

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Павлодарский государственный университет

им. С. Торайгырова

Факультет металлургии, машиностроения и транспорта

Кафедра металлургии

МЕТАЛЛУРГИЯ ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ

методические указания к лабораторным занятиям
для студентов металлургических специальностей

Павлодар

УДК 669.2/8(07)
ББК 34.33 я 7
М 54

Рекомендовано ученым советом ПГУ им. С.Торайгырова

Рецензент: кандидат технических наук К. Б. Масенов

Составители: З. Б. Каршигина, Г. Б. Байдильдаева, А. Ж. Таскарина

М 54 **Металлургия легких металлов. Методические указания к лабораторным занятиям для студентов металлургических специальностей / сост. З. Б. Каршигина, Г. Б. Байдильдаева, А. Ж. Таскарина. – Павлодар : ПГУ им. С. Торайгырова, 2006. – 52 с.**

Методические указания разработаны на основании Государственного общеобязательного стандарта образования РК 3.07.196 – 2001 специальности 240140 «Металлургия черных и цветных металлов» и ГОСО РК 3.07.444 – 2003 специальности 240740 «Металлургия цветных металлов» и ГОСО РК 3.08.335 – 2006 специальности 050709 «Металлургия».

УДК 669.2/8(07)
ББК 34.33 я 7

© Каршигина З. Б., Байдильдаева Г. Б., Таскарина А. Ж., 2006
©Павлодарский государственный университет
им. С. Торайгырова, 2006

Введение

Металлургия легких металлов – отрасль металлургии, занимающаяся извлечением из руд металлов, которые характеризуются небольшой плотностью. Эти металлы характеризуются большой химической активностью; энергия образования их соединений с кислородом, галогенами, серой и углеродом очень велика; в ряду напряжений они занимают места наиболее электроотрицательных элементов.

Будучи весьма электроотрицательными и расположенными в ряду напряжений выше водорода, легкие металлы не могут быть выделены электролизом водных растворов их солей. На катоде в этом случае выделяется водород и образуются гидраты оксидов металлов. Поэтому получить легкие металлы в свободном виде электролизом можно только из электролитов, не содержащих ионов водорода. Такими электролитами являются расплавленные соли, электролиз которых и служит, по существу, основным (а иногда и единственным) промышленным способом производства легких металлов. В электролите не должно содержаться заметных примесей элементов более электроположительных, чем легкие металлы; ионы этих примесей будут в первую очередь разряжаться на катоде, загрязняя получаемый металл.

Требования высокой чистоты к исходным материалам, необходимым для получения легких металлов, обуславливают применение весьма сложной и разнообразной технологии их производства.

Современный промышленный способ получения алюминия основан на электролитическом разложении оксида алюминия (глинозема), растворенного в расплавленном криолите.

Глинозем получают преимущественно из бокситов, а в странах СНГ – из бокситов, нефелиновых руд и алунитов. Бокситы считаются тем качественнее, чем больше содержат глинозема и меньше кремнезема. Отношение содержания оксида алюминия к оксиду кремния по массе называют кремневым модулем боксита. Эта величина колеблется для бокситов от 3,5 до 20.

Промышленными способами производства глинозема являются:

- способ Байера, применяемый для переработки высококачественных малокремнистых бокситов с кремневым модулем ≥ 6 ;
- способ спекания, применяемый для переработки высококремнистых бокситов с кремневым модулем < 6 и для переработки нефелинов;

– комбинированные способы Байер - спекания, применяемые для переработки высококремнистых бокситов с кремневым модулем < 6;

– восстановительно-щелочной способ, применяемый для переработки алунитов.

Глинозем, полученный этими способами, служит исходным сырьем для получения алюминия электролитическим способом (электролизом криолит глиноземных расплавов).

Современное производство магния основано на двух способах: электролитическом и термическом. Наиболее распространен в настоящее время электролитический способ, по которому магний получают электролизом расплавленных хлоридов магния в электролите, состоящем из трех-четырех компонентов ($MgCl_2$; KCl ; $NaCl$; $CaCl_2$). Безводные хлориды магния, необходимые для электролиза, получают из соединений магния: магнезита ($MgCO_3$), доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

В лабораторных работах приводятся краткие сведения о теоретических основах и технологии промышленных способов получения глинозема из бокситов и нефелинов, алюминия и магния и даются методические указания к их воспроизводству в лабораторных условиях.

Лабораторная работа № 1 Получение глинозема из бокситов

по способу Байера

Цель работы

Изучить физико-химические основы и технологию основных процессов переработки бокситов на глинозем способом Байера; воспроизвести в лабораторных условиях процессы выщелачивания боксита, разложения алюминатного раствора, кальцинации гидроксида алюминия.

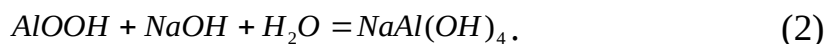
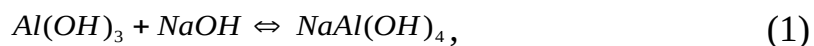
1.1 Физико-химические основы производства глинозема по способу Байера

Сущность способа Байера заключается в обработке тонкоизмельченного боксита раствором едкого натра с переводом оксида алюминия в раствор в виде алюмината натрия. При создании определенных условий раствор алюмината натрия разлагается с выделением гидроксида алюминия в твердую фазу. Прокаливая полученный гидроксид алюминия при высокой температуре, получают безводный глинозем. Технологическая схема производства глинозема по способу Байера представлена на рисунке 1.

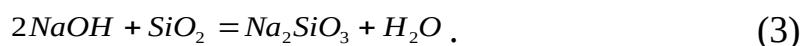
1.1.1 Выщелачивание боксита. Глинозем в бокситах может быть представлен в основном в виде минералов: диаспор – $AlO(OH)$, бемит – $AlO(OH)$ и гидраргиллит – $Al(OH)_3$.

Дробленный боксит подвергают мокрому размолу в мельницах, после чего выщелачивают крепким обратным щелочным раствором, для первоначального цикла употребляют раствор едкого натра (каустическая сода).

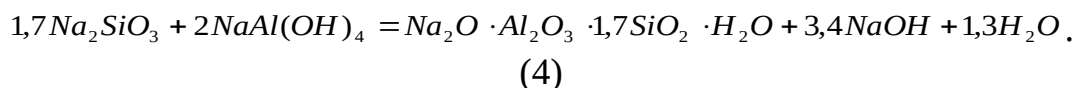
Оксид алюминия, содержащийся в боксите преимущественно в форме гидроксидов, взаимодействуя с едким натрием, переходит в раствор в виде моноалюмината натрия



Свободный кремнезем реагирует с едким натрием, переходя в раствор в виде силиката натрия



Силикат натрия, взаимодействуя в растворе с алюминатом натрия, дает нерастворимый гидроалюмосиликат натрия (ГАСН)



Протекание реакции (4) приводит к потерям глинозема и щелочи в красный шлам в составе гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), при этом на каждый килограмм SiO_2 боксита теряется килограмм Al_2O_3 и 0,608 кг Na_2O .

Исходя из (4) рассчитывается теоретическое (химическое) извлечение глинозема из боксита, т.е. количество извлеченного глинозема за вычетом потерь его со шламом

$$\eta_{Al_2O_3} = \frac{a - s}{a} \cdot 100; \quad (5)$$

или

$$\eta_{Al_2O_3} = \frac{\mu_{Si} - 1}{\mu_{Si}} \cdot 100, \quad (6)$$

где a и s – содержание соответственно Al_2O_3 и SiO_2 в боксите, %;

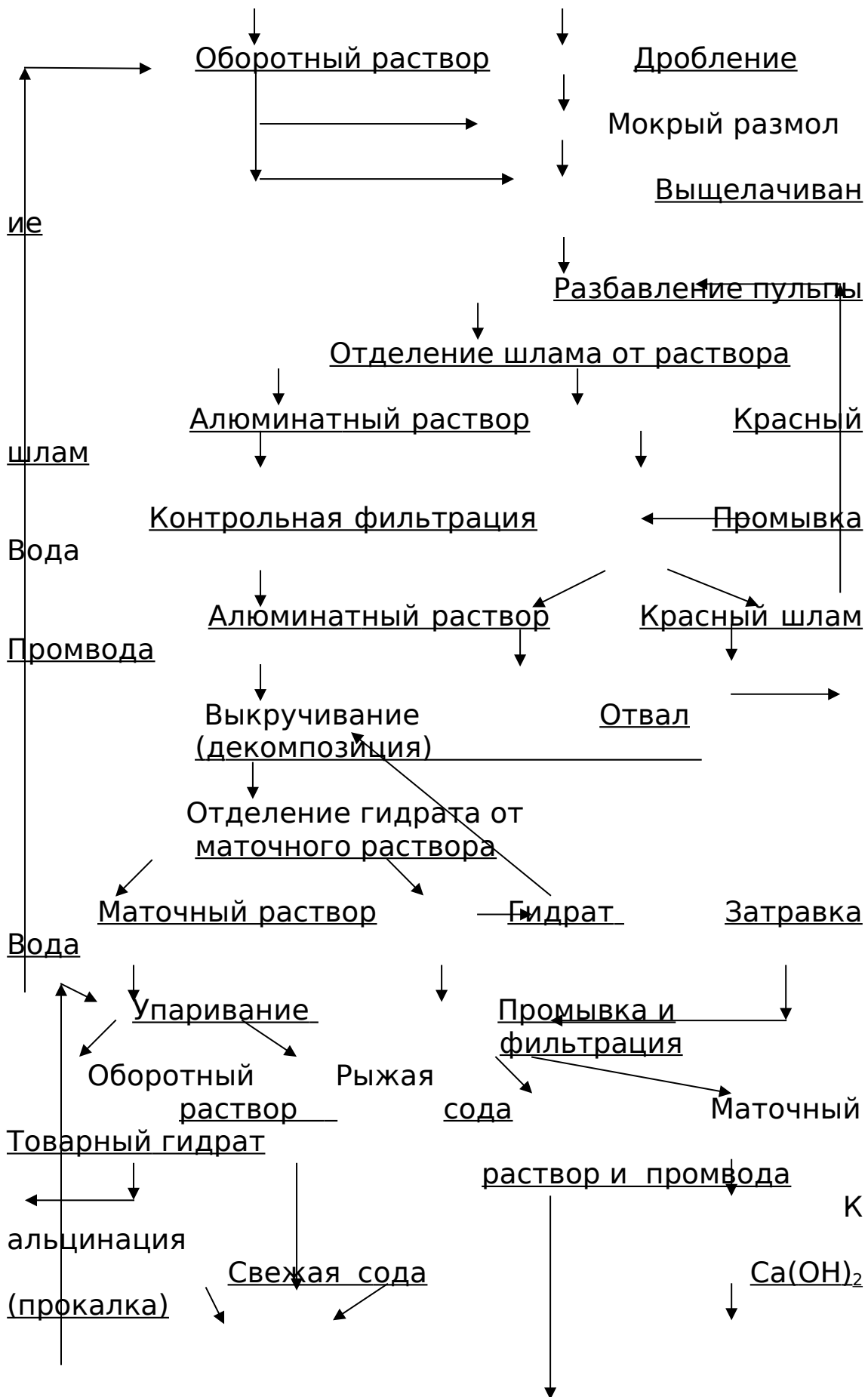
μ_{Si} – кремневый модуль боксита, равный $Al_2O_3 : SiO_2$ (по массе).

По (5) или (6) можно рассчитать теоретический выход глинозема из бокситов различного состава и показать, что для бокситов с высоким содержанием SiO_2 способ Байера неэффективен из-за низкого извлечения глинозема.

Условия выщелачивания бокситов различны. Легковскрываемые гидраргиллитовые бокситы выщелачивают при атмосферном давлении в мешалке при 105-107⁰С, трудновскрываемые бемитовые и диаспоровые бокситы – в автоклавах при 150-240⁰С. После выщелачивания получают вареную пульпу, состоящую из алюминатного раствора и твердого остатка – красного шлама.

Каустик

Боксит



Глинозем

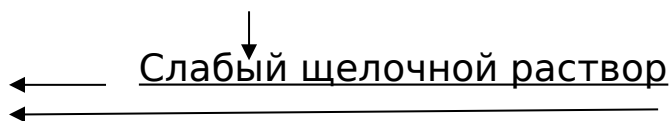


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема производства глинозема по способу Байера

Важным показателем, характеризующим алюминатный раствор, является его каустический модуль – молярное отношение концентраций каустической щелочи и окиси алюминия

$$\alpha_k = \frac{Na_2O_k : 62}{Al_2O_3 : 102} = 1,645 \cdot \frac{Na_2O_k}{Al_2O_3}, \quad (7)$$

где Na_2O_k и Al_2O_3 – соответственно, концентрация каустической щелочи и оксида алюминия в растворе, г/дм³;

62 и 102 – молекулярные массы, соответственно, Na_2O_k и Al_2O_3 .

Растворы с $\alpha_k = 3-4$ стойкие и способны растворять гидроксид алюминия из боксита; растворы с $\alpha_k = 1,6-1,8$ – нестойкие и могут самопроизвольно разлагаться. Обратный раствор, поступающий на выщелачивание, имеет $\alpha_k = 3-3,8$.

Дозировку обратного раствора и боксита производят в таком соотношении, чтобы получить после выщелачивания алюминатный раствор с $\alpha_k = 1,65-1,8$, способный разлагаться при декомпозиции.

Расчет производят по формуле (7), учитывая в числителе количество молей Na_2O_k , вводимых при выщелачивании с обратным раствором за вычетом потерь Na_2O_k с ГАСН (4), а в знаменателе – количество молей Al_2O_3 , вводимых с бокситом и обратным раствором за вычетом потерь Al_2O_3 с ГАСН

$$\alpha_a = \frac{\frac{n \cdot V}{62} - \frac{0,608 \cdot S}{62}}{\frac{a}{102} + \frac{n \cdot V}{\alpha_0 \cdot 62} - \frac{S}{102}}, \quad (8)$$

где α_a – каустический модуль алюминатного раствора после выщелачивания, равный 1,65-1,75 в лабораторной

работе принимается равным 1,9-2,0);
 α_0 – каустический модуль оборотного раствора по анализу, обычно равен 3-3,8;
 n – концентрация Na_2O_k в оборотном растворе, кг/м³;
 V – объем оборотного раствора на 1т боксита, м³;
 a и S – содержание, соответственно, Al_2O_3 и SiO_2 в 1 т боксита, кг;

$\frac{nV}{62}$ и $\frac{nV}{\alpha_0 \cdot 62}$ – количество, соответственно, Na_2O и Al_2O_3 в молях, вводимых на выщелачивание с оборотным раствором;

$\frac{a}{102}$ – количество Al_2O_3 в молях, вводимое с 1 т боксита;
 $\frac{0,608 \cdot S}{62}$ и $\frac{S}{102}$ – количество, соответственно, Na_2O_k и Al_2O_3 в молях, теряемых в шлам, в составе гидроалюмосиликата натрия (ГАСН).

Решая уравнение (8) относительно V , получим формулу (9) для расчета количества оборотного раствора на 1 т боксита

$$V = \frac{0,608 \cdot \alpha_a \cdot \alpha_o (a - S) + 0,608 \cdot \alpha_o \cdot S}{n(\alpha_o - \alpha_a)} \quad (9)$$

Так, для получения алюминатного раствора с $\alpha_a = 1,9$ при выщелачивании 100 г боксита, содержащего 50% Al_2O_3 и 5% SiO_2 , оборотным раствором с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_k = 240$ г/дм³ и $\alpha_0 = 3,5$, необходимо взять по формуле (9) оборотного раствора.

$$V = \frac{0,608 \cdot 3,5 \cdot 1,9 \cdot (50 - 5) + 0,608 \cdot 3,5 \cdot 5}{240 \cdot (3,5 - 1,9)} = 0,555 \text{ дм}^3.$$

Проверку результата расчета проводят по формуле (8).

Полученный результат должен совпадать с заданным значением α^a .

Тонина помола боксита: фракции + 110мкм не более 10%, фракции - 53 мкм не менее 70%.

Для повышения извлечения глинозема из трудновскрываемых

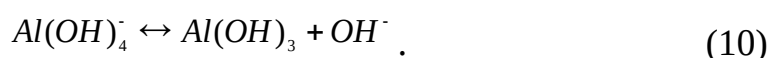
бокситов при выщелачивании вводится добавка извести обычно 3-4% от массы боксита.

Одним из вариантов в способе Байера является высокотемпературное выщелачивание бокситов при $t = 280-310 \text{ C}$, которое можно проводить в автоклавах или реакторах типа «труба в трубе». При таком режиме выщелачивания извлечение глинозема повышается на 2-4%, в 5-6 раз уменьшается продолжительность процесса; выщелачивание можно проводить при концентрации Na_2O в оборотном растворе 140-200 г/дм³ вместо 240-300 г/дм³ при обычном автоклавном выщелачивании (235 C). Благодаря этому потребление пара в способе Байера снижается в 1,5-2 раза.

1.1.2 Разбавление вареной пульпы и ее отстаивание. Разбавление производится I-й (крепкой) промводой от промывки красного шлама. Разбавленная пульпа (примерно в 2 раза) отстаивается в сгустителях при $t=98 \text{ C}$. Для интенсификации процесса отстаивания в пульпу вводят коагулянт (муку, крахмал) или синтетические флокулянты. После отстаивания получается два промпродукта – слив сгустителя (алюминатный раствор) и красный шлам.

1.1.3 Разложение алюминатного раствора (декомпозиция). Алюминатный раствор после контрольной фильтрации и охлаждения

до 65-70 С подвергается разложению (выкручиванию), при котором в осадок выделяется кристаллический гидроксид. Разложение алюминатных растворов происходит в условиях, когда снижается концентрация или активность ионов OH^- в растворе, в результате чего равновесие реакции (1) сдвигается в сторону образования $\text{Al}(\text{OH})_3$



Для ускорения этого процесса в раствор вводят большое количество затравки свежесажженного гидроксида алюминия.

Отношение (по массе) Al_2O_3 в затравке к Al_2O_3 в растворе называется затравочным отношением (З.О.). З.О. на различных глиноземных заводах составляет 1,5-2,8.

Разложение алюминатного раствора зависит от многих факторов: каустического отношения и концентрации алюминатного раствора, температуры процесса, количества и качества затравки; перемешивания и чистоты разлагаемого раствора. Разложение раствора проводится в политермическом режиме снижения температуры от 65-70 до 45-50⁰С.

Выходом глинозема при разложении называется отношение глинозема, выделившегося в осадок, к глинозему, содержащемуся в исходном разлагаемом алюминатном растворе.

Степень разложения раствора определяется по формуле

$$\eta_{(\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100; \quad \text{или} \quad \eta_{(\%)} = \frac{\alpha_m - \alpha_a}{\alpha_m} \cdot 100, \quad (11)$$

где C_1 и C_2 – концентрация глинозема в исходном алюминатном (C_1) и в маточном после разложения (C_2) растворах, г/дм³;

α_a и α_m – каустическое отношение в исходном алюминатном (α_a) и в маточном после разложения (α_m) растворах.

Процесс декомпозиции осуществляют непрерывно в батареях декомпозиции (10 и более) емкостью от 800 до 3000 м³ каждого.

1.1.4 Кальцинация гидроксида алюминия. Кальцинация – завершающий передел всех способов производства глинозема, заключается в прокалке гидроксида алюминия при 1100-1300⁰С и получении технического оксида алюминия – глинозема. В процессе прокалки происходят следующие структурные превращения гидроксида алюминия



Процесс кальцинации проводится во вращающихся барабанных печах или в печах кипящего слоя. Высокоэффективными являются схемы с печами кипящего слоя, циклонной подготовкой влажного материала и циклонным охлаждением горячего глинозема холодным воздухом.

В этих схемах системы циклонов являются высокоэффективными утилизаторами отходящих газов печных установок.

Производительность печей в таких схемах повышается на 20-25%, расход тепла снижается с 1300-1400 до 760-780 ккал / 1 кг Al₂O₃.

Товарный выход глинозема – важнейший показатель, характеризующий эффективность технологии по уровню потерь и полного извлечения глинозема из боксита

$$\eta_m = \frac{q_1}{q_2} \cdot 100 (\%),$$

(13)

где η_m – товарный выход глинозема, %;

q_1 – количество извлеченного глинозема из единицы массы боксита, кг;

q_2 – количество глинозема в единице массы боксита, кг.

1.2 Методические указания к проведению работы

1.2.1 Материалы и аппаратура:

– материалы: бокситы – малокремнистый, высококремнистый, гидраргиллитовый; известь (реактив); оборотный раствор (исходный).

– аппаратура: установка для безавтоклавного выщелачивания боксита; установка для автоклавного выщелачивания боксита

(рисунок 2): сушильный шкаф, аппарат Кипа, установка для фильтрации пульпы, печь для кальцинации, алундовые тигли, весы технические, колбы, мензурки, мерные цилиндры.

1.2.2 Порядок выполнения работы. Провести выщелачивание по Байеру малокремнистого и высококремнистого (для сравнения) бокситов. Приготовить оборотный раствор с концентрацией 150-300 г/дм³ Na₂O_к. Конкретные условия указываются преподавателем. Оборотный раствор готовится путем разбавления исходного крепкого раствора с концентрацией Na₂O_к – 400г/дм³ и α₀ – 3,5-4. Количество воды, которое надо добавить при разбавлении, рассчитывается по формуле

$$V_a = \frac{C_1 - C_2}{C_1}, \quad (14)$$

где V_a – количество воды, которое надо добавить к 1 дм³ раствора исходной концентрации C₁, чтобы получить раствор с концентрацией C₂.

По составу боксита и расчетному составу оборотного раствора рассчитать по формуле (9) навеску боксита на 50 см³ раствора, а для безавтоклавного выщелачивания на 100 см³ раствора, приняв α_a = 1,9. Расчет проверить по формуле (8).

Выщелачивание гидраргиллитового боксита проводят при 20, 50 и 100⁰С в течение 2 ч; трудновскрываемых бокситов в автоклавах при t=50, 100, 120, 160, 200, 240⁰С. Высокотемпературное выщелачивание проводят при 290⁰С в течение 5, 10, 60 и 120 мин.

Конкретные условия выщелачивания задаются преподавателем. В некоторых опытах вводится добавка извести ~ 4% от массы боксита.

Навеску боксита поместить в автоклав (рисунок 2), залить 50 см³ оборотного раствора и тщательно перемешать стеклянной или металлической палочкой. Автоклав закрыть и установить в раму термостата. После окончания опыта автоклав хорошо охладить проточной холодной водой и открыть.

Содержимое автоклава размешать палочкой и отфильтровать под вакуумом на воронке Бюхлера. Красный шлам промыть 0,25 дм³ горячей воды, промывку смешать с фильтратом.

В способе Байера алюминатный раствор разлагают выкручиванием. Из-за длительности этого процесса (60-100 часов) в лабораторных работе он заменен карбонизацией. Методика карбонизации описана в работе № 2.

Выделившийся при карбонизации гидроксид алюминия

отфильтровать, промыть 0,25дм³ горячей воды, высушить в течение 1 часа в сушильном шкафу при 110⁰С, а затем прокалить в течение 1 часа в печи при 1000⁰С. Полученный глинозем взвесить и рассчитать товарный выход по (13). Сравнить результаты переработки малокремнистого и высококремнистого бокситов.

1.2.3 Порядок записей и обработка данных. Записываются минералогический и химический составы бокситов, расчетный состав оборотного раствора, рассчитываются навески боксита на 50 см³ оборотного раствора и товарный выход глинозема после кальцинации.

1.2.4 Указания по технике безопасности. Необходимо выполнять дополнительные меры по технике безопасности при работе с автоклавами:

- не допускать перегрева автоклава выше заданной температуры;
- открывать автоклав после полного охлаждения проточной холодной и только в присутствии преподавателя;
- при открытии автоклава пользоваться щитком и накрывать автоклав полотенцем.

При кальцинации помещать в печь хорошо просушенные и подогретые тигли, извлекать их из печи щипцами и в перчатках.

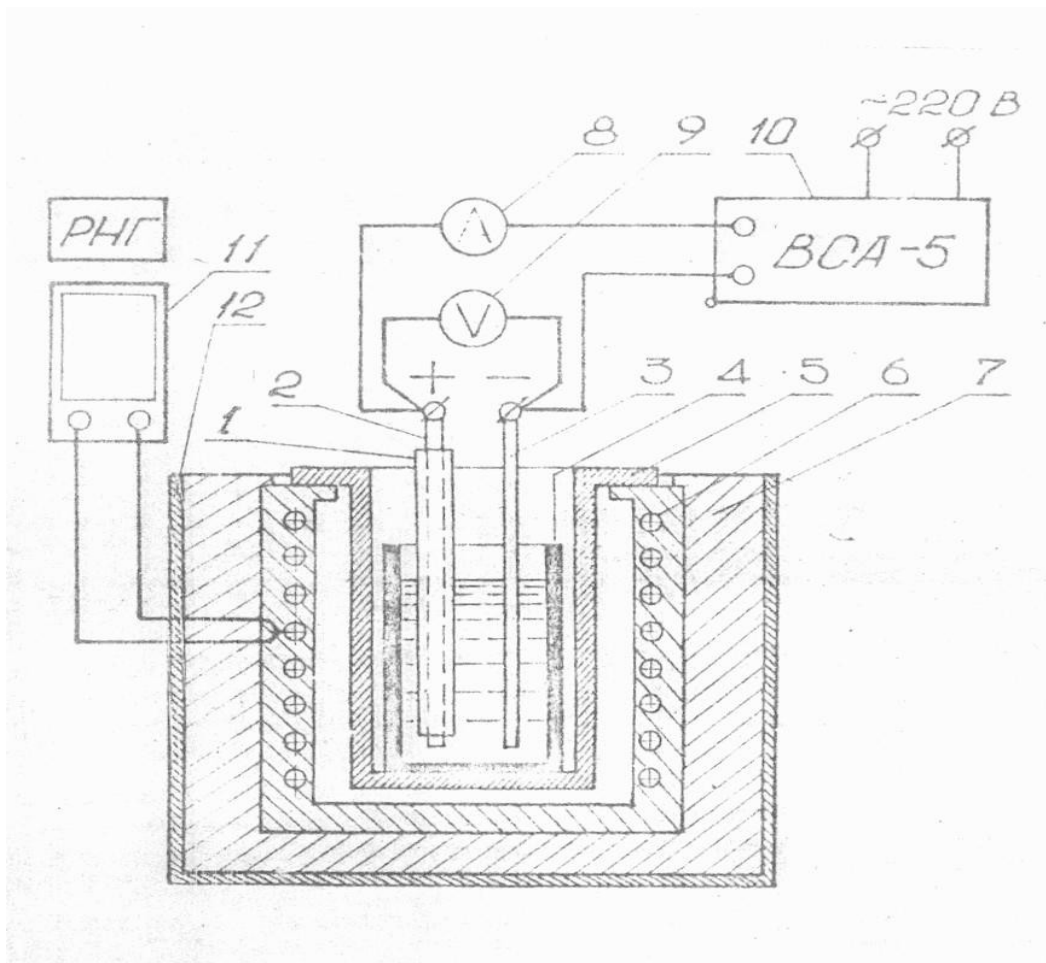
Не допускать попадания воды на раскаленные предметы.

1.2.5 Требования к отчету по работе. Отчет по работе выполняется в соответствии со стандартом предприятия (ПГУ) СТП СК-03-02.

Приводятся минералогический и химический составы боксита и по этим данным обосновывается выбор способа Байера для переработки данного вида сырья.

Дается краткое изложение теоретических основ способа Байера и описание технологических операций, обосновывается выбор режима выщелачивание боксита, описывается лабораторная установка для выщелачивания и дается ее эскиз.

Приводятся результаты опытов и выводы по переработке малокремнистого и высококремнистого бокситов способом Байера.



1 – воздушный термостат; 2 – рама; 3 – автоклав; 4 – вал; 5 – электромотор; 6 – редуктор; 7 – шкив; 8 – подшипник; 9 – термометр; 10 – термопара; 11 – нагреватель; 12 – асбест; 13 – крепление автоклава; 14,15 – программное регулирующее устройство для нагрева автоклавов в заданном режиме

Рисунок 2 – Лабораторная установка для автоклавного выщелачивания бокситов

Лабораторная работа № 2 Получение глинозема из бокситов способом спекания

Цель работы

Воспроизвести в лабораторных условиях основные технологические операции способа переработки высококремнистого боксита спеканием.

2.1 Физико-химические основы производства глинозёма по способу спекания

Сущность способа заключается в спекании высококремнистого боксита с содой и известняком при высокой температуре, при которой оксид алюминия связывается в водорастворимое соединение – алюминат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), а кремнезем – в малорастворимый двухкальциевый силикат ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). При последующем выщелачивании алюминат натрия извлекается из спека в раствор, а двухкальциевый силикат остается в нерастворимом твердом остатке (шламе).

Для выделения гидроксида алюминия из алюминатного раствора его обрабатывают газами, содержащими двуокись углерода (CO_2) (операция карбонизации) (рисунок 3).

2.1.1 Приготовление бокситовой шихты. Бокситовую шихту готовят из трех компонентов: боксита, известняка и соды. Кроме того, на приготовление шихты поступают оборотные продукты: оборотный содовый раствор и белый шлам от обескремнивания алюминатного раствора.

Шихту составляют из расчета на получение следующих молярных отношений

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \text{ мол.} = 1,$$

(15)

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \text{ мол.} = 2. \quad (16)$$

Такая шихта, называемая насыщенной, обеспечивает максимальное извлечение Al_2O_3 и Na_2O_3 при выщелачивании спека. Для маложелезистого сырья (например, нефелинов) применяют ненасыщенную шихту, т.е. R_2O рассчитывают только на связывание Al_2O_3 шихты (R – Na, K).

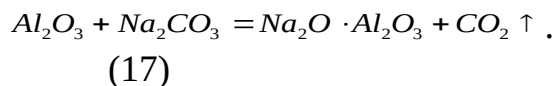
Тщательно измельченная и хорошо перемешанная мокрая бокситовая шихта с влажностью 37-42% направляется на спекание.

2.1.2. Спекание бокситовой шихты, взаимодействие компонентов шихты при спекании. Бокситовую шихту спекают при температуре 1200-1250⁰С во вращающихся трубчатых печах. Шихту в

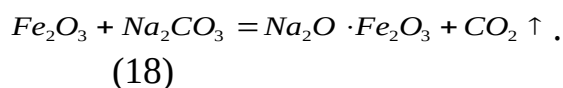
печь подают распылом с помощью пульповых форсунок.

В процессах, протекающих при спекании бокситово-содово-известняковой шихты, участвуют следующие основные компоненты: Al_2O_3 , Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , $CaCO_3$, TiO_2 и др.

Взаимодействие глинозема с содой начинается при $700^\circ C$ и завершается при $1150^\circ C$

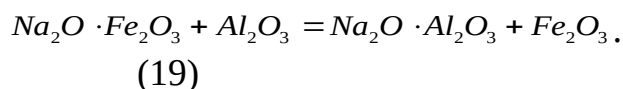


Реакция между окислом железа и содой протекает по реакции

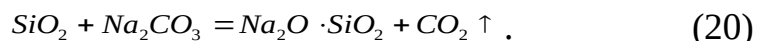


Этот процесс заканчивается при $1000^\circ C$, конечным продуктом его является метаферрит натрия ($Na_2O \cdot Fe_2O_3$).

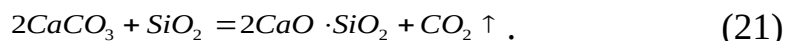
При недостатке соды выше $900^\circ C$ оксид алюминия начинает вытеснять оксид железа из феррита натрия по реакции



Реакция между SiO_2 и Na_2CO_3 весьма энергично протекает при $800-820^\circ C$ с образованием метасиликата натрия



Метасиликат натрия вступает во вторичную реакцию с алюминатом натрия, образуя алюмосиликат натрия $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ с температурой плавления $1520^\circ C$, что нежелательно. Однако, в присутствии оксида кальция образуются силикаты кальция, в основном ортосиликат кальция $2CaO \cdot SiO_2$ при любом соотношении CaO и SiO_2



Оксид титана взаимодействует с содой и известью и при высокой температуре, образуя титанаты ($Na_2O \cdot TiO_2$ и $CaO \cdot TiO_2$), связывая соответствующие количества щелочи и окси кальция.

Таким образом, основными составляющими спека являются

химические соединения: метаалюминат натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, метаферрит натрия $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Метаалюминат и метаферрит натрия образуют в спеке непрерывный ряд твердых растворов.

В результате отклонений состава шихт от стехиометрических отношений в процессе спекания могут образовываться и другие соединения, например алюминаты кальция, алюмосиликаты кальция, натриево-кальциевые силикаты и др.

Сода



Боксит



Дробление

Известняк



Дробление

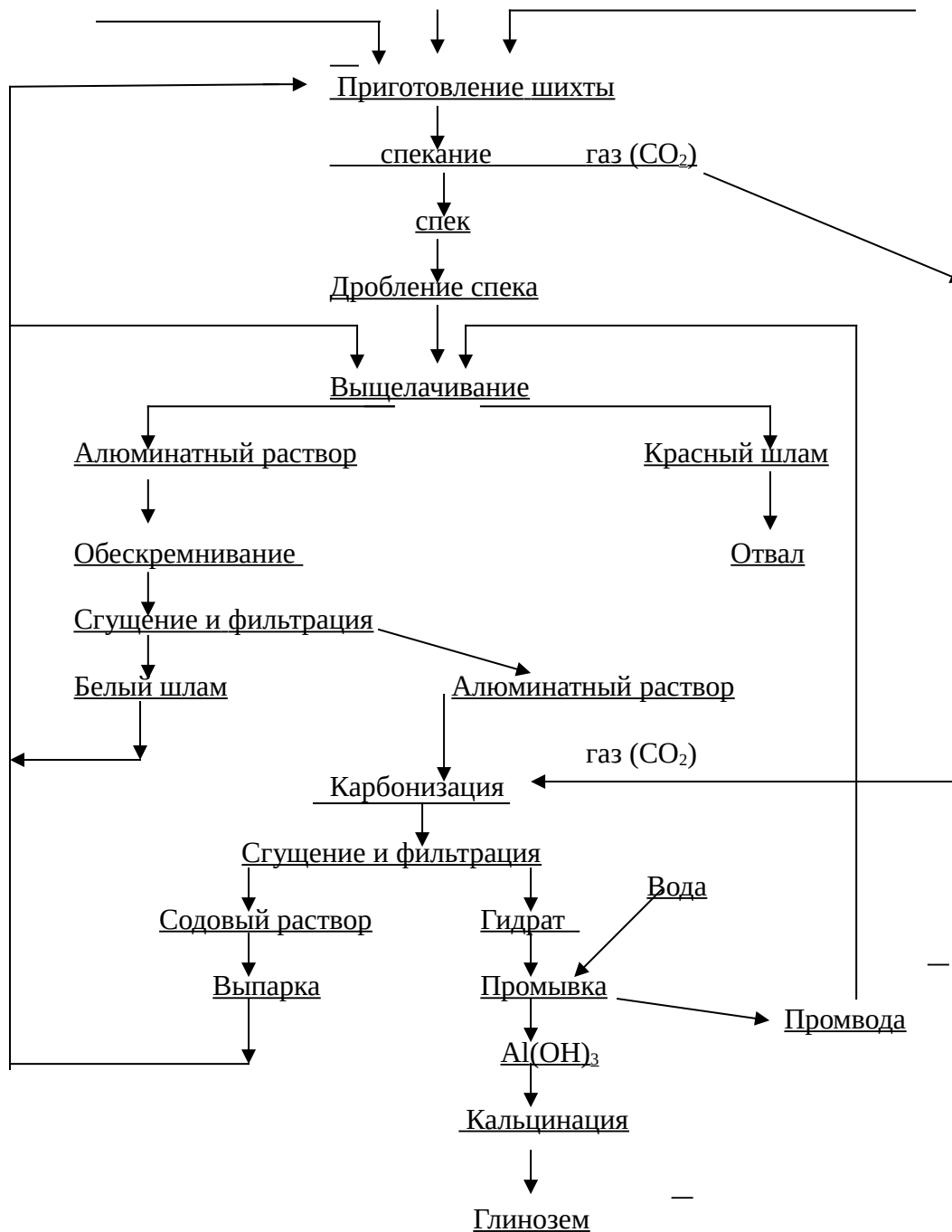
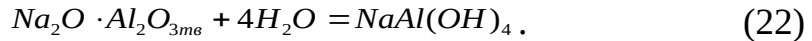


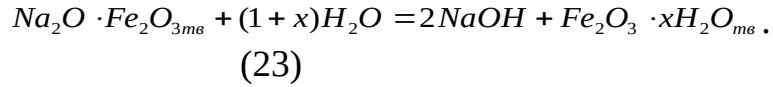
Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема переработки бокситов способом спекания

2.1.2 Выщелачивание спека. Выщелачивание дробленного спека можно осуществить водой, содовым и слабо щелочным раствором.

Основными полезными реакциями при выщелачивании спеков являются реакции растворения алюмината натрия

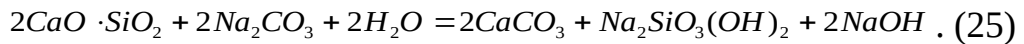
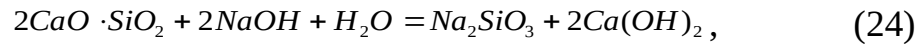


и гидролиза феррита натрия

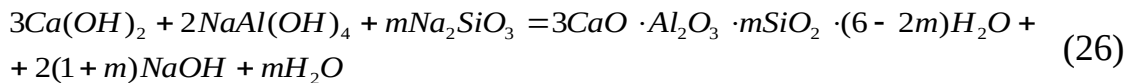


Благодаря гидролизу метаферрита натрия в осадок переходит оксид железа, а щелочь переходит в раствор, повышая его каустический модуль (α_k).

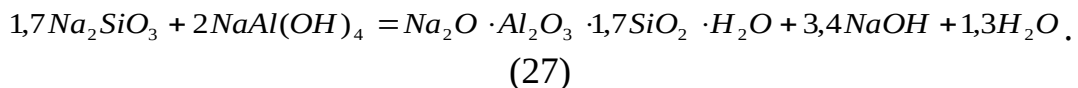
Двухкальциевый силикат практически не растворяется при выщелачивании, однако постепенно подвергается гидратации и разложению щелочными и особенно содовыми растворами



В результате разложения двухкальциевого силиката по реакциям (19) и (20) протекают вторичные взаимодействия, приводящие к потерям оксида алюминия и щелочи в шлам



и



Растворимость гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) в алюминатном растворе возрастает с повышением концентрации раствора. При нормально идущем процессе выщелачивания реакции (24) и (25) протекают в незначительной степени и в результате выщелачивания в раствор переходит, главным образом, алюминат натрия и некоторое количество кремнезёма.

После выщелачивания спека остается твердый нерастворимый остаток – шлам, который состоит, главным образом, из следующих компонентов: $2CaO \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2 \cdot H_2O$, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, небольшого количества $Na_2O \cdot TiO_2$ и гидрограната.

На выщелачивание спека оказывают влияние многие факторы:

толщина помола спека, концентрация раствора, применяемого для выщелачивания, каустическое отношение получаемого алюминатного раствора, температура, продолжительность операции, тип аппаратуры и т.д.

В зависимости от типа аппаратуры после выщелачивания получается алюминатный раствор с $\alpha_k = 1,4-1,8$ и концентрацией $Al_2O_3 = 80-280 \text{ г/дм}^3$. Температура процесса $70-95^\circ\text{C}$ при продолжительности от 0,33 до 3,5 часов. Выщелачивание спека проводят в различных аппаратах: диффузорах, трубчатых выщелачивателях и др.

2.1.3 Обескремнивание алюминатных растворов. Алюминатные растворы после выщелачивания значительно загрязнены кремнезёмом и имеют кремниевый модуль $\mu_{Si} = 20-240$.

Обескремнивание заключается в связывании растворенного в алюминатном растворе кремнезёма в нерастворимые соединения и их осаждении. Достигнуть этого можно двумя путями:

– связывание кремнезёма в гидроалюмосиликат натрия (ГАСН) по реакции (27) в условиях, способствующих этому процессу (повышение температуры, ввод затравки и др.). Этим способом содержание SiO_2 снижают с 2 + 4 до 0,2-0,4 г/дм³;

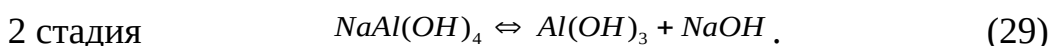
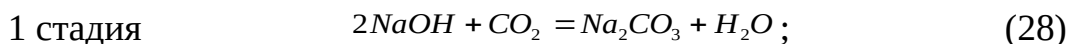
– связывание кремнезёма в гидрогранаты по реакции (26), для чего в алюминатный раствор вводят известь или $Ca(OH)_2$. Этим путем можно снизить содержание кремнезёма в растворе до 0,08-0,1 г/л и получить растворы с $\mu_{Si} = 1000-1200$ и более.

На практике обескремнивание с выделением в осадок ГАСН (белого шлама) проводят в автоклавах при температуре $150-175^\circ\text{C}$. Для интенсификации обескремнивания в некоторых случаях часть белого шлама возвращают в процесс в качестве затравки. Первую стадию обескремнивания ведут до $\mu_{Si} = 250-400$.

Глубокое обескремнивание растворов чаще всего осуществляют в качестве второй стадии обескремнивания, т.е. после выделения основной части кремнезёма в виде ГАСН. Для этого раствор с $\mu_{Si} = 250-400$ обрабатывают известковым молоком при температуре $90-95^\circ\text{C}$ в течение 1,5-2 часов и дозировке извести из расчета $CaO : SiO_2$ (по массе) = 15-20, где CaO – содержание извести в известковом молоке, а SiO_2 – содержание SiO_2 в алюминатном растворе.

2.1.4 Карбонизация алюминатных растворов. В способе Байера разложение алюминатных растворов осуществляют выкручиванием, в результате которого получается гидроксид алюминия и раствор едкого натра, употребляемый в качестве оборотного раствора. В способе спекания целесообразно применение карбонизации, так как здесь

наряду с гидроксидом алюминия получается раствор соды, который используется как оборотный. При карбонизации через алюминатный раствор пропускают топочные газы, содержащие CO_2 . С химической точки зрения процесс карбонизации протекает в две стадии



Образующая едкая щелочь тут же связывается в соду новой порцией углекислого газа, и таким образом создаются благоприятные условия для глубокого разложения алюминатного раствора. На протекание процесса карбонизации и, главным образом, на качество получаемого гидроксида алюминия, существенное влияние оказывают следующие факторы: температура, перемешивание, продолжительность, степень разложения раствора и т.д. Температура карбонизации находится в пределах $70\text{-}80^\circ\text{C}$, а продолжительность $\sim 12\text{-}14$ часов.

2.2 Методические указания к проведению работы

2.2.1 Материалы и аппаратура:

– материалы: высококремнистый боксит, известняк, сода, углекислый газ;

– аппаратура: печь силитовая шахтная для спекания шихты и кальцинации гидроксида алюминия, установка для выщелачивания спека, установка для фильтрации, аппарат Киппа или баллон с углекислым газом, лабораторный смеситель, ступки, тигли металлические и алундовые.

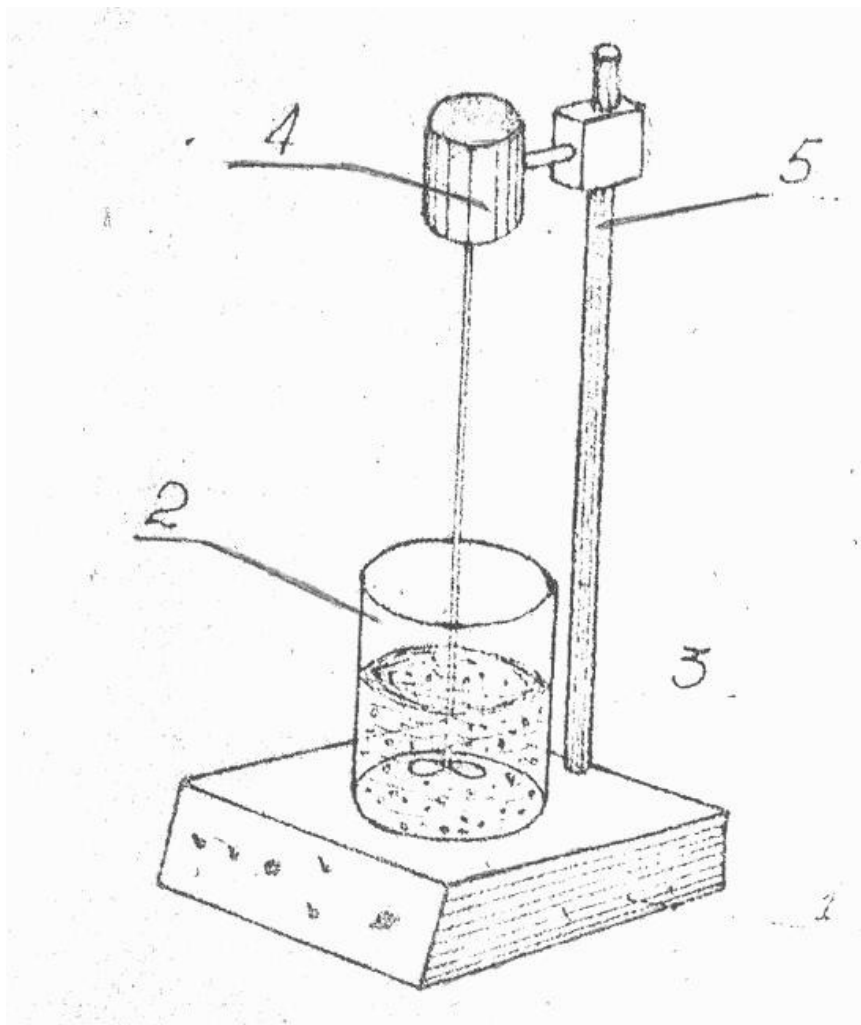
2.2.2 Порядок выполнения работы. По анализу боксита, известняка и соды рассчитать шихту исходя из молярных отношений (15) и (16). Рассчитанные навески боксита, известняка и соды после тщательного измельчения и смешения в фарфоровой ступке и смесителе перенести в железный тигель, уплотнить и спекать при температуре $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Спёк медленно охладить в печи и затем на воздухе. Определить вес спека и измельчить его до 80 мм. Рассчитать теоретическую массу спека и его состав по компонентам в %. Сопоставить расчетную и фактическую массу спека. Провести выщелачивание измельченного спека водой и щелочным раствором (указывает преподаватель при $ж : т = 10 : 1$ и температуре 70°C).

Отфильтровать раствор от остатка (шлама), шлам промыть

0,250 дм³ горячей воды, промывку смешать с фильтратом. Измерить объем смешанного раствора. Провести обескремнивание раствора в автоклавах при температуре 170⁰С в течение 1 часа. После обескремнивания автоклавы охладить и содержимое их отфильтровать на воронке Бюхнера. Отделенный осадок высушить при 110⁰С 1 ч. и взвесить. Алюминатный раствор разложить карбонизацией. Для этого через раствор, нагретый до 70-75⁰С, пропускать углекислый газ в течение 30 минут, перемешивая раствор мешалкой или путем барботажа газом. Гидроксид алюминия отделить от маточного раствора на воронке Бюхнера, промыть 0,25 дм³ горячей воды, высушить в сушильном шкафу в течение 30 минут при 110⁰С и прокалить в течение 30 минут при температуре 1200⁰С. Прокаленный осадок взвесить и рассчитать товарный выход глинозёма по формуле (13).

2.2.3 Порядок записей и обработки данных. В рабочей тетради и отчете приводят состав исходных материалов: боксита, известняка, соды, щелочного раствора; расчет состава шихты, расчетную и фактическую массу спека и его состав по компонентам, расчет количества щелочи на выщелачивании для получения алюминатного раствора с заданным $\alpha_k=5$ (в случае выщелачивания спека щелочным раствором), расчет товарного выхода глинозема.

2.2.4 Дополнительные указания по технике безопасности. Тигли на спекание и кальцинацию перед внесением в разогретую печь предварительно подогреть. Извлекать их из печи металлическими щипцами и в перчатках.



1 – устройство для нагрева и перемешивания; 2 – стакан; 3 – мешалка; 4 – электромотор; 5 – штатив

Рисунок 4 – Установка для выщелачивания спека

2.2.5 Требования к отчету по работе. Отчет по работе выполняется в соответствии со стандартом предприятия (ПГУ) СТП СК-03-02.

Обосновать выбор способа спекания для переработки высококремнистого боксита, описать основные технологические операции способа и основные химические реакции, привести схемы установок, использованных в работе, результаты опытов и выводы. Объем отчета 3-4 страницы.

Лабораторная работа № 3 Получение глинозема, содопродуктов и цемента из нефелинов способом спекания

Цель работы

Воспроизвести в лабораторных условиях основные операции технологии переработки нефелинов.

3.1 Физико-химические основы комплексной переработки нефелинов спеканием

Основным минералом нефелиновых руд и концентратов является нефелин $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В составе нефелина содержатся оксиды алюминия, натрия, калия и диоксид кремния.

Нефелин перерабатывают по безотходной технологии, в которой все основные компоненты нефелиновой руды Al_2O_3 , $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$ и SiO_2 используются для получения полезных продуктов: глинозёма (Al_2O_3), соды (Na_2CO_3), поташа (K_2CO_3) и портландцемента (из шлама от выщелачивания нефелинового спёка).

Нефелиновые руды и концентраты перерабатывают способом спекания (рисунок – 5).

3.1.1 Приготовление нефелиновой шихты. Нефелиновая шихта состоит из двух компонентов: нефелинового концентрата и известняка. Соду в шихту не вводят, так как в самом нефелине содержится количество щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), достаточное для связывания оксида алюминия в алюминаты натрия и калия. Такая шихта, в которой щелочь рассчитывается только на связывание Al_2O_3 , называется «ненасыщенной». Насыщенную шихту (см. 2.1) применяют для переработки высокожелезистых нефелинов.

Известняк (CaCO_3) вводят из расчёта на образование при спекании двухкальциевого силиката, т.е. на одну молекулу кремнезёма в нефелине дозируют две молекулы известняка. На приготовление шихты подаётся также белый шлам от обескремнивания алюминатного раствора.

В лабораторной работе, когда отсутствуют оборотные продукты (белый шлам и др.), расчёт шихты ведётся по уравнению

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \text{ мол.} = 2; \quad \frac{\text{CaO}_H + \text{CaO}_{\text{ИЗВ}} \cdot x}{\text{SiO}_{2H} + \text{SiO}_{2\text{ИЗВ}} \cdot x} \text{ мол.} = 2. \quad (30)$$

Решая уравнение относительно x получим формулу (31) для расчёта количества известняка (x) на 100 кг нефелина

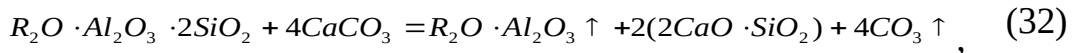
$$x = \frac{200SiO_{2Н} - 107CaO_{Н}}{1,07CaO_{ИЗВ} - 2SiO_{2ИЗВ}}, \quad (31)$$

где x – количество известняка на 100 кг нефелина, кг;

$CaO_{Н}$ и $SiO_{2Н}$ – содержание соответственно CaO и SiO_2 в нефелине, %;

$CaO_{ИЗВ}$ и $SiO_{2ИЗВ}$ – содержание соответственно CaO и SiO_2 в известняке, %.

3.1.2 Спекание нефелиновой шихты. Взаимодействия компонентов шихты при спекании. Хорошо измельчённая и тщательно перемешанная шихта спекается в трубчатой вращающейся печи при температуре 1250-1300°C. Взаимодействие нефелина с известняком описывается суммарной реакцией



где R – Na, K.

3.1.3 Выщелачивание нефелинового спёка. В нефелиновом спёке относительно небольшое количество водорастворимых алюминатов натрия и калия (~24-26%) находятся в преобладающей массе нерастворимого двухкальциевого силиката (~66-70%). Поэтому, чтобы открыть доступ раствору к поверхности водорастворимых фаз (алюминатов) нефелиновый спёк необходимо хорошо измельчить.

Процессы измельчения и выщелачивания спёка совмещаются в шаровых мельницах. В нефелиновом спёке отношение Na_2O и Al_2O_3 (каустический модуль α_k) близко к единице. Если выщелачивать такой спёк полученными содо-поташными растворами, то будут получаться нестойкие алюминатные растворы с α_k близким к единице. Для повышения стойкости растворов нефелиновые спёки выщелачивают содово-щелочными растворами, полученными после карбонизации с довыкручиванием.

Обескремненный алюминатный раствор содово-щелочной ветви подвергают карбонизации (до появления мути и затем до выкручивания). Выделившийся гидрат после промывки прокаливают, получая глинозём. Маточный раствор после выкручивания (содово-щелочной раствор) направляют на выщелачивание спёка.

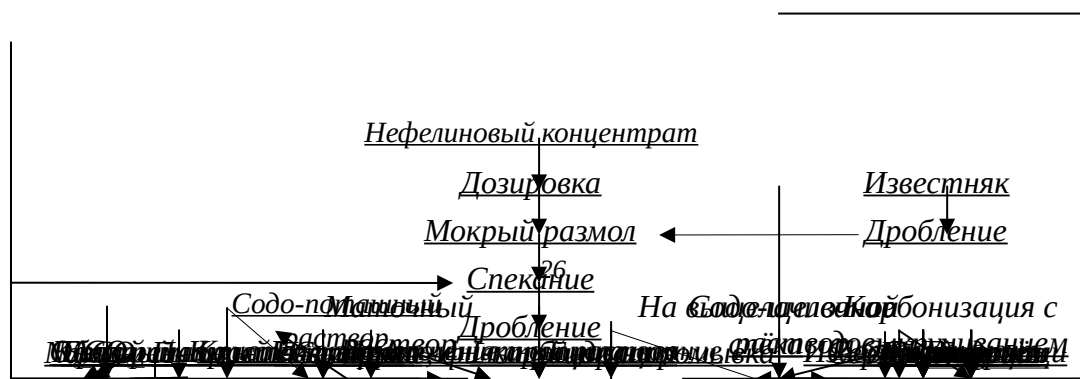


Рисунок 5 – Технологическая схема комплексной переработки нефелинов

3.1.4 Использование нефелинового шлама. Промытый шлам после выщелачивания нефелинового спёка содержит 80-85% двухкальциевого силиката. К нему добавляют известняк и часть белого шлама и направляют на обжиг для получения цементного клинкера – исходного сырья для производства портландцемента.

3.1.5 Получение соды и поташа. Из маточного раствора содовой ветви путём многоступенчатой выпарки выделяют соду (Na_2CO_3), затем двойную соль ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$) и затем поташ (K_2CO_3). Соду и поташ выделяют в качестве товарных продуктов, а соль $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ возвращают на вторую стадию выпарки.

3.2 Методические указания к проведению работы

3.2.1 Материалы и аппаратура:

– материалы: нефелин, известняк, каустическая щелочь, углекислый газ, сода (для насыщенной шихты).

– аппаратура: используется аппаратура, аналогичная работе № 2.

3.2.2 Порядок выполнения работы. По анализам нефелина и известняка рассчитать дозировку известняка на 100 г нефелина по формуле (31) и пересчитать на взятую в опыт навеску нефелина. Навески нефелина и известняка тщательно измельчить и смешать в ступке и смесителе. Взвешенное количество шихты поместить в железный тигель и спекать при 1250-1300°C в течение 2 часов. Спёк измельчить и выщелачивать щелочным раствором при $t = 70^\circ\text{C}$ и $ж : т = 5 : 1$.

Количество NaOH в растворе рассчитывается на получение в алюминатном растворе

$$\alpha_K = \frac{\text{Na}_2\text{O}_{p-pa} + (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}_{неф}}{\text{Al}_2\text{O}_{3неп}} \text{ мол.} = 1,5. \quad (33)$$

По указанию преподавателя для сравнения может быть произведено выщелачивание водой. В дальнейшем работа выполняется аналогично работе № 2.

3.2.3 Порядок записи и обработки данных. Порядок записей и обработки данных - производится аналогично работе № 2.

3.2.4 Указания по технике безопасности. Указания по технике

безопасности см. в работе № 2.

3.2.5 Требования к отчёту по работе. Обосновать выбор способа спекания для переработки нефелинов. Описать технологическую схему, как пример безотходной технологии с комплексным использованием всех компонентов сырья. Отразить особенности составления нефелиновой шихты и выщелачивания спёка. Привести расчёты насыщенной и ненасыщенной нефелиновой шихты, схемы установок, использованных в работе, расчёт товарного выхода глинозёма. Объём отчёта 3-4 страницы.

Лабораторная работа №4 Получение глинозема из алунитов восстановительно-щелочным способом

Цель работы

Изучить физико-химические основы и технологию восстановительно-щелочного способа комплексной переработки алунитов.

4.1 Физико-химические основы процесса

Алунитовые руды содержат 30-70% минерала алунита и являются ценным сырьем для комплексной переработки на глинозем, сульфат калия, серную кислоту, серноокислый алюминий, квасцы, пятиокись ванадия и другие продукты. Основной минерал алунит $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ может включать примесь Na_2O , изоморфно замещающую K_2O . Кроме алунита в руде содержится кварц, каолинит и др.

Промышленным способом переработки алунитов является восстановительно-щелочной способ. Сущность его заключается в получении алунита глиноземного концентрата, пригодного для переработки способом Байера. Для этого алунитовую руду подвергают термической обработке в условиях при которых разлагается сульфат алюминия, отгоняются оксиды серы в газовую фазу и сохраняется высокая активность образующегося γ - Al_2O_3 .

Двухстадийная термическая обработка состоит из дегидратирующего обжига (1 стадия) и восстановительного обжига (2 стадия). Для получения высоко концентрированного сернистого газа, пригодного для производства серной кислоты, дегитратирующий и

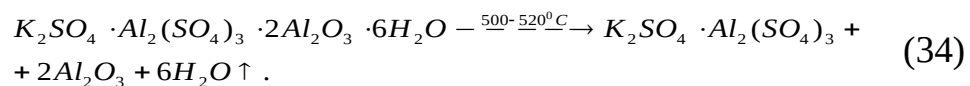
восстановительный обжиг проводят отдельно в печах кипящего слоя.

Алунит после обжига выщелачивают маточным раствором, получая сульфатно-алюминатный щелочной раствор.

Раствор после обескремнивания, упаривания, выделения сульфатов разбавляют и затем выкручиванием разлагают на гидроксид алюминия и маточный раствор. Гидроксид алюминия прокаливают, получая глинозем, а маточный раствор возвращают на выщелачивание обожженного алунита.

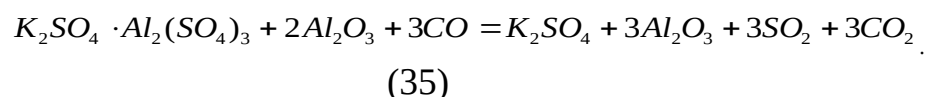
Сульфаты, выделенные из сульфатно-алюминатного раствора, перерабатывают на товарные продукты: сульфат калия, калиевую или натриевую щелочи и др. Отходящие газы печей восстановительного обжига используются для производства серной кислоты или элементарной серы.

4.1.1 Дегидратирующий обжиг. Основан на реакции

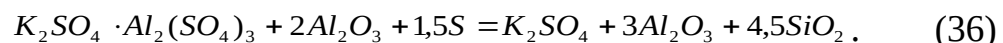


Обжиг проводится при 500-520⁰С. Ниже этой температуры дегидратация алунита протекает не полностью, а при более высоких температурах снижается реакционная способность образующегося γ - Al_2O_3 .

4.1.2 Восстановительный обжиг. В качестве восстановителя могут использоваться соляровое масло, керосин, природный газ, и другие углеродсодержащие газо- или парообразные восстановители



С целью получения высококонцентрированного сернистого газа в качестве восстановителя применяют пары серы



Восстановление проводят при 560-580 ⁰С; при более высоких температурах получается малоактивный γ - Al_2O_3 .

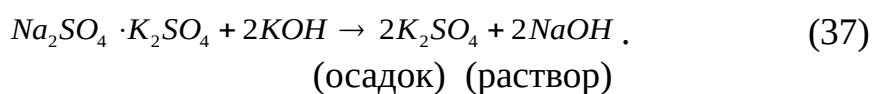
4.1.3 Выщелачивание обожженного алунита. В обожженном алуните глинозем находится в активной γ форме (γ - Al_2O_3), благодаря чему он легко извлекается в раствор при выщелачивании растворами средних концентраций (110-35 г/дм³ Na_2O_k) при невысокой

температуре (45-50⁰С). Полученный алюминатный раствор содержит около 100 г/дм³ Al₂O₃ и примерно 40 г/дм³ SO₃ при $\alpha_k = 1,8-1,9$.

4.1.4 Переработка алюминатно-сульфатного щелочного раствора. Раствор обескремнивают, отделяют кремнеземистый шлам, упаривают до 190 г/дм³ Na₂O_к, очищают от сульфатов Na₂SO₄·K₂SO₄, разбавляют и разлагают выкручиванием.

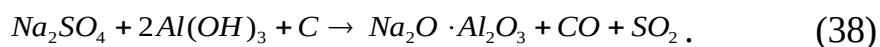
Полученный гидроксид алюминия промывают и прокаливают, получая глинозем.

4.1.5 Переработка сульфатной смеси. Сульфатная смесь Na₂SO₄·K₂SO₄ обрабатывают калиевой щелочью, получая K₂SO₄ и раствор NaOH (конверсия сульфатов)

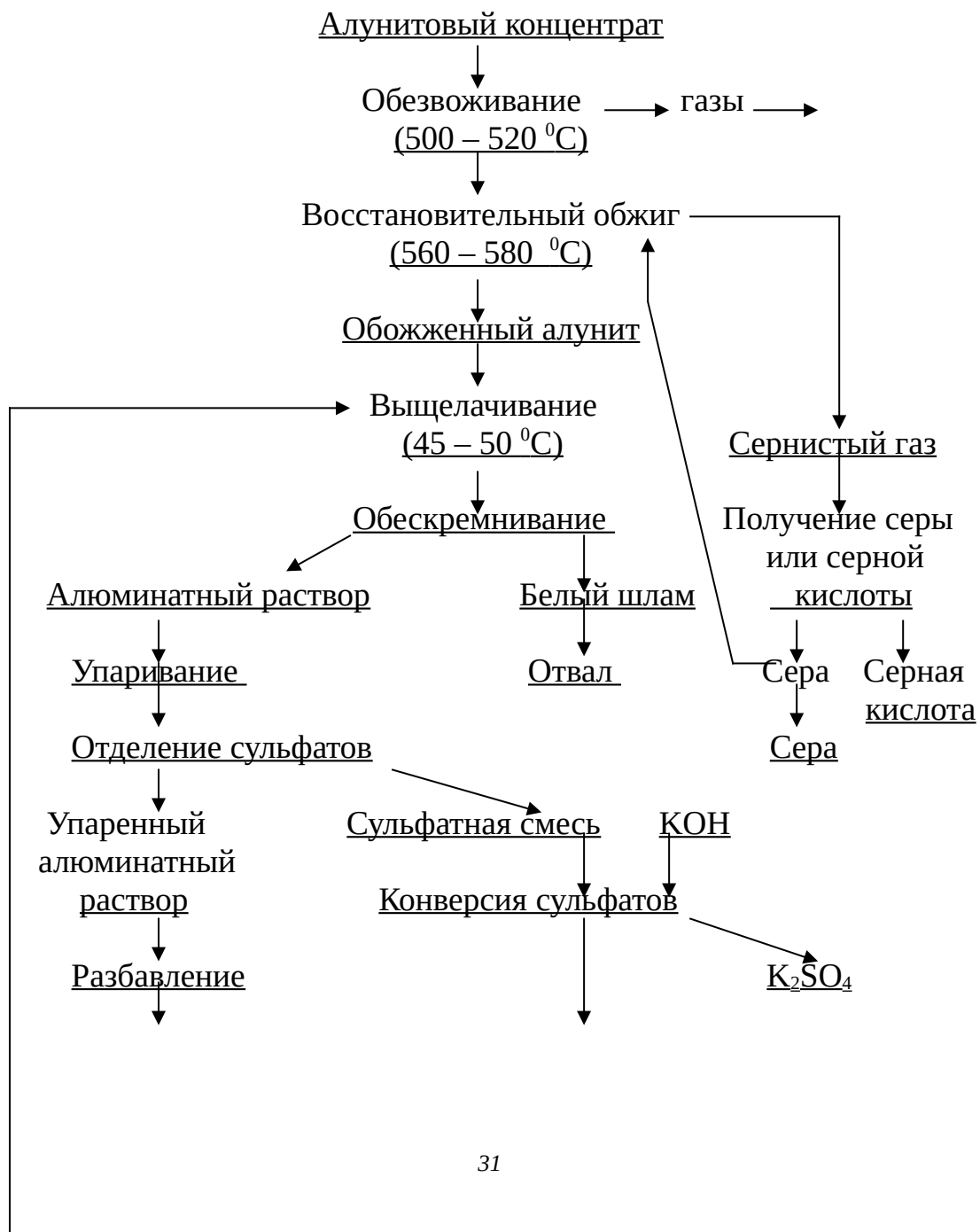


K₂SO₄ выпускают в качестве товарного продукта, раствор NaOH объединяют с маточным раствором после декомпозиции и направляют на выщелачивание обожженного алунита.

Для компенсации потерь щелочи часть сульфата натрия можно спекать с гидроксидом в присутствии восстановителя по схеме



Спек выщелачивают и алюминатный раствор присоединяют к основной массе раствора.



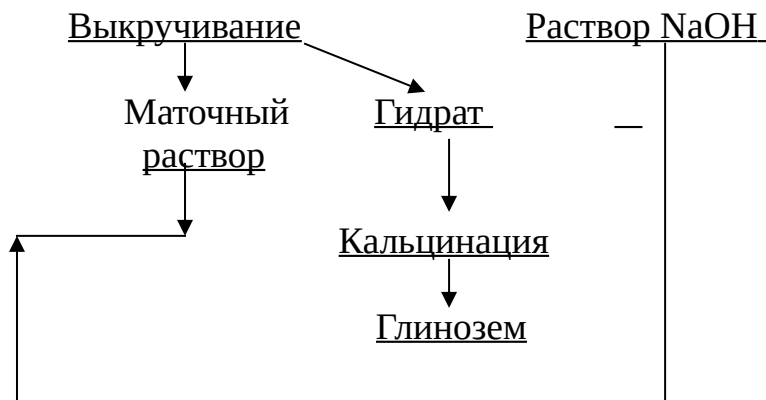


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема переработки алунитов восстановительно – щелочным способом

4.2 Методические указания к проведению работы

4.2.1 Материалы и аппаратура:

– материалы: алунитовая порода, кокс, соляровое масло, нефтекокс, сера, натриевая щелочь;

– аппаратура: муфельная печь для обжига и восстановления алунита, установка для выщелачивания восстановленного алунита (см. работу № 2 рисунок 4), установки для фильтрации и карбонизации.

4.2.2 Порядок выполнения работы. Навеску алунитовой породы (10-15г) обжечь в печи при температуре 500-540⁰С в течении 1 часа. После охлаждения на воздухе навеску смешать с восстановителем, взятым с 50% избытком против стехиометрически необходимого и снова обжечь при температуре 560-580⁰С в течении 1 часа. Обожженный алунит обработать раствором щелочи – 135 г/дм³ Na₂O_к при температуре 45-50⁰С в течении времени, заданного преподавателем (10 м, 0,5 ч, 1 ч). Дозировка щелочного раствора производится из расчета на получение $\alpha_k = 1,9$.

Отфильтрованный раствор после выщелачивания подвергнуть карбонизации по указанию преподавателя, перед карбонизацией может быть проведена операция выделения сульфатов (выпарка и кристаллизация). Осадок после карбонизации промыть, высушить, прокалить и взвесить. Рассчитать товарный выход глинозема.

4.2.3 Порядок записей и обработки данных. Записываются химический состав алунитовой породы, масса навески алунита до и после обжига, состав щелочного раствора, условия обжига и выщелачивания, масса полученного глинозема.

Рассчитывается содержание глинозема в алуните после обжига по формуле

$$a_{об} = \frac{g_1}{g_2} a_{иск}, \quad (39)$$

где $a_{об}$ – содержание Al_2O_3 в обожженном алуните, в %;

$a_{иск}$ – то же в исходном алуните, %;

g_1 и g_2 – соответственно масса исходного и обожженного алунита.

По составу щелочного раствора и содержанию Al_2O_3 в обожженном алуните рассчитывается объем щелочного раствора на массу обожженного алунита по заданному $\alpha_k = 1,9$

$$\alpha_o = 1,9 = \frac{n \cdot V}{a_{об}} \cdot 1,645, \quad (40)$$

где n – концентрация Na_2O_k в щелочном растворе, г/дм³;

$a_{об}$ – содержание Al_2O_3 в навеске обожженного алунита, г;

V – объем щелочного раствора, дм³.

Рассчитывается товарный выход глинозема из алунита по (13).

4.2.4 Дополнительные указания по технике безопасности. Кроме общих правил по технике безопасности, предусмотренных для работающих в химических лабораториях, необходимо соблюдать меры, включающие следующее: восстановительный обжиг алунитовой породы производить в печи, установленной в вытяжном шкафу, чтобы исключить выделение сернистого газа в атмосферу лаборатории.

4.2.5 Требование к отчету по работе. В отчете отметить особенности алунита, как комплексного сырья для производства глинозема и других продуктов. Изложить сущность основных способов переработки алунитового сырья. Описать технологию восстановительно-щелочного способа переработки алунитов. Привести эскизы лабораторных установок, использованных в работе. Описать методику проведения работы, привести результаты работы и сделать выводы по работе. Объем отчета 4-5 страниц рукописного текста. Отчет оформляется в соответствии с требованиями СТП СК-03-02.

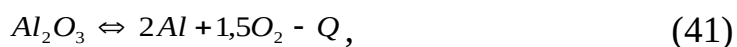
Лабораторная работа № 5 Электролитическое получение алюминия

Цель работы

Изучить физико-химические основы и технологию процесса электролитического способа производства алюминия; воспроизвести в лабораторных условиях процесс электролиза алюминия.

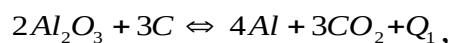
5.1 Теоретические основы электролитического способа получения алюминия

5.1.1 Сущность процесса электролитического получения алюминия. Во всех странах мира алюминий получают электролизом глинозема (Al_2O_3), растворенного в расплавленном криолите (Na_3AlF_6 или $3NaF \cdot AlF_3$). Глинозем являясь при электролизе сырьем для производства алюминия, непрерывно расходуется, разлагаясь по реакции

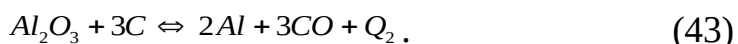


при этом алюминий выделяется на катоде, а кислород на аноде.

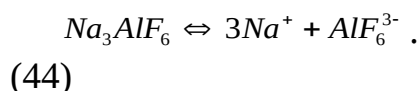
Если проводить процесс с инертным, например платиновым анодом, то кислород, не вступая в химическое взаимодействие с анодом, свободно отделяется от его поверхности (41). В практике электролитического получения алюминия применяют угольные аноды, которые окисляются выделяющимся на них кислородом до CO_2 и CO . При этом разложение глинозема приблизительно описывается уравнениями



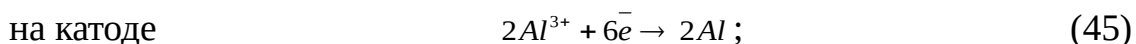
(42)



В процессе электролиза расплавленный криолит диссоциирует на ионы



Глинозем распадается на ионы Al^{3+} и O^{2-} , AlF_3 на Al^{3+} и F^- . Ионы Al^{3+} , Na^+ , F^- , O^{2-} , взаимодействуя в расплаве, могут образовывать комплексные ионы AlF_6^{3-} , AlO_2^- , AlO^+ др. Все ионы участвуют в переносе тока, но в соответствии с величинами разрядных потенциалов на электродах будут разряжаться ионы Al^{3+} и O^{2-}



Таким образом, процесс электролиза сводится к получению алюминия из непрерывно расходуемого глинозема.

5.1.2 Состав электролита. Электролитом алюминиевых ванн является криолит с некоторым избытком AlF_3 против состава чистого криолита ($3NaF \cdot AlF_3$).

Молярное отношение $NaF : AlF_3$ в электролите называется криолитовым отношением (К.О.). Для чистого криолита К.О.=3 (нейтральный электролит). Электролиты с К.О.<3 называются кислыми, с К.О. > 3 – щелочными.

Для улучшения свойств электролита в него вводят добавки солей CaF_2 , $MgCl_2$, $NaCl$, LiF и др.

Важные значения для электролиза имеет плавкость, вязкость, плотность, электропроводность электролита и способность его растворять глинозем.

Плавкость электролита зависит от его состава. Температура плавления кислых и щелочных электролитов меньше чем у чистого криолита, однако при К.О.>3 начинается разряд ионов натрия на катоде. Чрезмерно кислые электролиты летучи и плохо растворяют глинозем. Поэтому в практике электролиза используют кислые электролиты с К.О. = 2,5-2,8.

Несколько снижают температуру плавления электролита добавки CaF_2 и особенно MgCl_2 , что положительно влияет на процесс. Однако эти добавки снижают растворимость глинозема в электролите и потому их вводят в небольших количествах (6-8 %).

Рабочая температура электролита 940-950°C. Добавка LiF снижает температуру электролита на 15°C, что позволяет получить экономию, электроэнергии 4-7% и уменьшить, выделение фтора с отходящими газами на 20-50%.

Растворимость глинозема в расплавленном криолите при 1000°C составляет ~10-16,5% (по массе). Чтобы избежать выпадения глиноземных осадков не допускают увеличения содержания Al_2O_3 в электролите выше 8%. Растворимость глинозема в расплавленном криолите снижается в присутствии CaF_2 и MgF_2 и других солевых добавок.

Плотность расплавленного алюминия при 950°C равна 2,3 г/см³, а криолита, содержащего 5% глинозема 2,1 г/см³. Поэтому выделившийся при электролизе металл находится под слоем электролита на подине ванны, что упрощает конструкцию ванн. С уменьшением плотности электролита увеличивается разность плотностей электролита и металла, что способствует снижению потерь алюминия. Плотность электролита снижают добавками NaCl , MgCl_2 , LiF . Добавки CaF_2 и MgF_2 , увеличивают плотность электролита.

Вязкость электролита – важное свойство от которого зависят скорость диффузии компонентов электролита, полнота отделения от него металла, удаление анодных газов и другие процессы, сопровождающие электролиз. С уменьшением вязкости электролита улучшаются показатели электролиза. Снижение К.О. < 3, а также добавлением CaF_2 и MgF_2 увеличивают вязкость криолитовых расплавов. Значительное влияние на вязкость электролита оказывает концентрация глинозема. Добавление к криолиту 10% Al_2O_3 увеличивает его вязкость на 23%.

Электропроводность – является важным фактором, характеризующим электролит, так как в слое электролита происходит наибольшее падение напряжения и развивается джоулево тепло, необходимое для поддержания нормальной температуры процесса (950°C). Наиболее высокой электропроводностью обладает NaF , с увеличением содержания AlF_3 и Al_2O_3 электропроводность падает. Несколько снижает электропроводность расплава CaF_2 и MgF_2 . Увеличивают электропроводность расплавов добавки LiF и NaCl .

5.1.3 Напряжение разложения компонентов электролита.

Напряжение разложения (Н.Р.) глинозема при инертном платиновом аноде определяется свободной энергией реакции (41) и равно 2,131В при угольном аноде – свободной энергией реакции (42) и (43). Процесс окисления анодов идет с выделением энергий, в результате чего процесс разложения глинозема, идущий с поглощением энергии, сопровождается вторичным процессом, идущим с выделением энергии. Это приводит к анодной деполяризации т.е. к снижению (Н.Р.) глинозема при электролизе с угольным анодом по сравнению с платиновым. Н.Р. глинозема в условиях промышленного электролиза – 1,63; NaF – 4,0В. Следовательно, в процессе электролиза должно происходить разложение только глинозема.

5.1.4 Анодный эффект. На нормально работающей алюминиевой ванне периодически возникает искровой разряд (анодный эффект). Явление анодного эффекта характеризуется резким повышением напряжения на ванне с 4,5-5,0В до 30-40В. При этом на границе между электролитом и поверхностью погруженного в него анода возникает искровые разряды. Электролит отесняется от анода из-за плохой смачиваемости поверхности анода электролитом.

Момент наступления анодного эффекта в алюминиевой ванне обычно обусловлено обеднением электролита глиноземом. Добавка глинозема и перемешивание быстро устраняют анодный эффект, т.к. глинозем снижает поверхностное натяжение на границе "анод-электролит". Анодный эффект позволяет контролировать работу ванны (ход процесса электролиза), но с другой стороны повышается расход электроэнергии.

5.1.5 Выход по току и по энергии при электролизе криолито-глиноземных расплавов. По закону Фарадея для выделения молярной массы эквивалента алюминия ($27/3=9$ г/моль) необходимо пропустить через электролит 26,8А.ч электричества, т.е. теоретически один А.ч электричества должен выделить 0,335 г алюминия. Практически часть тока тратится не на выделение алюминия, а на побочные процессы (утечки тока, обратные взаимодействия алюминия с продуктами электролиза и др.), вследствие чего количество выделяемого алюминия всегда меньше теоретической величины.

Отношение количества алюминия выделенного практически ($q_{пр}$), к количеству алюминия, которое должно выделиться по закону Фарадея (q_T) при одном и том же количестве электричества, называется выходом по току, η_T

$$\eta = \frac{q_{np}}{q_t} 100; \text{обычно } \eta_T = 85 - 90\%,$$

$$\gamma_T = \frac{q_{np}}{q_t} = 0,85 - 0,90. \quad (47)$$

Выход энергии

$$\eta_{\varepsilon} = \frac{U_T}{U_B} \gamma_T 100(\%), \quad (48)$$

где U_T – э.д.с. поляризации в условиях промышленного электролиза (т.е. напряжение разложения) равно $\sim 1,6\text{В}$;

U_B – напряжение на ванне равно $4,5\text{-}5\text{В}$, при $\gamma_T = 0,85$ и $U_B = 4,5\text{В}$.

$$\eta_{\varepsilon} = \frac{1,6}{4,5} \cdot 0,85 \cdot 100 = 39,2\%. \quad (49)$$

Теоретический выход алюминия на единицу энергии

$$\eta_{\varepsilon}^m = \frac{C \cdot I \cdot \tau \cdot 10^3}{I \cdot U_T \cdot \tau} = \frac{C \cdot 10^3}{U_T} = \frac{0,335 \cdot 10^3}{1,6} = 210 \frac{\text{г}}{\text{кВт} \cdot \text{ч}}, \quad (50)$$

где C – молярная масса эквивалента алюминия;

I – сила тока, А;

τ – продолжительность электролиза, ч;

U_T – э.д.с. поляризации.

Практический выход алюминия на единицу энергии

$$\eta_{\varepsilon}^{np} = \frac{c \cdot I \cdot \tau \cdot \gamma_T \cdot 10^3}{I \cdot U_B \cdot \tau} = \frac{c \cdot \gamma_T \cdot 10^3}{U_B} = \frac{0,335 \cdot 0,85 \cdot 10^3}{4,5} = 63,3 \text{г} / \text{кВт} \cdot \text{ч}. \quad (51)$$

Следовательно, только около 1/3 всей подводимой к ванне электроэнергии тратится непосредственно на электрохимический процесс, остальные две трети расходуются на поддержание необходимой температуры электролиза $950\text{-}960^\circ\text{С}$, на утечки тока и побочные взаимодействия.

Выход по току зависит от ряда факторов, важнейшими из ко-

торых являются: температура электролиза плотность тока, расстояние между электродами (межполюсное расстояние) и состав электролита.

Влияние температуры. С повышением температуры выход по току падает вследствие увеличения взаимодействия полученного алюминия с электролитом по реакциям



Однако слишком сильное понижение температуры также снижает выход по току из-за увеличения вязкости расплава и ухудшения условий разделения металла и электролита.

Влияние плотности тока (d). С увеличением катодной плотности тока повышается выход по току и наоборот. Чрезмерное увеличение катодной плотности тока может привести к разряду на катоде ионов другого металла, в частности натрия.

При очень низкой плотности тока на катоде выход по току снижается также в результате неполного разряда ионов алюминия.

Влияние межполюсного расстояния (расстояние между анодом и поверхностью расплавленного металла – катодом). С увеличением межполюсного расстояния (l) выход по току возрастает, т.к. уменьшается возможность попадания растворенного в электролите алюминия в анодное пространство и, следовательно, его окисление и потери. Обычно, при электролизе $l = 5-7$ см. Однако чрезмерное увеличение (l) и (d) приводит к увеличению напряжения на ванне.

Напряжение на ванне без учета токопроводящих систем, состоит из следующих слагаемых

$$U_B = U_T + \rho \cdot D \cdot l, \quad (54)$$

где U_T – э.д.с. поляризации, В;

ρ – удельное сопротивление электролита, Ом/см³;

D – средняя плотность тока, А/см²;

l – межполюсное расстояние, см.

Из этого выражения видно, что величина напряжения на ванне пропорциональна плотности тока в электролите и межполюсному расстоянию l . Повышение же межполюсного расстояния увеличивает напряжение на ванне, что влечет за собой увеличение расхода электроэнергии на единицу металла. Кроме того, с увеличением l повышается температура на ванне и возрастают потери алюминия.

Поэтому выбор оптимальной плотности тока и межполюсного расстояния имеет очень важное значение.

Влияние состава электролита. Наиболее высокое значение выхода металла по току получается при криолитовом отношении (мол. NaF/AlF_3) = 2,6-2,8. При таком составе электролита уменьшается вероятность разряда ионов Na^+ на катоде, уменьшаются потери алюминия за счет его растворения в электролите, несколько снижается температура и плотность электролита. Повышение плотности электролита под влиянием CaF_2 и MgF_2 компенсируется свежими добавками за счет Al_2O_3 . Снижение электропроводности под влиянием CaF_2 и MgF_2 очень мало, однако снижение легкоплавкости электролита позволяет несколько снизить температуру электролиза. Этот фактор благоприятно сказывается на выходе по току.

На выход по току промышленных алюминиевых ванн существенно влияют технологические факторы: уровень и объем электролита в ванне, а также форма рабочего пространства.

5.2 Методические указания к проведению работы

5.2.1 Материалы и аппаратура:

- материалы: глинозем и криолит;
- аппаратура: электролизер (рисунок 7), железный ломик для перемешивания электролита, железный совок, изложница для наливания электролита, амперметр до 500А, вольтметр 40-50В.

5.2.2 Порядок проведения работы. Металлический алюминий получают в лабораторной электролизной ванне, установленной внутри силитовой печи для разогрева ванны. Перед разогревом в ванну вносят 400-500 г криолита и 5-10% глинозема от массы криолита. Криолит с глиноземом перед загрузкой тщательно перемешивают. Включают нагрев печи и с помощью вариатора РЕНО-250-10 устанавливают максимальное значение тока $\sim 40\text{А}$. Печь разогревают до 1150°C , контролируя температуру с помощью пирометрического милливольтметра. После достижения заданной температуры силу тока снижают до 20А для поддержания температуры электролиза, равной 1100°C . В расплав опускают графитовый анод, прогревают его до температуры электролиза, после чего включают постоянный ток, регулируя его поднятием и опусканием анода. В процессе электролиза силу тока поддерживают равной 150-200А, напряжение от 9 до 12В. Электролиз проводят в течение 1 часа. После окончания опыта отключают постоянный ток, выключают печь, поднимают анод и вычерпывают расплав из ванны совком из нержавеющей стали до обнажения металла. Металлу дают остыть, после чего извлекают из

ванны, отделяют от остатков электролита и взвешивают. Во время опыта каждые 15 минут записывают показания амперметра и вольтметра.

5.2.3 Порядок ведения записей и обработка опытных данных. Показания приборов и результаты расчетов вносятся в таблицу 1.

Таблица 1 - Показания приборов и результаты расчетов

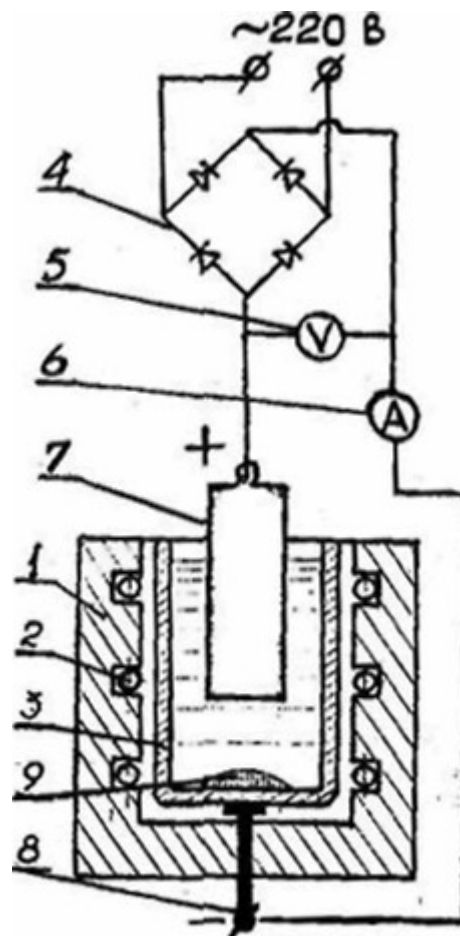
Время, ч	Сила тока, А	Напря- жение, В	Получено металла, г	Выход по току, %	Выход на единицу энергии, г/кВт·ч		Выход по энергии, %
					теорети- ческий	практи- ческий	

Выход по току определяется по (47), выход на единицу энергии по (50) и (51), выход по энергии по (48).

5.2.4 Дополнительные указания по технике безопасности. В дополнение к правилам по технике безопасности для работающих в лабораториях ПГУ и кафедры металлургии необходимо выполнить следующее:

- не допускать соприкосновения влаги, влажных предметов и материалов с расплавами солей и металла;
- перед погружением в расплавы прогревать погружаемые предметы;
- высушивать и прогревать изложницу перед выливкой металла;
- работать только в защитных очках и рукавицах.

5.2.5 Требования к отчету по работе. Изложить теоретические основы электролитического получения алюминия, описать лабораторную установку, привести ее эскиз. Описать методику проведения работы, привести все записи и расчеты, сделать выводы по работе.



1 – футеровка печи; 2 – силиловые нагреватели; 3 – электролизная ванна; 4 – выпрямитель тока; 5 – вольтметр; 6 – амперметр; 7 – графитовый анод; 8 – катод; 9 – алюминий

Рисунок 7 – Лабораторный электролизер для получения алюминия

Лабораторная работа № 6 Получения магния электролизом расплавленного карналлита

Цель работы

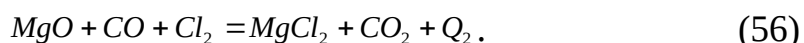
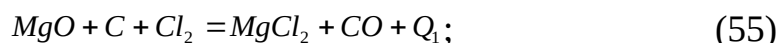
Воспроизвести в лабораторных условиях процессы обезвоживание карналлита и электролитического получения магния.

6.1 Теоретическая часть

Основным способом производства магния является электролиз расплавленных хлоридов магния, калия, натрия и кальция. Расходуемыми компонентами при электролизе являются безводные хлориды магния: обезвоженный карналлит $KCl \cdot MgCl_2$ или безводный $MgCl_2$. В природе безводные хлориды магния не встречаются – их получают из соединений магния: магнезита ($MgCO_3$), доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

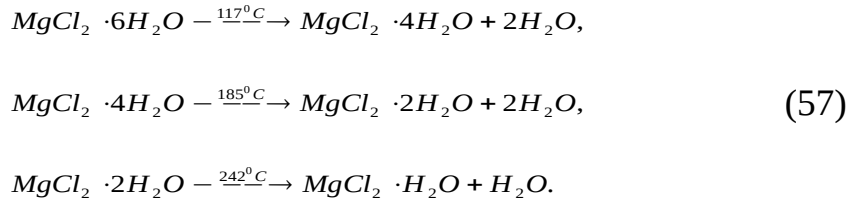
6.1.1. Получение безводных хлоридов магния. Безводные хлориды магния можно получить: хлорированием необоженного или обоженного магнезита, обезвоживанием бишофита, обезвоживанием карналлита, в процессе магнийтермического производства титана.

1) Хлорирование магнезита в присутствии твердого восстановителя протекает по реакциям

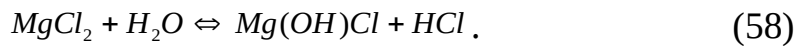


Процесс осуществляют в шахтных электрических печах при температуре 800-1000^oC или в расплавных хлораторах.

2) Обезвоживание бишофита. Хлорид магния образует ряд кристаллогидратов с 12, 8, 6, 4, 2 и 1 молекулами воды, устойчивых при различных температурах. В интервале – 3,4^o + 117^o C устойчив гидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофит). Обезвоживанию бишофита соответствуют следующие температуры перехода различных гидратов



Удаление последней молекулы воды на воздухе нагреванием сопровождается гидролизом хлорида магния, который в интервале температур 304-554° С определяется равновесием



Причем 304°С является точкой перехода $MgCl_2 \cdot H_2O$ в $Mg(OH)Cl$. Константа равновесия этой реакции $K_1 = \frac{PHCl}{PH_2O}$.

При 554° С хлоргидрет магния разлагается по реакции:



или суммарно



с константой равновесия $K_2 = \frac{P^2HCl}{PH_2O}$.

Для предотвращения гидролиза окончательное обезвоживание хлорида магния проводят в токе HCl, при этом отношение парциального давления HCl к парциальному давлению водяного пара должно быть больше константы равновесия реакции при данной температуре $\frac{PHCl}{PH_2O} > K_1$ и $\frac{P^2HCl}{PH_2O} > K_2$.

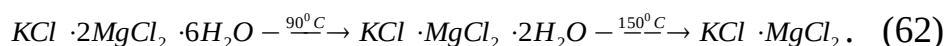
Обезвоживание бишофита проводят в стадии. Первую стадию проводят в трубчатой вращающейся печи; медленно нагревая бишофит в токе горячих газов, получают продукт, содержащий 1,5 - 2 молекулы воды. Вторую стадию проводят в токе хлористого водорода (или с добавками NH₄Cl) во вращающейся печи с внешним обогревом или в шахтных электрических печах. Получают расплавленный хлористый магний, содержащий < 1% MgO и < 0,5 H₂O.

3) В настоящее время безводный хлорид магния в больших масштабах получают при магнийтермическом производстве титана – в

процессе восстановления четыреххлористого титана магнием



4) Безводный $KCl \cdot MgCl_2$ – получают обезвоживанием предварительно обогащенного (искусственного) карналлита



Карналлит обезвоживается значительно меньшей степенью гидролиза, бишофит. Обезвоживание проводят в две стадии. Первую стадию трубчатых печах или в псевдосжиженном слое, получая продукт, содержащий 2-7% воды и 2-3% MgO . Для уменьшения гидролиза в печь можно вдувать газообразный HCl .

Вторую стадию обезвоживание осуществляют в расплавных хлораторах или электрических плавильных печах при $650-750^\circ C$. Полученный продукт содержит около 50% $MgCl_2$ и 0,5-0,9 % MgO .

6.1.2. Теоретические основы электролиза хлорида магния. В качестве электролита при электрическом получении магния может служить расплавленный хлорид магния. Однако для придания электролиту достаточной легкоплавкости, благоприятной плотности, высокой электропроводности, малой вязкости, большого поверхностного натяжения, низкой летучести, малой гигроскопичности и способности минимально растворять металлический магний на практике применяют электролиты более сложного состава, состоящие из безводных хлоридов магния, калия, натрия, кальция.

Вследствие электролитического разложения хлористого магния



электролит обедняется $MgCl_2$. Поэтому в ванну периодически вводят новые порции хлормагниевого сырья – безводный $MgCl_2$ или безводный карналлит $KCl \cdot MgCl_2$.

Плавкость электролита. Температура плавления $MgCl_2$ – $718^\circ C$, KCl – $768^\circ C$, $NaCl$ – $800^\circ C$, $CaCl_2$ – $174^\circ C$. Эвтектические соединения этих компонентов позволяют проводить электролиз при $t=700-720^\circ C$.

Летучесть $MgCl_2$ значительная, но снижается под влиянием KCl и хлоридов щелочноземельных металлов.

Плотность расплавленных хлоридов магния ($MgCl_2$ и $KCl \cdot MgCl_2$) больше плотности расплавленного магния. Для

уменьшения механических потерь (запутывания) металла в электролит добавляют утяжелители (BaCl_2 и CaCl_2).

Вязкость расплавленного хлорида магния в 3 раза выше вязкости KCl и NaCl . Поэтому для снижения вязкости в электролит вводят хлориды щелочных металлов.

Электропроводность электролита повышается при введении хлорида натрия и меньше – хлорида кальция.

6.1.3. Напряжения разложения компонентов магниевого электролита. Напряжение различных (Н.Р.) MgCl_2 – 2,5-8. Напряжение разложение NaCl , KCl и CaCl_2 на 0,4-0,6 В больше, чем MgCl_2 , поэтому при электролизе на катоде будут преимущественно разряжаться ионы магния. Однако при уменьшении концентрации ионов магния и повышении концентрации других ионов на катоде могут выделяться и другие металлы, в первую очередь натрий. Поэтому концентрация MgCl_2 в электролите должна быть не ниже 5%. Оптимальная плотность тока, исключая разряд других ионов: катоде $d_k = 0,4-0,5 \text{ A/cm}^2$, на аноде $d_a = 0,35-0,5 \text{ A/cm}^2$.

6.1.4. Выход по току и энергии при электролизе хлоридов магния. В соответствии с законом Фарадея при пропускании одного ампер – часа количества электричества а процессе электролиза на катоде должно выделиться 0,454 г Mg. Практически вследствие различных вторичных реакций и некоторых утечек тока на катоде выделяется меньше количество металла. Соотношение количества практически выделяемого металла и количества металла, которое должно выделиться по закону Фарадея (теоретическое) при электролизе магния составляет

$$\eta_T = \frac{q_{\text{пр}}}{q_{\text{т}}}} \cdot 100 = 80 - 85\% ; \quad (64)$$

$$\gamma_T = \frac{q_{\text{пр}}}{q_{\text{т}}}} = 0,85 - 0,80 . \quad (65)$$

Теоретическое количество магния, которое может быть выделено $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$, будет

$$\frac{0,454 \cdot 1000}{2,6} = 174,62 / \text{кВт} \cdot \text{ч} , \quad (66)$$

где 2,6 – напряжение разложения MgCl_2 при 750°C .

Практически выделится

$$\frac{0,454 \cdot 0,85 \cdot 1000}{6} = 64 \text{ г / кВт} \cdot \text{ч} , \quad (67)$$

где 0,85 – выход по току;

6 – рабочее напряжение на ванне.

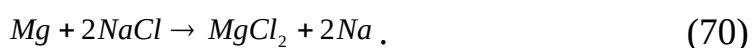
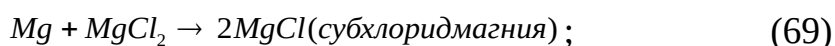
Выход по энергии составит

$$\eta_{\text{Э}} = \frac{u_{\text{T}}}{u_{\text{В}}} \gamma_{\text{T}} = \frac{2,6}{6} \cdot 0,85 \cdot 100 = 38,8\% . \quad (68)$$

Следовательно, только не многим более 1/3 электроэнергии, подводимой к магниевой ванне, используется на электрохимический процесс. Остальные 2/3 расходуются на компенсацию тепловых потерь ванны и поддержание нормальной температуры электролиза 700-720°C.

Выход по току и выход по энергии зависит от различных факторов: потерь магния, плотности тока, межполюсного расстояния, температуры и состава электролита.

Потери магния при электролизе вызываются – растворимостью магния в электролите



Взаимодействием с водным хлором



Окислением металла кислородом воздуха и гидраксоанионами;

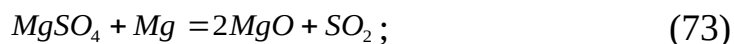
Механическими потерями при извлечении металла из ванны.

Влиянием плотности тока и межполюсного расстояния. С повышением плотности тока (d) на катоде выход по току увеличивается. Увеличение межполюсного расстояния (l) повышает выход по току, так как уменьшается вероятность контакта магния с

анодным хлором. Однако чрезмерное увеличение d и l приводит к увеличению расхода электроэнергии на единицу получаемого металла.

Повышению температуры сверх оптимальной снижает выход по току из-за увеличения растворимости металла в электролите.

Влияние состава электролита. При низком содержании $MgCl_2$ и высоком содержании хлоридов натрия и калия плотности электролита и металлического магния сближаются, что затрудняет всплывание металла на поверхность и снижает выход металла. Положительно влияют на выход по току добавки кальция и бария, играющие роль утяжелителей. Добавки фторидов, в частности NaF и CaF_2 , способствуют слиянию капель магния, благодаря чему уменьшается его механические и химические потери. Примеси H_2O , $MgSO_4$ и $FeCl_2$ в электролите, отрицательно влияют на выход по току. Влага, присутствующая в электролите в виде $Mg(OH)Cl$, образует MgO , который является исключительно вредной примесью. Тонкая взвесь MgO легко обволакивает пленкой капли магния, препятствует их украшению и увлекает их в шлам. Кроме того, окись магния, оседая на поверхности катода, препятствует смачиванию магнием поверхности катода, препятствует смачиванию магнием поверхности катода, вследствие чего образуется диспергированный металл. При наличии сульфат в электролите магний может окисляться по реакции



В результате этих реакций расходуются металл и образуется шлам из окиси магния и сернистого магния.

6.1.5. Расход энергии при электролизе магния. По закону Фарадея для выделения молярной массы эквивалента (т.е. $\frac{M(Mg^{2+})}{n} = \frac{24 \cdot 32}{2} = 12,16 \frac{г}{моль}$ магния) надо затратить 26,8 А·ч электричества. Следовательно, 1 А·ч выделяет 0,454 г магния.

Расход электроэнергии составит

$$W_1 = \frac{U(I \cdot \tau)_{теор}}{10^3} = \frac{U \cdot 26,8 \cdot 10^6}{10^3 \cdot 12,16 \cdot \gamma_T} = 2210 \frac{u}{\gamma_T} . \quad (75)$$

Практический расход при $U_B = 58$ и $\gamma_T = 0,85$

$$W_{\text{пр}} = 2210 \frac{5}{0,85} = 13000 \text{квт} \cdot \text{ч} / \text{т} .$$

Теоретический расход при $U_B = 2,8 \text{ В}$

$$W_T = 2210 \cdot 2,8 = 6188 \text{квт} \cdot \text{ч} / \text{т} .$$

6.2 Методические указания к проведению работы

6.2.1 Материалы и аппаратура:

- материалы: карналлит, хлористый аммоний (NH_4Cl), плавленого шпат (CaF_2) или соли MgCl_2 , KCl , NaCl , CaCl_2 ;
- аппаратура: лабораторный электролиз (рисунок 8).

6.2.2 Порядок выполнения работы. Навеска дробленого необожженного карналлита (~ 300) вносится в фарфоровый стакан, который в защитной стальной стакан, установленный внутри печи для обезвоживания. На карналлит сверху насыпают рассчитанное количество добавок NH_4Cl (4-9% от массы карналлита) и CaF_2 (2-4% от массы карналлита). Смесь нагревают до температуры 400°C и выдерживают при этой температуре 1 ч. Затем температуру поднимают до 700°C , расплавляя карналлит, и в расплав опускают предварительно подогретые электроды. Включают постоянный ток и ведут электролиз в течение 1 ч. Полученный магний извлекают из остывшей массы, взвешивают его и рассчитывают выход по току и по энергии.

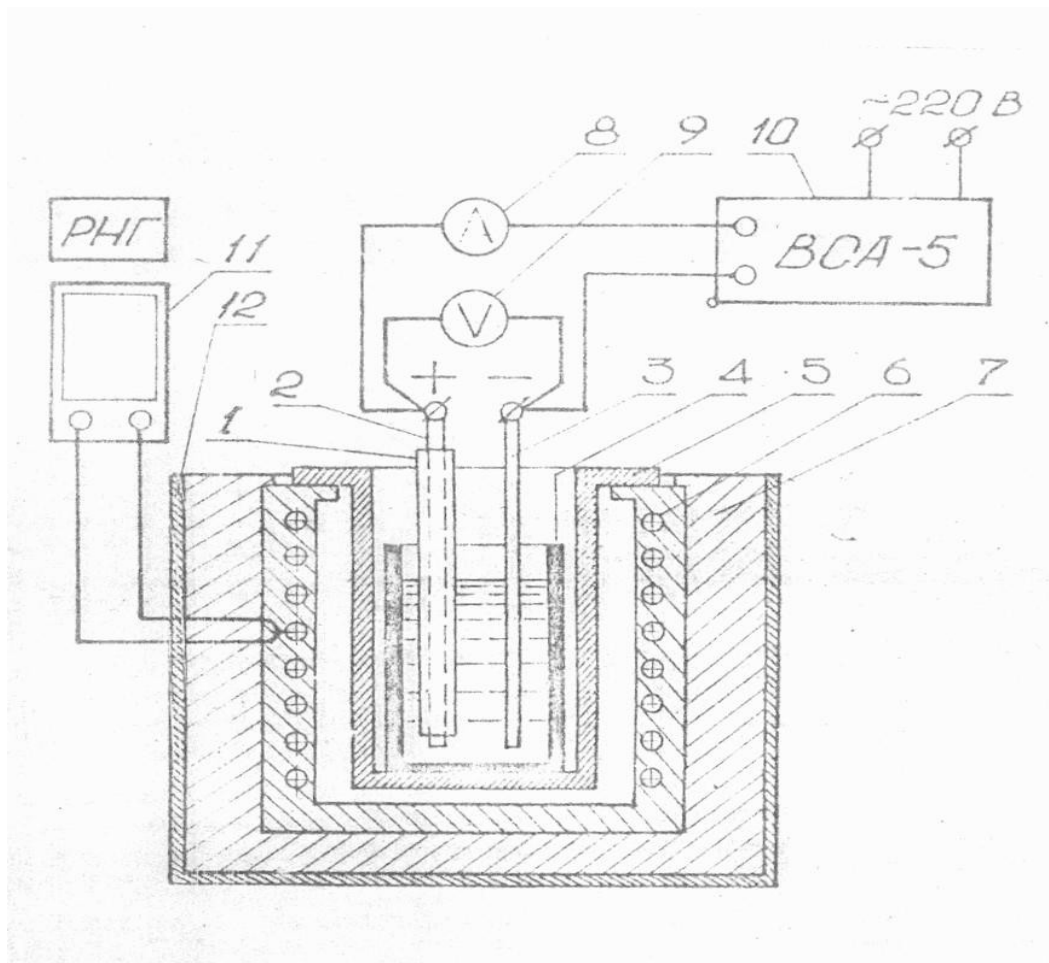
6.2.3 Порядок замеров, записей и обработки опытных данных. В ходе опыта фиксируется во времени сила тока I напряжение на клеммах электролизера U . После опыта замеряется масса магния. Эти данные используют затем для расчета выхода по току η_T и практического расхода электроэнергии.

6.2.4 Дополнительные указания по технике безопасности.

Погружение электродов в солевой расплав, извлечение металла из расплава и его выливание в изложницу необходимо производить в защитных перчатках и с щитком.

Все детали, соприкасающиеся с расплавом солей, должны быть осушены и подогреты до $100\text{-}200^\circ\text{C}$. Запрещается прикасаться к токоподводом.

6.2.6. Требование к отчету по работе. Отчет должен содержать краткое изложение теоретических основ процесса электролитического получения магния, Схему установки, описание хода опыта и наблюдения, таблицу результатов, обсуждение результатов и выводы. Объем отчета – 4-5 страниц.



1 – фарфоровая труба для отвода хлора; 2 – графитовый анод; 3 – стальной катод; 4 – алундовый стакан для расплава; 5 – стальной стакан; 6 – силиконовые нагреватели; 7 – теплоизоляция; 8 – амперметр; 9 – вольтметр; 10 – выпрямитель; 11 – программное регулирование устройством; 12 – кожух печи

Рисунок 8 – Лабораторный электролизер для получения магния

Литература

- 1 Байбеков М. К. Магниетермическое производство губчатого титана / Байбеков М. К., Попов В. Д., Черпасов И. М. – М. : Металлургия, 1984. – 96 с.
- 2 Беляев А. И. Металлургия легких металлов. – М. : Металлургия, 1970. – 368 с.
- 3 Еремин Н. И. Процессы и аппараты глиноземного производства / Еремин Н. И., Наумчик А. Н., Казаков В. Г. – М. : Металлургия, 1980. – 360 с.
- 4 Ни Л. П. Производство глинозема: справочное изд. / Ни Л. П., Райзман В. Л., Халяпина О. Б. – Алматы, Институт металлургии и обогащения МН-АН РК, 1998. – 356 с.
- 5 Николаев И. В. Металлургия легких металлов / Николаев И. В., Москвитин В. И., Фомин Б. А. – М. : Металлургия, 1977. – 432 с.
- 6 Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. – М. : Металлургия, 1971. – 320 с.
- 7 Троицкий И. А. Металлургия алюминия / Троицкий И. А., Железнов В. А. – М. : Металлургия, 1977. – 392 с.
- 8 Худайбергенов Т. Е. Металлургия легких металлов: учебник – Алматы, 2001. – 235 с.

Содержание

Введение.....	3
Лабораторная работа № 1 Получение глинозема из бокситов по способу Байера.....	5
Лабораторная работа № 2 Получение глинозема из бокситов способом спекания.....	15
Лабораторная работа № 3 Получение глинозема, содо-продуктов и цемента из нефелинов способом спекания.....	24
Лабораторная работа № 4 Получение глинозема из алунитов восстановительно–щелочным способом.....	28
Лабораторная работа № 5 Электролитическое получение Алюминия.....	34
Лабораторная работа № 6 Получения магния электролизом расплавленного карналлита.....	43
Литература.....	51

Рецензия

З.Б. Каршигиной, Г.Б. Байдильдаевой, А.Ж. Таскариной
на методические указания для лабораторных работ по
дисциплине «Металлургия легких металлов» для студентов
металлургических специальностей. – Павлодар: ПГУ им. С.
Торайгырова, 2006.

В лабораторных работах приводятся краткие сведения о теоретических основах и технологии промышленных способов получения глинозема из бокситов и нефелинов, алюминия и магния и даются методические указания к их воспроизводству в лабораторных условиях.

Методические указания содержат шесть лабораторных работ по важнейшим разделам курса. Работы задуманы как небольшие научные исследования с получением определенных экспериментальных закономерностей и расчетных данных, подлежащих теоретической интерпретации.

Методические указания написаны в соответствии с принятым стандартом и могут быть опубликованы в открытой печати.

кандидат технических наук

К. Б. Масенов

Министерство образования и
науки Республики Казахстан

Павлодарский государственный
университет им. С.Торайгырова

Факультет металлургии, машиностроения
и транспорта

кафедра металлургии

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА № 7

заседания кафедры
от «1» февраля 2006г.

г. Павлодар

Председатель: зав. кафедрой металлургии Суюндиков М.М.

Секретарь: лаборант Уаханова Д.Б.

ПОВЕСТКА ДНЯ:

2. Разное

2. СЛУШАЛИ: ст. преподаватель Каршигина З.Б., ст. преподаватель Байдильдаева Г.Б. Представили свои методические указания для лабораторных занятий по дисциплине «Металлургия легких металлов». Доложили содержание методических указаний и их особенность.

ВЫСТУПИЛИ: к.т.н., профессор Суюндиков М.М. Методические указания содержат шесть лабораторных работ по важнейшим разделам курса. Работы задуманы как небольшие научные исследования с получением определенных экспериментальных закономерностей и расчетных данных, подлежащих теоретической интерпретации.

Считаю, что данные методические указания являются своевременными и способствуют лучшему освоению теоретического материала, пройденного на лекциях.

ПОСТАНОВИЛИ: Рекомендовать методические указания для издания в НИЦ ПГУ.

Председатель, к.т.н., профессор, зав. кафедрой
Секретарь, лаборант

М.М. Суюндиков
Д.Б. Уаханова

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по УР
Н. Э. Пфейфер

«___»_____200_ г.

Составители: Каршигина З. Б., Байдильдаева Г. Б., Таскарина А. Ж.

Кафедра металлургии

Утверждено на заседании кафедры «___»_____200_ г., протокол №___

Заведующий кафедрой _____ М. М. Суюндиков

Одобрено методическим советом факультета металлургии,
машиностроения и транспорта «___»_____200_ г., протокол № ___

Председатель МС _____ Ж. Е. Ахметов

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета _____ Т. Т. Токтаганов «___»_____200_ г.

Н/к ОМК _____ Г. С. Баяхметова «___»_____200_ г.

ОДОБРЕНО УМО

Начальник УМО _____ Л. Т. Головерина «___»_____200_ г.