



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA**  
*im. Stanisława Staszica*  
*w Krakowie*

**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I  
INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**



## **Metalurgia Metali Nieżelaznych**

### **Wykład 11**

**Autorzy:**

**prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz**

**prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki**

**dr inż. Paweł Drożdż**

**dr inż. Ryszard Stachura**

## **Metalurgia aluminium**

**Czyste aluminium jest metalem barwy srebrzysto-białej, dość miękkim i bardzo plastycznym.**

**Gęstość  $2.7 \text{ Mg/m}^3$ , temperatura topnienia  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ , temp. wrzenia  $2493 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

**Posiada duże powinowactwo do tlenu (silny odtleniacz w metalurgii stali). Na powietrzu pokrywa się szczelną błonką tlenku o grubości  $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ .**

**Dobry przewodnik ciepła i elektryczności.**

**Cena aluminium 99.9 wynosi ok.  $2600 \text{ USD/Mg}$ .**

## **Zastosowanie aluminium**

**Transport – samochody, samoloty, statki, pojazdy szynowe,**

**Opakowania (puszki, folie),**

**Aparatura do oczyszczania wody pitnej,**

**Budownictwo (drzwi, okna, panele),**

**Wyposażenie kuchni,**

**Linie elektryczna,**

**Stopy magnetyczne: stal MKM i Alnico,**

**Chłodnice (radiatory) w komputerach i tranzystorach,**

**Proszek aluminiowy w farbach i pirotechnice,**

**Super czyste aluminium w elektronice,**

**Produkcja aluminium (pierwotnego) w 2006 r. w 1000 Mg**

<b>Chiny</b>	<b>9 349</b>
<b>Rosja</b>	<b>3 718</b>
<b>Kanada</b>	<b>3 051</b>
<b>USA</b>	<b>2 284</b>
<b>Australia</b>	<b>1 932</b>
<b>Brazylia</b>	<b>1 498</b>
<b>Indie</b>	<b>1 104</b>
<b>Płd. Afryka</b>	<b>895</b>
<b>Bahrain</b>	<b>872</b>

**Światowa produkcja wynosi 33 700 000 Mg,  
W Polsce 50 000 Mg, w Niemczech 537 000 Mg.**

**Produkcja tlenku glinowego:**

Podstawowym surowcem są boksyty. Boksyt jest skałą składającą się z:

Hydrargilitu  $\text{Al(OH)}_3$

Diasporu (bemitu)  $\text{AlOOH}$

W Europie największe złoża: Francja i Węgry.

Boksyt w zależności od typu zawiera:

35 – 63 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9 – 47 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.3 – 15 %  $\text{SiO}_2$ , 1 – 6 %  $\text{TiO}_2$ , straty prażenia (głównie  $\text{H}_2\text{O}$ ) 7 – 26 %.

*Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 11.*

**Wydobycie boksytów 10<sup>3</sup> Mg**

<b>Australia</b>	<b>53 500</b>
<b>Gwinea</b>	<b>15 000</b>
<b>Brazylia</b>	<b>14 000</b>
<b>Jamajka</b>	<b>13 000</b>
<b>Chiny</b>	<b>9 200</b>
<b>Indie</b>	<b>8 000</b>
<b>Rosja</b>	<b>4 000</b>

**Moduł boksytowy M - istotny wskaźnik, decydujący o technologii przerobu:**

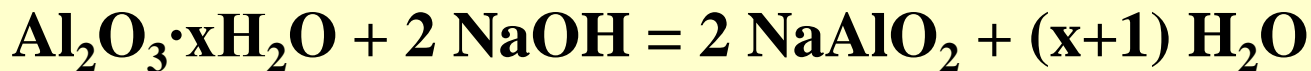
$$M = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{SiO}_2}$$

**Dla  $M > 10$  stosowana jest metoda mokra Bayera.**

**Dla  $10 > M > 4$  metoda spiekania lub kombinowana.**

### **Metoda Bayera:**

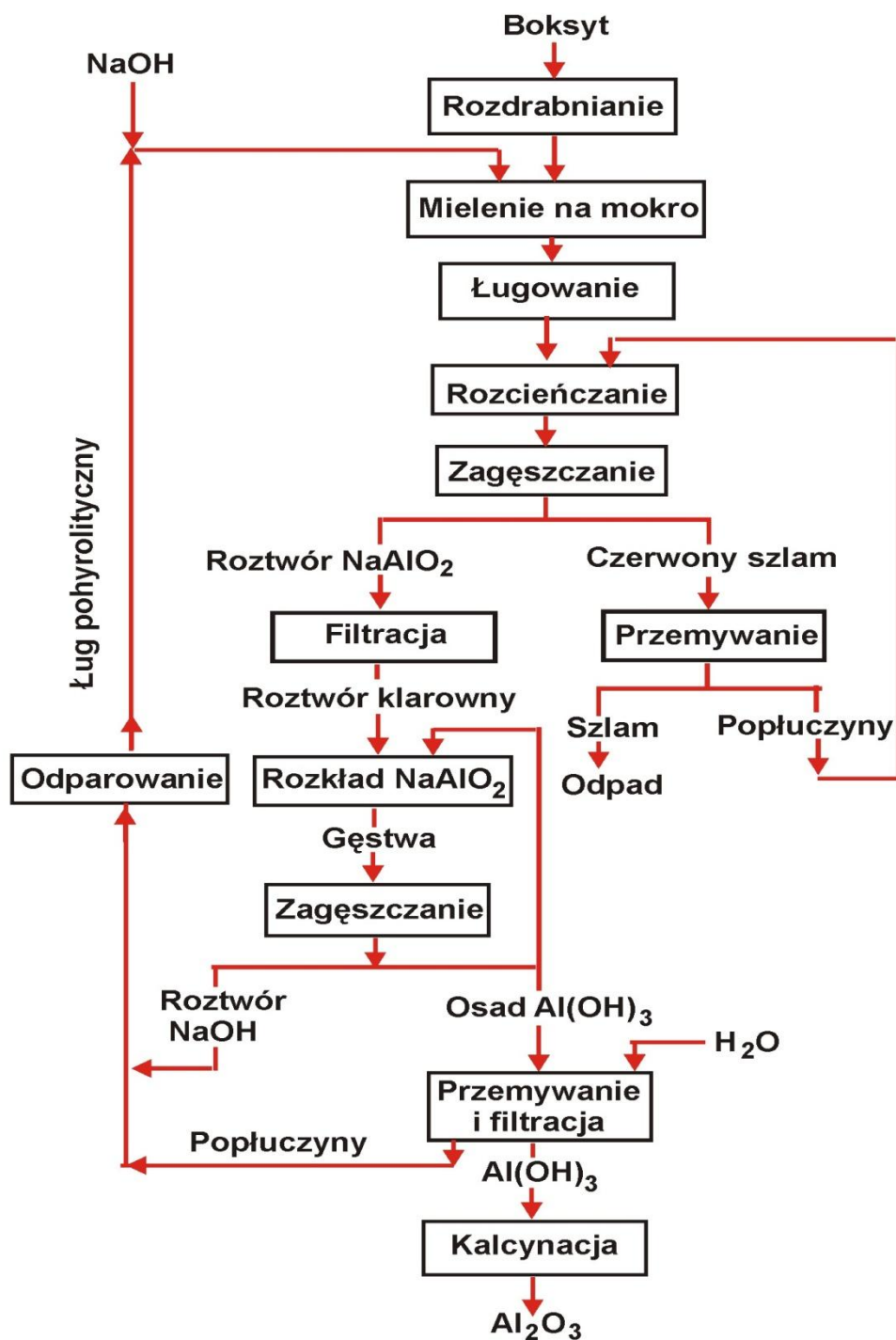
**Najbardziej rozpowszechniona metoda dla boksytów dobrej jakości. Uwodniony tlenek glinu rozpuszcza się selektywnie w stężonym roztworze NaOH.**



**Krzemionka zawarta w boksycie reaguje z wodorotlenkiem tworząc krzemian sodowy, który przechodzi do roztworu. W wyniku reakcji z rozpuszczonym glinianem sodowym powstaje nierozpuszczalny uwodniony glinokrzemian sodowo-glinowy  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

*Metalurgia Metali  
Nieżelaznych W. 11.*

**Schemat produkcji  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  metodą Bayera**





**Oczyszczenie roztworu z tego związku powoduje stratę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{NaOH}$ . Powinno być zatem w rudzie mało krzemionki.**

**Większość tlenków obecnych w boksycie pozostaje nie rozpuszczona przy ługowaniu.**

**Ługowanie prowadzi się w serii autoklawów podgrzewanych bezpośrednio parą o ciśnieniu do 3 MPa oraz w temperaturze 220 – 230 °C.**

**Po oddzieleniu części nierozpuszczalnych roztwór jest chłodzony, co powoduje jego rozpad na  $\text{NaOH}$  oraz  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Dla zwiększenia szybkości rozpadu dodaje się kryształy  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .**

**Ważny parametr roztworów glinianowych - moduł kaustyczny:**

$$m_k = \frac{n_{\text{Na}_2\text{O}}}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 1.65 \frac{c_{\text{Na}_2\text{O}}}{c_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

**Stosuje się również ługowanie w temperaturze 280 °C, przy ciśnieniu 12 – 15 MPa. Uzysk jest wtedy wyższy i można przerabiać gorsze gatunki boksytów.**

**Do wiązania tlenku tytanu używa się CaO – zamiast tytanianu sodu powstaje słabiej rozpuszczalny tytanian wapnia.**

**Odfiltrowany i przemyty gorącą wodą osad suszy się, a następnie wypala w piecu obrotowym przy temperaturze 1200 °C.**

**Produkt zawiera: 99.3 – 99.6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , 0.4 – 0.55 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.005 – 0.04 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i 0.01 – 0.05 %  $\text{SiO}_2$ .**

**Metoda spiekania:**

**Nadaje się do boksytów zawierających pow. 5 % SiO<sub>2</sub>.**

**Podstawowe surowce: boksyt, sodę i CaO miele się w młynie, dodając roztwór zwrotny zawierający NaOH. Powstaje zawiesina, której istotnymi parametrami są:**

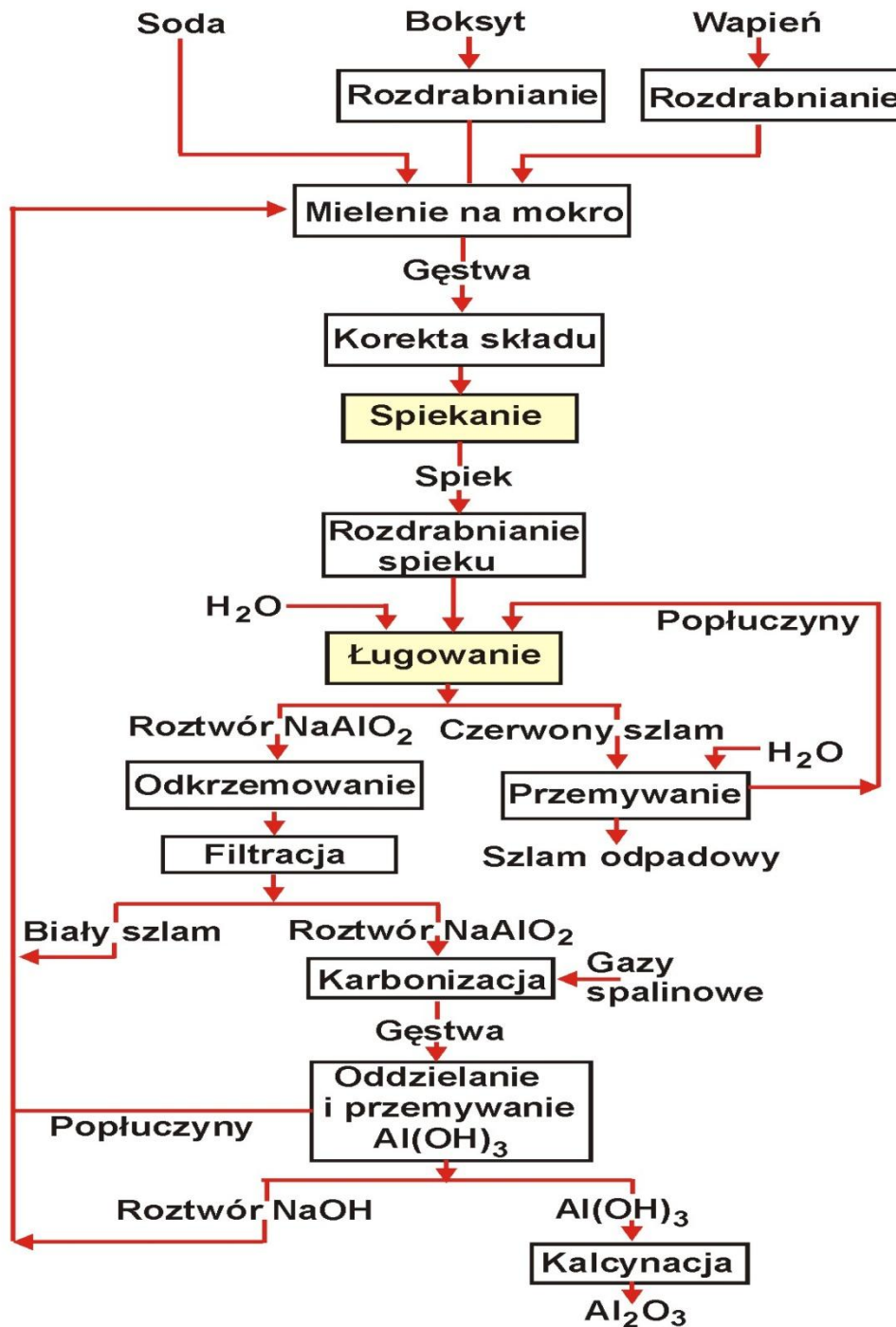
$$m_k = \frac{n_{\text{Na}_2\text{O}}}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + n_{\text{TiO}_2}}$$

$$m_w = \frac{n_{\text{CaO}}}{n_{\text{SiO}_2}}$$

**Moduł sodowy utrzymuje się w przedziale 0.96 – 0.98, a moduł wapniowy między 1.4 a 1.6.**

*Metalurgia Metali  
Nieżelaznych W. 11.*

**Schemat produkcji  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
metodą spiekania.**



**Zawiesina pod ciśnieniem jest podawana do górnej części pieca obrotowego. Jest to długi do 100 m walec o średnicy 3 – 3.5 m, o niewielkim nachyleniu (3 %), który obraca się do 2 razy na minutę. Ceramiczne wyłożenie zasadowe.**

**W dolnej części piec jest ogrzewany gazem ziemnym, olejem itp. Wprowadza się zimny dmuch, a dodatkowo gorący (do 250 °C), wykorzystujący ciepło chłodzenia spieku.**

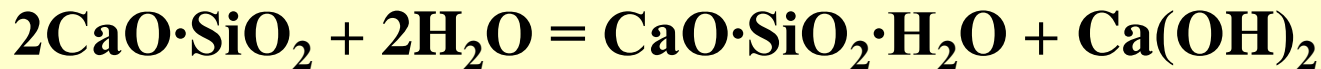
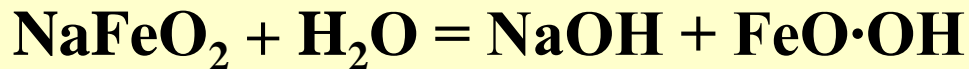
**Główne 4 strefy pieca:**

- Górna – strefa suszenia . Temperatura w górnej części 100 °C a w dolnej 330 °C,**
- Strefa kalcynacji – usuwania wody chemicznie związanej z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz początek reakcji tych tlenków ze sodą. Temperatura w dolnej części strefy 1030 °C,**
- Strefa spiekania – zakończenie reakcji chemicznych, temperatura do 1230 °C,**
- Strefa chłodzenia do temperatury 1030 °C.**

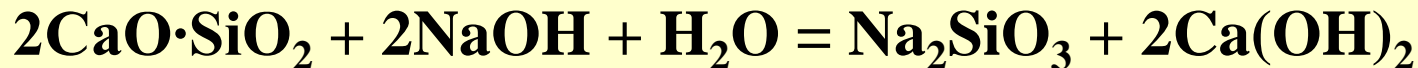
*Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 11.*

**Gorący spiek o ziarnistości do 300 mm wypada w dolnej części pieca. Po ochłodzeniu w bębnach jest mielony i ługowany gorącą wodą w przeciwnym kierunku.**

**Temperatura ługowania 95 – 98 °C. Aby utrzymać moduł kaustyczny na poziomie 1.5 dodaje się ług zwrotny. Reakcje przy ługowaniu:**



**Związek ten nie rozpuszcza się w roztworze glinianu sodowego. Częściowo przebiega reakcja:**



**Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> rozpuszcza się w roztworze glinianu sodowego i wydziela się SiO<sub>2</sub>, który musi być usunięty.**

**Odkrzemowanie:**

**Moduł krzemowy roztworu po wylugowaniu spieku wynosi 20 – 30. Dobrej jakości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do produkcji aluminium musi posiadać  $M > 500$  .**

**Odkrzemowanie przeprowadza się w baterii autoklawów (np. 18 sztuk), gdzie roztwór poddaje się działaniu pary wodnej pod ciśnieniem 1.0 – 1.5 MPa.**

**Krzemionka wydziela się w postaci zawiesiny.**

**Biały szlam jest zawracany do spiekania, a czerwony idzie na hałdę. Nie opracowano dobrej technologii jego przerobu.**

**Skład roztworu przed i po odkrzemowaniu (g/dm<sup>3</sup>):**

<b>Składnik</b>	<b>Przed odkrzemowaniem</b>	<b>Po odkrzemowaniu</b>
<b>Na<sub>2</sub>O całk.</b>	<b>160 - 170</b>	<b>160 - 165</b>
<b>Na<sub>2</sub>O kaust.</b>	<b>145 - 155</b>	<b>145 - 155</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>150 - 160</b>	<b>150 - 155</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>6 - 8</b>	<b>0.7 – 1.2</b>
<b>Gęstość</b>	<b>1.26 t/m<sup>3</sup></b>	<b>1.30 t/m<sup>3</sup></b>

**Na<sub>2</sub>O całk. obejmuje także węglan sodowy w roztworze.**



**Rozkład roztworu glinianowego:**

- Przez 2 – stopniową karbonizację.
- Przez karbonizację i dalszy samorzutny rozkład (jak w metodzie Bayera).

**Karbonizacja – nasycanie roztworu gazowym CO<sub>2</sub>. Najpierw rozkłada się glinian sodowy, a następnie krzemian sodowy.**

**W pierwszym stopniu karbonizacji wydziela się 80 % całkowitej ilości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w formie wodorotlenku Al(OH)<sub>3</sub>, przy zawartości SiO<sub>2</sub> poniżej 0.1 %.**

**W drugim stopniu wydziela się Al(OH)<sub>3</sub> zanieczyszczony 0.5 – 0.7 % SiO<sub>2</sub>. Nie nadaje się on do produkcji aluminium, lecz może być użyty np. do wyrobu siluminów.**

**Dla osiągnięcia wysokiej jakości (M > 1000) należy przeprowadzić odkrzemowanie przy pomocy CaO.**

**Osad Al(OH)<sub>3</sub> poddawany jest następnie przemywaniu i filtracji.**

**Z roztworu wydzielić można również  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ , z którego otrzymuje się gal metaliczny.**

**Kalcynacja prowadzona jest piecu obrotowym, bardzo podobnym do pieca do prażenia. Maksymalna temperatura kalcynacji  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ .**

**Stosuje się również kalcynację w krótkich piecach obrotowych lub w procesie zawieszinowym.**

**$\text{Al}_2\text{O}_3$  występuje w dwóch odmianach krystalograficznych:  $\alpha$  i  $\gamma$ .**

**Odmiana  $\gamma$  łatwiej rozpuszcza się w elektrolizerze, ale jest też bardziej higroskopijna.**

**Skład surowców i produktów dla metody spiekania.**

<b>Skład</b>	<b>Boksyt</b>	<b>Spiek</b>	<b>Czerwony szlam</b>	<b>Biały szlam</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>49 - 50</b>	<b>35</b>	<b>10 - 12</b>	<b>31</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>8.2 – 8.4</b>	<b>7</b>	<b>12 - 13</b>	<b>26</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>21 - 24</b>	<b>15</b>	<b>33 - 34</b>	<b>0.25</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>2.5 – 2.7</b>	<b>1.6</b>	<b>3.4 – 3.7</b>	<b>-</b>
<b>CaO</b>	<b>0.6 - 1</b>	<b>11</b>	<b>21 - 24</b>	<b>-</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>-</b>	<b>27</b>	<b>5 - 6</b>	<b>26</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>0.1 – 1.2</b>	<b>-</b>	<b>0.4 – 0.8</b>	<b>5</b>
<b>Straty prażenia</b>	<b>13.8– 14.6</b>	<b>-</b>	<b>7 - 8</b>	

**Inne materiały - sole fluorowe:**

**Kriolit  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,**

**Fluorek glinowy  $\text{AlF}_3$  , fluorek wapnia  $\text{CaF}_2$  , fluorki litu i magnezu.**

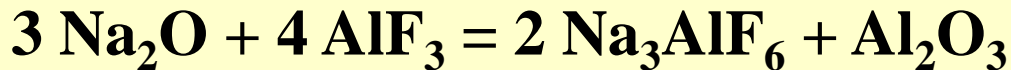
**Kriolit rodzimy występuje na Grenlandii.**

**Kriolit syntetyczny produkuje się:**

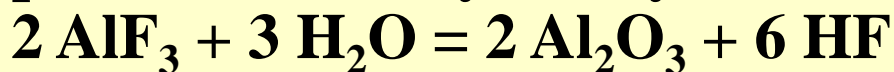
**- Przez działanie kwasu fluorowodorowego na alkaliczny roztwór glinianu sodowego:**



**- Przez reakcję tlenku sodowego z fluorkiem glinu:**



**Fluorek glinu zużywa się w procesie elektrolizy na skutek parowania lub hydrolizy:**



## **Elektroliza tlenku glinowego**

**Elektrolizie podlega tlenek glinowy rozpuszczony w stopionych solach, których głównym składnikiem jest kriolit  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Stanowi on z reguły 75 % masy elektrolitu.**

**Elektrolit zawiera:**

**$\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilości 2 – 6 %,**

**$\text{AlF}_3$  w ilości 2 – 12 %,**

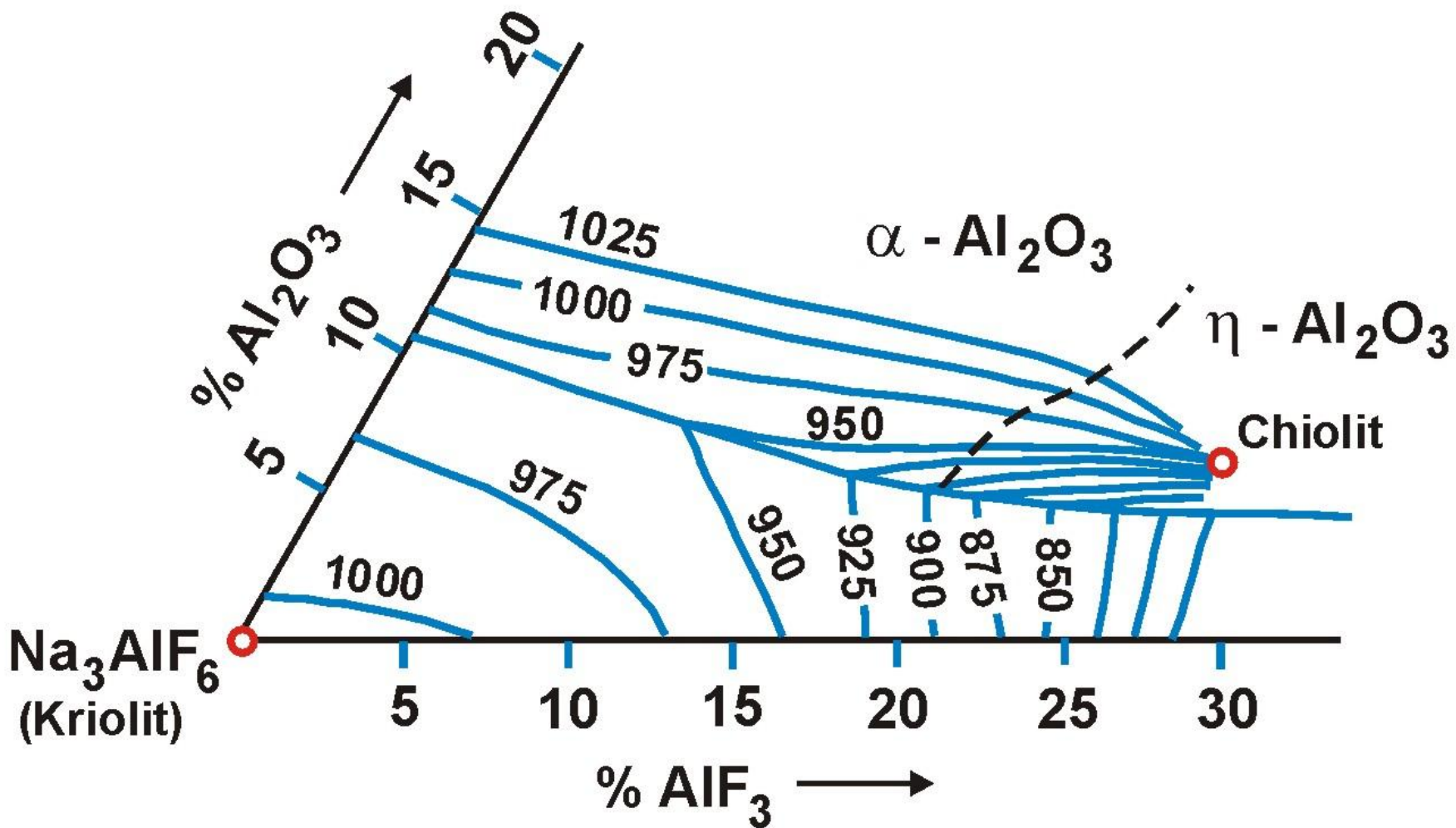
**$\text{CaF}_2$  w ilości 2 – 5 %**

**Niekiedy  $\text{LiF}$  oraz  $\text{MgF}_2$  – do 5 %.**

**Elektrolit musi spełniać dwa podstawowe warunki:**

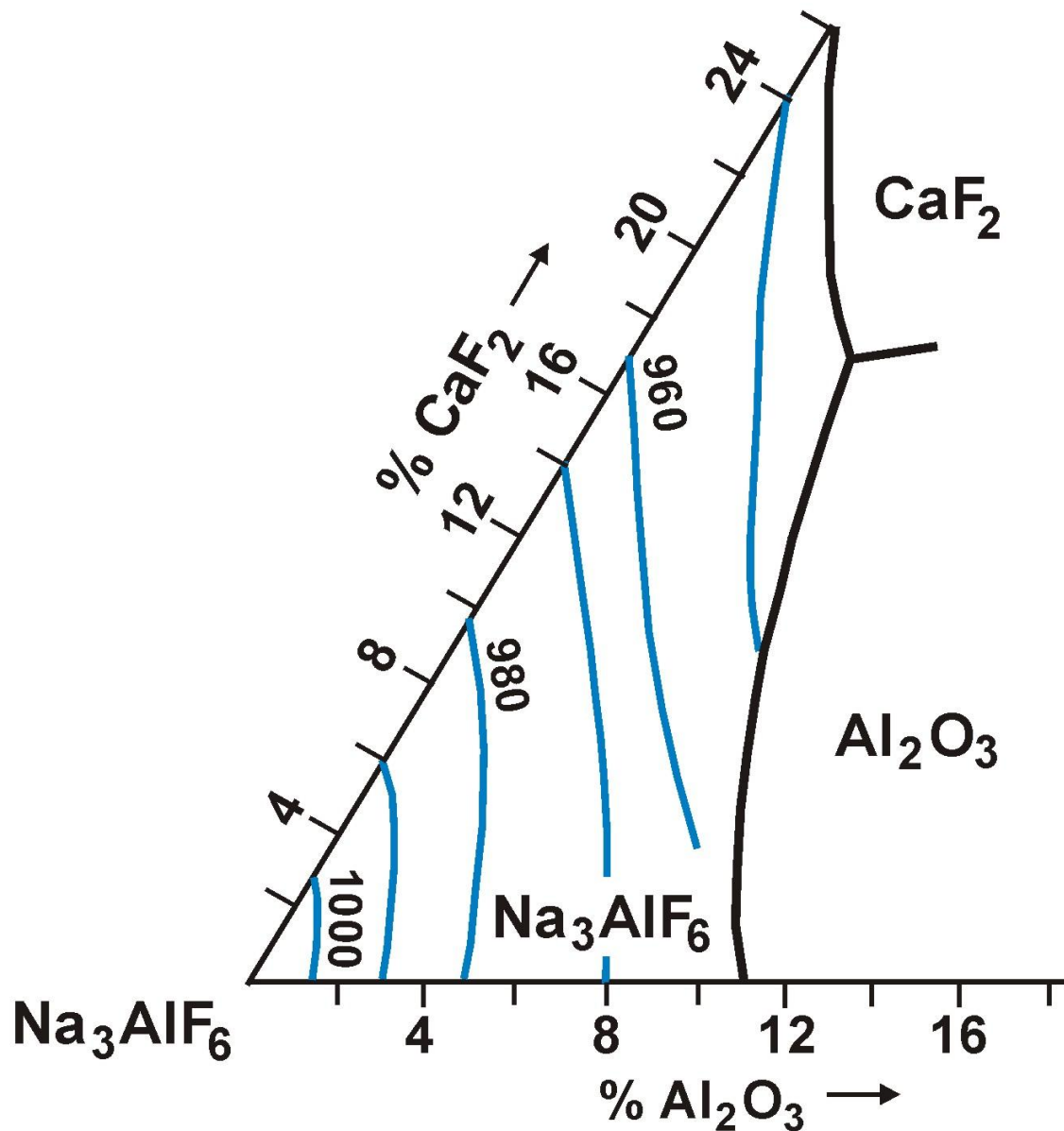
- Rozpuszcza w sobie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,**
- Nie zawiera składników, które wydzielają się wraz z aluminium.**

## Powierzchnia likwidus układu $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

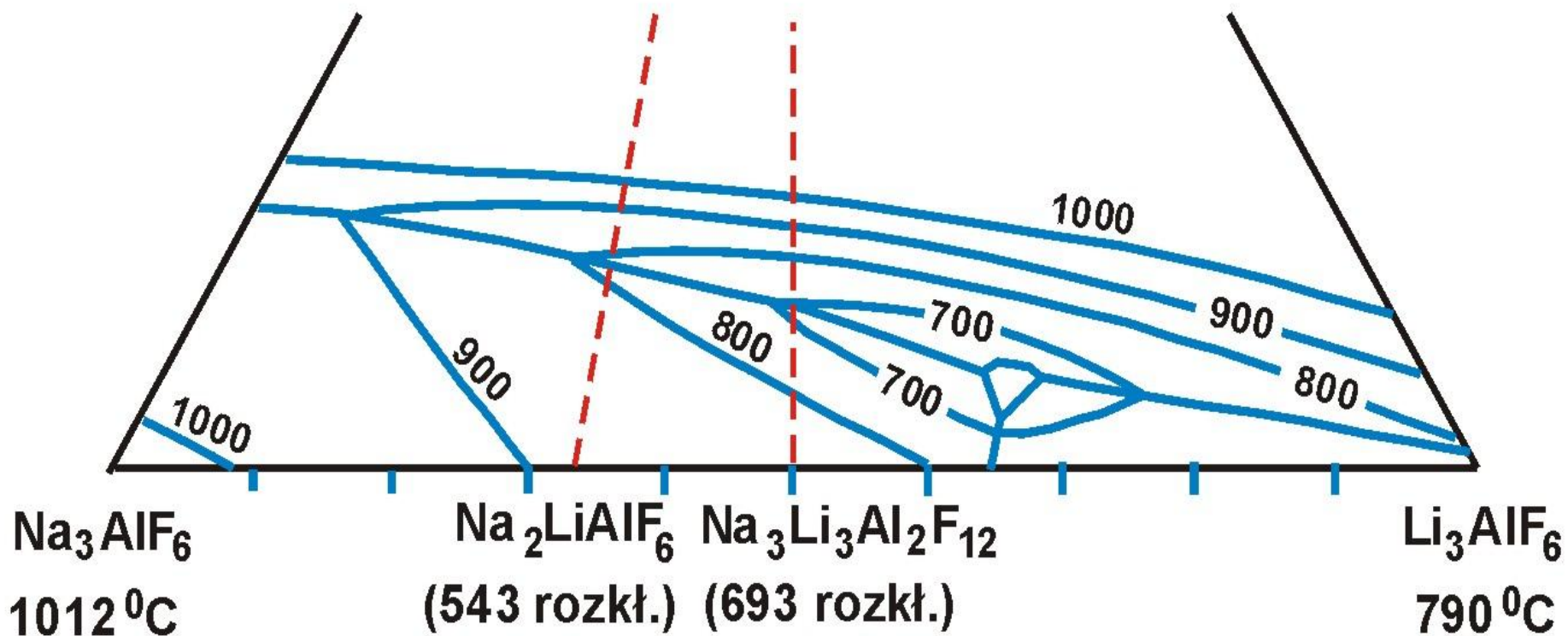


$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  - chiolit

**Powierzchnia likwidus  
układu  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{CaF}_2$ -  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$**



**Powierzchnia likwidus układu  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$**





**Dodatek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i fluorków do kriolitu obniża temperaturę pracy do 940 – 980 °C.**

**Fluorek wapnia (3 – 8 %) nie jest dodawany celowo, tlenek wapnia jest zanieczyszczeniem tlenku glinu. Hamuje on parowanie elektrolitu, lecz obniża rozpuszczalność  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i przewodność elektryczną, a podnosi gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe.**

**Podobnie pojawia się w elektrolicie fluorek magnezu (0.1 – 0.3 %). Bywa dodawany celowo, gdyż obniża zwilżalność węgla przez elektrolit.**

**Fluorek litu hamuje parowanie, obniża gęstość i lepkość; podnosi przewodność elektryczną. Obniża jednak rozpuszczalność  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i jest dość kosztowny.**

**Podobnie zachowuje się fluorek glinu, jednak obniża rozpuszczalność  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i łatwiej paruje.**

**Dodatkowe warunki:**

- Wysoka przewodność elektryczna,
- Gęstość niższa niż ciekłego aluminium w temperaturze procesu ( $2.3 \text{ Mg/m}^3$ ),
- Niskie ciśnienie par składników elektrolitu,
- Niska rozpuszczalność aluminium w elektrolicie,
- Słaba zwilżalność dla cząstek węgla.

**Kriolit przy topieniu ( $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ulega dysocjacji (w 30 %):**



**Przy dodatku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powstają w kriolicie różne złożone aniony, jak:  $\text{AlOF}_3^{2-}$ ,  $\text{AlOF}_5^{4-}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ .**

**Warunki elektrolizy:**

**Elektrolizę prowadzi się przy temperaturach ok. 15 °C wyższych, niż temperatura początku krystalizacji elektrolitu (likwidus).**

**Dodatek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nie może być zbyt duży, gdyż nie rozpuszczony  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (cięższy niż metaliczne aluminium) gromadziłby się pod nim na katodzie.**

**Gęstość elektrolitu – bardzo ważny parametr. Grozi bowiem, że aluminium będzie się unosić poprzez konwekcję i utleniać na anodzie do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

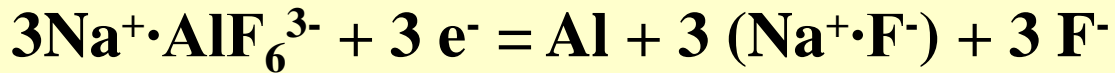
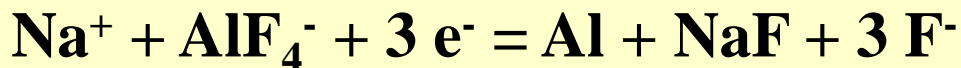
**Inne ważne własności fizyczne elektrolitu:**

- Napięcie międzyfazowe między elektrolitem a węglem powinno być duże,**
- Dobre przewodnictwo elektryczne.**

**Procesy katodowe:**

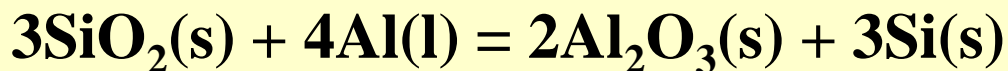
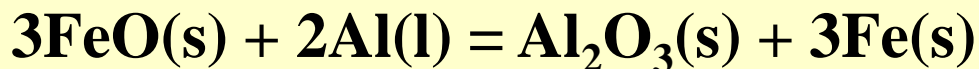
**Liczbę kriolitową (stosunek NaF do AlF<sub>3</sub>) należy utrzymywać w takich granicach (2.7 - 2.9), aby nie występowało równoczesne wydzielanie glinu i sodu.**

**Reakcja katodowa:**



**Różnica napięcia wydzielania między Al a Na wynosi tylko 250 mV. Ponieważ liczba przenoszenia kationów sodowych jest duża (pow. 0.95), zatem przy katodzie powstaje nadmiar Na<sup>+</sup>·F<sup>-</sup>.**

**Możliwe są także reakcje innych składników z wydzielonym aluminium:**



**Żelazo i krzem rozpuszczają się w ciekłym aluminium. Metale bardziej elektroujemne niż aluminium (Li, Na, Mg) wydzielają się katodowo w bardzo niewielkich ilościach. Przy 5 %  $\text{MgF}_2$  w elektrolicie – w aluminium występuje 0.015 % Mg. Ilość sodu w aluminium – ok. 80 ppm.**

**Reakcje anodowe:**

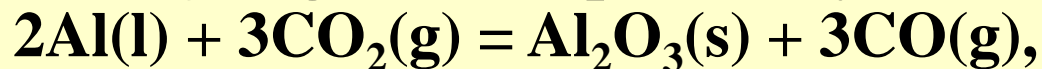
**Gdyby anoda była obojętna, najpierw wydzielaliby się tlen, następnie chlor i fluor. W przypadku anody węglowej:**

- Przy niskich gęstościach prądowych (do  $200 \text{ A/m}^2$ ) wydzielają się CO,**
- Przy wyższych gęstościach głównym produktem jest  $\text{CO}_2$ .**

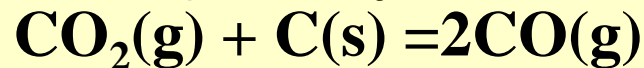
**Przy gęstościach  $8 - 10 \text{ kA/m}^2$  wydzielają się 98 %  $\text{CO}_2$ .**

**W przemysłowych gazach anodowych występuje do 50 % CO, jest on jednak pochodzenia wtórnego.**

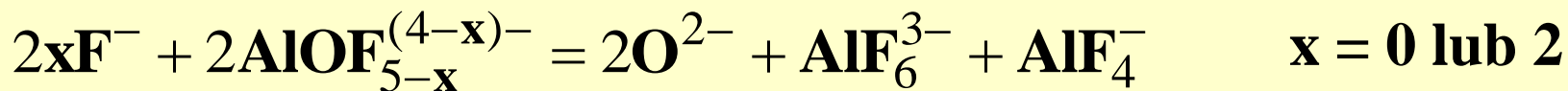
**1. Reakcja z glinem rozpuszczonym w elektrolicie:**



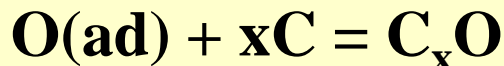
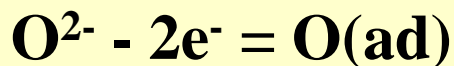
**2. Reakcja z cząstkami węgla w elektrolicie:**



**Proces anodowy jest złożony. W pierwszej kolejności dysocjuje kompleks tlenofluorkowy:**



**W drugim etapie utlenia się anion tlenowy i chemisorbuje na węglowej anodzie:**



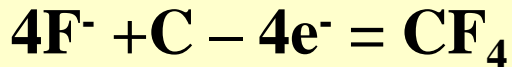
**Stąd może powstać CO albo CO<sub>2</sub>.**

**Szybkość procesu kontroluje desorpcja gazowych produktów z elektrody.**

**Efekt anodowy:**

**Gdy tlenek glinowy ulegnie wyczerpaniu (szczególnie w obszarze anody), następuje przy stałej wielkości prądu wzrost napięcia w elektrolizerze.**

**Na anodzie zachodzi wtedy proces:**



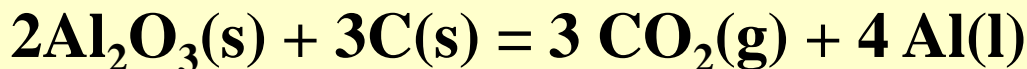
**Gazowy  $\text{CF}_4$  pokrywa anodę cienką warstwą, która powoduje wzrost napięcia (od wartości ok. 4 V do 20 – 50 V). Gazy anodowe zawierają do 20 %  $\text{CF}_4$ .**

**Do efektu anodowego dopuszcza się celowo, kontrolując w ten sposób pracę elektrolizera. Obecnie zazwyczaj jeden efekt na co najmniej 24 godziny.**

**Efekt usuwa się, dodając  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz mieszając elektrolit, co usuwa warstwę  $\text{CF}_4$ .**

**Wydajność prądowa:**

**Sumaryczna reakcja w elektrolizerze:**



**Z prawa Faradaya wynika, że przy elektrolizie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rozpuszczonego w kriolicie na katodzie wydzielą się 0.336 g na amperogodzinę ładunku elektrycznego.**

**W efekcie reakcji z gazami anodowymi ilość ta jest mniejsza. Rzeczywista wydajność prądowa wynosi 86 – 94 %.**

**Na wydajność prądową wpływają głównie:**

**Temperatura – ze wzrostem temperatury wydajność prądowa spada (o 2 % na każde 15 °C),**

**Gęstość prądu – ze wzrostem wydajność również rośnie.**



**Wpływ składu elektrolitu wyraża się przez liczbę kriolitową oraz przez stężenie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i innych składników. Dla wydajności prądowej optymalna wartość liczby kriolitowej wynosi 2.7 – 2.9.**

**Dla obniżenia temperatury podjęto próby użycia elektrolitu o liczbie kriolitowej bliskiej 2. Występuje tu jednak silniejsze parowanie składników.**

**Bilans napięcia- wydajność napięciowa:**

**Napięcie średnie składa się z napięcia roboczego i dodatkowego:**

$$U_{\text{śr}} = U_{\text{r}} + U_{\text{dod}}$$

**Napięcie robocze jest sumą:**

**E – napięcia rozkładowego wydzielenia Al w danych warunkach,**

**$\Delta U_{\text{el}}$  – spadku napięcia w elektrolicie,**

$\Delta U_A$  – spadku napięcia na anodzie,

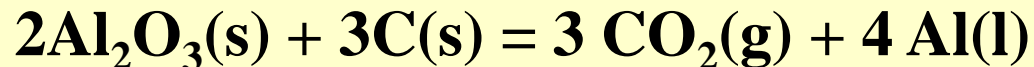
$\Delta U_K$  – spadku napięcia na katodzie,

$\Delta U_{prz}$  – spadku napięcia w przewodach elektrolizera.

$$U_r = E + \Delta U_{el} + \Delta U_A + \Delta U_K + \Delta U_{prz}$$

Napięcie rozkładowe  $E$  składa się z trzech składników:

$E_r(\text{CO}_2)$  - napięcie rozkładowe odpowiadające reakcji:



W temperaturze elektrolizy  $960^\circ\text{C}$  wynosi ono  $1.2 \text{ V}$ .

$\eta_A$  – nadnapięcie anodowe, wynoszące  $0.25 - 0.5 \text{ V}$  w zależności od temperatury i gęstości prądowej,

$\eta_K$  – nadnapięcie katodowe, wynoszące  $0.1 - 0.2 \text{ V}$ , w zależności od temperatury i liczby kriolitowej.

$$E = E_r(\text{CO}_2) + \eta_A + \eta_K$$

**W praktyce napięcie rozkładowe wynosi od 1.45 V przy niskich gęstościach prądowych do 1.70 V przy wysokich.**

**Napięcie dodatkowe obejmuje dwa składniki:**

- Wzrost napięcia wynikający z efektów anodowych,**
- Spadek napięcia na doprowadzeniach od prostownika do hali elektrolizy, obliczony na jeden elektrolizer.**

**Wydajność napięciowa wyraża się:**

$$\eta_U = E / U_{\text{śr}}$$

**Przy  $E = 1.65 \text{ V}$  oraz  $U_{\text{śr}} = 4.0 \text{ V}$  mamy  $\eta_U = 0.4125$ .**

**Sprawność energetyczna jest iloczynem sprawności prądowej i napięciowej:**

$$\eta_{\text{EN}} = \eta_I \cdot \eta_U$$

**Bilans energii:**

- na przeprowadzenie reakcji chemicznych – 5.64 kWh/kg Al,**

- na ogrzanie surowców do temperatury procesu – 0.6 kWh/kg Al.
- rzeczywisty wydatek energii – 13 kWh/kg Al ( w nowszych zakładach).

### Konstrukcja elektrolizerów:

Część katodowa stanowi wannę w kształcie prostopadłościanu. Dla średniej wielkości elektrolizerów długość 10 m, szerokość 5 m, głębokość 1.5 m.

Zbudowana z blach stalowych, wyłożona wewnątrz materiałem izolacyjnym i ogniotrwałym.

Katodę stanowi wewnętrzna warstwa wyłożenia, zbudowana z bloków węglowych i uszczelniona materiałem węglowym. Stosuje się też katody tzw. monolityczne, całe wykonane z masy węglowej.

**W otworach w dolnej części katody umieszczone są sworznie katodowe, łączące katodę z tzw. szyną katodową.**

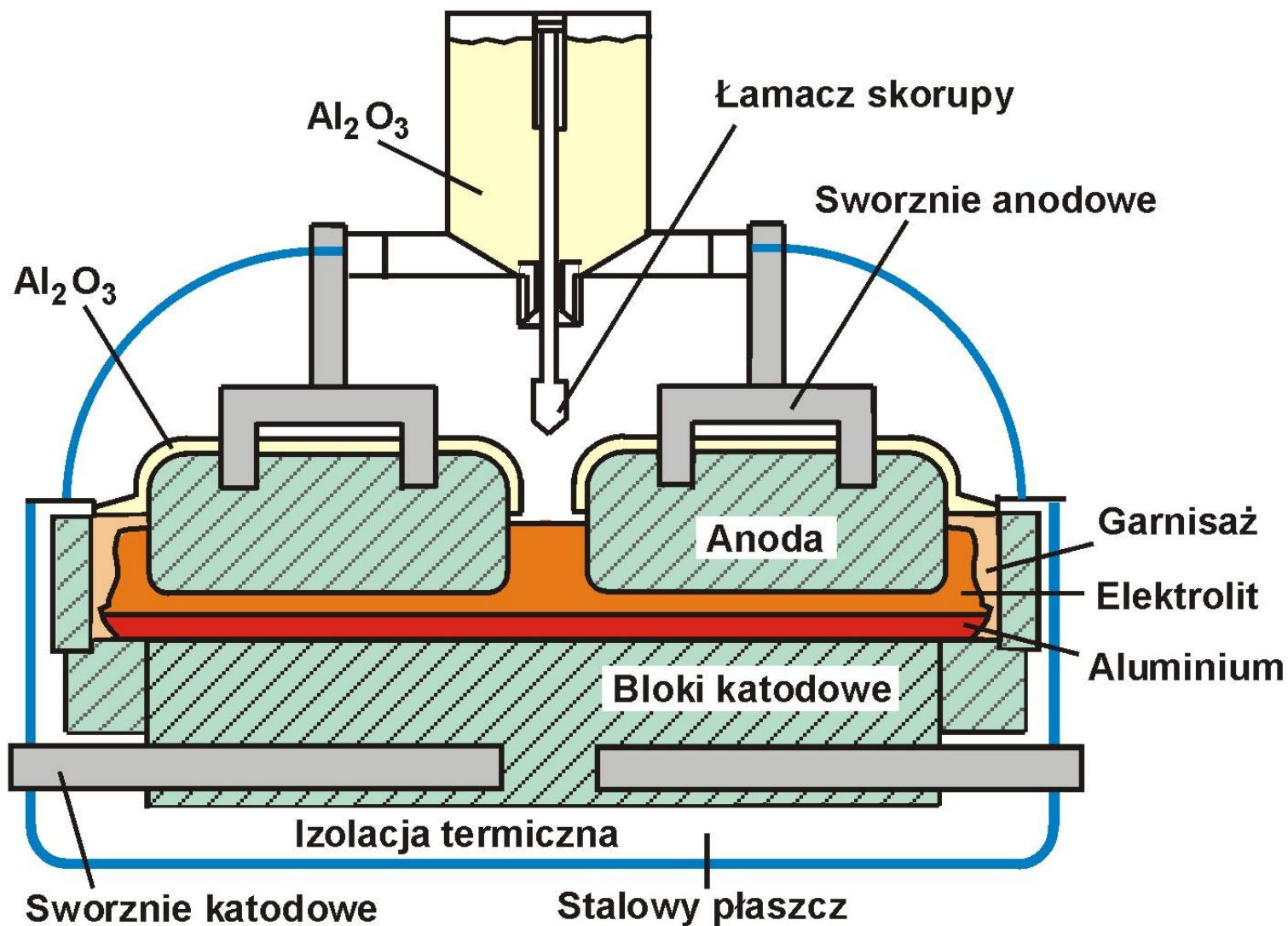
**W pracującym elektrolizerze na katodzie znajduje się warstwa 200 – 280 mm ciekłego aluminium, która jest właściwą katodą.**

**Na bocznych ścianach węglowych tworzy się tzw. garnisaz. Jest to mieszanina eutektyczna  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , z którą w sposób mechaniczny zmieszane są również kryształy kriolitu i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

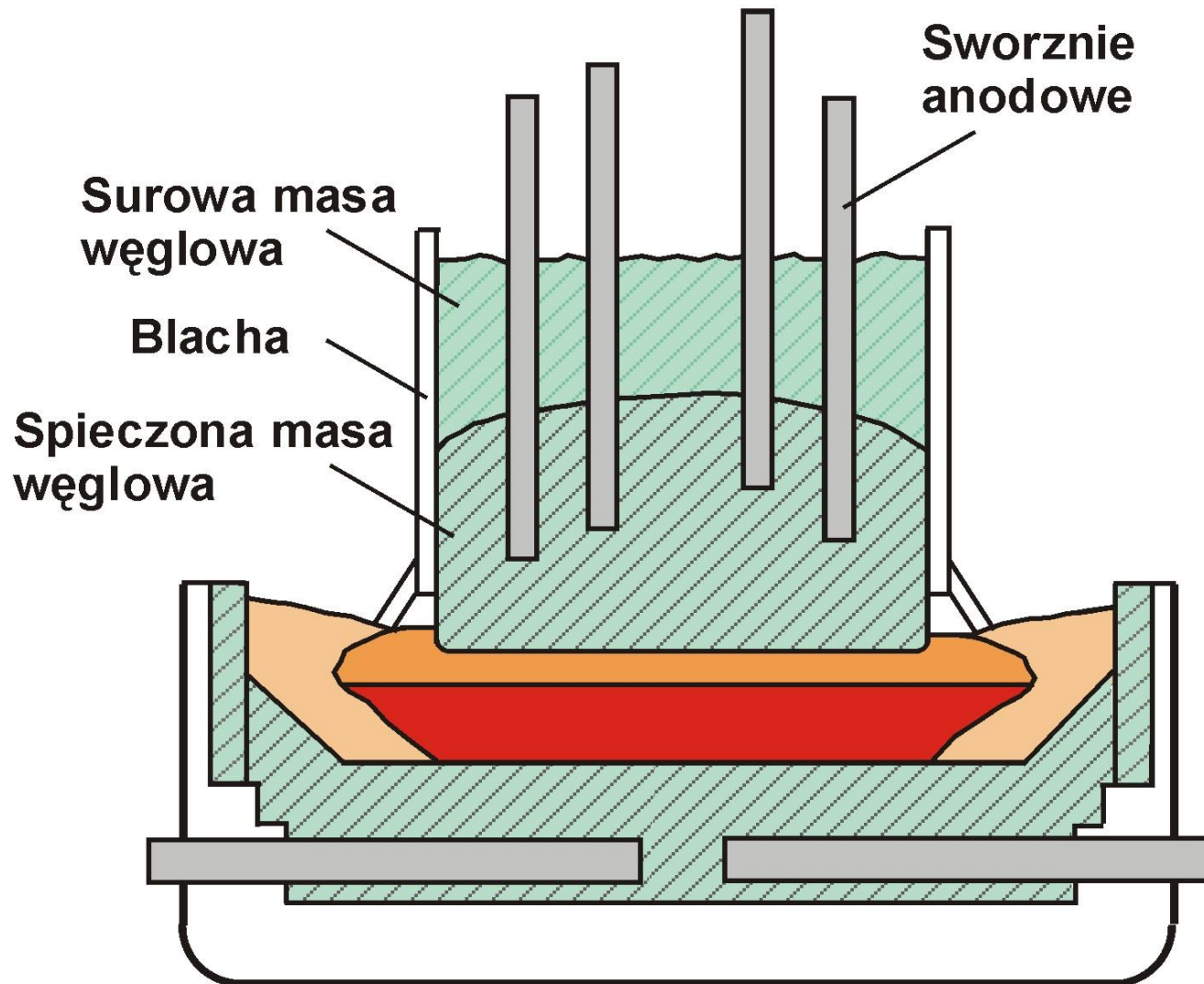
**Grubość warstwy garnisazu 150 – 250 mm. Bez ochronnej warstwy garnisazu elektrolit spowodowałby erozję ściany węglowej.**

**Żywotność elektrolizera do 5 lat. W tym czasie bloki katodowe są penetrowane przez  $\text{NaF}$ ; tworzy się w nich także  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Objętość bloków rośnie i wanna deformuje się.**

## Elektrolizer z wstępnie spieczonymi elektrodami



## Elektrolizer z elektrodami samospiekającymi



**Powierzchniowa warstwa elektrolitu jest w stanie stałym. Na niej znajduje się 30 – 50 mm warstwa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jest to izolacja cieplna, ponadto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podgrzewa się i traci wodę.**

**Część anodowa:**

**Stosuje się dwa typy anod:**

- **Samospiekające (Soederberga)**
- **Wstępnie spieczone.**

**Materiał jest identyczny. Różnica polega na tym, że przy anodach Soederberga energię do procesu spiekania stanowi ciepło wyprodukowane w elektrolizerze.**

**Anody produkowane są z koksu naftowego, koksu pakowego i smoły (produkty suchej destylacji węgla oraz ropy naftowej).**

**Anody spiekane formuje się z masy węglowej pod ciśnieniem 350 atm, w temperaturze 110 – 160 °C. Stosuje się też ubijanie wibracyjne przy niższych ciśnieniach.**



**Elektrody są wolno podgrzewane do 1000 – 1250 °C i wypalane w tej temperaturze przez kilka dni.**

**W anodzie umieszcza się następnie sworznie dla doprowadzenia prądu.**

**Czas pracy anody spiekanej 2 – 3 tygodnie.**

**Na 1 kg aluminium zużywa się teoretycznie 0.33 kg węgla, w praktyce do 0.48 kg. Na ogół przy wyższych gęstościach prądu mniejsze zużycie. 10 – 30 % zużycia wynika z utleniania powietrzem lub reakcją z CO<sub>2</sub> w gazie anodowym.**

**Anody Soederberga umieszczone są w płaszczu z blachy stalowej (dolna część może być z aluminium). W górnej części anody materiał jest w stanie ciastowatym, w środkowej gęstnieje, a dopiero w dolnej jest spieczony. Z boku anody (lub z góry) umieszczone są sworznie doprowadzające prąd.**

**Anody z górnym doprowadzeniem mają dłuższe sworznie, które równocześnie służą jako konstrukcja nośna. Przy przesuwaniu anody w dół dolne sworznie są wyjmowane.**

**Zalety elektrod spiekanych:**

- Gazowe produkty koksowania nie zanieczyszczają zakładu,**
- Elektrolizery można szczelnie zamknąć,**
- Spiekane anody mają lepsze przewodnictwo elektryczne niż samospiekające,**
- Większa wytrzymałość mechaniczna – nie tworzy się piana węglowa,**
- Całkowita masa spiekanych anod jest znacznie niższa niż anody Soederberga – elektrolizer ma lżejszą konstrukcję.**
- Można utrzymywać odpowiednią odległość między elektrodami.**

**Spust aluminium z elektrolizera:**

Wyprodukowane aluminium ściąga się co dwa dni przy pomocy kadzi próżniowej o pojemności 5 – 10 Mg.

Poziom metalu obniża się o 2-3 cm, przez co zwiększa się napięcie robocze. Należy zatem obniżyć anodę.

**Rafinacja elektrolityczna aluminium:**

W procesie elektrolizy otrzymujemy aluminium o czystości 99.5 – 99.8 %. Do produkcji folii potrzebna jest czystość 99.99 %.

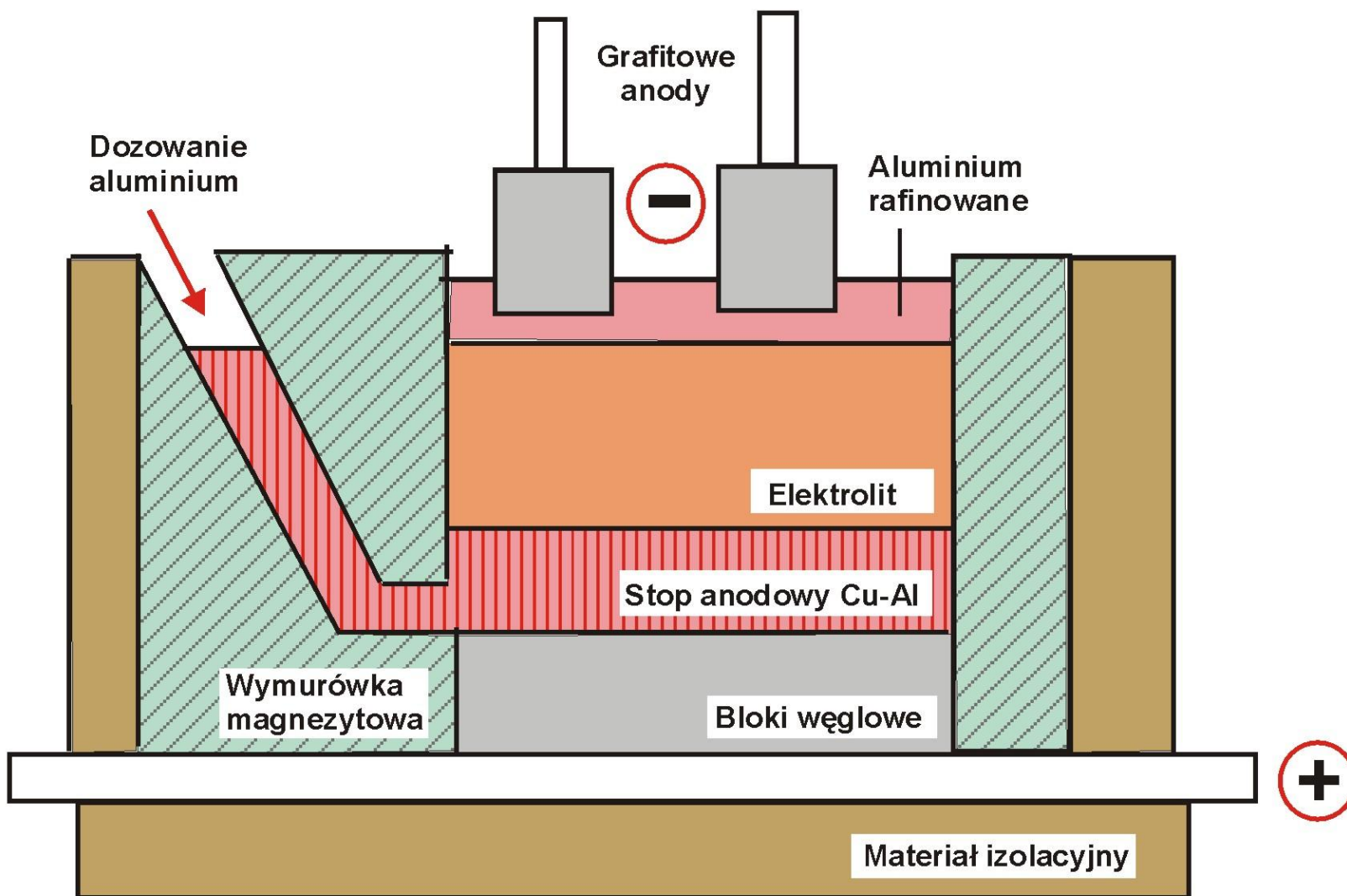
Stosuje się tzw. trójwarstwową rafinację aluminium.

W procesie rafinacji anodą jest stop 70 % aluminium i 30 % miedzi (dla obciążenia) i jest to dolna warstwa o gęstości ok. 3 Mg/m<sup>3</sup>. Środkową warstwę tworzy elektrolit, o niższej gęstości niż anoda, a górną czyste aluminium.

Typowy skład elektrolitu: 23 % AlF<sub>3</sub>, 17 % NaF i 60 % BaCl<sub>2</sub>, gęstość ok. 2.7 Mg/m<sup>3</sup>.

Proces przebiega w temperaturze 750 °C.

## Elektrolityczna rafinacja aluminium



*Metalurgia Metali Nieżelaznych W. 11.*

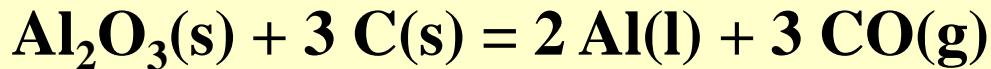
**Metale bardziej elektrododatnie niż aluminium (Cu, Si, Fe) nie rozpuszczają się anodowo.**

**Metale bardziej elektroujemne niż aluminium (Na, Ca, Mg) nie wydzielają się katodowo.**

## **Alternatywne metody produkcji aluminium**

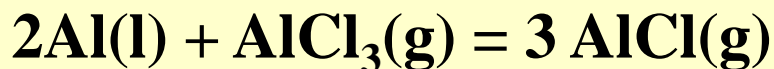
**Wysokie zużycie energii elektrycznej w produkcji aluminium skłania do poszukiwań procesów alternatywnych.**

### **Karbotermiczna redukcja $\text{Al}_2\text{O}_3$**



**Proces ten przebiega dopiero przy temperaturach powyżej 2000 °C. Powstające aluminium reaguje z węglem, tworząc węglik  $\text{Al}_4\text{C}_3$  i tleno-węglik  $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ , które rozpuszczają się w aluminium. Powstaje również gazowe  $\text{Al}_2\text{O}$ .**

**Otrzymany w wyniku redukcji techniczny metal rafinowany jest metodą podchlorkową:**



**Reakcja przy 1300 °C przebiega w prawo, a przy 700 °C – w lewo.**

**Kanadyjska firma Alcan uruchomiła instalację, w której boksyt redukuje się koksem w piecu łukowym w temperaturze 2000 °C.**

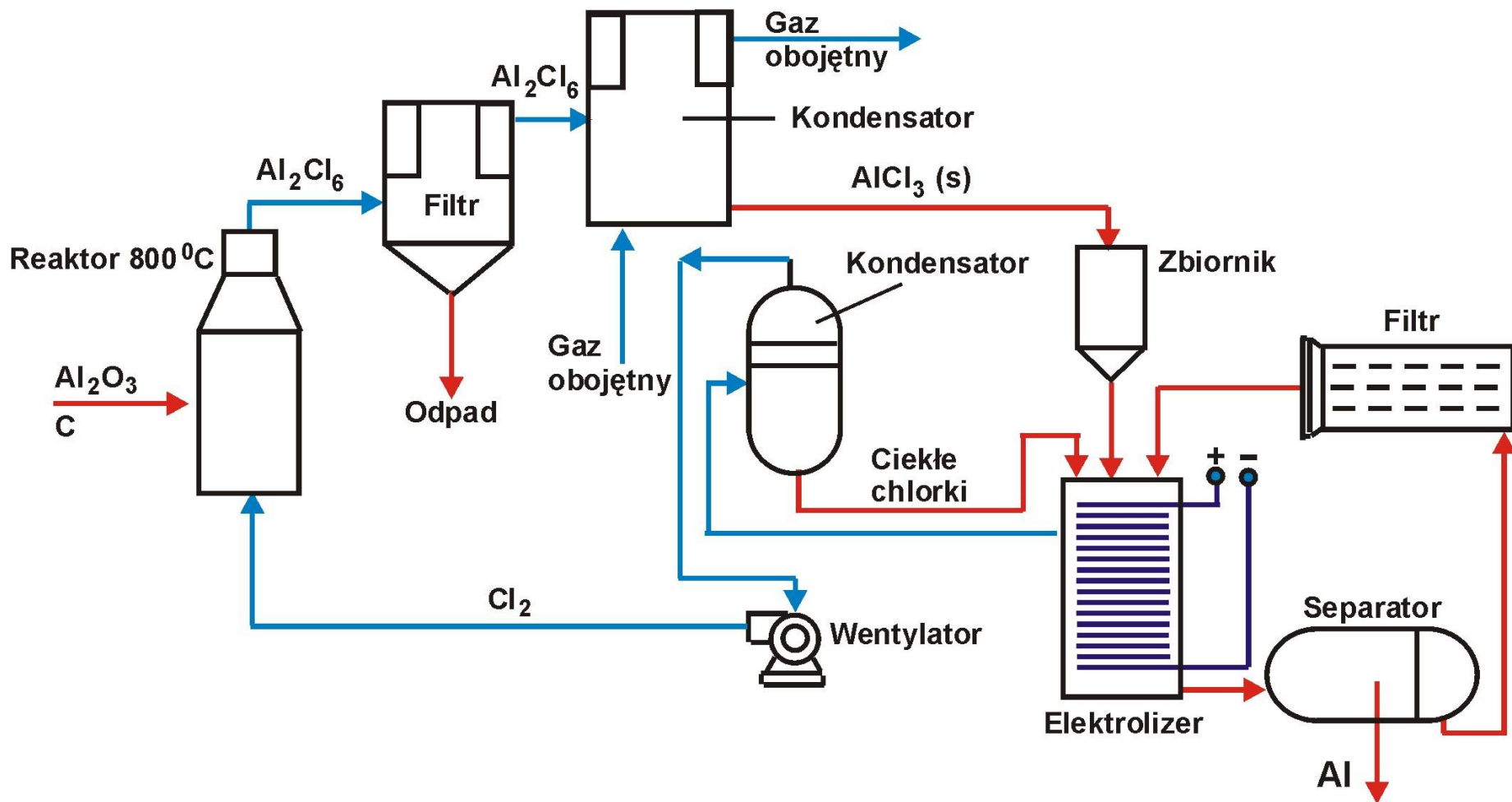
**Powstaje stop: 50 % Al, 30 % Fe, 10 % Si, 5 % Ti i 5 % C. Rafinuje się go metodą podchlorkową, która jednak charakteryzuje się trudnościami z dobozem materiałów odpornych na korozyjne działanie gazowych chlorków.**

**Metoda elektrolizy ze stopionych chlorków.**

**Czysty stopiony chlorek glinu ma niskie przewodnictwo elektryczne. Używa się go w roztworze innych chlorków metali alkalicznych. Elektroliza polega na wydzieleniu chloru na anodzie, a glinu na katodzie.**

**Proces w zależności od składu elektrolitu można prowadzić w zakresie temperatur 100 – 750 °C.**

## Produkcja Al przez elektrolizę stopionych chlorków





**Wydzielanie stałego glinu w postaci zwartej warstwy jest jednak trudne. Na ogół glin narasta dendrytycznie i ostatecznie przyjmuje postać proszku. Taka postać produktu jest nieopłacalna ekonomicznie.**

**Aktualnie próbuje się stosować anody obojętne, wykonane z cermetali lub kompozytów metaliczno-tlenkowych. Anody takie nie wypalają się w procesie i wydzielają się na nich tlen zamiast dwutlenku węgla (stosunek objętości 1:1.54).**