

Металлургическая переработка
продуктов обогащения.
Производство алюминия

Лекция 10

- Среднее содержание металлов в земной коре различно. Наиболее распространены, %: алюминий (7,45), железо (4,2), кальций (3,25), натрий (2,4), калий (2,35) и молибден (2,35). Общее содержание этих металлов составляет 22 %, суммарное содержание всех остальных металлов – только 1 %. Причем большая часть из них приходится на долю титана (0,6 %) и марганца (0,1 %). Содержание радия в земной коре составляет всего лишь $2 \cdot 10^{-10}$ %, золота $5 \cdot 10^{-7}$ %, ртути $5 \cdot 10^{-6}$ %.

- Основным видом металлургического сырья являются концентраты (руды), состоящие из природных минералов, в которых содержание металла достаточно велико, чтобы при современном уровне развития техники оказалось возможным и экономически целесообразным извлекать его. При этом достаточно большое значение имеет потребность промышленности в данном металле.
- Помимо руд источником для получения металлов может быть вторичное сырье – отходы от обработки металлов, металлолом, шламы пиритные огарки и др.

- Процесс получения металлов или сплавов из концентратов (руд) состоит из ряда физико-химических операций, применяемых для отделения металла от пустой породы, а также очистки (рафинирования) от случайных и вредных примесей.
- Эти физико-химические процессы проходят либо при высоких значениях температуры (пирометаллургические процессы) либо в водных растворах кислот или щелочей (гидрометаллургические процессы). Широко используется также электролиз солевых расплавов, ионообменные процессы и др.

- Типичные пиromеталлургические процессы – обжиг, восстановительная, окислительная или ликвационная плавка, конвертирование, электролиз расплавов.
- Гидрометаллургические процессы включают выщелачивание, концентрирование растворов солей металлов (экстракция, сорбция, кристаллизация) и осаждение металлов или их соединений из растворов (электролиз растворов).

- **ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ** — извлечение металлов из руд, концентратов, промежуточных продуктов и отходов различных производств водными растворами главным образом химических реагентов с последующим выделением металлов из растворов.

В СССР гидрометаллургические методы применяют в производстве Al, Zn, Cu, Ni, Co, Cd, U, редких и драгоценных металлов. За рубежом более 20% производства Cu, 50-70% Zn и Ni, 100% окисей Al и U, металлических Cd, Co и другие основано целиком на гидрометаллургии. Она получает распространение вследствие введения в эксплуатацию труднообогатимых тонковкрапленных руд, дающих низкое извлечение при обогащении, а также замены пирометаллургических процессов, которые из-за значительного количества вредных выбросов в атмосферу в большей степени загрязняют окружающую среду, чем гидрометаллургия. Схемы гидрометаллургии включают ряд основных операций, выбор и последовательность которых обусловлены химическими-минералогическими особенностями сырья, возможностью комбинирования с предприятиями химических и других отраслей промышленности и т.п.

- После механической обработки руд технологические операции гидрометаллургии выполняются в определенной последовательности: дробление и измельчение (до десятков мкм) с целью максимального раскрытия зёрен минералов, содержащих извлекаемый металл; отмывка мелких частиц ценных минералов или пустой породы и обезвоживание продуктов сгущением или фильтрацией. Для подготовки к выщелачиванию иногда необходимо изменение химического состава руд или концентратов: окислительный, сульфатизирующий, хлорирующий, восстановительный обжиги, спекание или сплавление с реагентами. Эти операции переводят извлекаемые металлы в растворимые соединения. Дисперсные материалы выщелачивают в чанах с механическим или воздушным перемешиванием пульпы (агитационное выщелачивание), песковые и галечные — просасыванием раствора через слой материала в чанах с ложным дном (перколяционное выщелачивание) или орошением сложенных в штабели на водонепроницаемых площадках с дренажными канавами (кучное выщелачивание), подачей растворов реагентов под землю в раздробленную руду и сбор их для переработки (выщелачивание подземное).

- **Пиromеталлургия** — совокупность металлургических процессов, протекающих при высоких температурах. Это отрасль металлургии, связанная с получением и очищением металлов и металлических сплавов при высоких температурах, в отличие от гидрометаллургии, к которой относятся низкотемпературные процессы.
- Пиromеталлургическими процессами являются процессы агломерации металлургического сырья, плавки шихтовых материалов, изготовления сплавов, рафинирования металлов. В частности, это — обжиг, доменная плавка, мартеновская плавка, плавка в конвертерах, дуговых и индукционных печах. Пиromеталлургия — основа производства чугуна, стали, свинца, меди, цинка и др.
- В пиromеталлургии часто применяется восстановление углеродом — в тех случаях, когда восстанавливаемые металлы не образуют устойчивых карбидов, помимо указанных выше, к таким металлам относятся германий, кадмий, олово и другие. В случаях образования восстанавливаемыми металлами устойчивых карбидов вместо восстановления углеродом часто применяется металлотермия.

- По целевому признаку пирометаллургические процессы можно разделить на подготовительные, концентрирование и очистку от основной массы примесей, получение металлов из их соединений, глубокую очистку металлов (рафинирование).
- Наиболее распространенная подготовительная операция - обжиг, который проводят при температуре ниже температур плавления сырья и продукта с целью изменения состава, удаления вредных примесей или(и) укрупнения пылевидных материалов (агломерирующий обжиг, или агломерация). По назначению и характеру протекающих процессов различают: окислительный обжиг, приводящий к получению оксидов или сульфатов (сульфатизирующий обжиг) при взаимодействии сульфидных материалов с кислородом воздуха (например, обжиг медных и молибденовых концентратов, сульфатизирующий обжиг цинковых концентратов); восстановительный обжиг для получения низших оксидов или металлов путем взаимодействия исходных материалов с углем или др. восстановителями (например, магнетизирующий обжиг железных руд с добавкой угля для перевода Fe_2O_3 в Fe_3O_4 перед электромагнитным обогащением); кальцинирующий обжиг для получения оксидов металлов из их гидратов, карбонатов или других соединений, разлагающихся при высокой температуре; обжиг с добавками твердых или жидких реагентов (напр., спекание вольфрамовых концентратов с содой для получения растворимого в воде Na_2WO_4 , сульфатизация концентратов и промышленных продуктов, содержащих Nb, Ta и др. редкие металлы, с использованием H_2SO_4) и др. способы обжига.

- **Электрометаллургия** — методы получения металлов, основанные на электролизе, т. е. выделении металлов из растворов или расплавов их соединений при пропускании через них постоянного электрического тока. Этот метод применяют главным образом для получения очень активных металлов – щелочных, щелочноземельных и алюминия, а также производства легированных сталей.
- В электрометаллургии используются электротермические и электрохимические процессы. Электротермические процессы используются для выделения металлов из руд и концентратов, производства и рафинирования чёрных и цветных металлов и сплавов на их основе (Электротермия). В этих процессах электрическая энергия является источником технологического тепла. Электрохимические процессы распространены в производстве чёрных и цветных металлов на основе электролиза водных растворов и расплавленных сред (Электрохимия). За счёт электрической энергии осуществляются окислительно-восстановительные реакции на границах раздела фаз при прохождении тока через электролиты. Особое место в этих процессах занимает гальванотехника, в основе которой лежат электрохимические процессы оседания металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий.

- Электрохимические процессы охватывают плавку стали в дуговых и индукционных печах, спецэлектromеталлургию, рудовосстанавливающую плавку, включающую производство ферросплавов и штейнов, выплавку чугуна в шахтных электропечах, получения никеля, олова и других металлов. В электromеталлургии используются электротермические и электрохимические процессы. Электротермические процессы используются для выделения металлов из руд и концентратов, производства и рафинирования чёрных и цветных металлов и сплавов на их основе (Электротермия). В этих процессах электрическая энергия является источником технологического тепла. Электрохимические процессы распространены в производстве чёрных и цветных металлов на основе электролиза водных растворов и расплавленных сред (Электрохимия). За счёт электрической энергии осуществляются окислительно-восстановительные реакции на границах раздела фаз при прохождении тока через электролиты. Особое место в этих процессах занимает гальванотехника, в основе которой лежат электрохимические процессы оседания металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий.
- Электрохимические процессы охватывают плавку стали в дуговых и индукционных печах, спецэлектromеталлургию, рудовосстанавливающую плавку, включающую производство ферросплавов и штейнов, выплавку чугуна в шахтных электропечах, получения никеля, олова и других металлов.

- Из легких цветных металлов наибольшее значение имеет алюминий. По своему значению он занимает второе место после железа.
- Алюминий (Al) – металл серебристо-белого цвета, плотность 2700 кг/м^3 , температура плавления $660 \text{ }^\circ\text{C}$. Его широко применяют в машиностроении, электронике, химической и пищевой промышленности. Мировая добыча алюминия превышает 7 млн т/год, стоимость – около 800 долларов/т. Основными источниками получения алюминия являются: бокситы, в которых алюминий представлен минералом с общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; нефелины $(\text{Na}, \text{Ka})_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; алуниты и каолины. Наиболее рентабельным сырьем являются бокситы, содержащие 30-70 % Al_2O_3 .

- Схема получения алюминия состоит как бы из трех ветвей: получение глинозема, получение криолита и создание электродов. Затем продукты сливают, что в операции электролиза позволяет получить металлический алюминий.
- Наибольшее распространение для *получения глинозема* из бокситов имеет способ щелочного выщелачивания (способ Байера). Бокситы дробят и измельчают, а затем выщелачивают в автоклавах раствором щелочи при 150-250 °С в течение 1-3 ч. Концентрация щелочи в растворе составляет 270-320 г/л. В этих условиях алюминий переходит в раствор:
- $$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + (n + 1)\text{H}_2\text{O}.$$

- Полученный алюминатный раствор отделяют от нерастворимого остатка (красный шлам) сгущением и фильтрацией.
- Из чистого раствора осаждают твердую гидроокись алюминия. Операцию называют декомпозицией или выкручиванием. Заключается она в том, что раствор охлаждают до 40-46 °С и выдерживают в течение 50-70 ч в присутствии затравки (заранее приготовленные частицы гидроокиси алюминия). При этом алюминий осаждается:
- $\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \downarrow \text{Al}(\text{OH})_3$.

- Образующуюся гидроокись алюминия отделяют от раствора сгущением и фильтрацией и направляют на прокалку (кальцинацию), осуществляемую в трубчатых печах при 950-1200 °С. При этом гидроокись теряет воду и получается чистый глинозем:
- $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

- Алюминий из глинозема получают *электролизом* в расплаве в ваннах (электролизерах) при 930-940 °С. Электролизер представляет собой железную ванну, дно и стенки которой изнутри выложены угольными плитами (электродами). Последние подсоединены к отрицательному полюсу и являются катодом. Ванна заполнена расплавом солей, служащим электролитом, который состоит из криолита и глинозема (8 %). Сверху в расплав опущены два угольных блока, которые подсоединены к положительному полюсу и служат анодом. На катоде протекает реакция
- $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$,
- а на аноде происходит выделение кислорода, в котором сгорает угольный анод:
- $2O^{2-} - 4e \rightarrow O_2; C + O_2 = CO_2$.

- Таким образом, на дне электролизера накапливается жидкий алюминий, плотность которого больше, чем расплавленного электролита. По мере накопления алюминий удаляется из ванн специальным приспособлением, работающим под вакуумом. Процесс электролиза алюминия очень энергоемкий, расход электроэнергии на 1 т алюминия составляет 15-17 тыс.кВт·ч. В настоящее время используются электролизеры громадной единичной мощности, сила тока в которых достигает 250-300 тысяч амперов.