадает в электролит при получении хлорида магния из морской воды. Сульфат магния снижает выход по току за счёт протекания реакций взаимодействия с металлическим магнием с образованием нежелательного оксида магния. Даже небольшие количества примеси  $\text{FeCl}_3$  значительно снижают выход по току за счёт протекания реакции восстановления хлорного железа металлическим магнием. Максимально допустимое содержание основных примесей в электролите характеризуется следующими величинами, %:  $\text{H}_2\text{O} - 0,05-0,08$ ;  $\text{SO}_4^{2-} - 0,04-0,05$ ;  $\text{MgO} - 0,1-0,3$ ;  $\text{Fe} - 0,04$ . В промышленности многих стран мира долгое время были распространены диафрагмовые электролизёры с вертикальными плоско-параллельными электродами, с верхним вводом анодов. В этих электролизёрах между анодом и каждым катодом имеется перегородка, называемая диафрагмой, которая служит для разделения катодного и анодного пространств.

Электролиз с получением магния проводится при температуре  $690-710 \text{ }^\circ\text{C}$ , которая выше температуры плавления магния ( $651 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Так как плотность металла меньше плотности электролита, то жидкий магний накапливается над электролитом,. Вследствие этого пузырьки хлора и капли магния поднимаются вверх. Во избежание их соприкосновения, в результате которого может образоваться  $\text{MgCl}_2$ , катодное и анодное пространство разделяются перегородкой – диафрагмой из огнеупорного материала. Направление движения магния обеспечивается тем, что электролит движется снизу вверх между анодом и катодом. Поднимаемый электролитом магний через отверстия в катоде поступает в средние пространства между двумя катодами Эти пространства соединены между собой диафрагмой, которая опущена в электролит на 15-20см. Жидкий магний откачивается из ванны в вакуум- ковш.

В последнее время в магниевую промышленность интенсивно внедряются различные конструкции бездиафрагменных электролизёров. Отличительной особенностью бездиафрагменных электролизёров является наличие электролизных ячеек двух типов, разделённых стенкой: электрохимической и сборной. В разделительной стенке вверху и внизу имеются окна, через которые проходит электролит, циркулирующий из электрохимической ячейки и обратно. Благодаря клиновидной конструкции катода, электролит циркулирует в плоскости, параллельной плоскости электродов.

Магний выносятся направленной циркуляцией в сборную ячейку, откуда периодически откачивается с помощью вакуум-ковша.

В этих электролизёрах вследствие отсутствия диафрагмы, лучше используется объём ванны. Это является одним из главных преимуществ бездиафрагменных электролизёров.

Основные технико-экономические показатели процесса электролиза магния характеризуются следующими величинами:

Температура, °С	690- 710
Сила тока, кА	170-220
Напряжение на ванне, В	4,9-5,0
Расстояние между электродами, см	8-12
Глубина погружения анода, см	100-120
Анодная плотность тока, А/м <sup>2</sup>	0,4-0,45
Выход магния по току, %	80-84
Расход электроэнергии, кВт-ч/кг	13,8-15,1
Расход MgCl <sub>2</sub> , кг/кг	4,2-4,3
Выход хлора, кг/кг	2,7-2,8
Выход отработанного электролита, кг/кг	4,2-4,4

Полученный в результате электролиза магний-сырец содержит 0,3-0,4 % солей электролита. После отделения электролита магний сырец содержит 99,8% Mg. Жидкий магний - сырец обычно содержит примеси, которые отрицательно влияют на свойства магния.

Магний – сырец содержит металлические и неметаллические и примеси. К металлическим примесям относятся натрий, калий, кальций, железо, алюминий. Первые три примеси при определённых условиях совместно с магнием осаждаются на катоде, загрязняя магний. Железо попадает в магний за счёт взаимодействия магния с хлорным железом. Алюминий попадает в магний за счёт взаимодействия жидкого магния с футеровкой. К неметаллическим примесям относятся хлориды, оксид магния, нитрид и силицид магния, углерод. Оксид магния образуется при горении магния. Одновременно магний реагирует с азотом воздуха, образуя нитриды. Силицид магния получается в результате его взаимодействия с огнеупорной футеровкой. Углерод попадает в магний в результате разрушения анода.

В настоящее время существуют следующие способы очистки магния от примесей:

- рафинирование магния-сырца переплавкой с флюсами;

- рафинирование магния – сырца присадкой тугоплавких металлов или их хлоридов;

- глубокая очистка магния методами вакуумной возгонки, трёхслойного электролитического рафинирования или зонной плавкой.

В заводской практике наиболее широкое распространение получил способ очистки магния переплавкой с флюсами. В качестве флюсов обычно используются хлориды и фториды щелочных и щелочно-земельных металлов и магния. Флюсы предохраняют магний от соприкосновения с воздухом и сплавляются с неметаллическими примесями, переводя их в осадок.

Жидкий металл из вакуумного ковша переливают в тигельную печь электрическую печь, нагревают до 70-750°C и перемешивают с флюсами в течение 0,5 -1 часа. Затем печь охлаждают до 670°C. Неметаллические включения сплавляются с флюсами и удаляются из металла. Перед разливкой металла тигель несколько охлаждают до образования поверхностной корки флюса. Затем кору пробивают и разливают магний в чугунные изложницы.

Для дополнительной очистки магния и его сплавов от железа и кремния в рафинируемый металл вводят присадки титана или циркония в виде хлоридов или виде сплава этих металлов с магнием (лигатуры). При этом происходит также частичное удаление алюминия и марганца.

Для более глубокой очистки магния от примесей используется метод рафинирования возгонкой, которая основана на различии в давлениях насыщенных паров магния и примесей. При нагревании в вакууме магний испаряется. Его пары конденсируются в твёрдом состоянии на стенке конденсатора, который установлен над ретортой. Примеси которые обладают меньшей упругостью паров (железо, кремний, алюминий и др) практически не возгоняются и остаются в реторте. Примеси ( $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $Zn$ ,  $Ca$ , щелочные металлы), обладающее большей упругостью паров, чем магний методом возгонки удаляются из реторты и конденсируются в верхних зонах конденсатора. Процесс возгонки осуществляется в стальной реторте, в которую сверху вставлен изготовленный из литового железа конденсатор. В реторте поддерживается температура 580-600°C и остаточное давление порядка 1,3-13,3 Па.

Магний, на стенках конденсатора можно разбить на четыре зоны. Верхняя зона представляет собой мелкие кристаллы, состоящие на 85% из хлоридов металлов, и содержит 1-2% Na. Вторая сверху зона состоит из крупных кристаллов магния и содержит лишь небольшое количество примесей. Третья зона, которая содержит порядка 80% магния от массы, загруженной в реторту, представляет собой наиболее чистый магний. Температура в этой зоне должна поддерживаться в пределах 450-500 °C. Четвёртая самая нижняя зона состоит из мелких кристаллов магния, загрязнённых труднолетучими примесями (Fe, Si). Металл из первой, второй и четвёртой зон направляется на повторную сублимацию.

Полученный таким образом сублимированный магний обладает чистотой 99,99% Mg.

Трёхслойное рафинирование осуществляют при температуре выше температуры плавления магния. Электролит в электролизёре состоит из трёх расплавленных слоёв: анодный сплав, электролит и катодный магний.

Анодный сплав получают сплавлением магния-сырца с металлом-утяжелителем (медь, цинк, свинец), который добавляют в количестве 20 -30% . Анодный сплав располагается на подине электролизёра.

Электролит состоит из хлоридов металлов ( $MgCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$  ). Температура плавления электролита составляет 600-620°C. Его плотность ниже плотности анодного сплава и выше плотности жидкого магния.

Сверху электролита накапливается катодный магний, который периодически удаляют вакуумным ковшом.

При пропускании электрического тока магний анодно растворяется и затем снова восстанавливается на катоде. Примеси и составляющие анодного сплава и электролита на катоде не разряжаются.

Процесс осуществляется при температуре 700-720 °С, при анодной плотности тока 0,4-1,3 А/м<sup>2</sup> и напряжении на ванне 4,0-4,5 В. Выход по току для магния составляет 90-95%, удельный расход электроэнергии 9,5-10 (кВт·ч)/кг. По своей чистоте электролитически рафинированный магний не уступает магнию, рафинированному методом возгонки.

Зонная очистка магния осуществляется в графитовой лодочке, перемещаемой в кварцевой трубе специальным толкателем. Очистка производится путем перемещения расплавленной зоны металла по всей длине слитка. Примеси, содержащиеся в металле, при этом будут перемещаться вместе с расплавленной зоной к концам слитка. Ширина расплавленной зоны составляет порядка 20-30 мм. Расплавление слитка осуществляется индукционным током, создаваемым нагревателем-индуктором. Очистка производится в вакууме или защитной атмосфере в качестве защитной атмосферы для магния используется сернистый газ, который на поверхности металла образует тонкую, но очень прочную плёнку  $MgSO_4$ , которая препятствует испарению магния.

После 4-6 проходов из магния удаляются 90-95% основных примесей. Магний, очищенный зонной плавкой, по своей коррозионной стойкости сравним с магнием, полученным в вакууме. Однако он обладает значительно большей пластичностью.