Міністерство освіти і науки України
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні
Запорізького національного університету

Т.М. Нестеренко

МЕТАЛУРГІЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛІВ

Методичні вказівки
до лабораторних робіт
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра
спеціальності 136 «Металургія»
освітньо-професійних програм «Металургія кольорових металів»,
«Металургія чорних металів», «Обробка металів тиском»

Затверджено
вченою радою ЗНУ
Протокол № 7 від 28.01.2025 р.

Запоріжжя
2025

УДК 669.7/8
Н561

Нестеренко Т.М. Металургія легких металів : методичні вказівки до лабораторних робіт для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 136 «Металургія» освітньо-професійних програм «Металургія кольорових металів», «Металургія чорних металів», «Обробка металів тиском». Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2025. 64 с.

Методичні вказівки містять теоретичні відомості, методики досліджень і опис установок, що використовують для вивчення основних технологічних процесів виробництва легких металів і їх сполук (алюмінію, магнію, глинозему), відомості з техніки безпеки, вимоги до оформлення звіту, контрольні запитання, переліки використаної і рекомендованої літератури, додатки.

Призначено для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 136 «Металургія» освітньо-професійних програм «Металургія кольорових металів», «Металургія чорних металів», «Обробка металів тиском», які виконують лабораторні роботи з дисципліни «Металургія легких металів».

Рецензент
В.О. Скачков, д.т.н., професор кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Відповідальний за випуск
Ю.О. Бєлоконь, д.т.н., проф., завідувач кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

ЗМІСТ

Вступ……. 4
Лабораторна робота № 1. Одержання глинозему з бокситів за способом Байєра..... 6
Лабораторна робота № 2. Одержання глинозему з бокситів за способом спікання..... 15
Лабораторна робота № 3. Одержання глинозему з нефеліну за способом спікання..... 22
Лабораторна робота № 4. Електролітична виплавка алюмінію..... 27
Лабораторна робота № 5. Електролітичне рафінування алюмінію..... 34
Лабораторна робота № 6. Електролітичне одержання магнію…… 39
Лабораторна робота № 7. Плавлення вторинної алюмінієвої сировини…… 45
Лабораторна робота № 8. Рафінування алюмінієвих розплавів від металевих домішок..... 52
Використана література……... 57
Рекомендована література..... 58
Додаток А. Методики визначення концентрацій $Na_2O_{заг}$, $Na_2O_к$, Al_2O_3 в алюмінатному розчині…… 61
Додаток Б. Методика визначення густини алюмінатного розчину..... 63

ВСТУП

Дисципліна «Металургія легких металів» входить до циклу вільного вибору дисциплін в межах спеціальності 136 «Металургія» освітньо-професійних програм «Металургія кольорових металів», «Металургія чорних металів», «Обробка металів тиском» для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра.

Дисципліна «Металургія легких металів» є комплексною, ґрунтується як на загальноосвітніх дисциплінах (загальна хімія, математика, фізика), так і на дисциплінах професійної підготовки спеціальності («Теорія металургійних процесів», «Металургія кольорових металів», «Кристалографія та мінералогія» та ін.). Вона тісно пов'язана з дисциплінами професійної підготовки освітньо-професійних програм («Конструкція металургійних агрегатів», «Збагачення металургійної сировини», «Теорія і технологія порошкової металургії» та ін.), передує вивченню вибіркових (за вибором в межах освітніх програм) дисциплін («Металургія важких металів», «Металургія благородних металів» та ін.).

Для виробництва кольорових металів слід створювати і використовувати такі технологічні схеми переробки металургійної сировини, які забезпечують її комплексне використання, відсутність або мінімальну кількість токсичних викидів і відвальних продуктів, високу інтенсивність процесів, не порушують екологічну рівновагу в навколишньому природному середовищі, мають мінімальну енергомісткість, використовують сучасне обладнання.

Під час проектування нових виробництв легких металів та аналізу роботи наявних складають матеріальні баланси металургійних процесів. За даними матеріальних балансів відповідних процесів розраховують теплові баланси, вибирають обладнання, обчислюють витратні коефіцієнти, вихід продукту та інші показники металургійних процесів.

Метою викладання дисципліни «Металургія легких металів» є формування у студентів професійних знань з теоретичних основ і практичного здійснення сучасних процесів виробництва легких металів і їх сполук з різних видів сировини, необхідних для пошуку оптимальних технологічних схем та обладнання для виробництва легких металів і їх сполук, формування навичок оцінювати різні способи вдосконалення відповідних процесів.

Завданням дисципліни є вивчення теоретичних основ та технологічних особливостей процесів виробництва легких металів і їх сполук з рудної та вторинної сировини, оволодіння методиками проведення технологічних розрахунків металургійних процесів, а також аналізу технологічних схем виробництва легких металів і їх сполук.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен

знати:

− класифікацію, властивості й області застосування легких металів і їх сполук;

− основні види сировини для виробництва легких металів і їх сполук, сучасні технологічні схеми переробки рудної і вторинної сировини;

− фізико-хімічну суть і технологічні особливості основних металургійних процесів виробництва легких металів і їх сполук сучасними способами;

− основні стадії технологічного процесу металургійної переробки сировини для виробництва легких металів і їх сполук;

− будову, принцип дії типового металургійного обладнання;

− методики проведення технологічних розрахунків металургійних процесів виробництва легких металів і їх сполук;

− заходи щодо заощадження енергії і металу, подолання шкідливих дій на навколишнє середовище;

уміти:

− аналізувати останні досягнення науки і техніки, передовий світовий досвід щодо виробництва легких металів та їх сполук;

− оцінювати переваги та недоліки металургійних технологій, що використовуються при виробництві легких металів і їх сполук;

− виконувати технологічні розрахунки процесів виробництва легких металів і їх сполук,

− використовувати методики обчислення параметрів і показників металургійних процесів виробництва легких металів та їх сполук;

− знаходити оптимальні режими проведення металургійних процесів виробництва легких металів і їх сполук;

− розробляти оптимальні технологічні схеми для виробництва легких металів і їх сполук з різних видів сировини.

Набуті бакалаврами знання та навички з дисципліни «Металургія легких металів» будуть необхідні їм при написанні кваліфікаційної роботи бакалавра, у подальшій професійній діяльності.

У виданні подано тематику і зміст лабораторних робіт відповідно до силабусу дисципліни «Металургія легких металів». Зміст лабораторних робіт складається з теоретичних відомостей, методик дослідження і опису установок, що використовують для вивчення основних технологічних процесів виробництва легких металів і їх сполук (алюмінію, магнію, глинозему), відомості з техніки безпеки, вимоги до оформлення звіту, контрольні запитання, переліки використаної і рекомендованої літератури, додатки. На відміну від видання 2006 р. [1], друге видання методичних вказівок доповнено лабораторними роботами щодо плавлення вторинної металургійної сировини та рафінування отриманих розплавів для підвищення якості металу.

Лабораторна робота № 1

ОДЕРЖАННЯ ГЛИНОЗЕМУ З БОКСИТІВ ЗА СПОСОБОМ БАЙЄРА

Мета роботи:

− вивчити хімізм і технологію основних стадій отримання глинозему з бокситів за способом Байєра;

− отримати навики проведення в лабораторних умовах процесів вилуговування бокситів, фільтрування пульпи, декомпозиції алюмінатних розчинів, кальцинації гідроксиду алюмінію, випарювання оборотного розчину;

− дослідити вплив температури вилуговування на ефективність обороту і товарний вихід глинозему.

Теоретична частина

Глинозем виготовляють у промисловості різними способами залежно від складу і властивостей вихідної сировини. Всі способи поділяють на лужні, кислотні і комбіновані кислотно-лужні. В даний час практично весь глинозем одержують лужними способами – гідрохімічними, термічними і комбінованими.

Поширене застосування знайшов у промисловості лужний гідрохімічний спосіб Байєра. Способом Байєра переробляють високоякісні боксити з низьким вмістом кремнезему [1-4]. Боксит обробляють лужним розчином. При цьому утворюється розчинний у воді алюмінат натрію. З розчину алюмінату натрію після відокремлення його від нерозчинних сполук (Феруму, Силіцію та ін.) виділяють гідроксид алюмінію. Лужний гідрохімічний спосіб застосовується також для переробки відновленої алунітової руди.

До термічних відносять наступні способи виробництва глинозему: лужне спікання, безлужне спікання, відновне плавлення. За способом лужного спікання глинозем з алюмінієвої руди переводять у лужний алюмінат спіканням руди з необхідними добавками. Одержаний твердий алюмінат далі переводять у розчин. При безлужному спіканні глинозем з алюмінієвої руди переводять в алюмінат кальцію. Одержаний алюмокальцієвий спек переробляють на глинозем. Відновне плавлення засновано на відновленні в електропечі або доменній печі оксидів заліза і частини інших оксидів руди з одержанням феросиліцію або чавуну (побічний продукт) і шлаку, у який переходить оксид алюмінію у вигляді алюмінату кальцію. Зі шлаку потім одержують глинозем. Термічні способи виробництва глинозему використовують для переробки будь-яких видів сировини.

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

залишився, переробляють способом лужного спікання.

У кислотних способах обробкою алюмінієвої руди кислотою (хлоридною, сульфатною, нітратною) одержують розчин алюмінієвої солі, з якої виділяють глинозем. Комбіновані кислотно-лужні способи містять дві гілки – кислотну і лужну. за кислотною гілкою одержують «сирий» оксид алюмінію, тобто глинозем, забруднений домішками. «Сирий» оксид переробляють на чистий глинозем лужним способом.

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

Серед них найбільш проста і розповсюджена технологія переробки бокситів – спосіб Байєра. Спосіб Байєра являє собою замкнутий цикл, в основу якого покладено оборотну хімічну реакцію:

$$Al(OH)_3 + NaOH \leftrightarrow NaAl(OH)_4.$$

Попередньо подрібнений боксит (не більш як 10 % крупністю понад 110 мкм) піддають вилуговуванню впродовж 1–2 год оборотним лужним розчином з каустичним модулем $a_к = 3{,}5$. Для гібситових бокситів, які легко рокладаються, вилуговування відбувається впродовж 1 год за температури близько 100 °С розчинами з концентрацією Na_2O не більш як 150 г/л. Для бокситів, що важко розкладаються, до складу яких входить беміт або діаспор, необхідні жорсткіші умови вилуговування: вилуговування в автоклавах за температури 230 °С, концентрація оборотного розчину 300 г/л Na_2O, добавляння вапна у кількості 3–5 % від маси бокситу.

При вилуговуванні бокситів оборотними розчинами можливий перебіг наступних хімічних реакцій:

а) для гібситу:

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAl(OH)_4, \qquad (1.1)$$

б) для беміту (діаспора):

$$AlOOH + NaOH + H_2O = NaAl(OH)_4. \qquad (1.2)$$

Поряд з основними реакціями (1.1) і (1.2) відбуваються й побічні, зумовлені наявністю у бокситі розчинних домішок та таких, що спричинюють у підсумку втрати Алюмінію і лугу у вигляді гідроалюмосилікату натрію (ГАСН):

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O, \qquad (1.3)$$

$$2Na_2SiO_3 + 2NaAl(OH)_4 = Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O + 4NaOH, \qquad (1.4)$$

$$TiO_2 + NaOH = NaHTiO_3. \qquad (1.5)$$

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

$$3Ca(OH)_2 + 2NaAl(OH)_4 + mNa_2SiO_3 + mH_2O =$$
$$= 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot mSiO_2\cdot(6–2m)H_2O + 2mNaOH + (2m+1)H_2O, \qquad (1.6)$$

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

$$TiO_2 + 2Ca(OH)_2 + (n–2)H_2O = 2CaO \cdot TiO_3 \cdot nH_2O. \quad (1.7)$$

На швидкість і ступінь вилуговування глинозему з бокситу впливають наступні чинники: 1) температура вилуговування; 2) концентрація лугу; 3) каустичні модулі оборотного й алюмінатного розчинів; 4) розмір часточок бокситу після розмелювання; 5) швидкість перемішування пульпи; 6) добавка вапна.

Вилуговування бокситу за низьких температур відбувається в кінетичній області. При високих температурах (вище 200 °С) залежність швидкості від температури виражена значно слабкіше, оскільки вирішальне значення мають дифузійні чинники.

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

$$NaAl(OH)_4 + nAl(OH)_3 = (n+1)Al(OH)_3 + NaOH. \quad (1.8)$$

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

Ефективність процесу декомпозиції оцінюють за величиною виходу глинозему:

$$\eta_{Al_2O_3} = \left(1 - \frac{\alpha_{ал}}{\alpha_{об}}\right) \cdot 100, \quad (1.9)$$

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

$\alpha_{ал}$, $\alpha_{об}$ – каустичні модулі відповідно алюмінатного й оборотного розчинів.

Одержаний гідроксид алюмінію відокремлюють від маточного розчину, промивають, а потім поділяють на дві частини – затравковий і продукційний гідроксид. Затравковий гідроксид алюмінію подають як затравку на декомпозицію нової порції алюмінатного розчину.

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

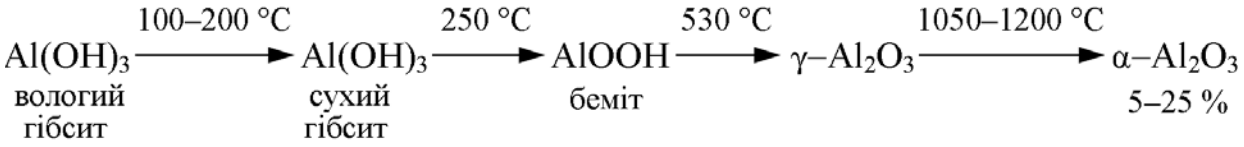
$$E_{об} = n \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{ал}} - \frac{1}{\alpha_{об}}\right) \cdot \frac{102}{62} = n \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{ал}} - \frac{1}{\alpha_{об}}\right) \cdot 1{,}645, \quad (1.10)$$

де n – вміст каустичного лугу $Na_2O_к$ у вихідному розчині, г/л;

102 і 62 – молекулярні маси відповідно Al_2O_3 і Na_2O.

Маточний розчин випарюють з метою збільшення концентрації каустичного лугу для наступного вилуговування.

Продукційний гідроксид після промивання піддають кальцинації – прожарюванню за температури 1050–1200 °С. Під час кальцинації з вихідним гідроксидом алюмінію відбуваються наступні перетворення:



В результаті одержують глинозем, що складається на 5–25 % з α–Al_2O_3 і 95–75 % γ–Al_2O_3, що цілком відповідає вимогам до металургійного глинозему.

Найважливішим показником, що характеризує в цілому процес виробництва глинозему, є товарний вихід η_T – відношення кількості m_1 оксиду алюмінію (Al_2O_3), видобутого в глинозем, до його кількості m_2 у вихідній сировині (бокситі), %:

$$\eta_T = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \qquad (1.11)$$

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

m_2 – кількість Al_2O_3, введеного з бокситом, кг.

Чим вищий товарний вихід, тим менші втрати Al_2O_3 на окремих ділянках і, отже, повніше використовується вихідна сировина.

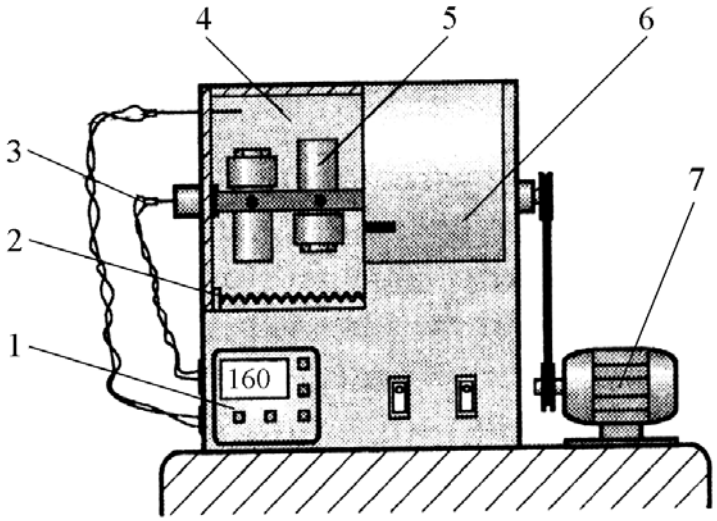
Експериментальна частина

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

Опис установки

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

У камері, яка термостатується, повітряного термостату, що обігрівається ніхромовою спіраллю, із програмним регулятором температури і термопарами підтримується потрібна температура. Автоклавні склянки жорстко закріплені на рамі, що обертається за допомогою електромотора зі швидкістю 20 об/хв.

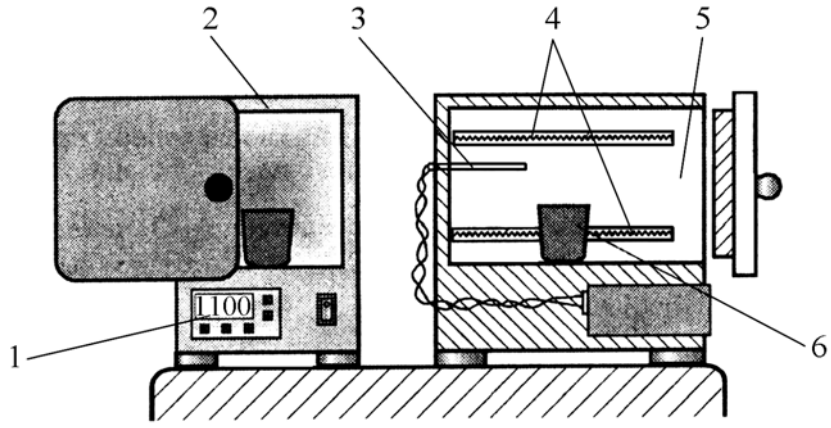


1 – програмний регулятор температури; 2 – ніхромова спіраль; 3– термопара; 4 – камера, що термостатується; 5 – автоклавна склянка; 6 – повітряний термостат; 7 – електромотор

Рисунок 1.1 – Установка для високотемпературного вилуговування

Джерело: [1, с.11]

Кальцинацію гідроксиду алюмінію проводять в муфельній печі, показаній на рис. 1.2. Температура в зоні кальцинації печі підтримується за допомогою програмного терморегулятора, нагрівача з фехраля і термопари. Вихідний підсушений гідроксид алюмінію засипають в тигель, що завантажується в піч.



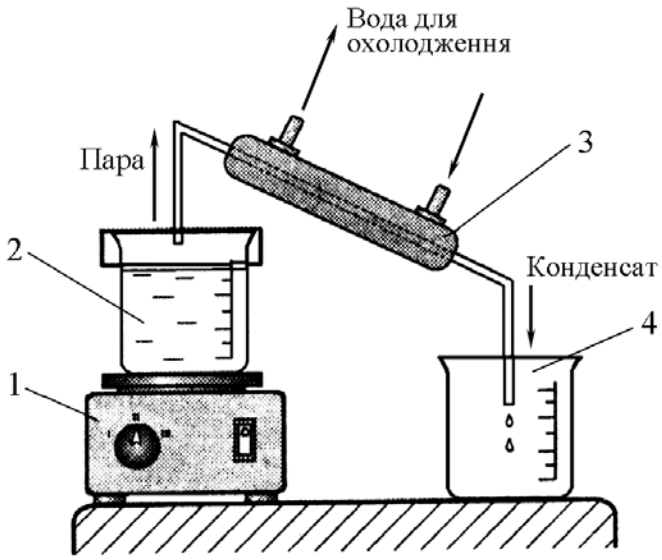
1 – програмний регулятор температури;
2 – муфельна піч; 3 – термопара; 4 – фехралева спіраль;
5 – зона кальцинації; 6 – алундовий тигель

Рисунок 1.2 – Установка для кальцинації

Джерело: [1, с.11]

Процес випарювання проводять на лабораторній електроплитці (рис. 1.3). Оборотний розчин заливають в ємність закриту кришкою з приєднаним

холодильником, що охолоджується проточною водою. Конденсат від випарювання збирається в приймальній ємності.



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

Рисунок 1.3 – Установка для випарювання оборотного розчину
Джерело: [1, с.12]

Порядок проведення роботи

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

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

Дозування бокситу (г) на 1 л оборотного розчину обчислюють за формулою:

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

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

$\alpha_{ал}$, $\alpha_{об}$ – каустичні модулі відповідно алюмінатного й оборотного розчинів;

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

При розрахунку прийняти наступні умови:

а) кремнезем, що міститься в бокситі, повністю переходить у гідроалюмосилікат натрію відповідно до реакцій (1.3) і (1.4) У випадку використання вапна потрібно врахувати кількість кремнезему, що зв’язується в трикальцієвий гідрогранат за реакцією (1.6);

б) каустичний модуль $\alpha_{ал}$ в розчині після вилуговування прийняти рівним 1,8.

Вилуговування бокситу проводять за температур 110 °С і 230 °С впродовж 1 год. Розраховану кількість бокситу помістити в автоклавну

склянку, залити 70 мл оборотного розчину. По закінченні вилуговування відключити установку, отриману пульпу перелити в порцелянову склянку і розбавити водою.

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

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

Визначити в одержаних розчинах концентрації $Na_2O_{заг}$ і Al_2O_3 (додаток А). Розрахувати кількість Al_2O_3, що перейшла в розчин при вилуговуванні (г/л), витрату каустичного лугу й ефективність обороту.

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

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

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

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

Продукційний гідроксид піддати кальцинації в муфельній печі за температури 1100 °С впродовж 1 год. Зважити прожарений глинозем і розрахувати величину його виходу за формулою (1.11).

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

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

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

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

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

x – відсоток зміни концентрації Na_2O, %.

Визначити зміну концентрації Al_2O_3 у результаті процесу випарювання за формулою:

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

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

Оборотний розчин помістити в плоскодонну мірну склянку, зазначити рівні розчину спочатку і по закінченні процесу, закрити кришкою з підключеним холодильником і нагріти. По закінченні випарювання розібрати установку й остудити отриманий оборотний розчин під струменем проточної води до 20 °С.

Визначити в оборотному розчині концентрації $Na_2O_{заг}$, Al_2O_3. Замірити його густину і в'язкість, порівняти з розрахунковими даними.

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

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

Розведення концентрованих розчинів лугу проводити в захисних окулярах і рукавичках.

При роботі з повітряним термостатом користуватися захисними рукавицями.

Автоклавні склянки перед відкриттям остудити до температури 20 °С.

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

Тиглі на кальцинацію поміщати в холодну піч.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт за результатами виконаної лабораторної роботи повинен містити:

− мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ основних технологічних ділянок способу Байєра;

− схеми установок для вилуговування, кальцинації, випарювання;

− вихідні дані (хімічний і фазовий склади вихідного бокситу, розрахунок кількості бокситу, необхідного для вилуговування та ін.);

− результати аналізів розчину після проведення вилуговування на $Na_2O_{заг}$ і Al_2O_3;

− розрахунок видобування глинозему і витрати каустичного лугу на 1 т глинозему;

− розрахунок кількості затравкового гідроксиду алюмінію для проведення декомпозиції;

− результати аналізів розчину після проведення декомпозиції на $Na_2O_{заг}$ і Al_2O_3;

− розрахунок виходу глинозему при декомпозиції;

− розрахунок ефективності обороту;

− розрахунок об'єму води, що випарюється;

− результати заміру густини і в’язкості оборотного розчину;
− розрахунок кількості продукційного і затравкового гідроксиду;
− розрахунок товарного виходу глинозему;
− висновки.

Контрольні запитання

1. Чому висококремениcті боксити недоцільно переробляти за способом Байєра?
2. Які основні реакції відбуваються при вилуговуванні бокситів за способом Байєра?
3. Які основні сполуки, що утворюються під час вилуговування, є джерелом втрат глинозему і лугу?
4. Як впливає концентрація оборотного розчину, величина каустичного модуля оборотного й алюмінатного розчинів, тривалість процесу на швидкість і повноту вилуговування?
5. Як впливає розмір часточок бокситу після розмелювання, добавляння вапна і температура вилуговування на швидкість і повноту вилуговування?
6. Що таке вихід глинозему при декомпозиції? Яка його величина при виконанні цієї роботи і за даними промислової практики?
7. Які основні фактори впливають на швидкість і глибину процесу декомпозиції?
8. Як впливає каустичний модуль і концентрація алюмінатного розчину на швидкість і глибину декомпозиції?
9. З чим зв’язаний розподіл гідроксиду алюмінію на продукційний і затравковий? Які вимоги висувають до обох різновидів?
10. Яка тривалість процесу декомпозиції алюмінатних розчинів? Які шляхи інтенсифікації процесу декомпозиції алюмінатних розчинів?
11. Чому вміст α–Al_2O_3 у металургійному глиноземі повинний бути 5–25 %? До чого приводять відхилення його вмісту від вказаного діапазону?
12. Які причини втрат глинозему та лугу на окремих ділянках виробництва глинозему за способом Байєра?
13. Що характеризує товарний вихід глинозему?

Лабораторна робота № 2

ОДЕРЖАННЯ ГЛИНОЗЕМУ З БОКСИТІВ ЗА СПОСОБОМ СПІКАННЯ

Мета роботи:

− вивчити хімізм і технологію основних стадій отримання глинозему з бокситів за способом спікання;

− отримати навики проведення в лабораторних умовах процесів спікання бокситів, вилуговування спека, фільтрування пульпи, знекремнювання та карбонізації алюмінатних розчинів, кальцинації гідроксиду алюмінію, випарювання оборотного розчину;

− отримати навики визначення в лабораторних умовах товарного виходу глинозему.

Теоретична частина

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

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

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

− нагрівання і спікання шихти, внаслідок чого відбувається перебіг реакцій між компонентами шихти з утворенням основних фаз спека: алюмінату натрію $Na_2O \cdot Al_2O_3$ ($NaAlO_2$), фериту натрію $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ ($NaFeO_2$), ортосилікату кальцію $2CaO \cdot SiO_2$ (Ca_2SiO_4), титанату кальцію $CaO \cdot TiO_2$ ($CaTiO_3$);

− вилуговування спека для переведення корисних компонентів (алюмінату натрію і лугу) в алюмінатний розчин, відокремлення червоного шламу від розчину і промивання шламу;

− очищення алюмінатного розчину від кремнезему (знекремнювання);

− осадження гідроксиду алюмінію з розчину методом карбонізації;

− відокремлення гідроксиду алюмінію від маточного розчину і його промивання;

− кальцинація гідроксиду алюмінію з одержанням товарного глинозему.

У процесі спікання боксито-содово-вапнякової шихти, проведеному в барабанних обертових печах, беруть участь наступні основні компоненти: Al_2O_3, $Na_2O \cdot (Na_2CO_3)$, Fe_2O_3, SiO_2, CaO ($CaCO_3$), TiO_2.

Взаємодія оксиду алюмінію із содою починається при температурі 700 °С і закінчується при 1150 °С утворенням алюмінату натрію за реакцією:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2. \quad (2.1)$$

Взаємодія оксиду заліза із содою при спіканні відбувається з більшою швидкістю, ніж між Al_2O_3 і Na_2CO_3, і закінчується при температурі близько 1100 °С з утворенням фериту натрію за реакцією:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = Na_2O \cdot Fe_2O_3 + CO_2. \quad (2.2)$$

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

$$SiO_2 + 2CaCO_3 = 2CaO \cdot SiO_2 + 2CO_2. \quad (2.3)$$

Оксид титану, що наявний у бокситах, при спіканні вступає у взаємодію з вапняком з утворенням титанату кальцію:

$$TiO_2 + CaCO_3 = CaO \cdot TiO_2 + CO_2. \quad (2.4)$$

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

$Na_2O:(Al_2O_3 + Fe_2O_3) = 1;$

$CaO: SiO_2 = 2;$

$CaO : TiO_2 = 1.$

Таку шихту називають «стехіометрично насиченою».

Якщо соди, що додають у боксито-содово-вапнякову шихту, недостатньо для повного перетворення Al_2O_3 і Fe_2O_3 в алюмінат і ферит натрію, то таку шихту називають «стехіометрично ненасиченою».

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

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

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 + 4H_2O = 2NaAl(OH)_4. \quad (2.5)$$

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

$$Na_2O \cdot Fe_2O_3 + 2H_2O = 2NaOH + \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O. \quad (2.6)$$

Титанат кальцію при вилуговуванні спека не розчиняється.

Ортосилікат кальцію, який є найбільш міцним із силікатів кальцію, в алюмінатних розчинах частково розкладається при вилуговуванні. Тому одержані алюмінатні розчини значною мірою забруднені розчинним гідросилікатом натрію $Na_2SiO_2(OH)_2 \cdot$[реакція (1.3)]. Силіційний модуль розчинів μ_{Si} не перевищує 20–50, що не дозволяє одержати з таких розчинів

глинозем високої якості.

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

На другій стадії знекремнювання розчину ($\mu_{Si} \geq 1000$) процес проводять за наявності добавки $Ca(OH)_2$. При цьому в осад випадає гідрогранат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot (6–2m)H_2O$ [реакція (1.6)]. Розчин відокремлюють від білого шламу (суміш ГАСН і гідрогранату) і піддають карбонізації.

При карбонізації алюмінатний розчин обробляється вуглекислим газом за температури 70–75 °С. Перебіг процесу карбонізації відбувається у два етапи і здійснюється в батареї з'єднаних між собою карбонізаторів.

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

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O, \qquad (2.7)$$

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

$$NaAl(OH)_4 = Al(OH)_3 + NaOH. \qquad (2.8)$$

Після відокремлення від маточного розчину і промивання гідроксид алюмінію піддають кальцинації за температури 1050–1200 °С у барабанних печах або печах киплячого шару. При випаленні гідроксиду алюмінію послідовно протікають процеси сушіння і дегідратації гідроксиду алюмінію та прожарювання оксиду алюмінію, що супроводжуються частковою перекристалізацією $\gamma–Al_2O_3$ у $\alpha–Al_2O_3$:

$$Al(OH)_3 \xrightarrow{100–200\ °C} Al(OH)_3 \xrightarrow{250\ °C} AlOOH \xrightarrow{530\ °C} \gamma–Al_2O_3 \xrightarrow{1050–1200\ °C} \alpha–Al_2O_3$$

вологий гібсит; сухий гібсит; беміт; 5–25 %

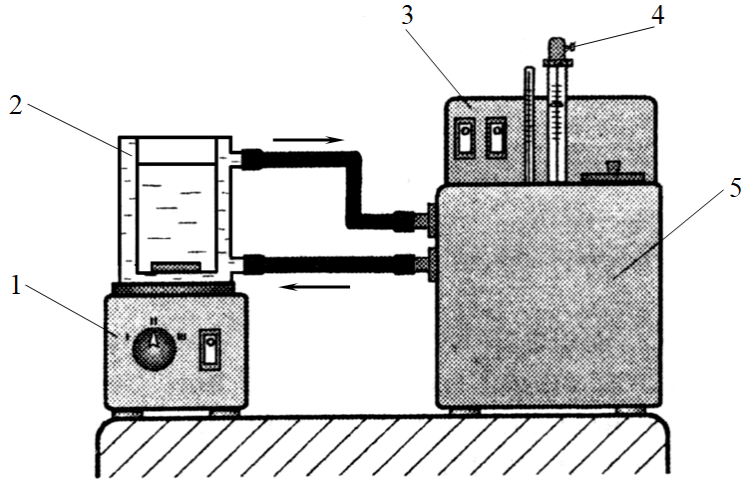
Експериментальна частина

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

Опис установки

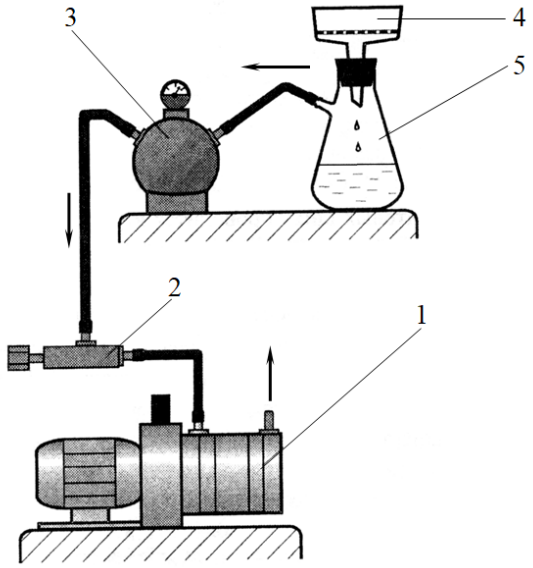
Спікання бокситових шихт виконується в муфельній печі з регульованою робочою температурою до 1200 °С (рис. 1.2).

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



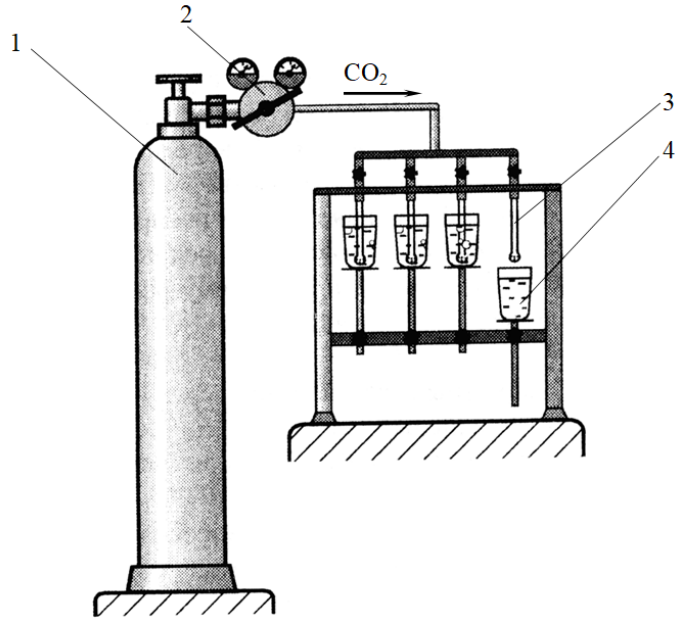
1 – магнітна мішалка; 2 – склянка, що термостатується;
5 – терморелe; 4 – контактний термометр; 5 – термостат
Рисунок 2.1 – Установка для низькотемпературного вилуговування
Джерело: [1, с.22]

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



1 – вакуум-насос; 2 – редуктор; 3 – бустерна
ємність;4 –лійка Бюхнера; 5 – колба Вюрца
Рисунок 2.2 – Установка для вакуумного фільтрування
Джерело: [1, с.22]

Карбонізацію алюмінатного розчину проводять на установці для карбонізації (рис. 2.3). В алюмінатний розчин, що знаходиться в скляній склянці, з балона через диспергатор пропускається вуглекислий газ. Витрата газу регулюється редуктором.



1– балон з вуглекислотою; 2 – редуктор;
3 – диспергатор; 4 – скляна склянка
Рисунок 2.3 – Установка для карбонізації
Джерело: [1, с.23]

Кальцинацію гідроксиду алюмінію проводять у муфельній печі (рис. 1.2). У печі підтримується потрібна температура за допомогою програмного регулятора температури і термопари. Вихідний підсушений гідроксид алюмінію засипається в тигель, що потім ставиться в піч.

Порядок проведення роботи

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

Розрахувати шихту для спікання, виходячи з наступних мольних співвідношень:

$Na_2O : (Al_2O_3 + Fe_2O_3) = 1$;

$CaO : SiO_2 = 2$;

$CaO : TiO_2 = 1$.

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

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

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

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

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

Замірити загальний об’єм отриманого розчину. Після ретельного перемішування відібрати 10 мл для аналізу і визначити концентрацію Al_2O_3 і $Na_2O_к$ у розчині за методиками, що надані у додатку А.

За концентраціями Al_2O_3 і $Na_2O_к$ і за об’ємом розчину розрахувати каустичне відношення розчину і видобування глинозему і лугу при вилуговуванні.

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

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

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

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

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

Розведення концентрованих розчинів лугу проводити в захисних окулярах і рукавичках.

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

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

Тиглі на спікання і кальцинацію поміщати в холодну піч.

Вимоги до звіту

Звіт за результатами виконаної лабораторної роботи повинен містити:

− мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ основних технологічних ділянок способу спікання;

− схеми установок, використаних у роботі;

− вихідні дані (склад бокситу, вапняку, соди);

− технологічні параметри процесів (умови «насиченої» шихти,

температури, концентрації основних компонентів спека і розчинів, каустичний модуль та ін.);

− розрахунок шихти на 10 г бокситу (розрахунок кількості соди, вапняку для зв'язування оксидів алюмінію, заліза, силіцію і титану у відповідні сполуки);

− розрахунок кількості спека і його склад за окремими сполуками (%);

− розрахунок кількості лугу на вилуговування спека;

− розрахунок товарного виходу глинозему (%).

Контрольні запитання

1.°Чому спосіб спікання може бути використаний для будь-якого виду алюмінієвої сировини?
2. Яку шихту називають «стехіометрично насиченою»?
3. Які основні складові спека? При яких температурах завершується їх утворення?
4. Що відбувається з основними компонентами спека під час його вилуговування?
5. Які апарати застосовуються для вилуговування спека?
6. Які сполуки є джерелом вторинних втрат глинозему і лугу?
7. Як здійснюється процес знекремнювання алюмінатного розчину?
8. У чому сутність карбонізації?
9. У яких галузях застосовується глинозем?
10. Які вимоги висуваються до металургійного глинозему?

Лабораторна робота № 3

ОДЕРЖАННЯ ГЛИНОЗЕМУ З НЕФЕЛІНУ ЗА СПОСОБОМ СПІКАННЯ

Мета роботи:

− вивчити хімізм і технологію основних стадій отримання глинозему з нефелінів за способом спікання;

− отримати навики проведення в лабораторних умовах процесів спікання нефелінів, вилуговування спека, фільтрування пульпи, знекремнювання та карбонізації алюмінатних розчинів, кальцинації гідрату алюмінію, випарювання оборотного розчину;

− отримати навики визначення в лабораторних умовах товарного виходу глинозему.

Теоретична частина

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

У порівнянні з бокситом нефелінові руди і концентрати характеризуються відносно невеликим вмістом оксиду алюмінію (до 30%) при високому вмісті кремнезему (більш 40%). Однак при комплексній переробці нефелінової сировини раціонально використовуються всі його складові і поряд із глиноземом одержують соду, поташ і високоякісний цемент. Це робить переробку нефелінової сировини економічно доцільною, незважаючи на порівняно низький вміст у ньому глинозему.

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

− виробництво глинозему з одержанням як побічних продуктів содово-поташного розчину і нефелінового шламу;

− виробництво соди і поташу із содово-поташного розчину;

− виробництво цементу з нефелінового шламу.

Різниця в технологічних схемах виробництва глинозему за способом спікання з бокситової і нефелінової сировини обумовлюється їхнім хімічним складом, представленим в основному натрієво-калієвим алюмосилікатом $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Наявність у сировині лугу виключає необхідність введення в шихту для спікання соди, як у випадку переробки бокситів.

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

− готування двокомпонентної вапняково-нефелінової шихти;

− спікання шихти при температурі 1250–1300 °С, внаслідок чого відбувається перебіг реакцій між компонентами шихти з утворенням алюмінатів натрію і калію і двокальцієвого силікату;

− вилуговування спека для переведення корисних компонентів в алюмінатний розчин;

− відокремлення шламу від розчину і промивання;

− знекремнювання алюмінатного розчину;

− осадження з нього гідроксиду алюмінію методом карбонізації;

− відокремлення гідроксиду алюмінію від маточного розчину, промивання;

− кальцинація гідрату алюмінію з метою одержання товарного глинозему.

При переробці малозалізистих нефелінів (не більш 3–4% Fe_2O_3) застосовується «ненасичена» шихта. У такій шихті луг (у вигляді соди) на зв'язування оксиду заліза не дозується.

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

$$(Na,K)_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 = \\ = (Na,K)_2O\cdot Al_2O_3 + 2(2CaO\cdot SiO_2) + 4CO_2. \quad (3.1)$$

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

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

Спек вилуговують обіговим содово-лужним розчином. При вилуговуванні алюмінат калію переходить у розчин так само легко, як і алюмінат натрію (реакція (2.5)). Ферит натрію піддається гідролізові (реакція (2.6)). Алюмінати кальцію в содових розчинах розкладаються:

$$CaO\cdot Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CaCO_3.$$

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

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

спікання.

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

Експериментальна частина

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

Опис установки

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

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

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

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

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

Порядок проведення роботи

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

Розрахувати шихту, виходячи з наступних мольних співвідношень:

а) для «насиченої» шихти:

$(Na_2O + K_2O):(Al_2O_3 + Fe_2O_3) = 1$;

$CaO : SiO_2 = 2$;

б) для «ненасиченої» шихти:

$CaO: SiO_2 = 2$.

Розрахувати склад спека за окремими сполуками (у відсотках за кожним

компонентом спека).

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

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

$$\alpha_к = \frac{Na_2O + (Na, K)_2O}{Al_2O_3} = 1{,}5 .$$

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

Замірити загальний об’єм отриманого розчину. Після ретельного перемішування відібрати 10 мл для аналізу і визначити концентрації Al_2O_3 і $Na_2O_к$ у розчині за методиками, що надані у додатку А.

За концентраціями Al_2O_3 і $Na_2O_к$ і за об’ємом розчину розрахувати каустичне відношення в ньому, видобування глинозему і лугу при вилуговуванні.

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

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

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

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

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

Розведення концентрованих розчинів лугу проводити в захисних окулярах і рукавичках.

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

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

Тиглі на спікання і кальцинацію поміщати в холодну піч.

Вимоги до звіту

Звіт за результатами виконаної лабораторної роботи повинен містити:

− мету роботи, короткий опис теоретичних основ основних технологічних ділянок способу спікання для одержання глинозему з нефелінів;

− схеми установок, використаних у роботі;

− вихідні дані (склад нефеліну, вапняку, соди);

− технологічні параметри процесів (умови розрахунку шихти, температури, концентрації основних компонентів спека і розчинів, каустичний модуль, ін.);

− розрахунок шихти на 10 г нефеліну (визначення кількості соди, вапняку для зв'язування оксидів алюмінію, заліза, силіцію у відповідні сполуки);

− розрахунок кількості спека і його склад за окремими сполуками (%);

− розрахунок лугу на вилуговування спека;

− розрахунок товарного виходу глинозему (%).

Контрольні запитання

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

Лабораторна робота № 4

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ВИПЛАВКА АЛЮМІНІЮ

***Мета роботи*:**

− вивчити теоретичні основи та технологію електролітичної виплавки алюмінію з кріоліто-глиноземних розплавів;

− отримати навики проведення в лабораторних умовах процесу електролітичного одержання алюмінію з кріоліто-глиноземних розплавів;

− встановити залежність виходу алюмінію за струмом і за енергією від технологічних чинників процесу електролізу;

− отримати навики визначення в лабораторних умовах питомої витрати електроенергії на проведення електролізу кріоліто-глиноземних розплавів.

Теоретична частина

Алюміній одержують електролізом глинозему, розчиненого в розплавленому кріоліті при температурі 950–965 °С. Кріоліто-глиноземні розплави дуже агресивні, тому футеровку електролізера виконують з вуглецевих блоків і плит. Черінь електролізера з розташованим на ньому шаром розплавленого алюмінію служить катодом. Над алюмінієм знаходиться шар рідкого електроліту з частково зануреним у нього вуглецевим анодом (що самообпалюється або попередньо обпаленим). Алюміній, що виділяється на катоді, періодично видаляється за допомогою вакуум-ковша, а кисень окисляє вуглець анода з утворенням CO і CO_2.

Кріоліт являє собою комплексну сполуку Na_3AlF_6 або $3NaF \cdot AlF_3$, що конгруентно (без розкладання) плавиться при 1009 °С. Молярне відношення NaF/AlF_3 називається кріолітовим відношенням (к.в.). На практиці воно є основною характеристикою складу електроліту. Кріоліт є розчинником глинозему, не піддається електролізові й утворює з 8–10 % Al_2O_3 евтектику при температурі 963 °С.

Глинозем, що надходить на електроліз, являє собою суміш α– і γ–Al_2O_3 і містить 25–30 % α–Al_2O_3 (корунду). Це забезпечує швидке розчинення глинозему в електроліті і оберігає його від поглинання вологи при транспортуванні і збереженні.

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

Температура початку кристалізації промислового електроліту може бути знайдена за рівнянням:

$$t_{пк} = 1011{,}7 - 0{,}1453 \cdot (AlF_{3надл})^2 - 1{,}94 \cdot 10^{-4} \cdot (AlF_{3надл})^4 -$$

$$– 7{,}088\cdot(Al_2O_3) + 0{,}214\cdot(Al_2O_3)^2 – 2{,}898\cdot(CaF_2) — 5{,}167\cdot(MgF_2), \qquad (4.1)$$

де $(AlF_{3надл})$, (Al_2O_3), (CaF_2), (MgF_2) – масова частка компонента у складі електроліту, %.

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

$$Na_3AlF_6 + Al_2O_3 \leftrightarrow 3NaAlOF_2 \leftrightarrow 3Na^+ + 3AlOF_2^-.$$

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

В елементарний електрохімічний процес залучаються 3 моль глинозему:

$$3Na_3AlF_6 + 3Al_2O_3 = 9Na^+ + 9AlOF_2^-.$$

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

$$9Na^+ + 3AlOF_2^- + 6e = 2Al + 6NaF + Na_3AlO_3.$$

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

$$6AlOF_2^- – 6e = 1{,}5O_2 + 4AlF_3 + Al_2O_3.$$

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

$$3CO_2 + 3AlF = AlF_3 + 3CO + Al_2O_3.$$

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

$$CO_2 + C \leftrightarrow 2CO.$$

При інтенсивному перемішуванні електроліту протікає взаємодія:

$$6NaF + Na_3AlO_3 + 4AlF_3 = 3Na_3AlF_6 + Al_2O_3.$$

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

$$Al_2O_3 + yC \leftrightarrow 2Al + (3 – y)CO_2 + (2y – 3)CO.$$

Катодний процес ускладнюється двома явищами:

1) розчиненням одержаного алюмінію в електроліті:

– у кислих електролітах $2Al + AlF_3 = 3AlF$,

– у нейтральних і лужних електролітах $Al + 3NaF = 3Na + AlF_3$;

2) розрядом натрію з алюмінієм.

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

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

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

$$4F^- - 4e + C = CF_4$$

або

$$2AlF_6^{3-} - 6e + 1{,}5C = 2AlF_3 + 1{,}5CF_4$$

і спостерігається анодний ефект – періодично виникаючий іскровий анодний розряд. Добавка нової порції глинозему усуває анодний ефект і відновлює нормальний хід електролізу.

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

$$\eta_т = 100 \cdot m_{Me(ф)} / m_{Me(т)}, \qquad (4.2)$$

де $m_{Me(ф)}$ і $m_{Me(т)}$ – маса металу, одержаного практично і теоретично можливого, г.

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

$$\eta_{e(т)} = \gamma \cdot I/(I \cdot U_{розкл}) = \gamma/U_{розкл}, \text{ г/(Вт·год.)}, \qquad (4.3)$$

$$\eta_{e(ф)} = \gamma \cdot I \cdot \eta_т/(I \cdot U_{ср}) = \gamma \cdot \eta_т/U_{ср}, \text{ г/(Вт·год.)}, \qquad (4.4)$$

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

I – сила струму, А;

$\eta_т$ – вихід за струмом, частки;

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

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

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

Приклад розрахунку шихти

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

Розв’язання

Розрахунок проводимо на 100 г шихти.

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

Для цього складемо і вирішимо систему рівнянь:

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

$(NaF)/(AlF_3) = 0{,}5 \cdot$к.в.

Тоді маємо:

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

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

Після перетворень одержимо:

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

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

Підставивши числові значення, одержимо:

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

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

Визначаємо вміст кріоліту:

210 Na_3AlF_6 містить 126 NaF,

х г Na_3AlF_6 містить 47,48 г NaF.

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

Кількість AlF_3, зв’язаного з NaF, у кріоліті:

$$79{,}13 – 47{,}48 = 31{,}65 \text{ г.}$$

Тоді кількість надлишкового $AlF_{3надл}$:

$$36{,}52 – 31{,}65 = 4{,}87 \text{ г.}$$

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

Визначаємо температуру початку кристалізації електроліту за формулою (4.1):

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

Розраховуємо температуру електролізу, якщо температура перегріву складає 20 градусів:

$$t_{ел} = 931{,}6 + 20 = 951{,}6 \text{ °C.}$$

Експериментальна частина

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

Опис установки

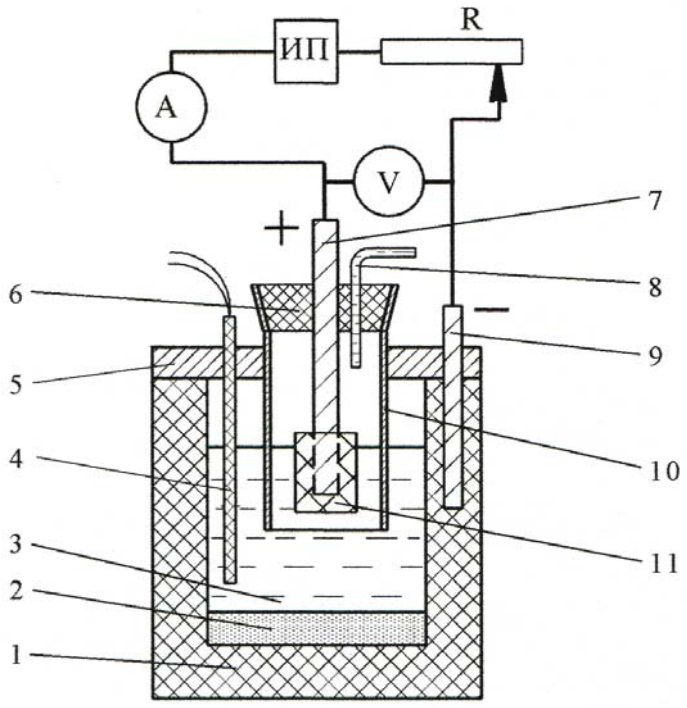
Електролітичне одержання алюмінію з кріоліто-глиноземних розплавів відбувається у комірці (рис. 4.1).

Електрохімічна комірка для одержання алюмінію є графітовою склянкою, що є катодом. Усередині склянки підвішений графітовий стрижень, що є анодом. Підведення струму до анода і катода здійснюється за допомогою

сталевих стрижнів. Комірка живиться постійним струмом від випрямлювача ВСА–5К. Комірка поміщається в електропіч Таммана, температура в якій контролюється вольфрам-молібденовою термопарою.

Порядок проведення роботи

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



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

Рисунок 4.1 – Схема електрохімічної комірки для одержання алюмінію
Джерело: [1, с.38]

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

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

Ввімкнути випрямлювач і регулятором напруги встановити необхідну силу струму з розрахунку забезпечення анодної густини 0,7 А/см^2. Проводити електроліз протягом 1 години, записуючи через кожні 15 хвилин показання

амперметра і вольтметра.

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

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

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

За результатами досліду провести необхідні розрахунки і заповнити таблицю 4.1.

Таблиця 4.1 – Експериментальні дані щодо електролітичного одержання алюмінію з кріоліто-глиноземних розплавів

Час, год	Сила струму, А	Напруга, В	Маса отриманого металу, г	Вихід за струмом, %	Вихід на одиницю енергії, г/кВт·год		Вихід за енергією, %	Питома витрата енергії, кВт·год /кг
					теоретичний	практичний		

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

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Електроліз кріоліто-глиноземних розплавів зв’язане з виділенням шкідливих парів і газів, повинне проводитися під тягою у витяжній шафі зі ввімкненою вентиляцією.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Вимоги до звіту

Звіт за результатами виконаної лабораторної роботи повинен містити:

− мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ процесу електролітичної виплавки алюмінію з кріоліто-глиноземних розплавів;

− схему лабораторної установки;

− вихідні дані (склад шихти, розрахунок витрати компонентів шихти для готування електроліту, розрахунок температури електролізу та ін.);

− розрахунок виходу Алюмінію за струмом;

− розрахунок виходу Алюмінію на одиницю енергії (теоретичний і фактичний);

− розрахунок виходу Алюмінію за енергією;

− розрахунок питомої витрата енергії при електролізі кріоліто-глиноземних розплавів;

− висновки.

Контрольні запитання

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

Лабораторна робота № 5

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ РАФІНУВАННЯ АЛЮМІНІЮ

Мета роботи:

− вивчити теоретичні основи та технологію електролітичного рафінування алюмінію;

− отримати навики проведення в лабораторних умовах процесу електролітичного рафінування алюмінію;

− встановити вплив основних технологічних параметрів процесу рафінування на його техніко-економічні показники.

Теоретична частина

Електролізом кріоліто-глиноземних розплавів отримують алюміній-сирець, що містить не більше 99,80–99,85 % Алюмінію. Зазвичай технічний алюміній містить 99,5–99,7 % Алюмінію.

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

− металеві, що переходять із сировини (Ферум, Силіцій, Титан, Натрій, Кальцій);

− неметаліві, що захоплюються механічно при видаленні металу з ванн (електроліт, глинозем, карбід Алюмінію, вугільні часточки);

− газоподібні (переважно Гідроген).

Від неметалевих і газоподібних домішок, а також від Натрію і Кальцію Алюміній очищають переплавленням, фільтрацією, продуванням Хлором. Домішки більш електропозитивних металів, ніж Алюміній, видаляють електролітичним рафінуванням.

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

Електролізер для одержання АВЧ методом тришарового рафінування від звичайного електролізера відрізняється спеціальною конструкцією зі зворотним розташуванням електродів. У електролізері є три шари. Технічний алюміній, що містить 0,4–1,0 % домішок (в основному Ферум, Силіцій), сплавляють з 30–40 % Купруму і такий метал утворює на черені електролізера анодний сплав із густиною 3,2–3,5 г/см^3 (нижній шар). Рафінований алюміній, рідкий шар якого накопичується на поверхні ванни (густина 2,3 г/см^3), є катодом електролізера. Між катодним і анодним металами розташований шар розплавленого електроліту (густина 2,7 г/см^3), що містить 40–45 % Na_3AlF_6 (к.в. = 1,5–2,2), 55–60 % $BaCl_2$. Для збільшення електропровідності електроліту в нього вводять 2–4 % NaCl. Температура плавлення електроліту становить 670–730 °С. Процес здійснюють за температури електроліту близько 760–810 °С.

Електролітичне рафінування полягає в тому, що під час анодного розчинення в електроліт у вигляді йонів переходять Алюміній і більш електронегативні, ніж він, домішки металів (Натрій, Кальцій, Магній). Основна

анодна реакція:

$$Al - 3\bar{e} = Al^{3+}.$$

Більш електропозитивні домішки (Ферум, Силіцій, Купрум, Манган, Галій та ін.) анодно не розчиняються і залишаються в анодному сплаві. Йони Алюмінію розряджаються на катоді і утворюють верхній шар чистого Алюмінію:

$$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al.$$

Йони більш електронегативних, ніж Алюміній, металів залишаються в електроліті, тому що потенціал їхнього розряду вищий, ніж Алюмінію.

Теоретично процеси, перебіг яких відбувається на електродах, енергетично урівноважені. Однак їхній перебіг пов'язаний з виникненням електрорушійної сили (е.р.с.) поляризації концентраційного типу, що визначається наявністю двох електрохімічних ланцюгів.

Перший ланцюг (амальгамного типу) виникає внаслідок різних концентрацій Алюмінію в катодному металі та в анодному сплаві. Величина е.р.с. поляризації цього ланцюга:

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

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

Другий ланцюг виникає внаслідок підвищеної концентрації йонів Алюмінію в електроліті поблизу анода і зменшеної – поблизу катода, порівняно із середнім вмістом йонів Алюмінію в об'ємі електроліту. Величина е.р.с. поляризації цього ланцюга:

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

де a_1', a_2'– активність йонів Алюмінію відповідно біля поверхні анода і катода.

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

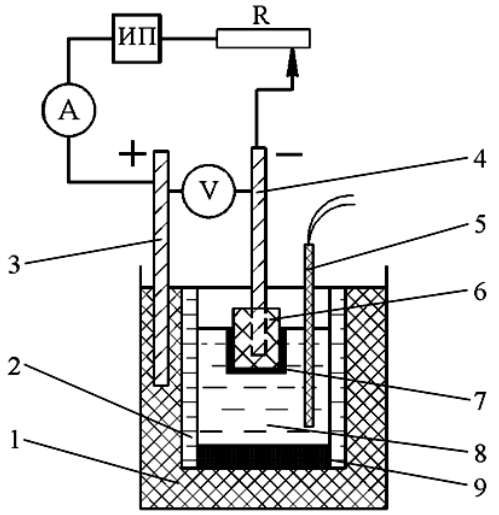
Електролітичне рафінування здійснюють за температури електроліту 760–810 °С і густині струму 0,5–0,6 А/см^2. Робоча напруга на ванні становить 5,5–6,0 В. Катодний вихід за струмом при електролітичному рафінуванні алюмінію близько 95–97 %. Витрата електроенергії сталого струму для одержання 1 кг алюмінію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

Експериментальна частина

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

Опис установки

Електрохімічна комірка для рафінування алюмінію є графітовим тиглем з електроізолюючою контактною вставкою з кварцевого скла, що має отвір у днищі (рис. 5.1).



1 – графітовий тигель; 2 – кварцева трубка; 3 – анодний струмопідвід; 4 – катодний струмопідвід; 5 – термопара; 6 – графітовий катод; 7 – корольки чистого алюмінію; 8 – розплавлений електроліт; 9 – анодний сплав

Рисунок 5.1 – Схема електрохімічної комірки для електролітичного рафінування алюмінію

Джерело: [1, с.44]

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

Порядок проведення роботи

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

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

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

Після наплавлення електроліту на днище комірки занурити просушений і підігрітий корольок анодного сплаву. Встановити в комірці задану температуру

процесу (750–810 °С). Підключити катод і анод до ланцюга сталого струму, дотримуючи полярності. Приєднати амперметр і вольтметр, ввімкнути випрямляч. Регулятором блоку живлення встановити необхідну силу струму із розрахунку анодної густини струму i_a=0,5–0,6 А/см^2. Електроліз проводити одну годину, підтримувати постійною силу струму і через кожні 10 хв записувати показання вольтметра.

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

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

За результатами досліду провести необхідні розрахунки і заповнити таблицю 5.1.

Таблиця 5.1 – Експериментальні дані щодо електролітичного рафінування алюмінію

Час, год	Сила струму, А	Напруга, В	Маса отриманого металу, г	Вихід за струмом, %	Вихід за енергією, г/кВт·год		Маса анодного сплаву, г	
					теоретичний	практичний	до досліду	після досліду

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

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

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

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

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

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

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

При перенесенні тиглів і інших ємностей з розплавом необхідно

користуватися справними інструментами і пристосуваннями, щоб виключити падіння цих ємностей.

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

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

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

Вимоги до звіту

Звіт за результатами виконаної лабораторної роботи повинен містити:

− мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ процесу електролітичного рафінування алюмінію;

− схему лабораторної установки;

− вихідні дані (склад шихти, розрахунок витрати компонентів шихти для готування електроліту, анодного сплаву та ін.);

− розрахунок виходу Алюмінію за струмом;

− розрахунок виходу Алюмінію на одиницю енергії (теоретичний і фактичний вихід);

− розрахунок виходу Алюмінію за енергією;

− розрахунок питомої витрата енергії під час електролітичного рафінування технічного алюмінію;

− висновки.

Контрольні запитання

1. Чому спосіб електролітичного рафінування алюмінію називають тришаровим?
2. Для чого технічний алюміній сплавляють з міддю?
3. Яка роль хлориду барію в електроліті?
4. Який склад мають електроліт та анодний сплав при електролітичному рафінуванні алюмінію?
5. Які основні електродні реакції відбуваються при рафінуванні алюмінію?
6. Які домішки накопичуються в анодному сплаві?
7. Чим відрізняється електролізер для рафінування алюмінію від звичайного алюмінієвого електролізера?
8. Які е.р.с. поляризації виникають при електролітичному рафінуванні алюмінію?
9. Поясніть принцип електролітичного рафінування алюмінію.
10. Які властивості Алюмінію поліпшуються в результаті електролітичного рафінування?
11. Які домішки містяться в алюмінії-сирці?
12. Від яких домішок неможливо очистити технічний алюміній продуванням Хлором і переплавлянням?

Лабораторна робота № 6

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОДЕРЖАННЯ МАГНІЮ

Мета роботи:

− вивчити фізико-хімічні основи та технологію електролітичної виплавки магнію;

− отримати навики проведення в лабораторних умовах процесу електролітичного одержання магнію;

− встановити вплив основних технологічних параметрів процесу електролізу магнію на його техніко-економічні показники.

Теоретична частина

Металевий магній одержують електролізом розплавлених хлоридів, що містять $MgCl_2$. Сировиною для виробництва магнію в основному є карналіт $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$, рідше бішофіт $MgCl_2{\cdot}6H_2O$, що попередньо зневоднюють до вмісту вологи не більш 0,1 %. При виробництві титану магнієтермічним способом одержують як побічний продукт безводний хлорид магнію, який використовують для одержання магнію електролізом.

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

$$MgCl_2{\cdot}6H_2O \xrightarrow{117\ ^\circ C} MgCl_2{\cdot}4H_2O \xrightarrow{185\ ^\circ C} MgCl_2{\cdot}2H_2O \xrightarrow{242\ ^\circ C} MgCl_2{\cdot}H_2O.$$

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

$$MgCl_2{\cdot}H_2O \xrightleftharpoons{304–554\ ^\circ C} MgOHCl + HCl. \qquad (6.1)$$

При 554 °С починається термічне розкладання гідроксохлориду магнію:

$$MgOHCl \xrightleftharpoons{554–700\ ^\circ C} MgO + HCl. \qquad (6.2)$$

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

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

$$MgO + C + Cl_2 = MgCl_2 + CO. \quad (6.3)$$

Одержаний безводний карналіт, що містить 49–52 % $MgCl_2$ і 0,65–0,80 % Mg, надходить на електроліз.

Для електролітичного одержання магнію застосовують два види електролітів: калієвий і натрієво-калієвий (табл. 6.1). Калієвий електроліт використовують при живленні електролізера зневодненим карналітом, а натрієво-калієвий – при завантаженні в електролізер безводного хлориду магнію, що надходить з титанового виробництва.

Порівняно невисока температура початку плавлення електрліту дозволяє здійснювати процес електролізу магнію при 680–720 °С. Оптимальна різниця між густиною електроліту і розплавленого магнію (1,53 г/см^3 при 700 °С) складає 0,03–0,15 г/см^3. Для збільшення густини електроліту в нього додають $CaCl_2$ або $BaCl_2$.

Таблиця 6.1 – Характеристика застосовуваних електролітів

Характеристика	Електроліт			
	калієвий	натрієво-калієвий	натрієво-кальцієвий	натрієво-барієвий
Склад, %:				
$MgCl_2$	5–12	10–20	7–13	15–20
NaCl	10–20	35–50	45–55	55–60
KCl	65–85	30–45	4–8	10–15
$CaCl_2$	1–5	до 10	30–40	–
$BaCl_2$	–	до 5	–	15–30
Температура початку кристалізації, °С	650–660	625–650	575–625	675–700
Густина, г/см^3	1,56	1,59–1,63	1,73	1,83–1,90
Питома електропровідність, Ом$^{-1}$·см$^{-1}$	1,70–1,73	2,00–2,15	2,05–2,10	2,30–2,32
В’язкість, кПа·с	1,35	1,60–1,61	2,10	1,60
Вихід за струмом, %	76–80	84,5–85,9	77,5–83,2	81–83

У магнієвому електролізері протікає реакція розкладання:

$$MgCl_2 = Mg + Cl_2. \quad (6.4)$$

Напруга розкладання $MgCl_2$ в електроліті, що містить 10–20 % $MgCl_2$, дорівнює 2,7–2,8 В. Рідкий магній виділяється на сталевому катоді:

$$Mg^{2+} + 2e = Mg,$$

а хлор – на графітовому аноді:

$$2Cl^- - 2e = 2Cl_2.$$

Волога, що потрапила в електроліт, за рахунок погано зневодненої сировини й у результаті взаємодії розплаву з вологою повітря викликає ряд

шкідливих побічних процесів: вода піддається електролітичному розкладанню; кисень, що виділяється на аноді, взаємодіє з вуглецем анода з утворенням CO та CO_2 і спричинює швидке спрацювання анодів; на розкладання води витрачається додаткова електроенергія.

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

$$Mg + H_2O = Mg + H_2. \quad (6.5)$$

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

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

Експериментальна частина

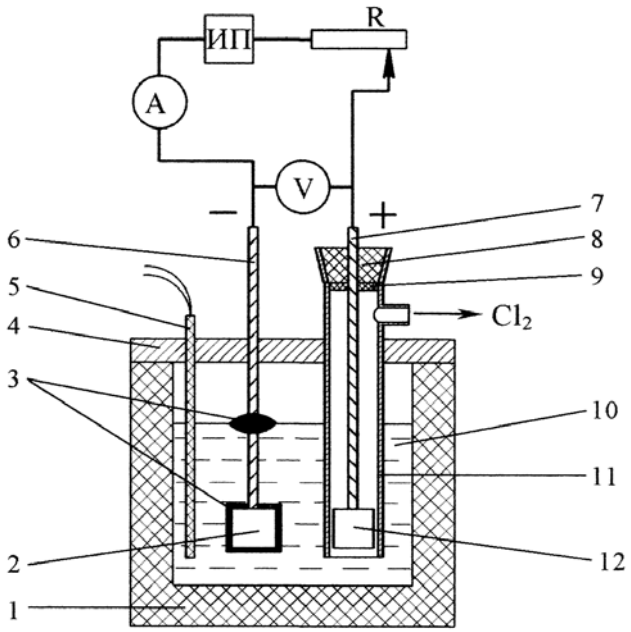
Прилади і матеріали: шахтна піч опору СШОЛ–11,6 12–М3; набір плавильного інструмента; чавунна виливниця; технічні ваги з важками; електрохімічна комірка для електролітичної виплавки магнію; набір просушених солей; захисні окуляри; рукавиці.

Опис установки

Схема електрохімічної комірки для електролітичного одержання магнію наведена на рис. 6.1. Електрохімічною коміркою є графітовий тигель, що поміщений в електричну піч опору. Катодом є сталева пластинка. Анод виконано із графітового стрижня, що поміщений в кварцеву трубку, що є діафрагмою і відокремлює магній від хлору. Зверху трубка закрита гумовою пробкою, через середину якої виводиться сталевий анодний струмопідвід. Для запобігання обгорання і руйнування пробки знизу до неї кріпиться фторопластова прокладка. Нагорі в кварцевій діафрагмі є відвідна трубка для хлору. В комірку вставляється в кварцевому чохлі платино-платинородієва термопара Зверху комірка закривається загальною кришкою із шамоту. Постійний струм до електродів подається від регульованого випрямляча.

Порядок проведення роботи

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



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

Рисунок 6.1 – Схема електрохімічної комірки для одержання магнію
Джерело: [1, с.52]

Завантажити в комірку наважку суміші солей (NaCl, KCl та ін.). Помістити комірку у піч, попередньо нагріту до робочої температури 700 °С.

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

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

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

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

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

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

Після видалення магнію з електроліту вимкнути піч і вилити розплав у

підігріту виливницю. Після охолодження електроліт подрібнити у порцеляновій ступці, відібрати корольки металу і зважити загальну кількість одержаного магнію**.**

Остиглі корольки магнію витягти і зважити.

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

Таблиця 6.1 – Експериментальні дані щодо електролітичного одержання магнію

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

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Електролітичне одержання магнію з розплавлених солей зв’язане з виділенням шкідливих парів і газів, повинне проводитися під тягою у витяжній шафі зі ввімкненою вентиляцією.

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

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

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

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

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

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

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

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

Вимоги до звіту

Звіт за результатами виконаної лабораторної роботи повинен містити:

− мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ процесу

електролітичної виплавки магнію;

− схему лабораторної установки;

− вихідні дані (склад шихти, розрахунок витрати компонентів шихти для готування електроліту й ін.);

− розрахунок виходу Магнію за струмом;

− розрахунок виходу Магнію за енергією;

− розрахунок питомої витрата енергії для електролітичного одержання магнію;

− висновки.

Контрольні запитання

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

Лабораторна робота № 7

ПЛАВЛЕННЯ ВТОРИННОЇ АЛЮМІНІЄВОЇ СИРОВИНИ

***Мета роботи*:**

– вивчити шихтування і технологію плавлення вторинної алюмінієвої сировини на алюмінієві сплави;

– отримати навики проведення в лабораторних умовах процесу плавлення вторинної алюмінієвої сировини з отриманням алюмінієвих сплавів.

Теоретична частина

Алюмінієвими називають сплави, основними компонентами яких є Алюміній. Для підвищення властивостей алюмінію до нього додають мідь, магній, манган, силіцій, цинк, берилій, титан та ін.

За способом виготовлення заготовок і виробів алюмінієві сплави поділяють на ливарні, деформівні та спечені.

Ливарні сплави, призначені для виготовлення фасонних виливків, повинні мати такі властивості: високу рідкоплинність, малу схильність до утворення розсіяних усадкових порожнин і кристалізаційних тріщин. Хімічний склад і галузі застосування ливарних алюмінієвих сплавів досить різноманітні. Залежно від вмісту основних компонентів ці сплави відповідно до ДСТУ 2839 (ГОСТ 1583) поділяють на п’ять груп:

а) на основі системи Алюміній–Силіцій–Магній (АК12 (АЛ2), АК9, АК9ч (АЛ4), АК7, АК7ч (АЛ9) та ін.);

б) на основі системи Алюміній–Силіцій–Мідь (АК5М (АЛ5), АК5М2, АК5М7, АК9М2, АК12ММгН (АЛ30), АК12М2, АК12М2МгН (АЛ25) та ін.);

в) на основі системи Алюміній–Мідь (АМ5 (АЛ19), АМ4,5Кд (ВАЛ10));

г4) на основі системи Алюміній–Магній (АМг5К (АЛ13), АМг6л (АЛ23), АМг10 (АЛ27) та ін.);

д) на основі системи Алюміній–інші компоненти (АК7Ц9 (АЛ11), АК9Ц6 (АК9Ц6р), АЦ4Мг (АЛ24)).

Сплави першої групи частіше за інших застосовують для виготовлення виливок. Сплави системи Алюміній–Силіцій–Магній мають кращі, порівняно з іншими сплавами, ливарні властивості – малу лінійну усадку, добру рідкоплинність, не схильні до утворення тріщин при утрудненій усадці.

Найбільш шкідливою домішкою у сплавах першої групи є Ферум, який утворює з компонентами сплаву потрійну β-фазу ($Al_xFe_ySi_z$), що кристалізується у формі грубих голкоподібних кристалів, які різко знижують пластичні властивості силумінів. Для нейтралізації шкідливого впливу Феруму до складу сплавів додають манган або кобальт.

Сплави другої групи. Сплави системи Алюміній–Силіцій–Мідь широко використовують для виготовлення виливок з підвищеною міцністю і твердістю, що зберігають постійність розмірів в процесі експлуатації (корпуси приладів, автомобільні і тракторні поршні, деталі двигунів повітряного охолодження). Сплави цієї групи жароміцніші, ніж сплави першої групи. Вони мають добру

рідкоплинність, малу лінійну усадку, але більш схильні до утворення усадкової пористості та тріщин при утрудненій усадці, ніж сплави першої групи.

Сплави третьої групи. Сплави системи Алюміній–Мідь відрізняються високими механічними властивостями і низькою корозійною стійкістю, добре обробляються різанням. Маючи широкий інтервал кристалізації, ці сплави схильні до утворення усадкових тріщин і розсіяної усадкової пористості. Вони менш рідкоплинні, ніж сплави першої і другої груп. Для подрібнення зерен і підвищення механічних властивостей сплави легують Манганом, Титаном або Цирконієм.

Сплави четвертої групи. Сплави системи Алюміній–Магній відрізняються низькою щільністю, високими міцнісними властивостями і корозійною стійкістю, використовуються для виготовлення виливок, що несуть великі вібраційні навантаження. Ці сплави мають низькі ливарні властивості – низьку рідкоплинність, підвищену схильність до утворення усадкових тріщин і рихлості і до окислення, вступають у взаємодію з вологою ливарних форм. Для підвищення механічних властивостей і зниження виділення газів при кристалізації ці сплави легують Цирконієм, а для захисту від загоряння до їх складу додають 0,02–0,2 % Берилію.

Сплави п'ятої групи застосовують для виготовлення виливок з підвищеною стабільністю розмірів, що працюють при підвищених температурах і тисках, а також для виготовлення зварних конструкцій. Вони мають складну багатофазну структуру, що визначає їх високу схильність до гарячих тріщин.

З *деформівних* сплавів методом напівбезперервного лиття виготовляють круглі й плоскі злитки, які піддають гарячій і холодній обробці тиском (прокатуванню, пресуванню, штампуванню, куванню тощо). Залежно від здатності зміцнюватися при гартуванні й наступному старінні деформівні алюмінієві сплави поділяють на термічно незміцнювані та термічно зміцнювані.

До деформівних сплавів, що виготовляються із вторинної сировини, належить порівняно невелика група сплавів, склад яких наведено в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Хімічний склад деформівних сплавів у чушках (ГОСТ 1131)

Марка сплаву	Масова частка, %								
	основних компонентів				домішок, не більше				
	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ni	Zn	сума
АВД1	Основа	2,5–5,0	0,1–1,0	0,1–1,0	0,8	0,8	0,1	0,5	0,2
АВД1–1	Основа	2,5–3,5	0,2–0,7	0,1–0,7	0,8	0,8	0,1	0,3	0,2

Вторинні деформівні сплави, так само, як і первинні, – це сплави на основі системи Алюміній–Мідь–Магній з добавками Мангану. Від аналогічних первинних сплавів вони відрізняються тим, що в домішках допускається вищий вміст Силіцію, Цинку, Феруму. Вони належать до групи дуралюмінів. Чушки цих сплавів використовують на заводах алюмінієвого прокату для підшихтування при виготовленні деформівних сплавів.

З низькосортної вторинної алюмінієвої сировини або з первинного алюмінію, забрудненого розчиненим Ферумом, зазвичай виготовлюють сплави-розкислювачі [6]. Хімічний склад цих сплавів відповідно до ДСТУ 3753 (ГОСТ 295) наведений у табл. 7.2.

Таблиця 7.2 – Хімічний склад алюмінію для розкислення, алюмінотермії і виробництва феросплавів

Марка сплаву	Масова частка, %							
	Al + Mg		домішок, не більше					
	усього, не менше	в тому числі Mg, не більше	Cu	Zn	Si	Pb	Sn	Сума
АВ97	97,0	0,1	0,1	0,1	1,0	0,1	0,1	3,0
АВ91	91,0	3,0	3,0	0,8	3,0	0,3	0,2	9,0
АВ87	87,0	3,0	3,8	3,3	5,0	0,3	0,2	13,0

Алюмінієві сплави-розкислювачі використовують для розкислення вуглецевих сталей, при виробництві феросплавів, металевого хрому, ванадієвих, титанових і кобальтових сплавів, які отримують методами алюмотермії.

Спечені алюмінієві сплави застосовують для виготовлення деталей і вузлів малонавантажених конструкцій, що працюють в інтервалі температур 250–500 °С, високонавантажених конструкцій, що працюють за кімнатної температури, у приладобудуванні. Заготовки з порошкових алюмінієвих сплавів мають форму брикетів, з яких обробкою тиском виготовляють напівфабрикати. Розмір часточок порошкових сплавів становить 5–500 мкм, гранульованих – 1–2 мм. Є дві групи спечених алюмінієвих сплавів промислового значення: САП (спечена алюмінієва пудра) і САС (спечений алюмінієвий сплав).

Особливості шихтування. Шихтування є складною і відповідальною операцією під час плавлення алюмінієвих сплавів з брухту та відходів. Під час шихтування враховують необхідність виконання планового завдання на випуск сплавів по марках, повного використання місткості печі, склад, якість і співвідношення різних видів сировини в шихті, технологічну послідовність плавки і отримання мінімально можливої собівартості сплаву.

Розрахунок шихти виконують з метою отримання сплаву заданої марки підбором сировини такого складу, який забезпечив би оптимальне використання всіх легуючих компонентів алюмінієвих сплавів (Силіцію, Міді, Мангану, Цинку та ін.), що містяться у складі брухту та відходів, з урахуванням вмісту в них шкідливих домішок. При складанні шихти необхідно враховувати втрати окремих компонентів сплаву і шихтових матеріалів під час плавлення.

Шихтування складається з двох етапів. Спочатку виконують попередній розрахунок на підставі даних про хімічний склад сировини. Після розплавлення шихти беруть пробу розплаву для експрес-аналізу, за результатами якого

виконують перерахунок шихти для коректування хімічного складу розплаву додаванням розшихтувальних або легуючих матеріалів.

Технологічна послідовність плавки (черговість завантаження печі) – це визначення виду і кількості шихтових матеріалів для утворення рідкої ванни і металу, що проплавляється в рідкій ванні. Сировиною для утворення рідкої ванни є кусковий брухт, пакетований брухт, крупний шлак (розміром більше 100 мм), підготовчі сплави і брак в чушках. У рідкій ванні проплавляють стружку, дрібні обрізки, дрібний шлак. Кількість металу, потрібного для утворення рідкої ванни, складає 30–40 % від місткості печі.

Економічна доцільність доведення плавки до певної марки сплаву визначається за допомогою цін на кожний вид сировини, розшихтувальні і легуючі матеріали [6-8].

Технологія плавлення. Компактну сировину завантажують на «сухий», добре прогрітий черінь, рівномірно розподіляючи по всій площі череня печі. Після часткового оплавлення шихти на її поверхню завантажують трохи флюсу (еквімолярну суміш солей NaCl і KCl). Флюс після розплавлення є захисним покривом на металі, запобігаючи його окисленню, і поглинає оксиди. Наступну порцію шихти занурюють, не чекаючи повного розплавлення раніше завантаженої сировини, і знову додають флюс. Для прискорення розплавлення шихту в печі перемішують сталевими ключками і шкребками.

Після повного розплавлення всієї зашихтованої компактної сировини проводять операцію флюсування (шлакування) – доведення шлаку до рідкого стану. Рідкий флюс, що захищає метал від окислення, внаслідок часткового випаровування його компонентів і поглинання оксидів перетворюється на в’язкий шлак. Щоб перед видаленням зробити шлак текучим з метою кращого відокремлення від нього металу, на поверхню ванни завантажують ще деяку кількість флюсу і енергійно перемішують. Загальна витрата флюсу, залежно від засміченості брухту, приведена в табл. 7.3.

Таблиця 7.3 – Загальна витрата флюсу під час плавлення алюмінієвого брухту

Засміченість брухту, %	до 2	2–5	5–10	більше 10
Загальна витрата флюсу, % від маси брухту	6	10	14	16

Після доведення шлаку до рідкого стану, очищають черінь від залізних приробок (болтів, гайок, шпильок та інших механічно зв’язаних деталей), що відокремилися від брухту. Спочатку спеціальними граблями, а потім широкими шкребками приробки видаляють в підставлені короби. Після цього з поверхні ванни шкребком знімають шлак в короби. При зніманні шлаку важливо звести до мінімуму кількість захоплюваного металу.

У наплавленій рідкій ванні плавлять стружку і іншу дрібну сировину. Перед завантаженням стружки ванна металу повинна мати температуру 750–850 °С і бути покрита тонким шаром розплавленого флюсу. Одночасне завантаження стружки складає близько 25 % маси рідкої ванни. Для уникнення

швидкого окислення завантажену стружку негайно вмішують в рідкий метал. Під час плавлення стружки необхідно стежити за тим, щоб шлак на поверхні розплавленого металу був рідким, що досягається додаванням свіжого флюсу. Витрата флюсу залежно від окисленості стружки приведена в табл. 7.4.

Таблиця 7.4 – Загальна витрата флюсу під час плавлення стружки

Масова частка металу в стружці (за металургійним виходом), %	50	60	70	80	90
Витрата флюсу, % від маси стружки	100	75	60	50	40

Під час плавлення алюмінієвої стружки в брикетованому вигляді витрата флюсу нижча на 15–20 %. Витрата флюсів під час плавлення дрібного грудкового шлаку приблизно рівна його витраті при переробці стружки з однаковим вмістом металу.

Після розплавлення всієї шихти повністю знімають шлак, розплав ретельно перемішують і відбирають пробу для експрес-аналізу хімічного складу. Відповідно до результатів експрес-аналізу коректують склад розплаву додаванням легуючих компонентів (силіцію, міді та ін.) або зниженням вмісту домішок до норм стандарту. Вміст Магнію в розплаві знижують обробкою рафінувальним флюсом (рівноважна суміш кріоліту з покривним флюсом). У основі цього методу є реакція:

$$2Na_3AlF_6 + 3Mg = 6NaF + 3MgF_2 + 2Al. \qquad (7.1)$$

За стехіометричним розрахунком на 1 кг Магнію необхідно 6 кг кріоліту, проте практично його беруть в 1,5–2 рази більше. Інші метали, що знаходяться в алюмінієвому розплаві, не вступають у взаємодію з фторидними сполуками і вміст цих металів не змінюється. Тому зниження вмісту решти домішок досягають, розбавляючи розплав додаванням первинного алюмінію або відходів алюмінію.

Компоненти сплаву вводять в рідкий метал в чистому вигляді або у вигляді лігатур. Силіцій вводять в кристалічному вигляді за допомогою «дзвоника» або у вигляді чушкового силуміну і алюмінієво-силіцієвих лігатур. Мідь зазвичай вводять в розплав у вигляді дроту, висічки та інших відходів з малим перетином і чистою поверхнею. Для повного розчинення міді ванну необхідно енергійно перемішувати. Магній і Цинк вводять як в чистому вигляді, так і у вигляді брухту, а також лігатур алюміній–магній (90:10) і алюміній–цинк (70:30). Чистий магній, як і манган, вводять за допомогою «дзвоника».

Після закінчення коректування з ретельно перемішаної ванни беруть пробу сплаву для аналізу.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: піч СШОЛ–11,6 12–М3; муфельна електропіч; технічні ваги з важками; графітовий, сталевий або шамотний лоток-ванна; сталеві короби; графітові тиглі; подрібнений магнезит і сплав, що складається з 50 % MgF_2 і 50 % CaF_2, розміром 4–6 мм; виливниці для відбору технологічних проб; набір плавильно-заливального інструменту; набір вторинної алюмінієвої сировини; первинний алюміній; легуючі компоненти; флюси; лабораторні щипці; захисні окуляри; рукавиці.

Порядок проведення роботи

Розрахувати шихту для приготування групи алюмінієвих сплавів. Кількість і склад сплаву, а також шихтові матеріали задає викладач. Кожна бригада отримує індивідуальне завдання. Згідно розрахунку зважити компоненти шихти для приготування 1 кг алюмінієвого сплаву.

Для вивчення технології виплавки сплаву в розігріту до температури 750–850 °С піч з лотком-ванною завантажити спочатку компактну шихту, а потім сипку шихту. Після проплавлення всієї шихти перемішати ванну розплаву, зняти шлак і взяти пробу для експрес-аналізу.

Відповідно до результатів аналізу розрахувати необхідну кількість добавок і прокоректувати хімічний склад сплаву.

Ретельно перемішати ванну розплаву, очистити її поверхню від шлаку і знову відібрати пробу для аналізу.

Зіставити результати плавлення різних видів вторинної сировини.

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Операцію плавлення проводити в справній електропечі.

При проведенні плавлення шихти в електропечі вмикати вентиляцію і закривати установку захисним екраном витяжної шафи.

Плавлення проводити із застосуванням захисних рукавиць і металевих гребків із захисними гумовими держаками.

Вимоги до звіту

Звіт за результатами виконаної лабораторної роботі повинен містити:

− мета роботи, стислі відомості про класифікацію алюмінієвих сплавів, шихтування, технологію плавлення вторинної алюмінієвої сировини і готування сплавів;

− вихідні дані (склад шихти, розрахунок шихти на 1 кг сплаву заданого складу, умови проведення плавки і розливання заданого сплаву);

− технологію плавлення і відбору проб;

− тривалість плавлення різних видів сировини;

− результати експрес-аналізів і розрахунків для коректування складу сплаву;

− результати якісного оцінювання засміченості металу;
− висновки.

Контрольні запитання

1. Що таке шихтування?
2. Які є види розрахунку шихти?
3. Назвіть основні джерела і процеси втрат алюмінію під час плавлення.
4. Які особливості характерні для плавлення вторинної алюмінієвої сировини?
5. З яких операцій складається технологія плавлення вторинної алюмінієвої сировини?
6. У чому суть шлакування?
7. Як визначають витрату флюсу під час плавлення алюмінієвого брухту?
8. Як визначають витрату флюсу під час плавлення алюмінієвої стружки?
9. Який флюс використовують для рафінування алюмінієвих розплавів від Магнію?
10. У якому вигляді та у який спосіб додають легуючі компоненти до розплаву?

Лабораторна робота № 8

РАФІНУВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ РОЗПЛАВІВ ВІД МЕТАЛЕВИХ ДОМІШОК

Мета роботи:

− вивчити теоретичні основи і технологію рафінування алюмінієвих сплавів від металевих домішок дистиляцією;

− отримати навики проведення в лабораторних умовах процесу рафінування алюмінієвих розплавів від Цинку і Магнію дистиляцією;

− встановити вплив основних технологічних параметрів процесу дистиляційного рафінування на його техніко-економічні показники.

Теоретична частина

Алюмінієві розплави, що отримують шляхом переплавлення вторинної алюмінієвої сировини, містять металеві домішки (Магній, Цинк, Ферум та ін.) в більших кількостях, ніж передбачено стандартом. Окремі домішки можна видаляти з розплавів за допомогою вибіркового окиснення. Так, Магній, Цинк, Кальцій, Цирконій, мають більшу спорідненість до Оксигену, ніж Алюміній. Протягом переплавлення ці метали інтенсивно окиснюються, особливо при перемішуванні, і переходять у шлак, який знімають з поверхні металу.

Вміст домішок Натрію, Магнію, Титану, Літію, тобто таких металів, які утворюють стійкі нітриди, можна знизити продуванням розплаву Нітрогеном.

Під час продування алюмінієво-магнієвих сплавів Хлором або сумішшю Нітрогену з 7–10 % Хлору відбуваються взаємодії за наступними реакціями:

$$Mg + Cl_2 = MgCl_2, \quad (8.1)$$

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3, \quad (8.2)$$

$$2AlCl_3 + 3Mg = 3MgCl_2 + 2Al. \quad (8.3)$$

Хлориди магнію, що утворюються, розчиняються в шарі флюсу. Для запобігання перегріванню металу через екзотермічність утворення хлориду магнію продувку рекомендується проводити за можливо нижчої температури або вводити суміш Нітрогену з 7–10 % Хлору. Одночасно майже повністю можна видалити зі сплаву домішки Натрію і Літію.

Очищення розплаву від Магнію відбувається і під час вдування в розплав за допомогою Нітрогену порошкоподібного хлориду алюмінію за реакцією (8.3). Однак в промисловості для очищення алюмінієвих розплавів від Магнію знайшов найбільшого поширення метод, заснований на взаємодії Магнію з кріолітом за температури 850–900 °С:

$$3Mg + 2Na_3AlF_6 = 3MgF_2 + 2Al + 6NaF. \quad (8.4)$$

Вміст Магнію в алюмінієвому сплаві знижується до 0,05 %.

Ліквацийоні способи рафінування засновані на зміненні розчинності домішок в Алюмінії під час охолодження. Фази, що виділяються при

кристалізації з розчину та збагачені домішками, видаляють фільтрацією або іншими методами. Так, при охолодженні алюмінієво-силіцієвих розплавів до температури 580–600 °С випадають кристали, збагачені Ферумом, які можна відокремити від розплаву фільтрацією або центрифугуванням. Масова частка Феруму в очищеному сплаві не перевищує 0,7 %.

У способах очищення сплавів від металевих домішок за допомогою вибіркової розчинності використовують, по суті, описані раніше процеси, тому їх відносять до числа ліквацийно-кристалізаційних. Вони здійснюються шляхом сплавлення забрудненого домішками алюмінієвого сплаву з металами, в яких добре розчиняється Алюміній, але не розчиняються домішки (наприклад, Ферум). Останні потім відокремлюють від рідини одним з описаних раніше способів, а метал-розчинник видаляють дистиляцією в вакуумі. Зазвичай для очищення алюмінієвих сплавів від Феруму, Силіцію та інших компонентів застосовують Магній, Цинк, Меркурій. Способи називають за найменуванням металу-розчинника [6,7].

Одним зі способів, що мають промислове застосування, є рафінування Алюмінію дистиляцією. Спосіб заснований на відмінності пружності парів Алюмінію і металу-домішки. Зіставлення пружності парів металів показує, що такі леткі метали, як Hg, K, Na, Zn, Mg, Ca, Cd, Ba, Bi, As, Pb, Mn, можна дистилювати з Алюмінію, а Алюміній дистилюється з Si, Cu, Cr, Fe, Ni, Be. Для дистиляції при нормальному тиску слід нагріти метал до високої температури, але з пониженням тиску температура нагрівання може бути значно знижена.

Найбільш просто відбувається рафінування алюмінієвих сплавів від Цинку. Під час відгоняння з алюмінієвих сплавів Магнію необхідно застосовувати захисний газ для запобігання вибухів пірофорного конденсату Магнію.

Для відгоняння Цинку і Магнію з алюмінієвих сплавів у промисловості застосовують низькочастотну індукційну електричну піч ІАКД-6. До шахти індукційної печі приєднані два конденсатори, які є циліндричними камерами, що забезпечені ніхромовими нагрівачами для регулювання температури. Піч укладено в герметичний сталевий кожух.

Вакуумна дистиляція алюмінієво-магнієвих сплавів при температурі 880–950 °С і залишковому тиску 10–15 Па в печі ІАКД-6 знижує масову частку Магнію до 0,1–0,2 %.

Рафінування алюмінієвих розплавів від Цинку проводять вакуумною дистиляцією при температурі 900–1000 °С і залишковому тиску 100–150 Па в печі ІАКД-6. Для інтенсифікації процесу розплав барботують Аргоном. Масова частка Цинку знижується до 0,3 %.

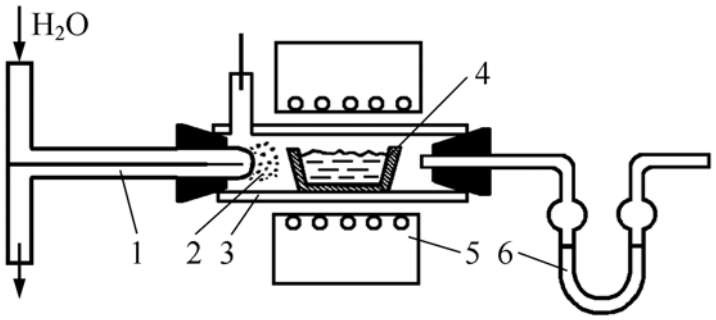
Ефективність дистиляції Цинку при однакових поверхнях ванни та інтенсивності перемішування металу визначається пружністю парів Цинку, яка залежить від температури, тиску і масової частки Цинку в сплаві, а також тривалістю процесу.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: установка для рафінування алюмінієвих сплавів дистиляцією; порцелянові човники; аналітичні ваги; набір плавильного інструменту: набір підготовчих алюмінієвих сплавів для приготування сплаву заданого складу; спецодяг; захисні окуляри; рукавиці.

Опис установки

Рафінування алюмінієвих розплавів, що містять металеві домішки (Цинк, Магній), дистиляцією виконують на лабораторній установці (рис. 8.1). Вона складається зі сталевої трубки (реактора), вставленої в горизонтальну муфельну піч з автоматичним регулюванням температури. Трубка з двох кінців закрита гумовими пробками. На одному кінці реактора пробка має отвір для встановлення трубки, з'єднаної з манометром, а на іншому кінці – отвір для встановлення холодильника, на якому осідає метал (конденсат). У реакторі встановлено човник з розплавленим металом. Розрідження в реакторі створюється вакуум-насосом.



1 − холодильник; 2 − конденсат; 3 − реактор;
4 − човник з розплавленим металом;
5 − муфельна електропіч; 6 − манометр

Рисунок 8.1 − Схема установки для рафінування алюмінієвих розплавів дистиляцією

Джерело: Розроблено автором

Порядок проведення роботи

На аналітичних вагах зважити порцеляновий човник з наважкою алюмінієвого сплаву з точністю до 0,01 г (маса наважки, склад алюмінієво-цинкового або алюмінієво-магнієвого сплаву задаються викладачем).

Човник з наважкою сплаву встановити в реактор.

Включити вакуум-насос і човник витримувати в реакторі при заданій температурі досліду протягом певного часу (умови досліду задаються викладачем).

Після досліду з реактора витягнути човник і холодильник з конденсатом, охолодити. Зважити човник і конденсат, визначити вихід рафінованого металу і конденсату за формулами:

$$\text{В}_{\text{Ме}} = \frac{m_{\text{лн}} - m_{\text{к}}}{m_{\text{н}}} \cdot 100\,, \tag{8.4}$$

$$\text{В}_{\text{к}} = \frac{m_{\text{к}} \cdot 10^4}{m_{\text{н}} \cdot C_{\text{Zn}}}\,, \tag{8.5}$$

де $\text{В}_{\text{Ме}}$, $\text{В}_{\text{к}}$ – вихід відповідно очищеного металу і конденсату, %;

$\text{m}_{\text{лн}}$ – маса човника з наважкою сплаву до досліду, г;

$\text{m}_{\text{н}}$ – маса наважки сплаву, г;

$m_{\text{к}}$ – маса конденсату, г;

C_{Zn} – вміст цинку в сплаві,%.

До початку досліду розрахувати теоретичну тривалість процесу вакуумного знецинкування за рівнянням Девея:

$$\tau = \frac{r \cdot m_{\text{Р}}}{100 \cdot a \cdot F} \cdot \ln \frac{C_{\text{A1}} - r \cdot P_{\text{зг}}}{C_{\text{A2}} - r \cdot P_{\text{зг}}}\,, \tag{8.6}$$

де τ – тривалість відгонооння леткого компонента *A,* с;

$m_{\text{Р}}$ – маса розплаву, г;

C_{A1}, C_{A2} – відповідно вихідна і кінцева концентрації компонента *A* в розплаві, %;

$r = C_{\text{A1}}/(P^0_{\text{A}} \cdot N_{\text{A1}})$;

P^0_{A} – тиск насиченої пари компонента *A* при заданій температурі, мм рт. ст.;

N_{A1} – мольна частка компонента *A* в вихідному сплаві;

$P_{\text{зг}}$ – тиск залишкових газів в системі, мм рт. ст.;

$a = 0{,}05833 \cdot \sqrt{M_{\text{A}}/T}$;

M_{A} – молекулярна маса компонента *A*;

T – температура випаровування (сублімації), К;

F – поверхня випаровування, см^2.

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Операцію рафінування дистиляцією проводити в справній горизонтальній муфельній електропечі для дистиляції. При проведенні дистиляції вмикати вентиляцію і закривати установку захисним екраном витяжної шафи.

Дистиляцію проводити із застосуванням захисних рукавиць і металевих гребків із захисними гумовими держаками.

Вимоги до звіту

Звіт за результатами виконаної лабораторної роботи повинен містити:

– мету роботи, короткий опис способів рафінування алюмінієвих розплавів від металевих домішок, опис теоретичних основ процесу рафінування алюмінієвих розплавів від металевих домішок дистиляцією;

– схему лабораторної установки для рафінування дистиляцією;

– вихідні дані (маса наважки, вихідна і кінцева концентрації металу-домішки в алюмінієвому сплаві);

– порядок виконання роботи і технологічні параметри проведення рафінування дистиляцією алюмінієвого розплаву (температура, тривалість, розрідження та ін.);

– розрахунок теоретичної тривалості процесу вакуумної дистиляції;

– розрахунки виходу рафінованого алюмінію і конденсату;

– графічні залежності щодо впливу технологічних параметрів на виходи рафінованого алюмінію і конденсату;

– висновки.

Контрольні запитання

1. Як класифікують домішки, що містяться в алюмінієвому розплаві?
2. Як класифікують методи рафінування алюмінієвих розплавів?
3. Назвіть способи очищення алюмінієвих розплавів від металевих домішок.
4. Які метали-домішки видаляють з алюмінієвих розплавів під час продування розплавів газами?
5. Який хімізм процесу очищення алюмінієвих розплавів продуванням газами?
6. В чому сутність ліквацийного рафінування алюмінієвих розплавів від металевих домішок?
7. Які метали-домішки видаляють з алюмінієвих розплавів ліквацийно-кристалізаційними методами?
8. Якими способами рафінують алюмінієві розплави від Магнію
9. Якими способами рафінують алюмінієві розплави від Цинку?
10. В результаті яких процесів відбувається рафінування алюмінієвих розплавів від Феруму?

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : метод. вказівки до лабораторних занять по розділу “Металургія первинних легких металів”. Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 60 с.
2. °Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 60 с.
3. Нестеренко Т. М., Червоний І. Ф., Грицай В. П. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : підручник. Київ : Вища школа, 2013. 408 с.
4. Features of technology processing of alumina production certain stages from Guinea bauxites / Nesterenko T. M. at other. *Modern engineering and innovative technologies*. 2021. Issue 17. Part 1. P. 42−48. URL: https://www.moderntechno.de/index.php/meit/issue/view/meit17-01/meit17-01 (дата звернення: 12.11.2024).
5. Halpern Arthur M., Reeves J. H. Experimental physical chemistry : a Laboratory Textbook. Boston ; London : Scott, Foresman and Company, 1988. 387 p.
6. Нестеренко Т. М., Нестеренко О. М., Колобов Г. О., Грицай В. П. Виробництво алюмінієвих сплавів з рудної та вторинної сировини : навч. посіб. Київ : Вища школа, 2007. 207 с.
7. Нестеренко Т. М. Перспективні напрями вдосконалення технології та обладнання для металургійної переробки вторинної алюмінієвої сировини. *Наукові праці SWorld*. Т. 5, Вип. 4(41). Одеса : Купрієнко СВ, 2015. С. 41−45.
8. Іванніков С. В., Старій Є. В., Нестеренко Т. М. Щадне витрачання металургійної сировини та концепції рециклінгу кольорових металів. *Актуальні питання суспільства у сферах екологічної та цивільної безпеки, енергозбереження, менеджменту та економіки* матеріали І всеукр. наук.-практ. конф. за участю молодих учених та здобувачів вищої освіти (м. Запоріжжя, 16-18 жовт. 2024 р.). Запоріжжя : ЗНУ, 2024. С. 23−24.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Верховлюк А. М., Нарівський А. В., Могилатенко В. Г. Технології одержання металів та сплавів для ливарного виробництва : навч. посіб. / за ред. акад. НАН України В. Л. Найдека. Київ : Видавничий дім “Вініченко”, 2016. 224 с.
2. Грешта В. Л., Климов О. В., Лисиця О. В., Степанова Л. П. Кольорові метали і сплави : навч. посіб. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. 336 с.
3. Нестеренко Т. М., Червоний І. Ф., Грицай В. П. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : підручник. Київ : Вища школа, 2013. 408 с.
4. Теоретичні основи процесів кольорової металургії : підручник / В. С. Ігнатьєв та ін. ; за ред. І. Ф. Червоного. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 199 с.

Додаткова:

1. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 60 с.
2. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : метод. вказівки до лабораторних занять по розділу «Металургія первинних легких металів». Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 60 с.
3. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : метод. вказівки до практичних занять. Запоріжжя : ЗДІА, 2005. 48 с.
4. Нестеренко Т. М., Падалка В. П. Металургія легких металів. Розділ «Печі для плавки вторинної алюмінієвої сировини» : метод. вказівки до практичних занять. Запоріжжя : ЗІІ, 2001. 49 с.
5. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : метод. вказівки до виконання курсової роботи. Запоріжжя : ЗДІА, 2004. 48 с.
6. Насекан Ю. П., Лукошніков І. Є., Очинський В. М. Металургія легких металів. Розділ «Виробництво глинозему» : метод. вказівки до самостійної роботи та тестування. Запоріжжя : ЗДІА, 2015. 122 с.
7. Насекан Ю. П. Виробництво глинозему : навч. посіб. Запоріжжя : ЗДІА, 2008. 188 с.
8. Нестеренко Т. М., Нестеренко О. М., Колобов Г. О., Грицай В. П. Виробництво алюмінієвих сплавів з рудної та вторинної сировини : навч. посіб. Київ : Вища школа, 2007. 207 с.
9. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / Д. Ф. Чернега та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.
10. Єгоров С. Г., Червоний І. Ф. Технологічні особливості процесів виробництва кольорових металів : навч. посіб. Запоріжжя : ЗДІА, 2011. 292 с.
11. Колобов Г. А., Червоний І. Ф. Теоретичні основи рафінування кольорових металів : підручник. Запоріжжя : ЗДІА, 2011. 130 с.
12. °Єгоров С. Г., Червоний І. Ф., Воляр Р. М. Конструкції агрегатів кольорової металургії : підручник. Запоріжжя: ЗДІА, 2012. 230 с.
13. Шаповалов В. О., Шейко І. В., Ремізов Г. О. Плазмові процеси та

устаткування в металургії : підручник / за ред. акад. Б. Є. Патона. Київ : Хімджест, 2012. 384 с.
14. Нестеренко Т. М., Воденнікова О. С. Конструкції технологічних агрегатів кольорової металургії : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗДІА, 2017. 100 с.
15. Havlík Tomás. Hydrometallurgy Principles and applications. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2008. 551 p.
16. Lantelme F., Groult H. Molten Salt Chemistry. From Lab to Applications. Elsevier, 2013. 592 p.
17. Про вплив кінетичних факторів на вибір технологічної схеми процесу хлорування магнезиту / С. М. Лупінос, Д. В. Прутцков, Т. М. Нестеренко та ін. *Металургія* : зб. наук. праць. Запоріжжя, 2016. Вип. 1(35). С. 24–29.
18. Ivanov V. I., Skachkov V. O., Nesterenko T. M., Harchenko O. I. About diffusive transfer of thermal energy and mass of components in thermodynamics heat-resistant systems. *Металургія* : зб. наук. праць. Запоріжжя. 2021. Вип. 2. С. 87−94.
19. °Features of technology processing of alumina production certain stages from Guinea bauxites / Nesterenko T. M. at other. *Modern engineering and innovative technologies*. 2021. Issue 17. Part 1. P. 42−48.
20. °Zhao Q., Miller J.D., Wang X. Recent development in the benefication of Chinese bauxite. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2010. V.31(2). P. 111–119.

Інформаційні ресурси:

1. °Металургія легких металів : підручники, монографії, наукові статті. URL: http:// www.twirpx.com (дата звернення: 12.11.2024).
2. °Металургія : журнал / Запорізький національний університет. URL: http://metal. journalsofznu.zp.ua/index.php/journal (дата звернення: 12.11.2024).
3. °Теорія та практика металургії : наук.-техн. журнал / Інститут промислових та бізнес технологій Українського державного університету науки і технологій. URL: http://www.nmetau.edu.ua/ua/mdiv/i2004/p1504 (дата звернення: 12.11.2024).
4. °Metal Journal : політехн. журнал. URL: http://www.metaljournal.com.ua/ (дата звернення: 12.11.2024).
5. °Металургія легких металів : наукові журнали, період. видання / Національна бібліотека України імені В. І. Вернадського. URL: http://www.nbuv. gov.ua/ (дата звернення: 12.11.2024).
6. Нестеренко Т. М., Грицай В. П., Нестеренко О. М. Про вдосконалення електротермічного способу отримання алюмінієво-силіцієвих сплавів. *Металургія* : зб. наук. праць. 2014. Вип. 2(32). С. 61−66. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ Metalurg_2014_2_12 (дата звернення: 12.11.2024).
7. °Нестеренко Т. М., Нестеренко О. М., Кучер Д. С. Фільтрування алюмінієвих розплавів, отриманих із вторинної алюмінієвої сировини з лакофарбовим покриттям, крізь зернисті фільтри. *Modern engineering and innovative technologies*. 2019. Т. 1. № 10. С. 91−96. URL: https://www.moderntechno.de/ index.php/meit/issue/view/meit10-01/meit10-01 (дата звернення: 12.11.2024).
8. Нестеренко Т. М., Лобіков Д. В. Технологічні особливості рафінування тех-

нічного силіцію. *Спеціальна металургія: Вчора, сьогодні, завтра* : матеріали XVII всеукр. наук.-практ. конф. (м. Київ, 23 квіт.2019 р.). Київ, 2019. С. 34−42. URL: http://www.fhotm.kpi.ua/labours/labours_2019_SMYTT_ 17. pdf (дата звернення: 12.11.2024).

9. Ivanov V.I., Nesterenko T.M., Lukoshnikov I.E. About metal layer deposition on cathode at electrolysis of ionic melts. *SWorld Journal*. 2017. Issue 11. Vol.10. P. 83–86. URL: http://www.sworldjournal.com/e-journal/j1110.pdf (дата звернення: 12.11.2024).
10. Про вплив кінетичних факторів на вибір технологічної схеми процесу хлорування магнезиту / С. М. Лупінос, Д. В. Прутцков, Т. М. Нестеренко та ін. *Металургія* : зб. наук. праць. Запоріжжя, 2016. Вип. 1(35). С. 24–29. URL: https://old-zdia.znu.edu.ua/gazeta/Metallurgy_35_7.pdf (дата звернення: 12.11.2024).
11. °Агафонов О. А., Нестеренко Т. М. Технологічні особливості зневоднення гідроксиду алюмінію. *Актуальні проблеми, пріоритетні напрямки та стратегії розвитку України* : тези доп. І міжнар. наук.-практ. онлайн-конф. (м. Київ, 15 бер. 2021 р.). Київ, 2021. С. 687−689. URL : https://itta.org.ua/ onlajnkonferenciya-15-03-2021/ (дата звернення: 12.11.2024).
12. °Лотошников О. О., Нестеренко Т. М. Технологічні особливості згущення червоних шламів із використанням флокулянтів. *Актуальні проблеми, пріоритетні напрямки та стратегії розвитку України* : тези доп. І міжнар. наук.-практ. онлайн-конф. (м. Київ, 15 бер. 2021 р.). Київ, 2021. С. 689−691. URL : https://itta.org.ua/onlajn-konferenciya-15-03-2021/ (дата звернення: 12.11.2024).
13. °Нестеренко Т. М. Про технології переробки відходів виробництва та споживання із кольорових металів. *Еко Форум – 2021* : зб. тез доп. V спеціалізов. міжнар. Запорізького еколог. форуму (м. Запоріжжя, 14-16 вер. 2021 р.). Запоріжжя, 2021. С. 288– 290. URL: https://ziif.in.ua/wpcontent/ uploads/2021/09/tezysy-21_sajt.pdf (дата звернення: 12.11.2024).
14. °Features of technology processing of alumina production certain stages from Guinea bauxites / Nesterenko T. M. at other. *Modern engineering and innovative technologies*. 2021. Issue 17. Part 1. P. 42−48. URL: http:// https://www. moderntechno.de/index.php/meit/issue/view/meit17-01/meit17-01 (дата звернення: 12.11.2024).
15. Іванніков С. В., Старій Є. В., Нестеренко Т. М. Щадне витрачання металургійної сировини та концепції рециклінгу кольорових металів. *Актуальні питання суспільства у сферах екологічної та цивільної безпеки, енергозбереження, менеджменту та економіки* матеріали І всеукр. наук.-практ. конф. за участю молодих учених та здобувачів вищої освіти (м. Запоріжжя, 16-18 жовт. 2024 р.). Запоріжжя : ЗНУ, 2024. С. 23−24. URL: https://www.znu.edu.ua/ii_znu/nauka/2024/aktualni-pytannya/zbirnyk_24.pdf (дата звернення: 12.11.2024)

ДОДАТОК А

МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ $Na_2O_{заг}$, $Na_2O_к$, Al_2O_3 В АЛЮМІНАТНОМУ РОЗЧИНІ

Визначення концентрації загального лугу $Na_2O_{заг}$

У колбу місткістю 250 мл відібрати аліквотну частину за допомогою піпетки і гумової груші. Додати дистильованої води так, щоб по нижньому меніску рівень розчину збігався з рискою на горлечку колби. Розчин, що міститься у колбі, ретельно перемішати і відібрати другу аліквотну частину – у дві конічні колби за допомогою піпетки і гумової груші. У конічні колби додати по 50 мл дистильованої води і по 1–2 краплі фенолфталеїну. Розчин набуває фіолетового кольору. Потім провести титрування 0,1 н. розчином HCl до зникнення фіолетового кольору. Концентрацію загального лугу в розчині $C_{Na_2O_{заг}}$ (г/л) розрахувати за формулою:

$$C_{Na_2O_{заг}} = \frac{V_T \cdot V_P \cdot K}{A_1 \cdot A_2},$$

де $C_{Na_2O_{заг}}$ – концентрація загального лугу в розчині, г/л;

V_T – об’єм титранта, мл;

V_P – об’єм розведення, мл;

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

A_1 – перша аліквотна частина, мл;

A_2 –друга аліквотна частина, мл.

Визначення концентрації каустичного лугу $Na_2O_к$

У колбу місткістю 250 мл відібрати аліквотну частину за допомогою піпетки і гумової груші. Додати дистильованої води так, щоб по нижньому меніску рівень розчину збігався з рискою на горлечку колби. Розчин, що міститься у колбі, ретельно перемішати і відібрати другу аліквотну частину в дві конічні колби за допомогою піпетки і гумової груші. У конічні колби додати по 50 мл дистильованої води, по 10 мл 10 %-го розчину $BaCl_2$ і по 1–2 краплі фенолфталеїну. Розчин набуває фіолетового кольору. Потім провести титрування 0,1 н. розчином HCl до зникнення фіолетового кольору. Концентрацію каустичного лугу в розчині $C_{Na_2O_к}$ (г/л) розрахувати за формулою:

$$C_{Na_2O_к} = \frac{V_T \cdot V_P \cdot K}{A_1 \cdot A_2},$$

де V_T – об’єм титранта, мл;

V_P – об’єм розведення, мл;

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

A_1, A_2 – перша і друга відповідно аліквотні частини, мл.

Визначення концентрації оксиду алюмінію

У колбу місткістю 250 мл відібрати аліквотну частину за допомогою піпетки і гумової груші. Додати дистильованої води так, щоб по нижньому меніску рівень розчину збігався з рискою на горлечку колби. Розчин, що міститься в колбі, ретельно перемішати і відібрати другу аліквотну частину в дві конічні колби за допомогою піпетки і гумової груші. У конічні колби додати по 50 мл дистильованої води і в кожну колбу помістити папірець «конго». Для зміни кольору кожного папірця «конго» з червоного на синій добавляти по краплях концентровану хлоридну кислоту і додати ще по 2–3 краплі. У кожну колбу додати 15 мл трилону Б і нагріти розчин до 50–60 °С. Нейтралізувати 25 %-им розчином NH_4OH хлоридну кислоту до зміни кольору папірця «конго» із синього на червоний. Додати по 10 мл буферного розчину і по 3–5 крапель індикатора «ПАН». Провести титрування розчином $CuSO_4$ до зміни кольору розчину на синьо-фіолетовий. Концентрацію Al_2O_3 в розчині $C_{Al_2O_3}$ (г/л) розрахувати за формулою:

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

де $V_{трБ}$ – об’єм розчину трилону Б, мл;

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

$T = E_{Al} \cdot N_{трБ}/1000$ – титр розчину трилону Б по оксиду алюмінію, г Al_2O_3/мл трилону Б;

E_{Al} – еквівалент алюмінію, г;

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

K – співвідношення між розчинами трилону Б та $CuSO_4$;

V_P – об’єм розведення вихідного розчину, мл;

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

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

ДОДАТОК Б

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ГУСТИНИ АЛЮМІНАТНОГО РОЗЧИНУ

Густину алюмінатного розчину обчислюють за формулою:

а) якщо концентрації речовин задані в г/л:

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

де ρ_{NaOH} – густина розчину їдкого натру, у якому вміст Na_2O (г/л) дорівнює вмістові $Na_2O_{заг}$ (г/л) в алюмінатному розчині (табл. Б.1), г/см^3;

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

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

б) якщо концентрації речовин задані у відсотках:

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

де ρ_{NaOH} – густина розчину їдкого натру з концентрацією Na_2O (%), що дорівнює концентрації $Na_2O_{заг}$ (%) в алюмінатному розчині (табл. Б.1), г/см^3.

Таблиця Б.1 – Густина водних розчинів їдкого натру

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

Навчально-методичне видання
(українською мовою)

Нестеренко Тетяна Миколаївна

МЕТАЛУРГІЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛІВ

Методичні вказівки
до лабораторних робіт
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра
спеціальності 136 «Металургія»
освітньо-професійних програм «Металургія кольорових металів»,
«Металургія чорних металів», «Обробка металів тиском»

Рецензент *В.О. Скачков*
Відповідальний за випуск *Ю.О. Бєлоконь*
Коректор *Т.М. Нестеренко*