

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET**

METALURGIJA ALUMINIJA

doc. dr. sc. Natalija Dolić

Sisak, ožujak 2015.



Jules Verne, „From the Earth to the Moon“, 1865. godine

„U tijeku posljednje dvije godine...blago je otkriveno, iskopano i dovedeno na svjetlo...

Što mislite o metalu bijelom kao srebro, nepromjenjivom kao zlato, koji se lako tali kao bakar, koji je tvrd kao željezo, koji se da kovati, savijati i sa svim tim osobitim svojstvima da je lakši od stakla? Takav metal postoji i u znatnim je količinama na površini Zemljine kugle. Prednosti i osobine kojima je obdaren ovaj metal jednostavne su za razumjeti. Njegova budućnost kao sirovine u različitim vrstama industrijskih aplikacija je nedvojbena, a možemo očekivati da ćemo ga uskoro vidjeti, u nekom od upotrebnih oblika, u rukama civiliziranog svijeta.“

...Charles Dickens, 1857. godine ...

Aluminij je doista ispunio Dickensonovo proročanstvo, ali bi, bez sumnje i on bio zaprepasten količinom i raznovrsnošću na tisuće različitih proizvoda od aluminija koji se danas koriste u cijelom svijetu!!

SADRŽAJ:

Popis slika
Popis tablica

1 UVOD	1
1.1 POVIJESNI PREGLED	1
1.2 ALUMINIJ I NJEGOVE SLITINE	6
1.3 PRIMJENA ALUMINIJA I NJEGOVIH SLITINA	10
1.3.1 Građevinarstvo	11
1.3.2 Transport	11
1.3.3 Pakiranje (ambalaža)	13
1.3.4 Elektro sektor	14
1.3.5 Ostale namjene	15
1.4 MINERALI I RUDE ALUMINIJA	15
1.4.1 Rasprostranjenost aluminija u prirodi	15
1.4.2 Rude aluminija	17
1.4.2.1 <i>Boksiti</i>	17
1.4.2.2 <i>Nefelini</i>	26
1.4.2.3 <i>Aluniti</i>	26
1.4.2.4 <i>Kaolini</i>	27
2 OKSIDI I HIDROKSIDI ALUMINIJA	28
2.1 OKSIDI ALUMINIJA	28
2.1.1 α - Al_2O_3 (alfa - Al_2O_3) ili korund	28
2.1.2 γ - Al_2O_3 (gama - Al_2O_3)	28
2.1.3 β - Al_2O_3 (beta - Al_2O_3)	29
2.2 HIDROKSIDI (HIDRATIZIRANI OKSIDI) ALUMINIJA	29
2.2.1 Hidrargilit (gibsit) $\text{Al}(\text{OH})_3$, ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29
2.2.2 Dijaspor α - AlOOH ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	29
2.2.3 Bemit γ - AlOOH ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30
2.3 SISTEM Al_2O_3 - H_2O	31
3 ALUMINATNE OTOPINE	32

3.1 SUSTAV Na₂O - Al₂O₃ - H₂O NA 30 °C	33
3.2 SUSTAV Na₂O - Al₂O₃ - H₂O NA 95, 150 i 200 °C	35
3.3 UVJETI STABILNOSTI ALUMINATNIH OTOPINA	37
3.3.1 Utjecaj koncentracije otopine	37
3.3.2 Utjecaj kaustičnih odnosa	38
3.3.3 Utjecaj temperature	39
3.3.4 Utjecaj primjesa	39
4 KLASIFIKACIJA POSTUPAKA ZA PROIZVODNJU GLINICE	40
4.1 BAYEROV POSTUPAK ZA PROIZVODNJU GLINICE	41
4.1.1 Tehnološka shema Bayerovog postupka	42
4.1.1.1 <i>Proces pripreme boksita za raščinjavanje</i>	44
4.1.1.2 <i>Proces raščinjavanja ili luženja</i>	44
4.1.1.3 <i>Proces razblaživanja, odvajanja i ispiranja crvenog mulja</i>	45
4.1.1.4 <i>Proces taloženja Al(OH)₃</i>	46
4.1.1.5 <i>Proces dehidracije i kalcinacije Al(OH)₃ i dobivanje glinice (α-Al₂O₃)</i>	46
4.1.2 Ciklus Bayerovog postupka u sistemu Al ₂ O ₃ - Na ₂ O - H ₂ O	46
4.1.3 Proces pripreme boksita za raščinjavanje	48
4.1.3.1 <i>Skladištenje i homogenizacija</i>	48
4.1.3.2 <i>Obogaćivanje boksita</i>	49
4.1.3.3 <i>Usitnjavanje boksita</i>	49
4.1.4 Proces raščinjavanja ili luženja	49
4.1.4.1 <i>Kemijsko ponašanje komponenata boksita u procesu luženja</i>	50
4.1.4.2 <i>Kinetika luženja hidratiziranih aluminijskih oksida iz boksita</i>	55
4.1.4.3 <i>Utjecaj radnih uvjeta na brzinu luženja boksita i iskorištenje glinice</i>	57
4.1.4.4 <i>Temperaturni režim procesa luženja</i>	58
4.1.4.5 <i>Autoklavi</i>	59
4.1.4.6 <i>Ekspanderi</i>	60
4.1.4.7 <i>Izluženje glinice i gubitak baze</i>	60
4.1.5 Proces razblaživanja, odvajanja i ispiranja crvenog mulja	61
4.1.5.1 <i>Odvajanje i ispiranje crvenog mulja</i>	61
4.1.5.2 <i>Zgušnjivači</i>	64
4.1.5.3 <i>Tretiranje crvenog mulja</i>	65

4.1.6	Proces taloženja $\text{Al}(\text{OH})_3$	66
4.1.7	Proces dehidracije i kalcinacije $\text{Al}(\text{OH})_3$ i dobivanja glinice kao $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	67
4.2	OSTALI PROCESI DOBIVANJA GLINICE	68
4.2.1	Suhi (alkalni) sinter postupak (Le Chatelierov postupak)	68
4.2.2	Kombinirani postupci za proizvodnju glinice	69
4.2.2.1	<i>Paralelna varijanta Bayer - sinter postupka</i>	69
4.2.2.2	<i>Naizmjenična varijanta Bayer - sinter postupka</i>	70
4.2.2.3	<i>Kombinirani hidrobazični postupak</i>	71
4.2.3	Kiseli postupci dobivanja glinice	71
4.2.4	Elektrotermijski postupci dobivanja glinice	72
4.2.4.1	<i>Pedersenov postupak</i>	72
4.2.4.2	<i>Haglund postupak</i>	72
4.2.5.	Proizvodnja glinice iz neboksitnih sirovina	72
4.3	REKUPERACIJA OSTATAKA I NUSPRODUKATA PRI DOBIVANJU GLINICE	72
5	TEORIJSKE OSNOVE DOBIVANJA ALUMINIJA ELEKTROLITIČKOM REDUKCIJOM GLINICE	74
5.1	FIZIKALNO - KEMIJSKE KARAKTERISTIKE ELEKTROLITA	75
5.1.1	Sastav elektrolita	75
5.1.2	Osobine kriolita	76
5.1.3	Talište elektrolita i topljivost glinice	77
5.1.3.1	<i>Sustav $\text{NaF} - \text{AlF}_3$</i>	77
5.1.3.2	<i>Sustav $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$</i>	78
5.1.3.3	<i>Sustav $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{MgF}_2$</i>	78
5.1.3.4	<i>Sustav $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$</i>	79
5.1.4	Gustoća tekućeg elektrolita i aluminijska	80
5.1.5	Viskoznost elektrolita i aluminijska	81
5.1.6	Površinska napetost elektrolita i aluminijska	82
5.1.7	Električna provodljivost elektrolita i aluminijska	83
5.1.8	Napon pare elektrolita i aluminijska	84
5.1.9	Razlaganje elektrolita i njegovih komponenata	84
5.2	TOPLJIVOST ALUMINIJA U ELEKTROLITU	84
5.3	PROIZVODNJA FLUORIDA	86
5.3.1	Proizvodnja kriolita	86

5.3.1.1	<i>Kiseli način dobivanja kriolita</i>	86
5.3.1.2	<i>Bazni način dobivanja kriolita</i>	87
5.3.2	Proizvodnja aluminijevog fluorida	88
5.3.3	Proizvodnja natrijevog fluorida	89
5.3.4	Kvaliteta fluorida	89
5.4	MEHANIZAM PROCESA I REAKCIJE NA KATODI I ANODI	90
5.4.1	Reakcije na katodi	90
5.4.2	Reakcije na anodi	91
5.4.3	Anodni plin	92
5.4.4	Anodni efekt	93
5.4.5	Pojave na katodama	94
5.4.6	Pokazatelji procesa elektrolize (iskorištenje struje i energije)	95
5.4.6.1	<i>Utjecaj temperature</i>	97
5.4.6.2	<i>Utjecaj gustoće struje</i>	97
5.4.6.3	<i>Utjecaj razmaka između elektroda</i>	98
5.4.6.4	<i>Utjecaj sastava kupke</i>	99
5.4.6.5	<i>Utjecaj visine sloja aluminija</i>	99
5.4.7	Napon razlaganja glinice	100
6	POGON ELEKTROLIZE	101
6.1	ELEKTROLITIČKA ČELIJA	101
6.2	UGLJIČNI MATERIJALI	103
6.2.1	Ugljične anode	103
6.2.1.1	<i>Predpečene diskontinuirane anode</i>	103
6.2.1.2	<i>Söderbergove anode</i>	105
6.2.1.3	<i>Grafitne anode</i>	108
6.2.2	Ugljične katode	109
6.2.3	Inertne elektrode i novi oblici ćelija	109
6.2.3.1	<i>Inertne anode</i>	109
6.2.3.2	<i>Inertne katode</i>	112
6.2.3.3	<i>Novi ili poboljšani oblici ćelija s inertnim elektrodama</i>	112
6.3	VOĐENJE PROCESA ELEKTROLIZE	114
6.3.1	Dodavanje glinice u elektrolitičku ćeliju	114
6.3.2	Izmjena anoda i regulacija razmaka između elektroda	116
6.3.2.1	<i>Izmjena anoda</i>	116

6.3.2.2 <i>Regulacija razmaka između elektroda</i>	117
6.3.3 <i>Vađenje aluminija</i>	118
6.3.4 <i>Podšavanje sastava i količine elektrolita</i>	119
6.3.5 <i>Skidanje ugljične pjene</i>	120
6.4 SMETNJE U RADU ČELIJE	121
6.4.1 <i>Vrući hod elektrolizera</i>	120
6.4.2 <i>Hladni hod</i>	121
6.4.3 <i>Poremećaj regulacije anoda (međupolni razmak)</i>	121
6.4.4 <i>Elektrolizer s malim međupolnim razmakom</i>	121
6.4.5 <i>Naugljičavanje elektrolita</i>	121
6.4.6 <i>Stvaranje konusa na anodi</i>	122
6.4.7 <i>Onečišćenje elektrolita s aluminijevim karbidom</i>	122
6.4.8 <i>Elektrolizer bez anodnih efekata i s neprekidnim anodnim efektom</i>	123
6.4.9 <i>Havarije u radu elektrolizera</i>	124
6.5 RAZNE KONTROLE	124
6.6 HVATANJE I ISPIRANJE PLINOVA	125
6.6.1 <i>Hvatanje plinova na tlu hale</i>	126
6.6.2 <i>Hvatanje plinova na krovu hale</i>	126
6.7 REKUPERACIJA OTPADAKA	126
6.8 ALTERNATIVNI POSTUPCI DOBIVANJA ALUMINIJA	126
7 RAFINACIJA ALUMINIJA	128
7.1 ELEKTROLITIČKA RAFINACIJA ALUMINIJA	129
7.2 DOBIVANJE ALUMINIJA VISOKE ČISTOĆE	131
7.2.1 <i>Postupci kristalizacije</i>	131
7.2.1.1 <i>Zonska rekristalizacija aluminija</i>	131
7.2.1.2 <i>Postupak segregacije</i>	133
7.2.2 <i>Destilacija aluminija u vakuumu</i>	134
7.3 OBRADA ALUMINIJA I NJEGOVIH LEGURA	135
7.3.1 <i>Lijevanje</i>	135
7.3.2 <i>Plastična deformacija</i>	135
7.3.3 <i>Spajanje</i>	136
7.3.4 <i>Strojna obrada</i>	136
7.3.5 <i>Toplinska obrada</i>	136

7.3.6 Površinska obrada	136
8 LITERATURA	138
9 PRILOG	145

POPIS SLIKA:

Slika 1-1. Povijesni izvori: Hall - Héraultov proces	3
Slika 1-2. Primjeri dugoročne trajnosti aluminija	4
a) kupola crkve San Gioacchino, Rim, 1887. godina	
b) statua eng. „Anteros“, London, 1893. godina	
Slika 1-3. Proizvodnja primarnog aluminija	5
Slika 1-4. Ukupna svjetska proizvodnja aluminija u 2013. godini, mil. t.	6
Slika 1-5. Aluminij	7
a, b) aluminij metal	
c) aluminijska spužva	
Slika 1-6. Primjena aluminija kroz određena svojstva	9
Slika 1-7. Potrošnja aluminija po sektorima u 2011. godini	10
Slika 1-8. Transportna sredstva izrađena od aluminija	12
a) BMW Roadstar Z8	
b) Eurostar ETR 500, maksimalna brzina	
c) Super Seacat	
Slika 1-9. Upotreba aluminija u ambalažnoj industriji	13
Slika 1-10. Smanjenje debljine aluminijske folije za pakiranje tijekom zadnjih 20 godina	14
Slika 1-11. Aluminij u elektro sektoru	14
a) Nadzemni aluminijski vodovi	
b) Kabeli od aluminija	
Slika 1-12. Boksiti sa svojim lokalitetom	18
Slika 1-13. Najpoznatiji aluminijski hidroksidi sa svojim lokalitetima	19
Slika 1-14. Sastav boksita - osnovne komponente	20
Slika 1-15. Sastav boksita	22
Slika 1-16. Zemlje najveći proizvođači boksita na svijetu 2012. godina	23
Slika 1-17. Zemljovid ležišta i pojave aluminijevih ruda	24
Slika 1-18. Ležište boksita Stari gaj, naslovnica fotomonografije „Dalmatinski rudnici boksita“, Obrovac (foto: Z. Kucelin, 1987)	25
Slika 1-19. Minjera, prvi rudnik boksita u svijetu	27
Slika 2-1. Ravnotežni dijagram sustava $Al_2O_3 - H_2O$	31
Slika 3-1. Dijagram ravnotežnog stanja sustava $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ pri 30 °C	34

Slika 3-2. Ravnotežne izoterme u sustavu $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ za 30, 60, 95, 150 i 200 °C	36
Slika 3-3. Određivanje postojanosti otopina aluminata prema linijama izokaustičnih odnosa i ravnotežnim izotermama	37
Slika 4-1. Pojednostavljena shema Bayerovog postupka	42
Slika 4-2. Shematski prikaz Bayerovog postupka s osnovnim tehnološkim fazama postupka	42
Slika 4-3. Shema Bayerovog postupka	43
Slika 4-4. Glinica industrijske kvalitete	46
Slika 4-5. Ciklus Bayerovog postupka u sustavu $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	47
Slika 4-6. Tvornica za dobivanje glinice, Yarwun, Queensland, Australia	50
Slika 4-7. Krivulja ravnotežne koncentracije SiO_2 u otopini natrijevog aluminata	61
Slika 4-8. Shematski prikaz odvajanja aluminatne otopine od crvenog mulja	63
Slika 4-9. Shematski prikaz zgušnjivača	64
Slika 4-10. Zone zgušnjavanja crvenog mulja	65
Slika 4-11. Postrojenje za tretiranje crvenog mulja (Pinjarra Refinery, Australija)	65
Slika 4-12. Najveća svjetska tvornica za proizvodnju glinice, Alumina do Norte do Brasil S.A.	68
Slika 5-1. Potrebne količine boksita, kriolita, ugljičnih materijala i električne energije potrebne za dobivanje 1000 kg metalnog aluminija	74
Slika 5-2. Fazni dijagram sustava $\text{NaF} - \text{AlF}_3$	77
Slika 5-3. Fazni dijagram sustava $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$	78
Slika 5-4. Fazni dijagram sustava $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$	79
Slika 5-5. Ovisnost gustoće aluminija i komponenata elektrolita o temperaturi	80
Slika 5-6. Utjecaj dodataka na gustoću kriolita pri 1000 °C	81
Slika 5-7. Površinske napetosti u ćeliji	82
Slika 5-8. Granični kutovi močenja	83
a) velika površinska napetost - loše močenje	
b) mala površinska napetost - dobro močenje	
Slika 5-9. Kut močenja ugljični materijal - plinska faza - elektrolit	83
Slika 5-10. Utjecaj kriolitnog odnosa na gubitke aluminija u elektrolitu	85
Slika 5-11. Utjecaj temperature na iskorištenje struje	97
Slika 5-12. Utjecaj gustoće struje na iskorištenje struje	98
Slika 5-13. Utjecaj razmaka elektroda na iskorištenje struje	98
Slika 5-14. Utjecaj sastava elektrolita na iskorištenje struje	99
Slika 6-1. Elektrolitičke ćelije (elektrolizeri)	101

a) elektrolitičke ćelije, u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar	
b) postavljanje izolacijske opeke u elektrolitsku ćeliju	
Slika 6-2. Shematski presjek elektrolitičke ćelije	102
Slika 6-3. Pogon za pečenje anoda u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar	103
Slika 6-4. Pečene anode	104
a) shematski prikaz pečene anode	
b) pečene anode u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar	
c) istrošene anode u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar	
Slika 6-5. Ćelije koje rade centralno (<i>CWPB, eng. „Center - Worked Prebake Hood“</i>)	105
Slika 6-6. Ćelije koje rade sa strane - bočno (<i>SWPB, eng. „Side - Worked Prebake Hood“</i>)	105
Slika 6-7. Elektrolitička ćelija sa Söderberg anodama (<i>VSS eng. „Vertical Stud Söderberg Pot“</i>)	106
Slika 6-8. Söderberg anode je moguće proizvesti s manjim troškom od pečenih (bez operacija oblikovanja, pečenja i zalijevanja anoda)	107
Slika 6-9. Izgled unutrašnjosti ćelije	114
Slika 6-10. Aparatura za točkasto doziranje glinice	116
Slika 6-11. Anoda prije i poslije izmjene	117
Slika 6-12. Vakuumski lonac za vađenje aluminija	119
Slika 6-13. Vakuumski lonac za vađenje aluminija u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar	119
a) vakuumski lonac	
b) vađenje aluminija	
Slika 7-1. Troslojna rafinacija aluminija po Hoopesu	129
Slika 7-2. Zonska rafinacija aluminija	132
Slika 7-3. a) Shematski dijagram procesa segregacije;	133
b) fazni dijagram	
Slika 9-1. Atomium, Brussel	145

POPIS TABLICA:

Tablica 1-1. Proizvodnja primarnog aluminija	5
Tablica 1-2. Promjena cijene aluminija od početka proizvodnje do danas	6
Tablica 1-3. Osnovna svojstva aluminija	7
Tablica 1-4. Važniji minerali aluminija	16
Tablica 1-5. Karakteristike aluminijevih hidroksida	18
Tablica 1-6. Uobičajeni sastav boksita	22
Tablica 1-7. Procijenjene vrijednosti rezervi boksita, 2012. godina	23
Tablica 4-1. Primjer sastava jednog osušenog crvenog mulja	62
Tablica 7-1. Sadržaj nekih nečistoća u elektrolitički rafiniranom aluminiju i postupkom zonske rekristalizacije ($\cdot 10^{-4}$ %)	133
Tablica 7-2. Koncentracija nečistoća (željeza i silicija) u aluminiju rafiniranom postupkom destilacije (početni sadržaj aluminija: 99,95 % Al, $1,2 \cdot 10^{-2}$ % Fe, $2,5 \cdot 10^{-2}$ % Si, $2 \cdot 10^{-3}$ % Cu i $1,0 \cdot 10^{-2}$ % Mg)	135

1

UVOD

Globalno društvo suočava se s velikim izazovima u promjenama ljudskih gospodarskih djelatnosti i načina života, a sve iz razloga da se omogući održiv put u 21. stoljeće [1, 2]. Navedene izazove dijele svi narodi, industrija i zajednica, a jedni od najvažnijih su poboljšanje kvalitete života, očuvanje prirodne okoline i ekološki razvitak. Proizvodi ljudske genijalnosti, uključujući industrijsku kreaciju poput svestranog metala - **aluminija**, imaju vitalnu ulogu za uspješno rješavanje navedenih izazova.

Mnogobrojni su primjeri upotrebe aluminija, njegovih slitina i spojeva. Velike količine aluminija koriste se za izradu industrijske ambalaže u obliku folija, zatvarača, spremnika hrane i biljnih proizvoda te za izradu kuhinjskog pribora. Velika mu je primjena u građevinarstvu i u elektrotehnici. Velike količine legiranog aluminija visokih mehaničkih svojstava se koristi u strojogradnji i industriji transportnih sredstava, od automobila, brodova do zrakoplova, željezničkog prijevoza, do astronautike itd. Za izradu zrakoplova aluminij je danas nezamjenjiv materijal, posebno nakon usvajanja novih tehnika zavarivanja i spajanja aluminijskih dijelova. Osim najvažnijih navedenih, stotine današnjih proizvoda sadrže aluminijske dijelove u svojoj građi.

1.1 POVIJESNI PREGLED

Neke aluminijske spojeve koristio je čovjek još od najranijih dana. Još 5000 godina pr. Kr. primitivni čovjek izrađivao je vrlo čvrste posude od gline koja je sadržavala hidratizirane aluminijeve silikate. Stari Grci i Rimljani koristili su aluminijske soli pri pripremi bojila, u kožarstvu, u medicini (za zaustavljanje krvarenja) te pri proizvodnji stakla [3]. U Kini je u grobu iz 3. stoljeća pronađen metalni predmet koji je sadržavao 85 % aluminija, ali se ne zna kako je proizveden. 1746. godine Johann Pott je proizveo glinicu iz gline ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [4]. Ali ustanovljeno je da se glinica, zbog prevelikog afiniteta prema kisiku, nije mogla reducirati niti s ugljikom, niti s nekim drugim tada poznatim redukcijskim sredstvima.

Početak 19. stoljeća (1808. godine) britanski znanstvenik Humphrey Davy pretpostavio je postojanje elementa koji je pokušao izdvojiti iz zemlje „*alumine*“. Iako nije uspio dobiti novi element, slučajno ga je nazvao „*aluminum*“, koji je kasnije još

dobio i naziv „*aluminium*“, današnji aluminij [4-6], i kao takvog su ga respektirali mnogi znanstvenici.

Prvi koji je proizveo mali komad ovog metala u nečistom stanju bio je danski fizičar Hans Christian Oersted 1825. godine. Proizveo ga je reakcijom bezvodnog aluminijevog klorida s kalijevim amalgamom i dobio komad metala koji je izgledao slično kao kositar. Međutim, njemački znanstvenik Friedrich Wöhler je ponovljenim eksperimentima došao do zaključka da je dobiveni metal bio čisti kalij. On je proveo sličan pokus 1827. godine miješanjem bezvodnog aluminijevog klorida s kalijem i dobio aluminij. Do 1845. godine Wöhler je imao saznanja o osnovnim svojstvima aluminijska, a najvažnije svojstvo koje je otvorilo put industrijskom razvoju tog metala je njegova mala specifična težina [5, 6].

Nadalje, Pierre Berthier otkrio je aluminij u rudi boksita i uspješno ga ekstrahirao [5]. Francuz Henri Etienne Sainte - Claire Deville 1846. godine poboljšava Wöhlerov postupak te svoja poboljšanja opisuje u knjizi 1859. godine, a među njima navodi zamjenu kalija sa znatno jeftinijim natrijem [4-6].

1859. godine Deville je patentirao prvi industrijski proces koji se koristio za proizvodnju glinice iz boksita. Osnivao se na ekstrakciji glinice pomoću natrijevog karbonata („Devilleov proces“, poznat i pod nazivom „Deville - Pechiney proces“) koji je omogućavao proizvodnju ograničenih količina metala visoke cijene [2-7]. Kilogrami su bili veliki napredak u odnosu na grame! Deville je također izlio i prvi aluminijev ingot koji je prikazan javnosti pod nazivom „srebro iz gline“. Proces se koristio u Salindresu u Francuskoj do 1923. godine te u Njemačkoj i Velikoj Britaniji sve do početka Drugog svjetskog rata. Deville je prvi primijenio kriolit (prirodni) kao talitelj za elektrolizu aluminijska, ali bezuspješno.

Deville je vjerojatno bio i začetnik ideje o elektrolizi aluminijevog oksida otopljenog u kriolitu, dok su njegovi sljedbenici, Charles Martin Hall i Paul Héroult to praktično i proveli.

Ekstrakcija aluminijska postala je komercijalno isplativa tek razvojem elektrolitičkog procesa redukcije glinice, koji su 1886. godine otkrili dva mlada 23-godišnjaka Charles Martin Hall iz SAD-a i Paul Héroult iz Francuske [3-5]. Proces po njima i dobiva ime Hall - Héroultov proces, a povijesni izvori koji govore o otkriću tog procesa prikazani su na slici 1-1 [8]. Danas, 128 godina kasnije, proces se još uvijek koristi, ali je značajno poboljšana slijedeći gospodarske, energetske i ekološke izazove. I razvoj industrije lijevanja aluminijska datira još s kraja 19. stoljeća.

Kako su za proces elektrolize potrebne velike količine električne energije, to je i bilo pravo vrijeme za otkrivanje ovog procesa, jer je još 1866. godine, Werner von Siemens izumio dinamo stroj, pa je na raspolaganju bilo dovoljno električne energije proizvodnog napona i snage, što je sve utjecalo na razvoj elektrometalurških postupaka.

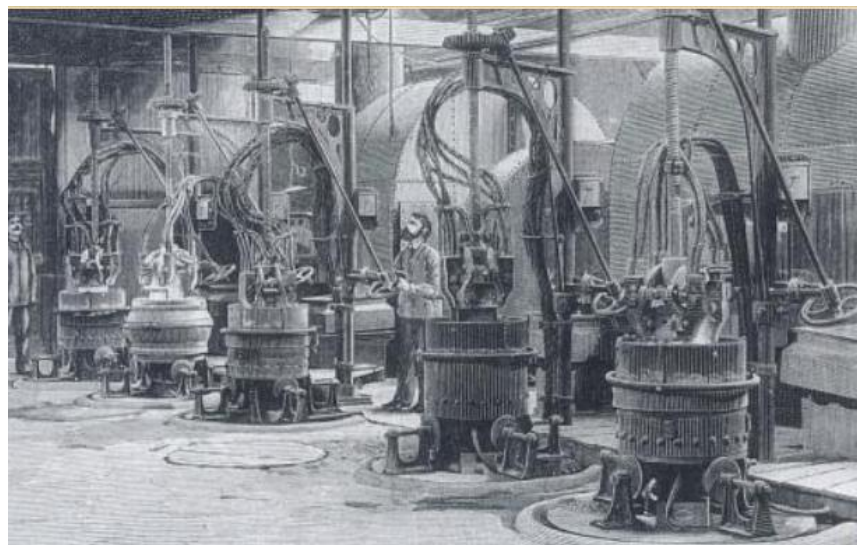
Prve elektrolitičke ćelije bile su snage 4.000 A, a trošile su 42.000 kWh/t Al. Primjenjivane su ugljične anode, a kao katoda služilo je dno ćelije, obloženo također ugljičnim materijalom. Već 1894. godine ćelije su imale 7.500 A, 1910. godine 12.000 A, a 1939. godine 50.000 A.

Od 1926. godine proizvodnja aluminijska raste brže od početka primjene Söderbergovih anoda. Poslije Drugog svjetskog rata snaga ćelija iznosi 100.000 A, a danas je 150.000 - 240.000 A.



LONDON, JUNE 12, 1938

Believe It Or Not



Slika 1-1. Povijesni izvori: Hall - Héroultov proces [4, 9]

Iako je otkriće Hall - Héroult procesa omogućilo dobivanje aluminija sa značajnom uštedom na troškovima proizvodnje, aluminij se nije pokazao prikladnim za lijevanje sve do razvoja ljevačkih procesa i specifičnih ljevačkih slitina s poboljšanim svojstvima. Uz sve navedeno, također je i politička situacija između dva svjetska rata značajno utjecala na ekspanziju proizvodnje i primjene aluminijevih proizvoda nakon 1915. godine.

Aluminij je „mladi“ materijal te je u nešto više od stoljeća od njegove prve komercijalne proizvodnje, postao drugi najviše upotrebljavani metal u svijetu, nakon čelika. Aluminijevske slitine su kao konstrukcijski materijal čest izbor za vodeće dizajnere, arhitekte i inženjere, koji su svi u potrazi za materijalom koji objedinjuje funkcionalnost i isplativost.

Jedan od primjera dugoročne trajnosti aluminija je aluminijevski lim na fasadi kupole crkve San Giocchino u Rimu koji je postavljen 1887. godine, a još uvijek je u odličnom stanju uz minimalno održavanje, slika 1-2a [10]. Također, statua eng. „Anteros“ (pogrešno često zvana eng. „The Angel of Christian Charity“ - Anđeo kršćanske ljubavi ili eng. „Eros“) u Piccadilly Circus-u u Londonu, izlivena je 1893. godine i jedan je od prvih kipova izlivenih iz aluminija, slika 1-2b [5].



a)



b)

Slika 1-2. Primjeri dugoročne trajnosti aluminija
a) kupola crkve San Gioacchino, Rim, 1887. godina [10]
b) statua eng. „Anteros“, London, 1893. godina [3]

Zbog velikog afiniteta prema kisiku, što znači da se teže reducira od svih prisutnih elemenata, aluminij se ne može dobiti direktnom redukcijom. Pri direktnoj redukciji najprije bi se reduciralo željezo, zatim mangan, silicij, titan, a tek tada aluminij. Nečistoće iz tako dobivenog „sirovog“ aluminija, ne bi se mogle ukloniti uobičajenim metodama metalurške rafinacije koje se baziraju na lakšoj oksidaciji nečistoća, jer se ovdje, zbog velikog afiniteta prema kisiku, najlakše oksidira aluminij. Zbog toga se za dobivanje aluminija prvo mora dobiti čisti oksid aluminija - glinica, koja se zatim reducira.

Kao reducens za dobivanje aluminija ne primjenjuje se ugljik, jer se glinica reducira s ugljikom na 2000 °C, a na toj temperaturi aluminij ima veliki afinitet prema ugljiku te dolazi do stvaranja karbida Al_4C_3 . Zato ako se želi provesti redukcija s ugljikom, onda to uvijek mora biti u prisustvu nekog drugog elementa (silicija, željeza, bakra), koji ima visoku točku vrenja i koji se lako legira s aluminijem. Produkt takvog načina dobivanja nije aluminij metal, nego slitina aluminija s primijenjenim metalom. Dobivena slitina može se primjenjivati kao takva, a može se primijeniti i kao sirovina za dobivanje aluminija. Zbog tih razloga, aluminij se je komercijalno počeo dobivati tek u 19. stoljeću.

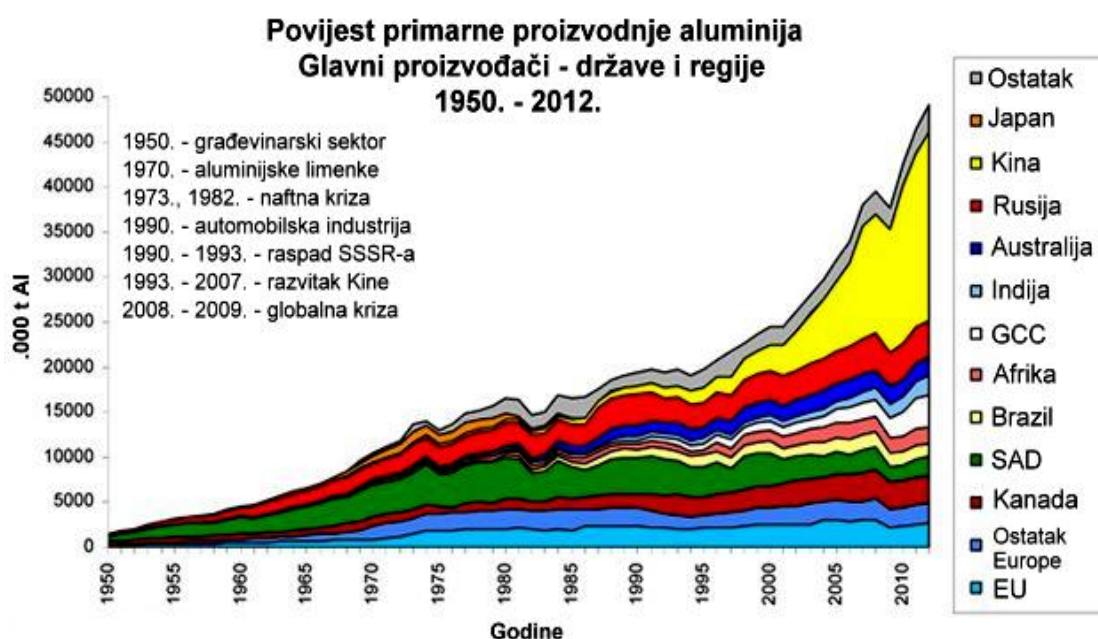
Proces dobivanja aluminija provodi se tako da se prvo iz aluminijeve rude, najčešće boksita, dobiva čista glinica. 1887. godine Carl Josef Bayer je patentirao mokri postupak dobivanja glinice iz boksita pomoću NaOH [11]. Uz određene modifikacije taj postupak je i danas najvažniji postupak za dobivanje glinice.

Da bi se došlo do čiste glinice, boksit se najprije izlužuje s otopinom NaOH pri visokim temperaturama i tlakovima, pri čemu aluminij prelazi u otopinu u obliku aluminata ($NaAlO_2$), a zatim se iz aluminatne otopine taloži čisti $Al(OH)_3$. Dobiveni $Al(OH)_3$ se kalcinira da bi se odstranila voda i dobio konačni produkt *glinica* Al_2O_3 . Neizreagirane nečistoće iz boksita odstranjuju se u obliku ostatka koji se naziva *crveni mulj*. Dobivena čista glinica odlazi tada na elektrolizu u rastaljenom kriolitu Na_3AlF_6 . Elektroliza se provodi uz ugljične elektrode. Takva vrsta elektrolize naziva se *elektroliza taline, taljevinska elektroliza* ili *elektroliza u rastaljenom stanju* i može se reći da je to danas jedini način dobivanja aluminija, makar se stalno ispituju i nastoje uvesti i druge metode.

Potražnja za aluminijским proizvodima povećava se iz godine u godinu što se može vidjeti iz tablice 1-1 i slike 1-3.

Tablica 1-1. Proizvodnja primarnog aluminija [1]

Godina	Proizvodnja [t]	Godina	Proizvodnja [t]
1860.	0,5	1960.	4,555.700
1970.	1,0	1970.	10,206.300
1890.	99,0	1980.	15,390.000
1900.	5.693	1990.	19,514.000
1910.	44.400	2000.	24,657.000
1920.	121.000	2005.	31,905.000
1930.	269.000	2010.	42,353.000
1940.	807.300	2011.	45,789.000
1950.	1,506.900	2012.	47,787.000

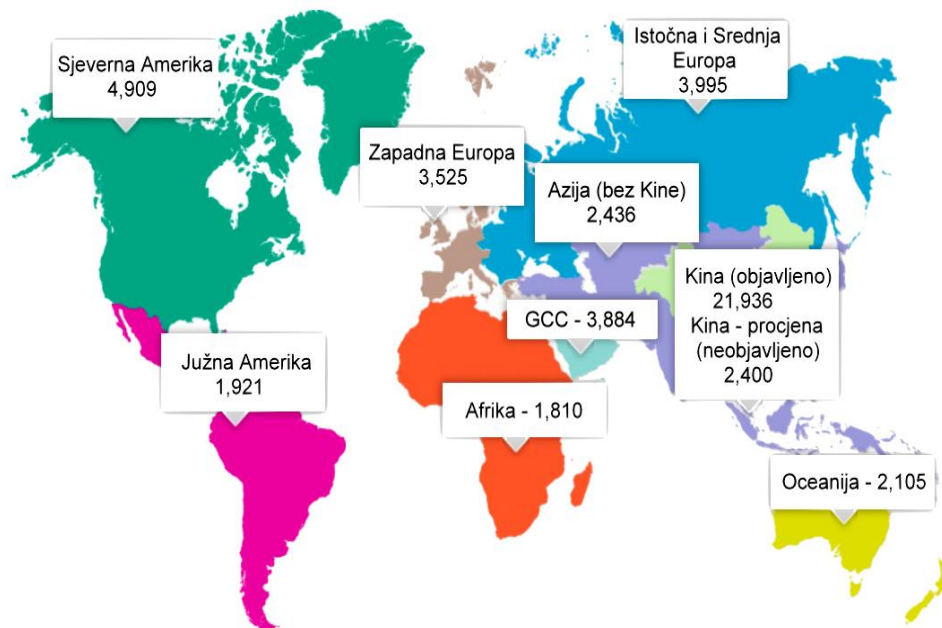


Izvor: EAA, AA, JAA, ABAL, GTA, Metallstatistik

Slika 1-3. Proizvodnja primarnog aluminija [12]

Najveći proizvođač primarnog aluminija u svijetu trenutno je Kina s oko 24 mil. t. što je otprilike 50 % od ukupne svjetske proizvodnje koja je u 2013. godini iznosila 48,9 mil. t. [1]. Pregled vodećih svjetskih proizvođača aluminija za 2013. godinu prikazan je na slici 1-4.

U početku je samo nekoliko zemalja proizvodilo aluminij (1910. godine samo 7), da bi se vremenom njihov broj povećavao i 1980. godine došao na 50. Proizvodnja primarnog aluminija, kao prljava industrija, danas se seli u nerazvijene zemlje, uz pretpostavku da te zemlje imaju dovoljno energije.



Slika 1-4. Ukupna svjetska proizvodnja aluminija u 2013. godini, mil. t. [1]

*GCC (Gulf Cooperation Council): Bahrein, Oman, Katar, Saudijska Arabija, Ujedinjeni Arapski Emirati

Cijena prvo proizvedenog aluminija bila je jako visoka, a povećanjem proizvodnje cijene se snižavaju kao što je prikazano u tablici 1-2. 1884. godine proizvedeno je u SAD-u 60 kg aluminija i prodano po cijeni srebra. Za usporedbu, 1995. godine cijena aluminija bila je 75 puta manja od cijene srebra.

Tablica 1-2. Promjena cijene aluminija od početka proizvodnje do danas [1]

Godina	Cijena aluminija [\$/kg]	Godina	Cijena aluminija [\$/kg]
1852.	2180,00	1970.	0,85
1900.	0,96	1980.	1,57
1920.	1,32	1990.	1,40
1940.	0,41	2000.	1,20
1950.	0,39	2010.	1,40
1960.	0,57	2014.	1,70

1.2 ALUMINIJ I NJEGOVE SLITINE

Aluminij u periodnom sustavu elemenata nosi simbol **Al**, atomski (redni) broj mu je 13, a atomska masa mu iznosi 26,9815386. Aluminij je srebrnasto - bijela krutina, slika 1-5, paramagnetičan je metal, elektronske konfiguracije $3s^2 3p^1$. Kristalizira u obliku plošno centrirane kubične strukture - FCC rešetke duljine bridova $4,04 \cdot 10^{-10}$ m. Poznat je po svojoj izrazitoj električnoj i toplinskoj vodljivosti te visokoj refleksiji svjetlosti [5, 8, 13-15].

Zbog velikog afiniteta prema kisiku, aluminij se u prirodi nikad ne pojavljuje u elementarnom obliku, nego u obliku spojeva sa sumporom, silicijem i kisikom.



a)



b)



c)

Slika 1-5. Aluminij [5]
a, b) aluminij metal
c) aluminijaska spužva

Sažetak pojedinih bitnih svojstava čistog aluminija je prikazan u tablici 1-3.

Tablica 1-3. Osnovna svojstva aluminija [5, 8, 13-15]

Svojstva	Jedinica	Vrijednost	Napomena
<i>Fizikalna svojstva</i>			
Gustoća, ρ	kg/m ³	2698	na 20 °C i 101325 Pa
		2390	na T_t
Molarni volumen	cm ³ /mol	10,00	pri 20 °C
		11,29	pri T_t
<i>Toplinska svojstva</i>			
Temperatura taljenja, T_t	°C	660,32	< 1013·10 ⁻³ bar
Temperatura vrenja, T_v	°C	2519	< 1013·10 ⁻³ bar
Toplinska vodljivost, λ	W/(m K)	237	na 27 °C
Toplina taljenja	kJ/mol	10,71	
Toplina isparavanja	kJ/mol	294	na 25 °C
Masena unutarnja energija, u	J/kg	3,98·10 ⁵	
Specifična toplina, C_p	kJ/(kg K)	0,91	na 25 °C
Temperaturni koeficijent istezanja	10 ⁻⁶ K ⁻¹	23,5	na 25 °C
<i>Mehanička svojstva</i>			
Young-ov modul elastičnosti, E	GPa	70	na 20 °C
Poissonov broj, ν		0,33	
Granica razvlačenja, $R_{p0.2}$	MPa	20...120 N/mm ²	
Vlačna čvrstoća*, R_m	MPa	40...180	
Istezljivost*, A	[%]	50...4	
Tvrdća	Vickers	MPa	167
	Brinell	MPa	245
	Mohs	MPa	2,75
<i>Električna svojstva</i>			
Električna vodljivost	10 ⁷ S/m	3,8	
Električna otpornost	10 ⁻⁸ mΩ	2,6	na 20 °C

* ovisno o stanju

Podjela aluminija

Postoji mnogo klasifikacija aluminija koje se provode prema različitim kriterijima (najvažnija je njegova čistoća). Jedan primjer neslužbene klasifikacije aluminija je:

- < 99,5 % Al - slabo čist aluminij,
- 99,5 - 99,9 % Al - komercijalno čist aluminij (dobiva se taljevinskom elektrolizom),
- 99,9 - 99,95 % Al - jako čist aluminij,
- 99,99 % Al - „rafinal“,
- 99,95 - 99,999 % Al - aluminij visoke čistoće,
- > 99,999 % Al - aluminij ultra visoke čistoće.

Aluminij se može opisati kao "zeleni metal", jer zadovoljava kompleksne ekološke i tehnološke zahtjeve, pa ga se, s tim u vezi, može nazvati saveznikom u borbi protiv otpada, potrošnje energije i ekološke štete [3].

Potražnja za aluminijским proizvodima se povećava iz godine u godinu iz razloga jer je aluminij neophodan materijal i ima čestu primjenu u našim svakodnevnim životima [12]!

Aluminij je izuzetno svestran i vrijedan materijal zbog svoje male gustoće, izdržljivosti, fleksibilnosti te lakoće. Aluminij je metal visoke čvrstoće i visoke otpornosti nekih njegovih slitina na koroziju. Dobar je provodnik topline i elektriciteta. Zbog ove jedinstvene kombinacije svojstava, upotreba aluminija i njegovih slitina i dalje raste. Bez aluminija ne možemo letjeti, voziti se u visoko brzim vlakovima i automobilima visokih performansi! Naše društvo ovisi o tome kako sačuvati hranu, lijekove i kako proizvesti elektroničke komponente za računala.

Fizikalna, kemijska i mehanička svojstva aluminija su poput čelika, mesinga, bakra, cinka, olova ili titana. Može se taliti, lijevati, strojno obrađivati i dobar je provodnik električne struje.

Aluminij je dio našeg svakodnevnog života jer nudi inteligentna rješenja za naše potrebe, iz razloga jer je [12]:

- *Lagan*

Aluminij je vrlo lagan metal s gustoćom od $2,7 \text{ g/cm}^3$, što je otprilike trećina u odnosu na čelik ($7,85 \text{ g/cm}^3$), npr. korištenje aluminija u vozilima smanjuje im težinu i potrošnju energije, dok se nosivost povećava, slika 1-6a.

- *Visoke čvrstoće*

Čvrstoća mu je prilagodljiva ovisno o primjeni i postiže se modificiranjem sastava njegovih slitina. Legiranjem s malom količinom drugih metala postiže čvrstoću čelika, sa samo trećinu mase, slika 1-6b. Povećanje čvrstoće aluminijских slitina ne dovodi do smanjenja plastičnosti.

- *Dugotrajan*

Svi su materijali podvrgnuti degradaciji ovisno o vremenskim uvjetima, vrstama korozije te načinu propadanja. Aluminij ima prirodnu sposobnost da se odupre tim utjecajima bolje od mnogih materijala. Trajnost aluminijских aplikacija, kao što su npr. građevinski objekti, jasno ukazuje na to. Aluminij se prirodno zaštićuje slojem oksida, čime postiže samozaštitu u normalnoj atmosferi, dok se posebnim postupcima

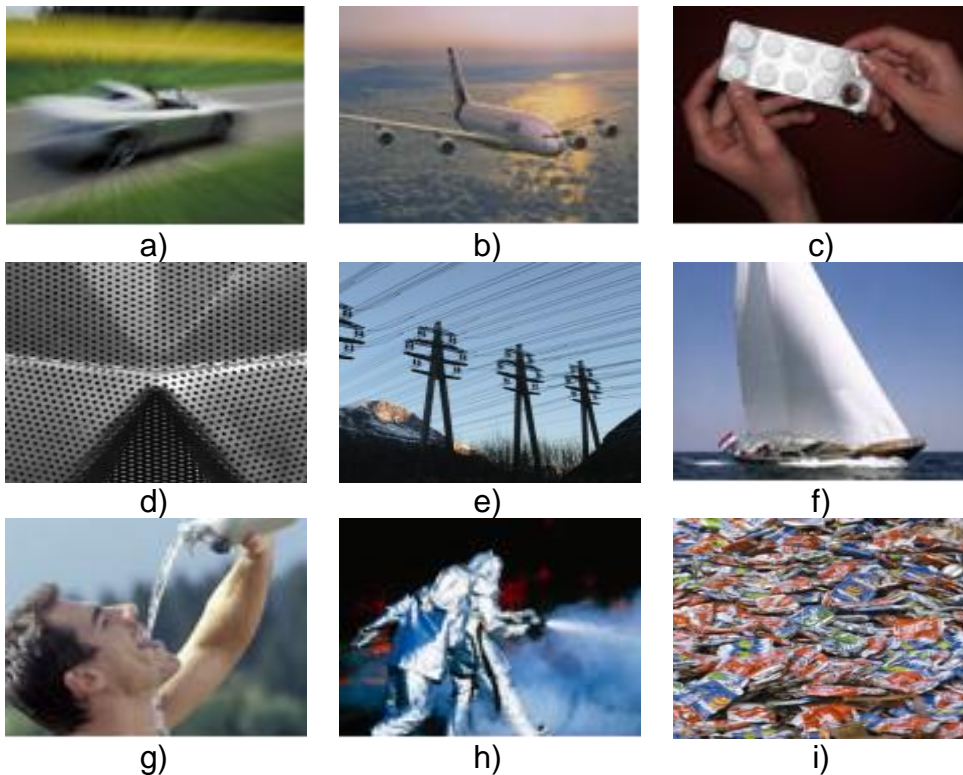
(anodizacijom, lakiranjem i sl.) postiže izvanredan dekorativan izgled površine, slika 1-6c.

- *Plastičan*

Aluminij je plastičan i ima nisku točku taljenja i gustoću. U rastaljenom stanju može se obraditi na više načina. Njegova sposobnost oblikovanja (plastičnost) omogućuje da se aluminijski proizvodi oblikuju gotovo blizu konačnom dizajnu proizvoda, slika 1-6d.

- *Dobar provodnik topline i električne energije*

Aluminij je dobar električni provodnik i po toj osobini nalazi se odmah iza srebra i bakra. Po jednom gramu mase, bolje provodi električnu struju od bakra, ali zauzima veći volumen od njega te je po kvadratnom centimetru poprečnog presjeka vodiča bakar bolji provodnik. Dok je bakar manje reaktivan i može se lakše obrađivati od aluminija, provodnici od aluminija se koriste samo u slučajevima gdje je neophodno smanjiti masu provodnika. Aluminij se naročito koristi kao električni provodnik za struju u električnoj mreži, kada se radi o velikim i debelim provodnicima kao što su strujne šine i kablovi za uzemljenje, slika 1-6e. U ovom pogledu aluminij se pokazao jeftinijim za razliku od bakra.



Slika 1-6. Primjena aluminija kroz određena svojstva [12]

- *Otporan na koroziju*

Iako spada u skupinu neplemenitih metala, vrlo je otporan prema utjecaju korozivnih tvari kao što su voda, dušična kiselina, mnoga organska otapala te atmosferski utjecaji i morska atmosfera, slika 1-6f. Uzrok postojanosti je stvaranje tankog oksidnog sloja na površini metala koji se ne ljušti i štiti metal od daljnje oksidacije. Umjetno pasiviziranje površine provodi se postupkom elektrolitičke oksidacije poznate pod tehničkim nazivom eloksiranje.

- *Potpuno nepropustan i bez mirisa*

Aluminijska folija, čak i kada je izvaljana na samo 0,007 mm debljine, još uvijek je potpuno nepropusna. Osim toga aluminij je netoksičan i ne otpušta niti miris niti okus što ga čini idealnim za pakiranje osjetljivih proizvoda poput hrane ili farmaceutskih proizvoda, slika 1-6c i 1-6g.

- *Ima dobra reflektirajuća svojstva*

Aluminij je dobar reflektor vidljivog svjetla, kao i topline te je zajedno sa svojom malom težinom idealan materijal za izradu primjerice rasvjetnih sredstava, slika 1-6h. Čisti aluminij reflektira 90 % svjetlosti ultraljubičastog i infracrvenog zračenja. Bez posebne pripreme površine, Al-lim trgovačke kvalitete reflektira 75 - 80 % sunčevih zraka i otpusti oko 10 % primljene topline.

- *Mogućnost konstantnog recikliranja*

Aluminij je metal koji se može 100 % reciklirati bez smanjenja svojih osobina slika 1-6i. Ponovno pretaljivanje zahtijeva samo oko 5 % energije potrebne za proizvodnju primarnog metala.

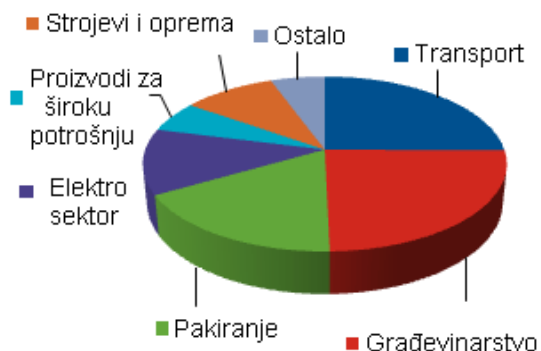
1.3 PRIMJENA ALUMINIJA I NJEGOVIH SLITINA

Primjeri primjene aluminija i aluminijskih slitina dostupni su sve širem broju korisnika proizvoda od tradicionalnih materijala, koji se, uvidjevši prednosti korištenja aluminijskih slitina, unatoč povećanim troškovima, sve češće odlučuju za korištenje aluminijskih izvedbi istog proizvoda. Razvoj novih tehnologija iz drugih grana industrije, uz manje modifikacije i prilagodbe, omogućuje raznovrsniju proizvodnju predmeta od aluminija i aluminijskih slitina. Predmeti od aluminija i aluminijskih slitina, na taj su način, još više komercijalizirani i približeni čovjeku u njegovom svakodnevnom životu [16].

Iz slike 1-7 uočava se da je primjena aluminija i njegovih slitina u 2011. godini najveća u sljedećim sektorima:

- građevinarstvo,
- transport,
- pakiranje (ambalaža),
- elektro sektor i
- ostale namjene.

Slika 1-7. Potrošnja aluminija po sektorima u 2011. godini [17]



tržišni sektor	[%]
građevinarstvo	25
transport	25
pakiranje (ambalaža)	17
elektro sektor	12
strojevi i oprema	10
proizvodi za široku potrošnju	6
ostalo	6

1.3.1 Građevinarstvo

Zbog svoje gustoće, kao i potpune antikorozivnosti aluminij je idealan materijal za sve klimatske uvjete i lokacije i kao takvom mu je najveće tržište u građevinarstvu. U brojnim novosagrađenim domovima upotrebljavaju se aluminijska vrata, fasade, prozori, pokrovi, odvodi i žljebovi, koji zahtijevaju minimalno održavanje, a vrlo su dugotrajni. Ne zanemaruje se i mogućnost eloksiranja i anodiziranja vanjske površine aluminijske. To su postupci kojima se aluminijsku daju sve pastelne boje, kojima se može, s obzirom na stanje i efekt površine, imitirati plemenite metale, porculan i dr. Danas je aluminij također i glavni industrijski građevni proizvod. Aluminijske slitine posebno su primjenjive u uvjetima priobalnog područja, gdje je morska sol vrlo štetna za ostale metale.

1.3.2 Transport

Drugo najveće tržište je **tržište transporta i transportne tehnike** gdje je aluminij cijenjen radi svoje male gustoće i dobrih mehaničkih svojstava. Ostala dobra svojstva aluminijska, kao što su lakoća obrade, veliki izbor profila i nezapaljivost, proglašavaju ga materijalom budućnosti.

Moderna komercijalna **zrakoplovna industrija** vjerojatno ne bi uspjela bez aluminijske [17]. Materijali koji se koriste za konstrukciju zrakoplova moraju zadovoljiti svojstva kao što su mala težina, izdržljivost i otpornost na oštećenja i koroziju. U industriji zrakoplova aluminij se nalazi u motorima zrakoplova, okvirima, oblogama, opremi za slijetanje i interijeru. U tom kontekstu aluminij je jedan od najčešće korištenih metala za konstrukcije zrakoplova. Aluminijske slitine visoke čvrstoće uspijevaju zadovoljiti tražena svojstva i danas su još uvijek dominantne u izradi civilnih zrakoplova.

Otpornost na atmosferske utjecaje, mala gustoća, dobra toplinska vodljivost, učinili su ga najpoželjnijim materijalom u izgradnji satelita i ostalih svemirskih objekata.

Prvi zrakoplov braće Wright koji je poletio 1903. godine imao je četverocilindrični automobilski motor modificiran s aluminijskim blokom u cilju smanjenja težine letjelice [18]. Aluminij je postepeno zamjenjivao drvo, čelik i druge materijale za dijelove zrakoplova, tako da je već 1920. godine napravljen prvi zrakoplov od aluminijske.

Neke procjene govore da se udio aluminijske kreće do 80 % mase konstrukcije zrakoplova. Standardni Boeing 747 „Jumbo jet“ sadrži otprilike 75.000 kg aluminijske. Zahvaljujući kontinuiranom razvoju aluminijskih slitina i usporednoj primjeni kompozita, postignut je značajan napredak u pogledu brzine zrakoplova, nosivosti, težine, veličine, sigurnosti i trajnosti. Kako aluminijske slitine postaju sve bolje i kvalitetnije, zrakoplovi su sve lakši, a time mogu primati i veći broj putnika što pogoduje troškovnoj isplativosti. S obzirom na činjenicu da se precipitacijskim očvršćivanjem čvrstoća aluminijske približava čvrstoći mnogih čelika te uz svojstva kao što su mala težina, niska gustoća, dobra otpornost koroziji i mogućnosti recikliranja, aluminij je gotovo idealan materijal za primjenu u zrakoplovnoj industriji.

Treba naglasiti da aluminij legiranjem može dostići čvrstoću konstrukcijskih čelika, pri čemu je i dalje skoro tri puta lakši [18].

Zbog male gustoće i otpornosti na koroziju, aluminij se ugrađuje u trup brodova, spremnike plina na brodovima koji prenose tekući prirodni plin i palubna spremišta za brodska plovila.

Upotreba aluminija u automobilskoj industriji je u posljednjem desetljeću napravila pravu revoluciju, slika 1-8a. Aluminijske karoserije, blokovi motora, cilindri, hladnjaci, kućišta mjenjača, naplatci i drugi dijelovi u velikoj su mjeri smanjili masu automobila poboljšavajući im performanse, a ne umanjujući komfor. Sa svakim kilogramom aluminija koji zamijeni druge teže materijale u vozilu, tokom njegovog radnog vijeka smanji se emisija ugljičnog dioksida za oko 20 kg. Osim toga, aluminij smanjuje buku i vibracije te apsorbira kinetičku energiju tako da pri sudaru najveći dio energije ne "prime" putnici već struktura automobila.



a)

b)

c)

Slika 1-8. Transportna sredstva izrađena od aluminija [18]

a) BMW Roadstar Z8

b) Eurostar ETR 500, maksimalna brzina

c) Super Seacat

Oko 90 % kamionskih prikolica i kontejnera je izrađeno korištenjem aluminijskih limova i profila. Aluminij ne korodira kao čelik, a također ne reagira s najvećim brojem uobičajenih materijala koji se transportiraju u rasutom stanju, kao što su ugljen, različite kemikalije i hrana. Zamjenom tradicionalne kamionske platforme od čelika i drveta (koja teži oko 1.900 kg) aluminijskim profilima, ukupna masa kamiona se smanji za oko 900 kg. To znači da se za toliko povećava nosivost kamiona ili je, s druge strane, otvorena mogućnost za uštedu oko 6.000 litara goriva i smanjenje emisije ugljičnog dioksida za oko 20.000 kg tijekom radnog vijeka kamiona. Kod putničkih automobila je samo na zamijeni čelične karoserije aluminijskom moguće smanjiti masu za oko 45 %.

Aluminij se također nalazi i u karoseriji brzih prijevoznih sredstava, dijelovima motora za dizel lokomotive, teretnim željezničkim vagonima, motorima autobusa i kamiona, teretnim kontejnerima, cestovnim znakovima te rasvjetnim tijelima.

Audi je ponosan na svoj model A8 izrađen od aluminija koji je, prema izvještaju objavljenom u „Wall Street Journal“-u iz listopada 1999. godine, proglašen najsigurnijim automobilom [19].

Aerodinamično oblikovani vlakovi izrađeni od lakih i izdržljivih aluminijskih slitina postižu brzine od oko 300 km/h uz optimalnu kombinaciju komfora, sigurnosti i potrošnje energije, slika 1-8b. Putnički vagoni japanskog "bullet train"-a su za oko 24 % lakši od konvencionalnih. Udio korozije aluminija je oko 25 puta manji od one karakteristične za kvalitetan čelik. Usporedbe radi, teretni vlakovi za prijevoz ugljena izrađeni od čelika, moraju se nakon 15 godina podvrgnuti značajnoj revitalizaciji zbog ubrzanе korozije uzrokovane sumporom iz ugljena, za razliku od aluminijskih teretnih vagona koji nemaju taj problem.

Brzi trajekti izrađeni od aluminija, koji se kreću brzinom od 35 - 50 čvorova, odlično su transportno sredstvo na kraćim morskim relacijama. Moderni trajekti u svojoj konstrukciji mogu imati i do 400 t aluminija, dugački su do 100 m i postižu brzinu od 40 čvorova, slika 1-8c.

1.3.3 Pakiranje (ambalaža)

U **ambalažnoj industriji** aluminij se koristi prilikom pakiranja hrane, pića, lijekova, čuva proizvode tijekom distribucije i skladištenja. Brzo hlađenje, lako otvaranje, mala gustoća i reciklirajuće značajke slitina aluminija, pozitivno su utjecale na korištenje aluminijevih spremnika prilikom pakiranja napitaka. Omoti od folija i aluminijevske vrećice, zatvaranje zavrtanjem i lako otvaranje uvelike su obogatili ambalažnu industriju prehrambenih proizvoda, slika 1-9.

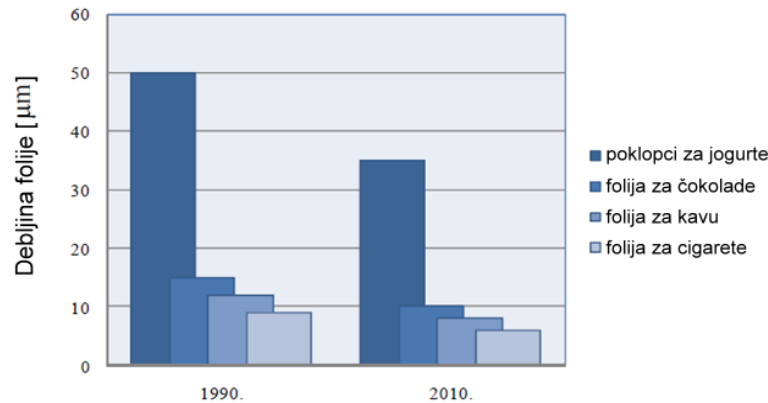


Slika 1-9. Upotreba aluminija u ambalažnoj industriji [20]

Uloga aluminijevske folije

Aluminijevska folija je (prema normi EN 546-1) ravni valjani proizvod s debljinom između 6 i 200 μm [21]. Isporučuje se kupcima kao poluproizvod u obliku svitka. U većini slučajeva takva folija se koristi kao komponenta u fleksibilnim ambalažnim laminatima za pakiranje. Aluminijevska folija se koristi zbog izuzetnih mehaničkih svojstava i korozivne inertnosti u prehrambenoj industriji, prvenstveno kao konstrukcijski materijal fleksibilnih pakiranja. Pod pojmom fleksibilnog pakiranja podrazumijeva se plosnati višeslojni sloj koji se sastoji od kombinacije papira, aluminija i plastičnih slojeva zajedno povezanih adhezivima.

Brojne studije su posvećene smanjenju debljine aluminijevske folije potrebne za fleksibilni ambalažni - pakirni laminat, optimiziranjem dizajna - izvedbe ambalaže, a da se pri tom zadrže ista svojstva nepropusnosti i krutosti laminata kao zaštitne barijere. Kao rezultat toga, prema Europskom udruženju za aluminijevsku foliju (eng. „*European Aluminium Foil Association*“ - EFA), tijekom posljednjih deset godina prosječna debljina materijala koji se koristi u izradi aluminijevske ambalaže je smanjena za oko 30 % [21], slika 1-10.



Slika 1-10. Smanjenje debljine aluminijске folije za pakiranje tijekom zadnjih 20 godina [21]

1.3.4 Elektro sektor

U **elektro primjeni** glavni su proizvodi aluminijске žice i kablovi, slika 1-11. U podzemnim električnim kablovima sadržane su velike količine aluminija. Aluminijске žice se također koriste u rezidentnim, komercijalnim i industrijskim građevinama [14, 16, 22].

Primjena aluminija u elektrotehnici je velika. Aluminij zauzima više prostora od bakra za istu vrijednost vodljivosti stoga se ne koristi za namotaje električnih strojeva. Međutim, primjenjuje se tamo gdje je kritična težina vodiča (npr. instalacije u zrakoplovima). Primjenu bakra, također, pomalo ograničava prognoza da će svjetske zalihe postojećih bakrenih ruda uz današnji tempo iskorištenja trajati još samo 20 - 25 godina, dok su zalihe aluminijskih ruda, računajući i glinu, u usporedbi s bakrenim vrlo velike.

Aluminij zauzima prvo mjesto u primjeni za zračne vodove. U tu se svrhu koristi aluminijска užad od tvrdo vučene aluminijске žice (E-Al F17).

Zbog nedovoljne vlačne čvrstoće aluminija izrađuju se vodovi u obliku užadi od aluminijских i pocinčanih čeličnih žica (tzv. **alu-če vodiči**).



Slika 1-11. Aluminij u elektro sektoru [22]
a) Nadzemni aluminijски vodovi
b) Kabeli od aluminija

U elektrotehnici je najznačajnija slitina aluminija **aldrey** (oznaka E- AlMgSi) koja se koristi za izradu električnih vodova. Pored aluminija sadrži 0,3 - 0,5 % Mg i 0,4 - 0,7 % Si. U odnosu na čisti aluminij ima povećanu vlačnu čvrstoću (350 N/mm^2) i istežljivost (6,5 %) čime se približava vrijednostima za tvrdo vučeni bakar. Električna provodljivost aldreya je 30 - 31 Sm/mm^2 .

U elektrotehnici se koriste i **silumini**, slitine aluminija s 9 - 13,5 % Si koje se koriste za izradu kaveza rotora asinkronih motora i kućišta manjih izmjeničnih motora. Služe za lijevanje složenih odljevaka.

1.3.5 Ostale namjene

Odabir aluminijskih slitina prilikom konstruiranja proizvoda široke potrošnje i specijalnih te vrlo zahtjevnih proizvoda, više ne predstavlja isključivo luksuz, već je financijski opravdano i optimalno rješenje prilikom odabira materijala. Sve je to omogućeno razvojem tehnoloških postupaka vezanih za proizvodnju i preradu aluminija i aluminijskih slitina.

Početak dvadesetog stoljeća, s aluminijskim priborom za kuhanje počela je potrošačka upotreba aluminija. U suvremenim domaćinstvima aluminij se javlja u obliku kuhinjske folije, opreme za domaćinstvo, alata, prenosivih uređaja, klima uređaja, zamrzivača i hladnjaka. U kemijskoj industriji aluminij i aluminijski spojevi se koriste u više stotina različitih primjena. Aluminijski prah se koristi u bojama, raketnom gorivu, eksplozivima te kao kemijski reducens.

Postoji još bezbroj primjena: litografske ploče (printanje), spremnici za silose, antene i tanjuri, razne primjene u domaćinstvima, uredima, zatim u naftnoj industriji i dr.

Aluminijski prah primjenjuje se za dezoksidaciju, u pirotehnici, za platiniranje itd. Rastaljeni aluminij može reducirati puno spojeva koji sadrže kisik, pa se primjenjuje za dobivanje niza metala i slitina (aluminotermija).

Oprez!

Svjesni činjenice da ništa nije savršeno, s primjenom aluminija i aluminijskih slitina trebamo biti posebno oprezni. Dokazi o štetnom djelovanju na ljudsko zdravlje - izazivanje Alzenheimerove bolesti koju uzrokuje upotreba aluminijskog posuđa prilikom pripreme hrane i aluminijske folije za pakiranje hrane, mogu biti dovoljan razlog za izbacivanjem aluminija iz takve primjene.

Neka neugodna svojstva aluminija, kao što su niska dinamička izdržljivost, sklonost puzanju pri povišenim temperaturama, velika sklonost širenju pukotina i mali modul elastičnosti prisiljavaju nas da s punom pažnjom pristupamo konstrukcijama iz aluminija.

1.4 MINERALI I RUDE ALUMINIJA

1.4.1 Rasprostranjenost aluminija u prirodi

Aluminij je veoma zastupljen u prirodi. S 7,45 %, koliko ga ima u Zemljinoj kori, na prvom je mjestu od metala, a poslije kisika (46,7 %) i silicija (27,7 %) najrasprostranjeniji je kemijski element. Zajedno s njima aluminij čini 82,5 % mase gornjeg sloja Zemljine kore debljine 20 - 30 km [23, 24].

Uslijed izražene kemijske aktivnosti prema kisiku, aluminij je u prirodi prisutan isključivo u vezanom obliku, u vidu prirodnih spojeva (minerala). Oko 250 različitih minerala sadrži aluminij, od čega najveći dio (oko 40 %) otpada na aluminosilikate. Najznačajniji minerali aluminija sa sadržajem osnovnih komponenata prikazani su u tablici 1-4.

Tablica 1-4. Važniji minerali aluminija [22-25]

Naziv	Kemijska formula	Sadržaj komponenti [%]			
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	(Na ₂ O)/ (K ₂ O)	Ostalo
Korund	Al ₂ O ₃	100,0	-	-	-
Dijaspor, bemit	Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	85,0	-	-	15,0 H ₂ O
Hidrargilit	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	65,4	-	-	34,6 H ₂ O
Spinel	MgAl ₂ O ₄	71,7	-	-	28,3 MgO
Kianit	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	63,0	37,0	-	-
Kaolinit	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O ili Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	39,5	46,5	-	14,0 H ₂ O
Alunit	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	37,0	-	11,3 K ₂ O	13,0 H ₂ O 38,7 SO ₃
Nefelin	(Na,K) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	34,9	41,1	8,0 K ₂ O 16,0 Na ₂ O	-
Muskovit (sericit)	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH, F) ₂	38,4	45,2	11,8 K ₂ O	4,1 H ₂ O 0,95 F
Anortit	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	35,8	44,4	0,6 Na ₂ O	19,2 CaO
Leucit	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	23,4	55,0	21,6 K ₂ O	-
Analcim	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O	23,2	54,6	14,0 Na ₂ O	8,2 H ₂ O
Kriolit	Na ₃ AlF ₆	24,3	-	44,3 Na ₂ O	31,4 F
Kalijev feldspat (ortoklas)	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	18,3	64,7	16,9 K ₂ O	-
Albit	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	20,4	67,4	11,2 Na ₂ O	1,0 CaO
Šamozit	(Fe,Mg) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	15,4	27,1		8,1 H ₂ O 9,1 MgO 32,4 FeO

Prirodnih minerala aluminija s metalima koji ne sadrže silicij nema mnogo. Ovi minerali su nastali pri visokim temperaturama vulkanskih procesa. Po sastavu to su spojevi tipa MeAl₂O₄, gdje Me može biti: Mg, Fe, Be i dr. Najistaknutiji minerali ove skupine su: spinel MeAl₂O₄ i hrizoberil (*eng. „Chrysoberyl“*) BeAl₂O₄.

Pri istim uvjetima nastaje i prirodni mineral korund Al₂O₃ koji predstavlja bezvodni oksid aluminija. Obojen tragovima drugih oksida, prirodni korund, dobro iskristaliziran, javlja se u obliku dragog kamena i to kao: rubin (crveni), safir (plavi), smaragd (zelen), ametist (ljubičast) itd.

Od primarnih alumosilikata, ortoklasa, albita, nefelina, grupe silimanita, leucita i drugih, pod djelovanjem visokih tlakova i temperatura, kiselih i bazičnih otopina nastali su sekundarni minerali, koji su karakterizirani povećanim sadržajem aluminijske rudi. Od tih minerala najznačajniji su: hidratizirani oksidi (bemit, dijaspor i hidrargilit) koji se nalaze u najvažnijoj rudi - boksitu, kaolinit sadržan u kaolinima i glinama, alunit i dr. Od amorfnih minerala posebno je važan kriolit koji čini osnovu elektrolita pri elektrolitičkom dobivanju aluminijske rudi.

1.4.2 Rude aluminijske

Aluminijske rude u prirodi u svom sastavu imaju i minerale drugih metala, tj. jalovinske minerale [23, 24].

Pod rudom aluminijske, s gledišta njenog korištenja za dobivanje glinice, odnosno aluminijske, podrazumijeva se prirodna sirovina koja ispunjava sljedeće uvjete:

- potrebno je da ima visok sadržaj aluminijskog oksida Al_2O_3 koji omogućuje njezinu preradu po prihvatljivoj cijeni;

- da je Al_2O_3 u njoj prisutan u takvom obliku koji omogućava njegovo izdvajanje u čistom obliku;

- da se u prirodi nalazi u obliku velikih rudnih tijela, odnosno ležišta.

S navedenog stanovišta, aluminijske rude poredane po ovim zahtjevima su: boksiti, nefelini, aluniti, kaolini i gline.

1.4.2.1 Boksiti

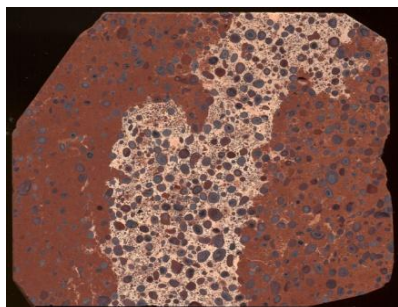
Boksiti su najvažnija ruda aluminijske iz koje se danas dobiva skoro cjelokupna svjetska proizvodnja glinice i aluminijske. Godine 1821., dok je radio u selu Les Baux-de-Provence u južnoj Francuskoj, francuski geolog i inženjer rudarstva Pierre Berthier otkrio je mineral boksit, nazvan po mjestu njegovog otkrića [26]. Isti materijal kasnije su pronašli i kraj Bohinjske Bistrice, pa su ga prema tom mjestu nazvali vohajnitom (prema njemačkom nazivu mjesta Wocheiner Feistritz). Boksitni materijal nađen je 1847. godine i u Dalmaciji kod Kljaka u okolici Drniša, pa je po tom nalazištu nazvan „cliachit“ (kljakit). Otkrio ga je njemački mineralog August Breithaupt. Poznata „teorija terra rossa“ iz 1912. godine o postanku nekih boksita također je djelo hrvatskih znanstvenika (Fran Tučan i Mijo Kišpatić) [27].

Po kemijskom sastavu, boksiti su složena polikomponentna sirovina. Osnovne komponente u njima su minerali aluminijske, željeza, silicija, titana, kalcija i magnezija [23, 24]. Pored osnovnih komponenti boksiti sadrže u malim količinama i minerale niza drugih elemenata: Na, K, P, Cr, V, Ga, Zr, Pb, Cu, Ni, Mn, Co i dr. U pravilu, boksiti uvijek sadrže organske supstance i manje ili veće količine sumpora. Prema nekim autorima, u boksitima je utvrđeno prisustvo oko 42 kemijska elementa.

Ovisno o tipu ležišta i njegovim karakteristikama, sadržaj osnovnih i pratećih elemenata promjenjiv je i u širokim granicama. Vrlo često varijacije su velike i unutar boksita iz istog ležišta.

Ovisno o kemijskom sastavu boksita te njegovom mineraloškom sastavu, boja mu se mijenja od bijele, sive, ponekad čelično žute, smeđe, narančasto crvene, ružičaste do crvene boje različitog intenziteta, slika 1-12. Različit intenzitet crvene boje dolazi od količine i vrste prisutnih željeznih minerala, odnosno oksida.

Boja boksita s mnogo željeza je crveno smeđa i takvi boksiti nazivaju se crvenim boksitima. Ali postoje boksiti u kojima ima samo 5 % Fe_2O_3 i do 25 % SiO_2 , pa su zato svijetle boje i nazivaju se bijelim boksitima.



Lokalitet:
Weißwasser, Reichraminger Hintergebirge, Kirchdorf an der Krens, Upper Austria, Austria



Lokalitet:
Saline Co., Arkansas, SAD



Lokalitet:
Demerara, Gvajana

Slika 1-12. Boksiti sa svojim lokalitetom [28]

Mineraloški sastav boksita je veoma složen, na što i ukazuje prisustvo preko 100 različitih minerala. U nekima zna biti toliko željeza, da čine prijelaz u željeznu rudu limonit. Isto tako u nekima se nalazi toliko silicijskog dioksida, da čine prijelaz u glinene stijene. U nekima se boksitima nalaze i veće količine mangana tako da čine prijelaz u mangansku rudu psilomelan, npr. u boksit kod Bukovice na Duvanjskom Polju [29].

Aluminij je u boksitu uglavnom prisutan u obliku aluminijevih hidroksidnih minerala [30]:

- hidrargilit (gibsit) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- bemit γ - AlOOH ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- dijaspor α - AlOOH ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Postoji i još malo poznati oblik tućanit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Osnovne karakteristike aluminijevih hidroksida prikazane su u tablici 1-5.

Tablica 1-5. Karakteristike aluminijevih hidroksida [23, 24, 30-36]

Svojstva	Gibsit (Hidrargilit)	Bemit	Dijaspor
	Sastav		
	$\text{Al}(\text{OH})_3$ ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	γ - AlOOH ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	α - AlOOH ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kristalni sustav	monoklinski	rompski	rompski
Relativna gustoća [g/cm^3]	2,42	3,01	3,44
Temperatura dehidracije [$^\circ\text{C}$]	150	350	450
Dehidracijom nastaje	γ - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	α - Al_2O_3
Sadržaj Al_2O_3 [%]	65,35	84,98	84,98

Na slici 1-13 prikazani su najpoznatiji aluminijevih hidroksida sa svojim lokalitetima.

Gibsit



Lokalitet

Saga Quarry, Langesundfjord,
Oslo Region, Norveška



Baoshan, Yunnan, Kina

Dijaspor



Lokalitet

Saga Quarry, Oslo Region,
Norveška



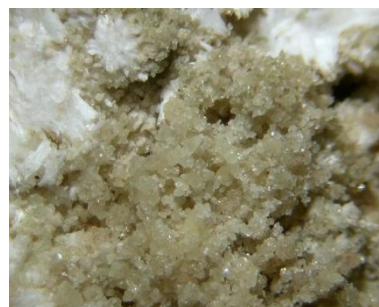
Mugla Province, Aegean Region,
Turska

Bemit



Lokalitet

Saline County, Arkansas, SAD



Saga 1 Quarry, Sagåsen, Mørje,
Porsgrunn, Telemark, Norveška

Slika 1-13. Najpoznatiji aluminijски hidroksidi sa svojim lokalitetima [25, 34-36]

Kvaliteta boksita, u smislu mogućnosti korištenja za proizvodnju glinice, uglavnom se određuje sadržajem Al_2O_3 i SiO_2 [23, 24]. Što je sadržaj Al_2O_3 veći, a sadržaj SiO_2 manji, boksit je kvalitetniji i obrnuto. Tu se može, u manjoj mjeru, uključiti i sadržaj drugih komponenti, kao što su Fe, CO_2 , Zn, Ti i dr. U odnosu na sadržaj Al_2O_3 i SiO_2 kvaliteta boksita se definira tzv. silicijskim modulom, koji se izražava kao postotni odnos Al_2O_3 i SiO_2 u boksitu, prema jednadžbi (1-1):

$$\eta_{Si} = \frac{\% Al_2O_3}{\% SiO_2} \quad (1-1)$$

gdje je:

- η_{Si} - silicijski modul boksita.

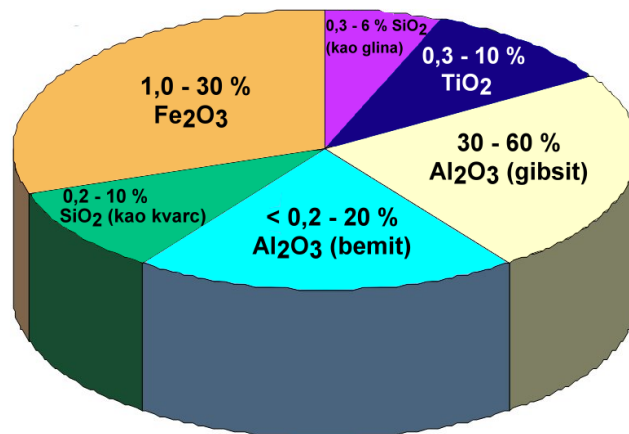
Sa stanovišta Bayerovog postupka proizvodnje glinice, danas se smatra da su boksiti s $\eta_{Si} = 10$ kvalitetni, s $\eta_{Si} = 8 - 10$ takve kvalitete da se mogu prerađivati te oni s $\eta_{Si} < 8$ loše kvalitete čija prerada nije ekonomski opravdana.

Prethodni kriteriji važe samo za bemitne i dijasporove boksite. Kod hidrargilitnih boksita, zbog toga što im je temperatura na kojoj se luže 105 - 130 °C, štetan utjecaj silicija ovisi od mineraloškog obliku u kojem se nalazi i odnosi se samo na one minerale koji se u procesu luženja pri tim temperaturama otapaju s NaOH. Iz ovih razloga, pri proračunu silicijskog modula kod hidrargilitnih boksita, koristi se postotak „reaktivnog“ SiO₂, a ne postotak njegovog ukupnog sadržaja u boksitu.

I ostala fizikalna svojstva ovise o mineraloškom sastavu boksita. Tako npr. tvrdoća boksita ovisi u kojem se obliku nalazi aluminijev oksid i dosta je slična tvrdoći osnovnog minerala: hidrargilita, bemita ili dijaspora i kreće se u granicama od 1 do 3, po Mohsovoj skali tvrdoće [28]. Neki su boksiti tako mekani, da se daju rukom lomiti, a neki tako čvrsti i tvrdi da se i pod čekićem prilično teško kidaju. Boksit u obliku čvrste, kompaktne mase zna biti posve gusta sastava, ali je vrlo često pun sitnih oolita. Neki su ooliti pravilne kuglice, veličine zrna prosa i veće, a neki su nepravilni [29]. Specifična masa boksita kreće se u granicama 2,0 - 2,5 [28].

Pored ovih minerala, aluminij se može, u manjim količinama, nalaziti i u obliku korunda Al₂O₃ i različitih alumosilikata. U zavisnosti od mineraloške forme prisutnog aluminija, kao osnovnog minerala, boksiti se dijele na: hidrargilitne (gibsitne), bemitne, dijasporne i mješovite (hidrargilitno - bemitne i bemitno - dijasporne).

Uz aluminijske hidroksidne minerale gibsit, bemit i dijaspor, koji su osnovne komponente, boksit je najvećim dijelom onečišćen i sa željezom, silicijem, titanom i dr., slika 1-14 [37].



Slika 1-14. Sastav boksita - osnovne komponente [37]

Kvaliteta boksita najviše ovisi o primjesama željeza i silicija. Željeza obično ima relativno mnogo, ali ono nema bitan utjecaj pri preradi, jer nije topljivo u NaOH koja služi za izluživanje boksita. Ipak se dio NaOH gubi sa sada nastalom većom količinom crvenog mulja, bez obzira što se on prije odlaganja ispire. Također, o količini željeza ovisi veličina postrojenja za izdvajanje i ispiranje crvenog mulja.

Željezo se u bokstima javlja u obliku različitih minerala i osnovna je komponenta jalovine te se javlja u sljedećim oblicima [23, 24]:

- bezvodni oksidi: hematit Fe₂O₃ i magnezit Fe₃O₄,
- hidratizirani oksidi: getit FeOOH ili Fe₂O₃·H₂O i limonit FeO(OH)·nH₂O,

- karbonati, od kojih su najvažniji: siderit FeCO_3 i ankerit $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$,
- silikati, od kojih je najčešće zastupljen šamozit $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ili $4\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- sulfidi i sulfati, čiji su predstavnici: pirit FeS_2 , melanterit $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, jarozit $\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ili $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Silicij se u boksitima nalazi u obliku slobodnog ili vezanog oksida. Minerali slobodnih oksida su različiti oblici kristaliziranog SiO_2 (kvarc, kvarcit, kalcedon) ili amorfni SiO_2 (opal). Vezani SiO_2 javlja se u obliku alumosilikata, od kojih je najčešći kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Mnogo je povoljnije ako se nalazi kao slobodni kvarc, zato što je pri Bayerovom postupku manje reaktivan. Silicij vezan u kaolinitu reagira pri Bayerovom postupku i s NaOH i s već otopljenim aluminijevim oksidom iz otopine, pri čemu se stvara netopljivi spoj $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, čime se troši NaOH i gubi Al_2O_3 .

Ekonomski je isplativa prerada boksita s 7 - 8 % SiO_2 , a što opet zavisi kojeg je tipa boksit. Ako je hidrargilitni, SiO_2 je pretežno prisutan kao kvarc i kao takav je nereaktivan, pa ga može biti više (slučaj s boksitima Zapadne Australije).

Titan je prisutan skoro u svim boksitima i to u obliku slobodnog ili vezanog titanovog dioksida TiO_2 . Kao slobodan oksid javlja se u tri modifikacije, a to su rutil, anatas i brukit. U boksitima je najčešći anatas.

Kemijski vezan titan dioksid može biti u boksitima u obliku različitih minerala, od kojih su najznačajniji: sven $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, perovskit $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ i ilmenit $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$.

Kalcij, magnezij i ugljični dioksid uvijek su prisutni u boksitima u obliku različitih karbonata:

- kalcit CaCO_3 ,
- magnezit MgCO_3 ,
- dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$,
- hidratizirani magnezit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- ankerit $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$,
a CO_2 ponekad i u obliku karbonata bakra:
- malahit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ i
- azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Organske materije također su prisutne u boksitima, a njihov okvirni elementarni sastav u boksitima je sljedeći: ugljik oko 70 %, vodik oko 9 % i kisik oko 10 %. Ostale primjese su sumpor, dušik, halogenidi i dr. Sadržaj organskih materija u boksitima je mali, ali njihov utjecaj na pokazatelje Bayerovog postupka može biti značajan.

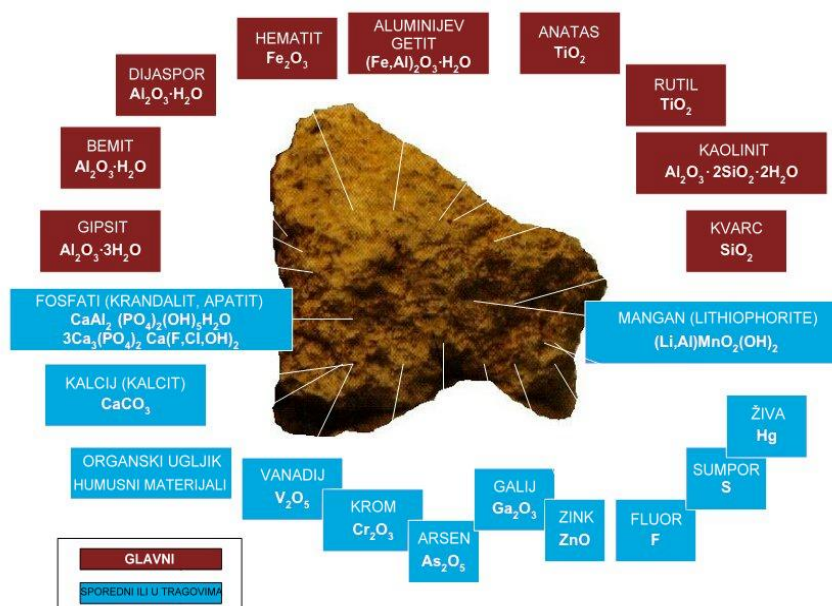
Količine **sumpora** u crvenim boksitima ne prelaze 0,4 - 0,5 %. Sumpor je najčešće prisutan u obliku pirita, a rjeđe u obliku sulfidnih minerala cinka, kalcija, kalija i aluminija.

U granica 0,4 - 0,6 % u boksitima je prisutan i **fosfor**, i to u obliku sljedećih minerala: apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, vivijanit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ i frankolit $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Na}_{10}(\text{PO}_4, \text{SO}_4, \text{CO}_3)_6\text{F}_{2-3}$.

U malim količinama boksiti sadrže **okside alkalnih metala**, pri čemu je zbroj Na_2O i K_2O obično oko 0,45 %. Ovi oksidi nalaze se u sastavu složenih alumosilikata.

U prosjeku boksiti imaju sljedeći kemijski sastav: 30 - 60 % Al_2O_3 , 1 - 30 % Fe_2O_3 , 1 - 10 % SiO_2 , 0,3 - 10 % TiO_2 , 12 - 30 % konstitucijske vode te u malim

količinama još niz primjesa drugih metala (čiji je sadržaj manji od 1 %), kao što su: V, As, F, S, Cr, Zn, Mn, Mg, Zr, Ga, Hg i dr., slika 1-14 i 1-15 i tablica 1-6.



Slika 1-15. Sastav boksita [37]

Tablica 1-6. Uobičajeni sastav boksita [37]

Komponente	Sastav [mas. %] (kao metalni oksid, ako nije drugačije naznačeno)	Komponente	Sastav [mas. %] (kao metalni oksid, ako nije drugačije naznačeno)
Al ₂ O ₃	30 - 60	V ₂ O ₅	0,01 - 0,10
Fe ₂ O ₃	1 - 30	ZnO	0,002 - 0,10
SiO ₂	< 0,50 - 10	Ga ₂ O ₃	0,004 - 0,013
TiO ₂	< 0,50 - 10	Cr ₂ O ₃	0,003 - 0,30
Organski ugljik (kao C)	0,02 - 0,40	S	0,02 - 0,10
P ₂ O ₅	0,02 - 1,00	F	0,01 - 0,10
CaO	0,1 - 2,00	Hg [ppm]	0,05 - 1

Ležišta boksita

Ležišta boksita se javljaju u iznimno različitim geološkim okolnostima i shodno tome, geolozi su predložili mnoge klasifikacije da se opišu pojave boksita [23, 24, 38]. Tako su ležišta boksita klasificirana prema kemijskom sastavu, geološkom porijeklu, teksturi, topografskoj poziciji, stijeni domaćinu i obliku pojavljivanja. Najčešća metoda klasifikacije ležišta je prema stijenama podloge, pri čemu se boksiti dijele na:

- silikatni boksiti (ili lateriti, *lat. „latera“* = cigla): nastaju na alumosilikatnoj podlozi.
- karbonatni (taložni, krški, sedimentni,) boksiti: nastaju na karbonatnoj podlozi iz netopljivog alumosilikatnog ostatka ili alumosilikata.

Karta na slici 1-16 prikazuje zemlje najveće proizvođače boksita u svijetu u 2012. godini. To su: Australija, Kina, Brazil, Indija, Gvineja, Kazahstan, Rusija, Surinam, Venezuela, Grčka itd.



Slika 1-16. Zemlje najveći svjetski proizvođači boksita u 2012. godini [39]

Procijenjene rezerve boksita u svijetu u 2012. godini, prema [40] iznose oko 28,000.000 mil. t., odnosno razvrstano prema državama kako je prikazano u tablici 1-7.

Tablica 1-7. Procijenjene vrijednosti rezervi boksita, 2012. godina [40]

Država	Rezerve [mil.t.]	Država	Rezerve [mil.t.]	Država	Rezerve [mil.t.]
Australija	6,000.000	Indija	900.000	Sierra Leone	180.000
Brazil	2,600.000	Indonezija	1,000.000	Suriname	580.000
Kina	830.000	Jamajka	2,000.000	Venezuela	320.000
Grčka	600.000	Kazahstan	160.000	Vijetnam	2,100.000
Gvineja	7,400.000	Rusija	200.000	Ostale države	2,100.000
Gvajana	850.000	SAD	20.000	Ukupno svijet (približno)	28,000.000

Drugi način klasifikacije temeljen je na oblicima i pojavljivanju ležišta boksita.

Lateritne stijene su produkti intenzivnog fizikalnog i kemijskog površinskog trošenja alumosilikatnih stijena u uvjetima tropske klime. U osnovi se sastoje od željeznih oksida i hidroksida, aluminijevih hidroksida, minerala glina (pretežno kaolinita) i kvarca. Ako su prevladavajući sastojci lateritne stijene željezni oksidi takva stijena se zove *laterit*. Lateritni boksiti nalaze se u mnogo zemalja tropskog pojasa, a najznačajnija ležišta su područja tropske i subtropske klime, npr. Gvineja, Jamajka, Gana, Venezuela i dr.

Taložni boksiti nastali su u priobalnim pojasevima mora, jezera i riječnih dolina taloženjem iz otopina i suspenzija spojeva aluminija, željeza i drugih elemenata. Najpoznatija ležišta nalaze se u Španjolskoj, Grčkoj, Mađarskoj i bivšoj Jugoslaviji.

Većina europskih boksita su monohidratni, najznačajnija nalazišta trihidratnih boksita su u Surinamu, SAD-u, Zapadnoj Australiji. Miješani boksiti, mono i trihidratni nalaze se na Jamajci, Haitimu i Australiji. Pretežno bemitnog tipa su boksiti Francuske, Hrvatske, Mađarske i Italije, dok su grčki dijasporni.

Ležišta i pojava boksita ima u većem dijelu Hrvatske u tolikom broju da je s pravom nazvan našim "nacionalnim mineralom", slika 1-17. Boksitna rudišta nalaze se na Kordunu i okolnim područjima, u Lici, Istri, Bukovici, Promini i Moseću, a u novije vrijeme mineraloški zanimljive pojave otkrivene su i u našim sjevernim krajevima: Ravnoj gori, Papuku i Krndiji. Nije stoga neobično da se boksiti istražuju više negoli ijedna druga ruda u Hrvatskoj [27].



Slika 1-17. Zemljovid ležišta i pojave aluminijevih ruda [27]

Ležišta boksita u Hrvatskoj postankom se dosta razlikuju, a to se odražava u načinu njihova pojavljivanja, veličini ležišta, mineralnom sastavu i kvaliteti. Prema postanku ležišta boksita i boksitičnih sedimenata na našim terenima mogu se pojednostavljeno svrstati u tri skupine [27]:

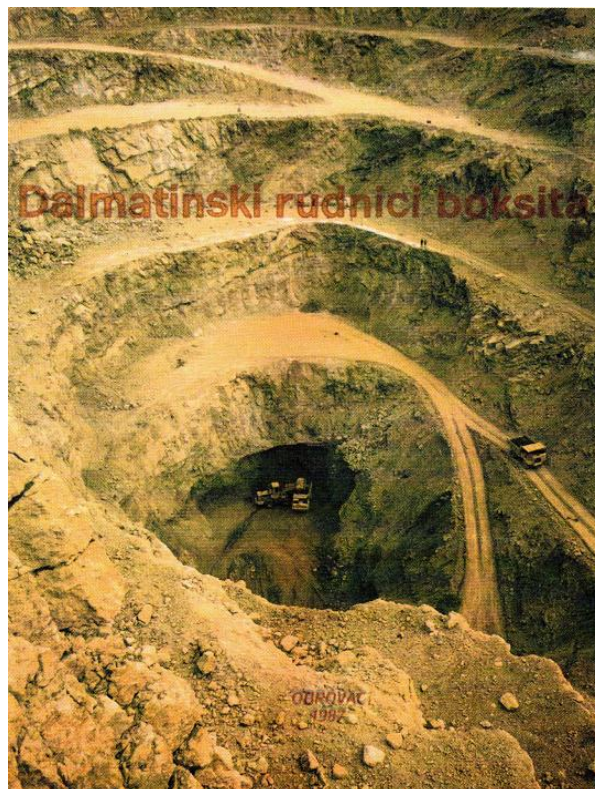
a) ležišta boksita, glinovitih boksita, boksitičnih glina i glina trijaske starosti (Slunj, Lika), potom jurska (Istra), pa i neogenska (Tounj, Peruča, Trilj) čine jednu takvu skupinu,

b) boksite starijeg paleogena (Istra, otoci, Dalmacija) i one mlađepalogenske starosti (Dalmacija) izdvaja se prema postanku kao posebnu skupinu i svrstava u boksite "tip terra rossa",

c) boksitična ležišta nastala mehaničkim putem - pretaloživanjem drugih ležišta. Najčešće je riječ o beznačajnim nalazištima koja su slabo istražena, a poznatija od ostalih su ona pronađena unutar naslaga Promina (Drniš, Studenci).

Glavna nalazišta boksita u Hrvatskoj su [27, 38]:

- *Sjeverna Hrvatska: Ravna gora, Papuk i Krndija;*
- *Karlovac - Slunj;*
- *Lika;*
- *Kninsko područje;*
- *Dinara - Svilaja;*
- *Istra*
- *Otoci: Cres, Krk, Pag, Rab, Goli otok, Brač, Hvar, Murter, Pašman;*
- *Vinjerac - Obrovac - Ervenik - Radučić, slika 1-18;*
- *Laškovića - Promina - Drniš - Moseć;*
- *Vilaja - Kozjak;*
- *Sinj - Trilj;*
- *Studenci - Imotski;*
- *Vrgorac - Metković.*



Slika 1-18. Ležište boksita Stari gaj, naslovnica fotomonografije „Dalmatinski rudnici boksita“, Obrovac (foto: Z. Kucelin, 1987) [27]

Istra je osim prema ugljenu i kamenu poznata i kao značajno boksitno područje Republike Hrvatske. Osobitu pozornost znanstvenika privukla je nedavno, kad je utvrđeno da je baš u Istri otkopavan i upotrebljavan boksit puno ranije negoli je ta ruda otkrivena na nalazištu Les Baux i opisana 1821. godine.

Prvi podaci o postojanju rudnika („minjere“) u dolini Mirne, podno Sovinjaka, potječu iz 1646., a iz drugih izvora saznalo se da su već i ranije, u XVI. st., Sasi imali ovdje „rudnik“ alauna (mogli su ga proizvoditi samo iz tzv. piritnog boksita jer u prirodi alauna ovdje nema) [27, 41]. Godine 1808. zabilježeno je da je u dolini Mirne otvorena tvornica alauna i vitriola, ostaci koje se zamjećuju i danas u dijelu doline zvanom Minjerom. Nedavnim pregledom terena pronađeno je 17 mjesta na kojima je za potrebe tvornice otkopavan tzv. piritni boksit. Većina ležišta imala je 10.000 - 20.000 t rude, pa je prema prosudbi iz njih izvađeno oko 15.000 t boksita, od čega 50.000 t tzv. piritnoga. Boksit obogaćen piritom otkopavan je i u okolici Roča te u Grdoselu kraj Pazina. Tvornica alauna radila je do 1857., a možda i duže (do 1875.?), slika 1-19.

1.4.2.2 Nefelini

Nefelini su po značaju druga aluminijska ruda, od koje se kompleksnom preradom u industrijskom obimu proizvodi glinica. Nefelini u svom sastavu pored Al_2O_3 sadrže i okside alkalnih metala Na_2O i K_2O koji se kompleksnom preradom polazne sirovine dobivaju kao korisni proizvodi.

Sadržaj osnovnih komponenata u nefelinu kreće se u granicama: 39 - 45 % SiO_2 , 30 - 35 % Al_2O_3 , 14 - 18 % Na_2O i 3 - 7 % K_2O . Pored ovih komponenata u nefelinima se javljaju i minerali drugih metala, kao što su: Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , P_2O_5 i drugi [27].

Nefelini se u prirodi nalaze u apatitnim rudama sa srednjim sadržajem apatita od 43 %, nefelina 38 %, a ostatak su pirokseni, sfen, titano - magnetiti i dr. Ovakve rude idu na postupak flotacijskog obogaćivanja gdje se dobiva apatitni koncentrat, koji se koristi za proizvodnju umjetnih gnojiva, a ostatak od flotacije pročišćava se i na taj način dobiva nefelinski koncentrat, koji se koristi za proizvodnju glinice.

Najveća nalazišta nefelina nalaze se u Rusiji, Norveškoj, Grenlandu, Kanadi, Egiptu i dr.

1.4.2.3 Aluniti

Aluniti su polimetalične sirovine čijom se preradom dobiva glinica i soli alkalnih metala natrija i kalija [23, 24]. Po svom kemijskom sastavu alunit predstavlja dvojni sulfat aluminija i kalija (ili natrija) $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$. Odnos natrija i kalija je različit i kreće se kod natrijevih alunita $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = (1,7 - 6) : 1$, dok je kod kalijevih alunita odnos $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 1 : 2$. Kod prirodnih nalazišta najčešće je to izomorfnu smjesa oba tipa alunita.

Najpoznatija alunitna ruda koja se danas prerađuje u industrijskim uvjetima sadrži 22 % Al_2O_3 , 4 - 5 % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ i oko 20 % SO_3 . Sadržaj alunita u rudi je oko 50 %, dok ostatak čine kvarc i kaolinit.



RUDA BOKSITA NA MINJERI

Povijesni lokalitet podno Sovinjaka

Minjera prvi rudnik boksita u svijetu

Grad Buzet pokrenuo je postupak zaštite spomenika kulture, geološko-paleontološkog prirodnog dobra

Ana PISAK

Tek rijetki Bužečani znaju kakvo se povijesno blago krije u podnožju brda na kojem se smjestio Sovinjak. Riječ je, naravno, o Minjeri prvom rudniku boksita u svijetu u sklopu kojeg je djelovala i nekadašnja kemijska tvornica aluana (stipse). Minjera je s radom počela početkom 16. stoljeća, sa znatnim zamahom radilo se krajem 18. sve do sredine 19. stoljeća kada su tvornica stipse i sumporne kiseline, kao i okolni rudnici, ugašeni.

Kruh za 500 obitelji

Eksploatacija pirinog boksita provodila se jamskim kopom. U vapnenačkoj stijeni radili su se potkopi dužine i do 30 metara. Metoda kojom su se tada koristili rudari bila je vrlo suvremena i kvalitetna, a u odnosu na ostale europske tvornice u Minjeri su uspješno primjenjivane tehničke inovacije. U "žestrim godinama" tvornica je godišnje izbacivala oko 150 tona aluana (stipse), što je bila velika količina za to doba. Od djelatnosti tvornice, rudnika i transporta prehranjivalo se i do 500 obitelji.

Locus typicus

Tijekom 1991. i 1992. godine sveučilišni profesor, pok. Rikard Marušić, mr. Krešimir Sakač, geolog, i sveučilišni profesor dr. Slavko Vujec, provodili su opsežna istraživanja vezana za prvi rudnik boksita u svijetu. Njihova otkrića dala su novu povijesnu, geološku, rudarsku i gospodarsku vrijednost tom nalazištu rude.

- Poseban značaj lokalitetu daje prvi opis pirinog boksita kojeg je 1808. godine dao tadašnji vlasnik rudnika Pietro Tunini. Otkrićem Turinjevog opisa u dolini rijeke Mirne, odnosno lokalitet Minjera, postaje svjetski «locus typicus» za pirinog boksit, iznijelo je troje istražitelja 1992. godine prilikom podnošenja zahtjeva Općini Buzet u kojem su tražili odgovarajuću zakonsku zaštitu kompleksa.

Turinjev opis boksita

Otkriće Turinjevog zapisa ima još jedno značenje - sve do tada vjerovalo se kako su fizička i kemijska svojstva boksita prvi puta opisana 1821. godine i to prema



ULAZI U RUDNIKE

Slika 1-19. Minjera, prvi rudnik boksita u svijetu [41]

1.4.2.4 Kaolini

Gline i kaolini su najrasprostranjenije sirovine koje u sebi sadrže aluminij [23, 24]. Aluminij je u glinama prisutan u obliku aluminosilikata kaolinita. Kaolinit kao osnovni nosilac aluminija u glinama može se obogaćivati u cilju dobivanja bogatije sirovine, koja se može koristiti za dobivanje glinice i aluminija.

Najveća nalazišta kaolinskih glina nalaze se u Rusiji, Ukrajini, na Uralu, u Sibiru itd.

OKSIDI I HIDROKSIDI ALUMINIJA

2.1 OKSIDI ALUMINIJA

Aluminij s kisikom gradi tri oksida: Al_2O , AlO i Al_2O_3 . Prva dva su suboksidi i mogu se dobiti samo umjetnim putem pri visokim temperaturama [23, 24].

Poznato je nekoliko stabilnih polimorfnih oblika dehidratiziranog Al_2O_3 , od kojih su najpoznatiji: korund α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 i β - Al_2O_3 .

2.1.1 α - Al_2O_3 (alfa - Al_2O_3) ili korund

α - Al_2O_3 je najpostojaniji oblik koji se nalazi u prirodi kao mineral korund. Kristalografska struktura korunda je gusta heksagonalna rešetka kisikovih iona u kojoj su dvije trećine oktaedarskih šupljina zauzete Al^{3+} ionima [23, 24, 42].

Može se dobiti umjetnim putem zagrijavanjem hidratiziranih oksida, aluminija ili γ - Al_2O_3 na $T > 928$ °C. Korund kristalizira u trigonskom sustavu.

Korund se odlikuje čvrstom strukturom i kemijskom postojanošću. Vrlo slabo reagira sa lužinama i kiselinama, a u odnosu na druge oblike oksida sporije reagira pri sinteriranju s NaOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 i CaCO_3 . Komadasti korund sporo se otapa u rastaljenom kriolitu. Povećanjem disperznosti, otapanje je lakše.

Korund nije higroskopan, otporan je na djelovanje različitih kemijskih reagenasa i otopina, zbog čega je pogodan za izradu zaštitnih zidova nekih kemijskih uređaja. Po Mohsu ima tvrdoću 9, tali se na 2050 °C, a gustoća mu je 4 g/cm³.

2.1.2 γ - Al_2O_3 (gama - Al_2O_3)

γ - Al_2O_3 je nepostojan u prirodi. Lako se dobiva zagrijavanjem hidratiziranih oksida aluminija na temperaturama $T = 500 - 920$ °C. Kristalizira u kubičnom sustavu po tipu spinela. γ - Al_2O_3 je higroskopan, pogotovo ako je dobiven dehidratacijom hidratiziranih oksida pri $T = 500 - 600$ °C.

Zagrijavanjem na $T > 600$ °C, stabilnost γ - Al_2O_3 raste, dolazi do okrupnjavanja njegovih kristala, a u tijeku daljnjeg zagrijavanja na $T > 920$ °C prelazi u potpuno stabilni oblik aluminijskog oksida α - Al_2O_3 . Tvrdoća i gustoća su manje nego kod korunda.

2.1.3 β - Al_2O_3 (beta - Al_2O_3)

β - Al_2O_3 se ne pojavljuje u prirodi te se može dobiti kristalizacijom otopljene glinice, koja sadrži primjese oksida alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Dokazano je da je β - Al_2O_3 visokoglinični aluminat alkalijskih i zemnoalkalijskih metala sljedećeg sastava: $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Svi oksidi su bezbojni i kristaliziraju u heksagonalnom sustavu.

Tvrdoća β - Al_2O_3 je 8 (manja od korunda), a također ima i manju temperaturu taljenja i manju gustoću. Pri zagrijavanju prelazi u α - Al_2O_3 , koji ima stabilniju strukturu.

Ostali oksidi aluminija su otkriveni kasnije i kao takvi nisu dovoljno proučavani te nemaju jasno definiranu kristalnu strukturu. Od njih treba istaći sljedeće okside aluminija: δ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 i θ - Al_2O_3 .

2.2 HIDROKSIDI (HIDRATIZIRANI OKSIDI) ALUMINIJA

2.2.1 Hidrargilit (gibsit) $\text{Al}(\text{OH})_3$, ili $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Nazvan je po američkom sakupljaču Georgu Gibbsu, vlasniku zbirke minerala. Hidrargilit (grč. „*hýdros*“ = voda, „*árgillos*“ = glina) ili gibsit kristalizira u monoklinskom sustavu [31, 32, 34]. Idealan kemijski sastav (mas. %) mu je 65,35 Al_2O_3 i 34,65 % H_2O . Kristali su sitni i imaju pločast, pseudoheksagonski habitus (lat. „*hábitus*“ = vanjski izgled) ili su sraslaci. Najčešće tvori zemljaste, ljuskaste i sigasto - koraste agregate. Ima heterodezmičku slojevitú rešetku. Hidrargilit sadrži primjese Fe i Ga te drugih metala. Tvrdoća mu je 2,5 - 3. Odlično se kala plohom baznog pinakoida. Proziran je ili djelomično proziran, srebrnobijel, sivkast ili zelenkast. Ima bijel ogreb, a na plohama kalavosti sedefast sjaj. Ima svojstvo fotoluminiscencije.

On je često zastupljen mineral, u svijetu ga ima u Rusiji (lijepi kristali veličine do 5 cm, Zlatoust na Uralu), Francuskoj, Grčkoj, Mađarskoj, Njemačkoj, SAD-u, Brazilu itd. U Hrvatskoj ga ima kod Drniša, Knina i Raduča u Lici.

Ako se dobiva taloženjem iz otopina aluminijevih soli amonijakom (u tom slučaju je amorfan i hidroliziran), aluminijev hidroksid $\text{Al}(\text{OH})_3$ bijela je ili žućkasta želatinozna masa. Iz amorfne mase kristalizira (brže ako se grije) najprije u rompski bemit (AlOOH) koji prelazi u metastabilni bajerit $\text{Al}(\text{OH})_3$, a na kraju prelazi u stabilni hidrargilit [43].

Hidrargilit ima tri kristalne forme: bajerit (eng. „*Bayerite*“, nazvan u čast Carl Josefa Bayera) često označavan kao α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, ali ponekad i kao β - $\text{Al}(\text{OH})_3$; nordstrandit (eng. „*Nordstrandite*“) i dojilit (eng. „*Doyleite*“) [34]. Hidrargilit i bajerit kristaliziraju u monoklinskom, dok su dojilit i nordstrandit triklinski oblici.

2.2.2 Dijaspor α - AlOOH ili $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$

Dijaspor (grč. „*diaspeiro*“ = rasipanje, jer se pri zagrijavanju rasipa na male ljuskice). Kristalizira u ortorompskom sustavu [31, 32, 36]. Idealan kemijski sastav (mas. %) mu je 84,98 Al_2O_3 i 15,02 % H_2O . Kristali imaju pločast ili igličast habitus, a uglavnom tvore listićave, ljuskaste, štapićaste ili vlasaste agregate. Ima heterodezmičku slojevitú rešetku.

Dijaspor, ima analognu strukturu, tj. svaki atom aluminiya okružen je sa šest atoma kisika. No, kod dijaspora su sve oktaedarske praznine zauzete atomima aluminiya [42].

Dijaspor je jedna od dimorfnih modifikacija AlOOH . Druga je bemit. Često sadrži izomorfne primjese Fe, Cr i Ga. Tvrdoća mu je 6,5 - 7, a relativna gustoća 3,3 - 3,5. Odlično se kala plohom bočnog pinakoida. Ima školjkast lom. Proziran je ili djelomično proziran, bijel, a od primjesa može biti sivkast, žućkast, zelenkast, crvenkast ili ljubičast. Ogreb mu je bijel. Na plohamama kalavosti ima sedefast, a inače staklast sjaj.

Nastaje kontaktnom i hidrotermalnom metamorfozom minerala aluminiya te u kori trošenja.

Dijaspor je čest mineral. Kristala dijaspora ima u Grčkoj, Rusiji (Ural), Švicarskoj i SAD-u. Ima ga u boksitima u Austriji, Francuskoj, Italiji, Mađarskoj, Kanadi itd. U Hrvatskoj ga ima kod Mazina i Raduča u Lici.

2.2.3 Bemit γ - AlOOH ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Nazvan je u čast njemačkog kemičara i geologa Johann Böhma. Bemit je jedna od dimorfnih modifikacija AlOOH . Kristalizira u ortorompskom kristalnom sustavu. Idealni kemijski sastav (mas. %) mu je 84,98 Al_2O_3 i 15,02 % H_2O [31, 32, 35]. Razlikuje se od dijaspora po unutrašnjoj građi. Mekši je od dijaspora (tvrdoća = 3) i ima manju relativnu gustoću ($G = 3,1$).

Struktura bemita se razlikuje od strukture dijaspora po tome što atomi kisika nisu tako gusto složeni i tvore nepravilan oktaedar oko atoma aluminiya. U takvoj strukturi se u neposrednoj okolini atoma Al nalaze četiri atoma kisika.

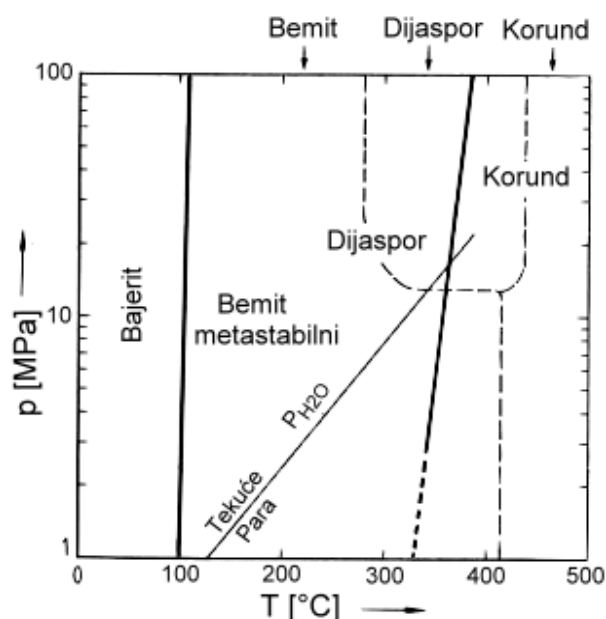
Svi navedeni oblici hidroksida i oksida dehidracijom daju odgovarajuće oblike Al_2O_3 [42]. Dehidracijom dijaspora α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nastaje izravno α - Al_2O_3 (korund) obzirom da su i u korundu atomi kisika raspoređeni na isti način. Dehidracijom hidrargilita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nastaje prvo bemit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ali se dehidracijom bemita ne dobiva izravno γ - Al_2O_3 sa strukturom tipa spinela, već proces dehidracije prolazi nekoliko međufaza. Broj i strukture međufaza su još uvijek predmet mnogih istraživanja, ali je uobičajeno da se sve međufaze zajednički nazivaju γ - Al_2O_3 . Doduše, jačim zagrijavanjem sve strukture γ - Al_2O_3 prelaze u α - Al_2O_3 .

Razlika kristalografske strukture ima za posljedicu različita svojstva pojedinih vrsta aluminijevog oksida: α - Al_2O_3 je gust, tvrd, nije hidrofilan i ne otapa se u kiselinama, dok je γ - Al_2O_3 hidrofilan, nije tvrd i otapa se u kiselinama. Dodatno, γ - Al_2O_3 ima veliku površinu što omogućava njegovu upotrebu kao adsorbenta. Na formiranje, rast i konačan oblik i svojstva oksida utječe čitav niz faktora. Koji će od ovih oblika nastati na površini aluminiya, zavisi prije svega o mediju kojem je izložen aluminij, pH i temperaturi otopine te tlaku. Prelazak iz jednog oblika u drugi posljedice su procesa rekristalizacije i dehidracije. Literaturni podaci ukazuju na istraživanja s različitim pristupom i drugačijim pojašnjenjima o formiranju i strukturi oksida na površini aluminiya [42].

2.3 SISTEM $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Ispod ravnotežnog tlaka para vode, kristalni $\text{Al}(\text{OH})_3$ prelazi u $\text{AlO}(\text{OH})$ na oko $102\text{ }^\circ\text{C}$ [44]. Temperatura konverzije (pretvorbe) čini se da je ista za sva tri oblika $\text{Al}(\text{OH})_3$. Na $T < 302\text{ }^\circ\text{C}$, bemit je prevladavajuća $\text{AlO}(\text{OH})$ modifikacija, uz prisutnost nukleusa dijaspora. Spontana nukleacija dijaspora zahtijeva $T > 302\text{ }^\circ\text{C}$ i tlakove veće od 20 MPa . U starijoj literaturi, dakle, dijaspor se smatra visoko temperaturnim oblikom $\text{AlO}(\text{OH})$. Prvi reakcijski dijagram faznih transformacija sustava $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ objavljen je 1943. godine u kojem je određena temperatura faznog prijelaza gipsit \rightarrow bemit od $155\text{ }^\circ\text{C}$. Bemit se transformirao u dijaspor pri $T > 277\text{ }^\circ\text{C}$, a dijaspor u korund pri $452\text{ }^\circ\text{C}$. Slični su rezultati dobiveni i 1951. godine (G. Ervin, E. F. Osborn [45, 46]).

Sistem $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ istraživao je 1959. (G. C. Kennedy [47]) i 1965. godine te je na osnovu tih podataka konstruiran dijagram na slici 2-1. Dijaspore je stabilna modifikacija $\text{AlO}(\text{OH})$; bemit se smatra metastabilan, iako je kinetički poželjniji pri nižim temperaturama i tlakovima. To je zbog toga što je energija nukleacije niža za bemit, nego za znatno gušći dijaspor. Nukleacija je dodatno olakšana mogućnošću bržeg epitaksijalnog rasta bemita na $\text{Al}(\text{OH})_3$. U sustavu $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, prisutnost isostrukturnog getita $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$ snižava energiju nukleacije za dijaspor radi čega $\text{AlO}(\text{OH})$ modifikacija kristalizira pri temperaturama blizu $100\text{ }^\circ\text{C}$. Ovo objašnjava pojavu dijaspora u glinama i depozitima boksita koje nikad nisu bile izložene visokim temperaturama i tlakovima.



Slika 2-1. Ravnotežni dijagram sustava $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [44]

Također je dokazano da pri tlakovima manjim od 14 MPa i temperaturama nižim od $275\text{ }^\circ\text{C}$ dijaspor je nepostojan i prelazi u bemit.

3

ALUMINATNE OTOPINE

Aluminati su spojevi aluminija koji nastaju reakcijom Al_2O_3 s bazama ili s bazičnim karbonatima pri povišenim temperaturama. Poznati su aluminati alkalijskih, zemnoalkalijskih i drugih metala. Sa stanovišta proizvodnje glinice, najvažniji je natrijev aluminat $NaAlO_2$, čije otopine nastaju [23, 24]:

- 1) reakcijom luženja hidratiziranih aluminijevih oksida iz boksita otopinom $NaOH$ i
- 2) reakcijom u krutom stanju između hidratiziranih aluminijevih oksida i Na_2O , sinteriranjem boksita natrijevim karbonatom (Na_2CO_3 , tehnički naziv: kalcinirana soda) s naknadnim otapanjem nastalog aluminata pomoću vode.

Otopine natrijevog aluminata prisutne su u svim osnovnim procesima i tehnološkim fazama bazičnih postupaka za proizvodnju glinice.

U proizvodnim uvjetima otopine natrijevog aluminata karakteriziraju se apsolutnom koncentracijom glinice Al_2O_3 i baze Na_2O , koja se izražava u g/dm^3 . Priroda baze u natrij aluminatnim otopinama definira se kao:

- kaustična baza Na_2O_k u koju ulazi natrijev oksid sadržan u $NaAlO_2$ i u obliku slobodnog $NaOH$;

- karbonatna baza Na_2O_{kar} , koja se u otopini nalazi u obliku natrijevog karbonata i

- ukupna baza Na_2O_{uk} koja čini zbroj kaustične i karbonatne baze u aluminatnoj otopini ($Na_2O_{uk} = Na_2O_k + Na_2O_{kar}$).

Koncentracija glinice i baze u industrijskim natrij aluminatnim otopinama mijenja se u širokim granicama, u zavisnosti od tehnološke faze u kojoj je otopina prisutna i iznosi $60 - 250 g/dm^3 Al_2O_3$ i $100 - 300 g/dm^3 Na_2O_{uk}$.

Važna karakteristika aluminatnih otopina je tzv. *kaustični odnos ili kaustični modul (omjer)* α_k , koji predstavlja molarni odnos kaustične baze Na_2O_k i glinice Al_2O_3 u otopini:

$$\alpha_k = \frac{Na_2O_k}{Al_2O_3} \quad (3-1)$$

Npr., ako su koncentracije Na_2O_k i Al_2O_3 u aluminatnoj otopini $c(\text{Na}_2\text{O}) = 220 \text{ g/dm}^3$, a $c(\text{Al}_2\text{O}_3) = 200 \text{ g/dm}^3$, vrijednost kaustičnog odnosa za ovu otopinu iznosi:

$$\alpha_k = \frac{220/61,98}{200/101,96} = 1,8 \quad (3-2)$$

pri čemu su molarne mase $M(\text{Na}_2\text{O}) = 61,98 \text{ g/mol}$ i $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96 \text{ g/mol}$.

Kaustični odnos industrijskih natrij aluminatnih otopina, u ovisnosti o karakteristikama pojedinih tehnoloških faza postupka za proizvodnju glinice, mijenja se u granicama od 1,6 do 4,0 [23, 24].

Kaustični odnos utječe na proces razlaganja aluminatne otopine na taj način što ako je α_k polazne otopine manji u odnosu na kaustični odnos ravnotežne otopine, utoliko je potpunije izdvajanje $\text{Al}(\text{OH})_3$, a i brzina njegovog izdvajanja je veća. Ovo ukazuje da se smanjenjem kaustičnog odnosa polazne otopine razlaganje aluminatne otopine ubrzava. Iskorištenje Al_2O_3 iz aluminatne otopine α u procesu razlaganja, može se preko kaustičnog odnosa te polazne i konačne otopine, izračunati pomoću jednadžbe (3-3):

$$a = \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right) \cdot 100 \quad (3-3)$$

gdje je:

- a - iskorištenje Al_2O_3 iz aluminatne otopine [%]
- α_1 - kaustični odnos polazne aluminatne otopine
- α_2 - kaustični odnos otopine poslije razlaganja.

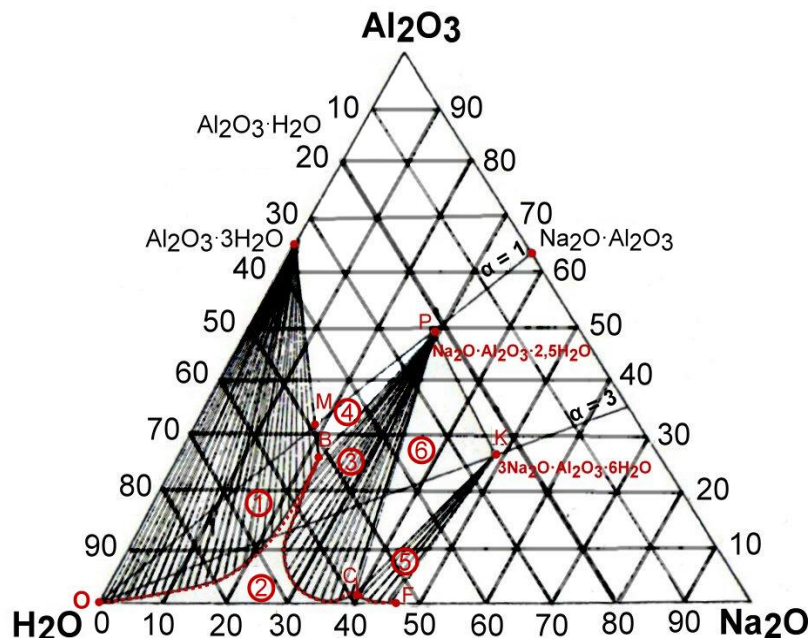
Dosadašnji rezultati ukazuju da se sva istraživanja o prirodi i strukturi aluminatnih otopina mogu podijeliti u tri teorije, odnosno hipoteze: koloidnu, mješovitu (koloidno - ionsku) i ionsku [23]. Najveći broj dobivenih rezultata pokazuje suglasnost s ionskom prirodom aluminatnih otopina (ionskom teorijom) prema kojoj su aluminatne otopine ionske otopine koje sadrže samo natrijev aluminat u obliku kemijskog ioniziranog spoja. Dakle, sol aluminijevog hidroksida nije prisutna u otopini.

Razlaganje aluminatne otopine se prema ionskoj teoriji objašnjava kao posljedica hidrolize soli jake baze i slabe kiseline, uslijed čega se u otopini javljaju najfinije čestice aluminijevog hidroksida. Kasnije, uslijed kristalizacije, čestice se povećavaju i talože kao kruta faza. Brzina hidrolize i kristalizacije ovise o temperaturi, kaustičnom odnosu i koncentraciji otopine. Ako u otopini aluminata nema taloga, to se objašnjava sporom hidrolizom i kristalizacijom aluminijevog hidroksida u danim uvjetima. U takvoj otopini najveći dio aluminija prisutan je u obliku natrijevog aluminata.

3.1 SUSTAV $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ NA 30°C

U svrhu proučavanja natrij aluminatnih otopina, neophodno je poznavati trojni sustav $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ u kome se odigravaju brojni kemijski procesi u ovisnosti, prije svega o koncentraciji osnovnih komponenata i temperaturi. Na slici 3-1 prikazan je fazni dijagram stanja ovog sustava na temperaturi od 30°C , iz kojega se uočavaju područja stabilnosti pojedinih faza, u ovisnosti o koncentraciji osnovnih komponenata.

Dijagram na slici 3-1 podijeljen je na 6 područja. Otopine čiji sastavi odgovaraju bilo kojoj točki na izotermi OBCF su u ravnoteži s odgovarajućim kristalima. Za sve otopine na dijelu izoterme OB ravnotežna kruta faza je hidrargilit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{Al}(\text{OH})_3$). Otopine na dijelu izoterme BC do koncentracije Na_2O od oko 38 % ravnotežna faza je $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Na dijelu izoterme CF otopine su u ravnoteži s krutom fazom sastava $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Slika 3-1. Dijagram ravnotežnog stanja sustava $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ pri $30\text{ }^\circ\text{C}$ [23]

Otopina čiji sastav odgovara točki B, gdje se sijeku dva dijela izoterme, istovremeno je u ravnoteži s dvije krute faze, i to: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Sve otopine koje se nalaze unutar područja OBMO (područje 1 na slici 3-1), iznad dijela izoterme OB prezasićene su s hidrargilitom. U ravnotežnom stanju ove otopine same izlučuju višak aluminijevog hidroksida u obliku hidrargilita. S ovakvim razlaganjem sastav otopine aluminata postepeno se približava liniji OB. Na ovoj liniji je otopina u ravnoteži i prestaje se izlučivati kristalna faza hidrargilit. Ukoliko se sastav otopine više udaljava od OB, utoliko je i više prezasićen s hidrargilitom, a ukoliko je manje postojan, utoliko se više $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ izdvaja po jedinici volumena dolazne otopine. Svako neravnotežnoj otopini u području OBMO odgovara ravnotežna otopina na izotermi OB, koja se nalazi u točki presjeka izoterme OB i pravca povučenog iz točke hidrargilita na strani $\text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ trojnog dijagrama stanja, što za više otopina čini snop pravaca koji polaze iz točke $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na dijagramu.

Sve otopine u području ispod izoterme OBCF (područje 2) nisu zasićene niti s hidrargilitom niti s natrijevim aluminatom. U ovim se otopinama aluminijev hidroksid postepeno otapa, a sastav otopina se mijenja duž linije u pravcu točke $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ do presjeka s izotermom OB. U presjeku sa OB otopina je ravnotežna i prestaje otapanje aluminijevog hidroksida. Ukoliko je po svom sastavu dolazna otopina udaljenija od izoterme OB, utoliko je otopina manje zasićena i može da otopini veće količine aluminijevog hidroksida u jedinici volumena. Natrijev aluminat se isto tako postepeno otapa u ovim otopinama sve dok se ne postigne ravnoteža. Razlika je samo u sastavima ravnotežnih otopina, koji se karakteriziraju u prvom slučaju točkama presjeka

izoterme i pravaca u smjeru točke $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a u drugom slučaju točkama presjeka izoterme i pravaca u smjeru jednog od dva aluminata ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ili $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ovisno od toga koji je od ova dva aluminata u kontaktu s polaznom nezasićenom otopinom. U prvom slučaju ravnotežne otopine će se nalaziti uglavnom na dijelu izoterme OB, a u drugom na dijelu izoterme BC ili CF.

Sve otopine aluminata u području 3 su prezasićene s natrijevim meta aluminatom $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Iz ovih otopina kristalizira hidratizirani natrijev mono aluminat, dok se ravnotežne otopine nalaze na dijelu izoterme BC.

Otopine u području 4 (trokut BMP) su prezasićene i hidrargilitom i natrijevim mono aluminatom. Bilo kojoj metastabilnoj otopini iz ovog područja odgovara jedna ista ravnotežna otopina, čiji je sastav određen točkom B.

U području 5 (CFK) otopine su prezasićene s $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Točan položaj točke C nije određen.

Sve otopine iz područja 6 (PKC) su prezasićene s $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ i $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bilo kojoj od metastabilnih otopina iz ovog područja odgovara ravnotežna otopina sastava C, zbog čega će se sastavi ovih otopina mijenjati po pravcima koji spajaju točku C s bilo kojom otopinom iz ovog područja.

Prilikom ispitivanja izotermi, ravnotežne otopine aluminata, pored toga što se dobivaju zasićenjem baznih otopina aluminijevim oksidom, mogu se dobiti i stajanjem prezasićenih otopina aluminata na danoj temperaturi. Važno je napomenuti da pojedine jako razblažene i jako koncentrirane otopine aluminata, bez obzira na prezasićenje, mogu biti veoma postojane i da stoje dugo vremena bez vidljivog razlaganja.

U praksi se obično radi s otopinama aluminata, čija je koncentracija Na_2O manja od koncentracije u točki B. Prema tome, veoma je važno poznavati osobine ovih otopina.

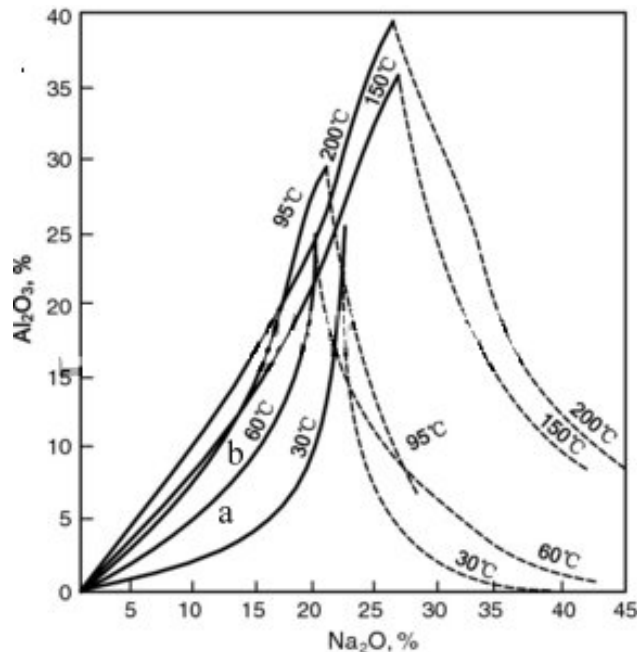
3.2 SUSTAV $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ NA 95, 150 i 200 °C

Rezultati ispitivanog sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ prikazali su da izoterme za 95, 150 i 200 °C, slika 3-2, odgovaraju izotermama na nižim temperaturama (30 i 60 °C). Porastom koncentracija Na_2O do određene granice, koja ovisi o temperaturi u otopini, povećava se ravnotežna koncentracija Al_2O_3 , a daljnjim povećanjem koncentracije Na_2O , naglo se smanjuje topljivost Al_2O_3 u Na_2O . Ova granična koncentracija baze iznosi 20,87 % za 95 °C, a oko 26 % za 150 i 200 °C. Prema tome i izoterme za 95, 150 i 200 °C se isto tako sastoje od dva dijela koji se sijeku pod oštrim kutom, čiji vrh određuje maksimalnu koncentraciju Al_2O_3 u ravnotežnim otopinama. Ovom maksimumu odgovara minimum na odgovarajućim izotermama kaustičnih odnosa.

Ravnotežna kruta faza s otopinama aluminata lijevih dijelova izotermi je hidrargilit za 95 °C i bemit za 150 i 200 °C. Prema tome, u temperaturnom intervalu od 95 do 150 °C u baznoj otopini ravnotežni kristali hidrargilita pretvaraju se u bemit, dok je iznad 150 °C stabilna kruta faza bemit. Točna temperatura ovog pretvaranja nije poznata.

Na pretvaranje hidrargilita u bemit utječe kako temperatura tako i koncentracija kaustične baze, čijim se povećanjem smanjuje temperatura pretvorbe. Točna temperatura i koncentracija baze na kojima se meta aluminat pretvara u natrijev orto aluminat isto tako nisu poznate. Kristal natrij meta aluminata $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ se potpuno dehidratizira za vrijeme 24 - 30 sati već na 100 - 102 °C, a orto aluminat iznad

450 °C. Natrijev orto aluminat je nestabilan spoj koji se lako razlaže, pri čemu nastaje natrijev meta aluminat. Već je rečeno, prilikom analize navedenih izoterma, slika 3-2, da je ravnotežna kruta faza za lijeve dijelove izoterma 150 i 200 °C - bemit, a za 30, 60 i 95 °C - hidrargilit.



Slika 3-2. Ravnotežne izoterme u sustavu $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ za 30, 60, 95, 150 i 200 °C [23, 24]

————— s hidrargilitom i bemitom
 - - - - - s natrijevim aluminatom

Ostale karakteristike ispitivanih ravnoteža mogu se najbolje uočiti ako se sve izoterme ucrtaju u jedan pravokutni koordinatni sustav, slika 3-2 te njihovom usporedbom dolazimo do sljedećih zaključaka:

- povećanjem temperature osjetno se proširuju područja nezasićenih otopina između lijevih i desnih dijelova izoterma čiji se nagibi smanjuju. Pri tome se povećavaju kutovi presjeka dijelova pojedinih izoterma, a samim tim se smanjuju zone prezasićenih otopina. Prema tome, s povećanjem temperature postižu se postojeće otopine, dok se hlađenjem vrućih otopina stvaraju prezasićene otopine, iz kojih se izdvaja jedan dio aluminijevog hidroksida;

- povećanjem temperature povećava se vrijednost oštrog maksimuma (izuzev izoterma za 60 °C). Iz toga slijedi da se intenzivnijim zagrijavanjem dobivaju otopine bogatije s Al_2O_3 ;

- povećanjem temperature maksimumi se pomiču prema većim koncentracijama Na_2O izuzev izoterma za 30 °C. Prema tome otopine s optimalnim količinama Al_2O_3 dobivaju se zajedničkim podešavanjem visoke temperature i baziciteta;

- na svakoj izotermi granična koncentracija Al_2O_3 određena je sadržajem baze u ravnotežnoj otopini. Povećanje ove količine baze uvjetuje naglo smanjenje količine glinice u otopini. Ovaj prijelaz posljedica je nagle promijene sastava krute faze.

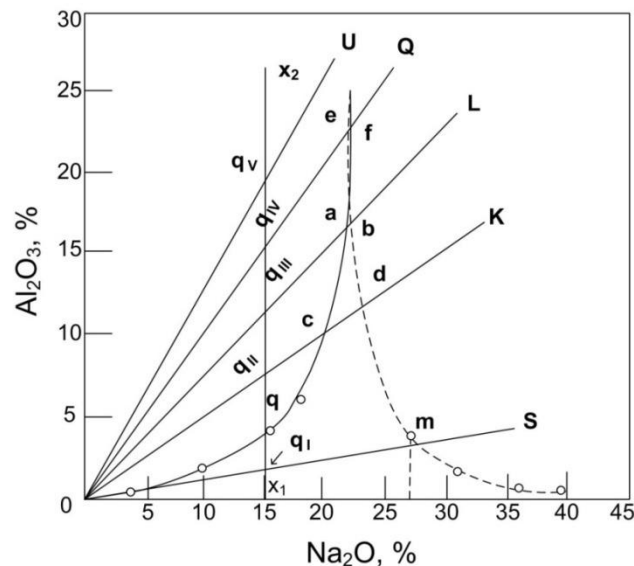
3.3 UVJETI STABILNOSTI ALUMINATNIH OTOPINA

Važno svojstvo aluminata je njihova stabilnost pri određenoj temperaturi, a da pri tome ne dolazi do izdvajanja aluminijevog hidroksida $\text{Al}(\text{OH})_3$ iz njihove otopine [23, 24]. Zbog ovisnosti njihove stabilnosti o temperaturi, a kako s vremenom ipak dolazi do promjene temperature, aluminatne otopine su nestabilne i stalno se razlažu, uz izdvajanje $\text{Al}(\text{OH})_3$ i NaOH te se na tom važnom svojstvu i zasniva Bayerov postupak proizvodnje glinice. Da bi se proces raščinjavanja vodio ispravno, treba poznavati uvjete kod kojih su aluminatne otopine stabilne, odnosno nestabilne.

Stabilnost aluminatnih otopina zavisi o više parametara od kojih su najvažniji: koncentracija otopine, kaustični odnos, temperatura i primjese.

3.3.1 Utjecaj koncentracije otopine

Linija izokaustičnih odnosa „0L“ na slici 3-3, oko koordinatnog početka, približno se poklapa s ravnotežnom izotermom [23, 24]. Na osnovu toga se zaključuje da su jako razblažene otopine slične ravnotežnim i da su postojane za vrijeme duljeg vremenskog perioda.



Slika 3-3. Određivanje postojanosti otopina aluminata prema linijama izokaustičnih odnosa i ravnotežnim izotermama [23, 24]

Ukoliko se duž „0L“ udaljavamo od koordinatnog početka, odnosno ukoliko je manje razblaženje, linija „0L“ se sve više udaljava od ravnotežne izoterme, otopina je sve više zasićena i utoliko manje postojana. S daljnjim povećanjem koncentracije, otopina aluminata s istim kaustičnim odnosom po svom sastavu približava se izotermi, a samim tim je sve manje zasićena i sve je postojanija. Postojanost otopine aluminata je promjenjiva u zoni ravnotežnih otopina, kada se mijenja njihovo razblaženje na dijelu pravca „0a“. U točki „a“, gdje pravac „0a“ siječe izotermu, otopina je već u ravnoteži i s daljnjim povećanjem koncentracije na dijelu pravca „ab“ je nezasićena, a samim time sposobna da otapa glinicu. Poslije točke „b“, otopine su ponovno nepostojane i prezasićene natrijevim aluminatom.

Ova osobina aluminata da kao nezasićeni prilikom razblaživanja prelaze u prezasićene otopine, i kao takvi, s povećanjem koncentracije - postaju sve postojaniji, jedna je od glavnih teškoća regulacije dobivanja glinice, koje je zasnovano na

razlaganju otopine aluminata. Ovdje se i kriju glavne razlike u mišljenjima i shvaćanjima o njihovoj prirodi i strukturi.

3.3.2 Utjecaj kaustičnih odnosa

U praksi, povećanjem kaustičnog odnosa, uvijek se smanjuje prezasićenje i povećava postojanost otopine. Na slici 3-3 prikazan je snop pravaca s izokaustičnim odnosima. S povećanjem kuta koji daju ovi pravci i apscisa, smanjuje se kaustični odnos. Kut θ_{UX} se po veličini nalazi blizu granične vrijednosti ($\alpha_{rs} = 58^\circ 40'$) i kaustični odnos ovih otopina na liniji „0U“ teži jedinici. Ove otopine su prezasićene za bilo koju koncentraciju, budući da se oba dva dijela izoterme nalaze (na slici 3-3) ispod pravca „0U“.

Povećanjem kaustičnog odnosa (pravci „0Q“, „0L“, „0K“ i „0S“) javljaju se ravnoteže, pa čak i nezasićene otopine. Odsječci nezasićenih otopina su sve duži ukoliko je kaustični odnos veći: „ef“ < „ab“ < „cd“ < „0m“, a smanjuju odsječci duž kojih su otopine prezasićene hidrargilitom: „0c“ < „0a“ < „0e“. Od „0d“ otopine duž pravca „0s“ (veoma veliki kaustični odnos) nijedan nije prezasićen hidrargilitom, budući da se svi nalaze ispod lijevog dijela izoterme. Oni su nezasićeni kako na hidrargilitu, tako i na natrijevom aluminatu, na dijelu „0m“. Tek kod veoma visokih koncentracija Na_2O - iza točke „m“, poslije desnog dijela izoterme, otopine su nepostojane i prezasićene natrijevim aluminatom.

Ako iz točke x_1 , na apscisi podignemo vertikalu x_1x_2 u bilo kojoj točki pravca x_1x_2 , otopina će imati istu koncentraciju Na_2O , dok će se mijenjati koncentracija Al_2O_3 , a samim tim i kaustični odnos.

Od svih točaka presjeka vertikale x_1x_2 s linijama izokaustičnog odnosa, samo se jedna točka („q^I“) nalazi ispod cijelog dijela izoterme, pa će i odgovarajuća otopina biti nezasićena s Al_2O_3 i potpuno postojana. Sve ostale točke („q^{II}“, „q^{III}“, „q^{IV}“, „q^V“) su iznad izoterme pa su odgovarajuće otopine prezasićene i nepostojane.

Stupanj nezasićenja, odnosno prezasićenja pokazatelj je postojanosti otopina ili vrsta kriterija za određivanje brzine izdvajanja aluminijevog hidroksida i otapanja u nezasićenim otopinama.

Ukoliko je otopina više prezasićena s Al_2O_3 , utoliko je veća brzina njezinog razlaganja, ako su ostali uvjeti jednaki; ukoliko otopina sadrži manje Al_2O_3 , utoliko se brže aluminijev hidroksid otapa u njoj.

S ciljem kvalitetne ocjene stupnja nezasićenja ili prezasićenja otopine, svaka otopina koristi se s određenim brojem - odnosom količina Al_2O_3 u ravnotežnoj otopini i količine Al_2O_3 u danoj otopini, kod jednake koncentracije Na_2O_k . Ovaj broj se naziva Manojev pokazatelj postojanosti otopina N_c .

U literaturi se ponekad, postojanost otopina aluminata ocjenjuje stupnjem prezasićenja η - odnosom α_{rav} (za ravnotežnu otopinu) i α_{pr} (za prezasićenu otopinu) ili odnosom koncentracija Al_2O_3 u prezasićenoj i ravnotežnoj otopini, jednadžba (3-4):

$$\eta = \frac{\alpha_{rav}}{\alpha_{pr}} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_{3pr}}{\text{Al}_2\text{O}_{3rav}} \quad (3-4)$$

Polazeći od jednadžbe za stupanj prezasićenja, Volf daje formule za određivanje vremenskog intervala τ , od pripreme do vidljivog razlaganja otopine, koji u stvari, karakterizira postojanost otopine:

$$\tau = K \frac{C \cdot \alpha_{pr}}{\eta} \quad \text{ili} \quad \tau = K \frac{C \cdot \alpha_{pr}^2}{\alpha_{rav}} \quad (3-5)$$

gdje je:

- C - koncentracija Na₂O
- K - konstanta, koja zavisi od temperature.

Vrijednost za τ je obrnuto proporcionalna stupnju prezasićenja otopine hidrargilitom, a upravo je proporcionalna kritičnoj veličini kristala, odnosno minimalnoj veličini kod koje kristali zaostaju u suspenziji u obliku sposobnom za dalji rast stabilnih centara za kristalizaciju. Navedene formule moraju se eksperimentalno provjeriti.

3.3.3 Utjecaj temperature

Na slici 3-2 vidi se kako se promjenom temperature mijenja i karakter otopine.

Tako npr. otopina sastava „a“ je prezasićena i samim tim nepostojana na 30 °C, dok na 60 °C ista otopina nije zasićena i stupanj nezasićenja se povećava daljnjim zagrijavanjem. Otopina sastava „b“ je prezasićena na 60 °C (samim tim i na 30 °C), ali je nezasićena na 95 °C i na višim temperaturama.

Promjena karaktera otopine u ovisnosti od temperature, a samim time i promjena stabilnosti uveliko se koristi u proizvodnji.

Npr. otopine aluminata koje idu na razlaganje prethodno se hlade do 50 - 60 °C (budući da su na toj temperaturi prezasićene pa se i brže razlažu), npr. čemu se po jedinici volumena dobiva više aluminijevog hidroksida. Izdvajanjem aluminijevog hidroksida u otopinu povećava se kaustični odnos, a samim tim smanjuje se stupanj prezasićenja otopine.

3.3.4 Utjecaj primjesa

Industrijske otopine aluminata uvijek sadrže primjese koje utječu na njihovu postojanost. Ispitan je utjecaj oko 50 raznih primjesa, koje se mogu podijeliti u tri grupe:

- 1) primjese koje stabiliziraju otopinu aluminata (strojno ulje, treset, natrijev sulfid i dr.);
- 2) neutralne primjese (Na₃PO₄, Na₂SO₄, C₂H₅OH i dr.);
- 3) primjese koje ubrzavaju razlaganje otopina (AlCl₃, Al₂(SO₄)₃, (NH₄)₂SO₄, Al₂(SO₄)₃·24H₂O, AlF₃·NaF, Na₂CO₃, FeSO₄ i dr.).

KLASIFIKACIJA POSTUPAKA ZA PROIZVODNJU GLINICE

Značaj aluminijskih sirovina, prisustvo različitih oblika njihovih sirovina i različiti sadržaj pojedinih komponenata u njima, rezultirali su većim brojem predloženih postupaka za proizvodnju glinice. Ipak, sve do danas, mali broj tih postupaka je našao industrijsku primjenu.

Industrijski ili poluindustrijski razvijeni postupci za proizvodnju glinice mogu se podijeliti na [23, 24]:

1. **Bazni (alkalni)**
 - a. hidrometalurški: Bayerov postupak
 - b. suhi tzv. sinter postupak
2. **Kombinirani**
3. **Kiseli** - ne primjenjuju se više zbog neekonomičnosti
4. **Elektrokemijski**, tj. postupci redukcijeskog taljenja, kao npr.
 - a. Pedersen (radio u Norveškoj preko 40 godina)
 - b. Haglund

Od navedenih postupaka najširu primjenu i najveći značaj u industrijskoj proizvodnji dobivanja glinice imaju bazni postupci pomoću kojih se danas proizvodi preko 95 % ukupne količine glinice u svijetu.

Kod **baznih postupaka** postoji veći broj postupaka od kojih su najznačajniji sljedeći: a) hidrometalurški postupak (mokri) ili tzv. Bayerov postupak i b) suhi ili tzv. sinter postupak. Osnova i jednog i drugog postupka svodi se na tretiranje polazne sirovine (boksita) natrijevim bazama (NaOH ili Na₂CO₃) u cilju prevođenja aluminijskog oksida u natrijev aluminat. Aluminatna otopina se zatim odvaja od ostatka luženja (crvenog mulja) i podvrgava procesu razlaganja uz izdvajanje krutog aluminijskog hidroksida i regeneraciju NaOH. Otopina s regeneriranom bazom se vraća u proces, dok se aluminijski hidroksid prevodi u bezvodnu glinicu.

Osnovna razlika između Bayerovog i sinter postupka je u načinu prevođenja Al₂O₃ iz polazne sirovine u aluminatnu otopinu. Kod Bayerovog postupka prevođenje aluminijskog oksida iz boksita u aluminatnu otopinu provodi se direktno luženjem boksita otopinom NaOH na povišenim temperaturama u autoklavima. Kod sinter postupka prethodno se boksit sinterira uz dodatak kreča i Na₂CO₃ pri čemu je nastali

natrijev aluminat u krutom stanju te se nakon toga otapanjem prevodi u aluminatnu otopinu.

Bazičnim sinter postupkom dobiva se glinica iz nefelina i kaolina, u industrijskim uvjetima.

Kombinirani postupci obuhvaćaju kombinaciju Bayerovog i sinter postupka i imaju za cilj da omoguće preradu niskokvalitetnih boksita ili da dovedu do smanjenja potrošnje baze. Ovi postupci su našli primjenu u industrijskoj proizvodnji glinice.

Kiselim postupcima sirovina se luži otopinama mineralnih kiselina (HCl, H₂SO₄, HNO₃ i dr.), pri čemu se glinica prevodi u otopinu soli odgovarajuće kiseline. Poslije pročišćavanja otopine provodi se taloženje odgovarajuće soli čijim toplinskim razlaganjem se omogućuje regeneracija kiselina i dobivanje bezvodne glinice.

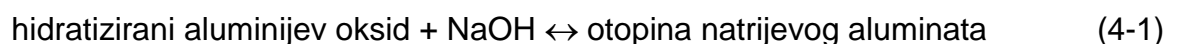
Elektrokemijski postupci ili postupci redukcijskog taljenja sastoje se u taljenju sirovine zajedno s ugljenom, pri čemu se drugi metali reduciraju do elementarnog oblika, a oksid aluminijski se prevodi u tekuću glinicu. U drugoj varijanti ovog postupka polazna sirovina se redukcijski tali uz dodatak ugljena i kreča, gdje se Fe₂O₃ reducira do metala, a Al₂O₃ se prevodi u aluminat kalcijevu trosku iz koje se glinica dobiva luženjem troske s otopinom sode. U ovim uvjetima moguće je osigurati određeni stupanj redukcije SiO₂, kada se uz trosku dobiva i fero silicij.

4.1 BAYEROV POSTUPAK ZA PROIZVODNJU GLINICE

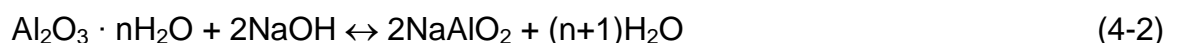
Hidrometalurški Bayerov postupak danas je osnovni i dominirajući postupak za proizvodnju glinice. Njegovom primjenom se proizvodi 90 % glinice u svijetu. Ovakva masovna zastupljenost Bayerovog postupka, prisutnog preko 100 godina u industrijskoj praksi, može se objasniti prije svega činjenicom da se u prirodi još uvijek nalaze velike količine kvalitetnih, niskosilicijalnih boksita. Za preradu takvih boksita Bayerov postupak je najekonomičniji, relativno jednostavan i osigurava proizvodnju glinice visokog kvalitete. Bayerov postupak razradio je u periodu 1887. - 1892. godine austrijski kemičar Carl Josef Bayer, po kome je i dobio ime [48-50]. Od otkrića do danas, paralelno s razvojem znanosti i tehnike, Bayerov postupak je usavršen i doveden do visokog tehničkog nivoa, s tehnološkim pokazateljima bliskim teorijskim vrijednostima.

Bit procesa se nije promijenila, ali su promjene nastale zbog usavršavanja koja je donijelo novo doba, tako da se današnji Bayerov postupak može nazvati **modificirani Bayerov postupak**, slika 4-1.

Bayerov postupak je zatvoreni ciklus u odnosu na cirkulaciju otopine (baze), slika 4-1, čija je osnova u odvijanju procesa koji karakterizira povratna reakcija [23, 24]:



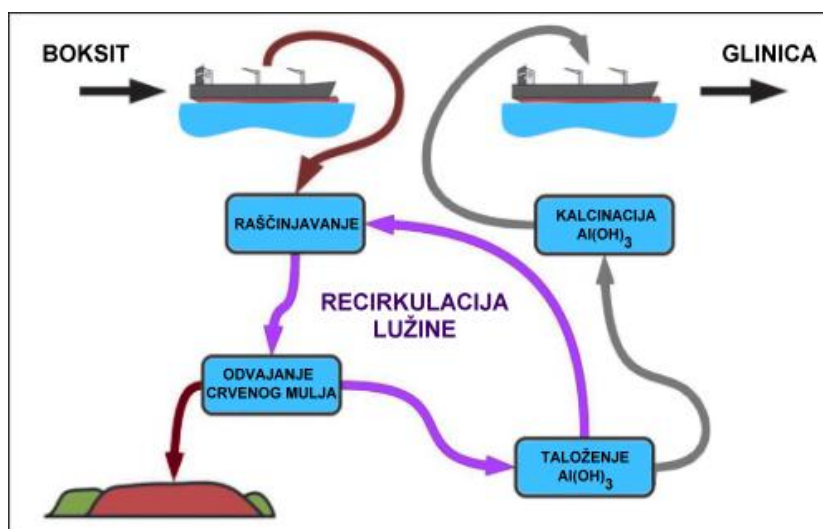
ili



Bayerov postupak raščinjavanja boksita za dobivanje glinice temelji se na topljivosti aluminijeve komponente iz boksita u vrućoj otopini NaOH, pri čemu nastaje topljivi natrijev aluminat NaAlO₂ i netopljivi ostatak sastavljen iz željezne, silicijeve i

titanove komponente koji se naziva "crveni mulj". Cilj je otopiti što više glinice, a što manje oksida, a to se postiže s jako bazičnom otopinom!

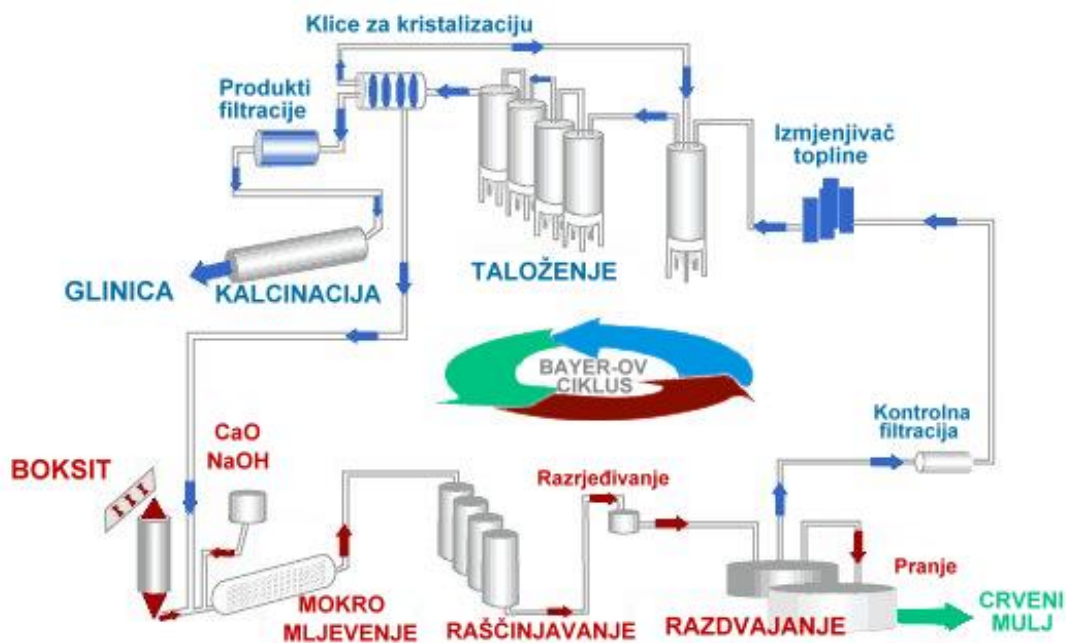
Prosječni sastavi boksita koji se mogu uspješno prerađivati Bayerovim postupkom su: 46 - 65 % Al_2O_3 , < 5 % SiO_2 , 12 - 18 % Fe_2O_3 i 1 - 4 % TiO_2 .



Slika 4-1. Pojednostavljena shema Bayerovog postupka [51]

4.1.1 Tehnološka shema Bayerovog postupka

Pri luženju boksita ravnoteža navedenih reakcija (4-1) i (4-2) pomaknuta je s lijeva na desno, a pri razlaganju aluminatne otopine zdesna na lijevo. Pored ovih navedenih osnovnih procesa raščinjavanja i razlaganja, Bayerov postupak se sastoji od niz drugih procesa i operacija prikazanih na slici 4-2.

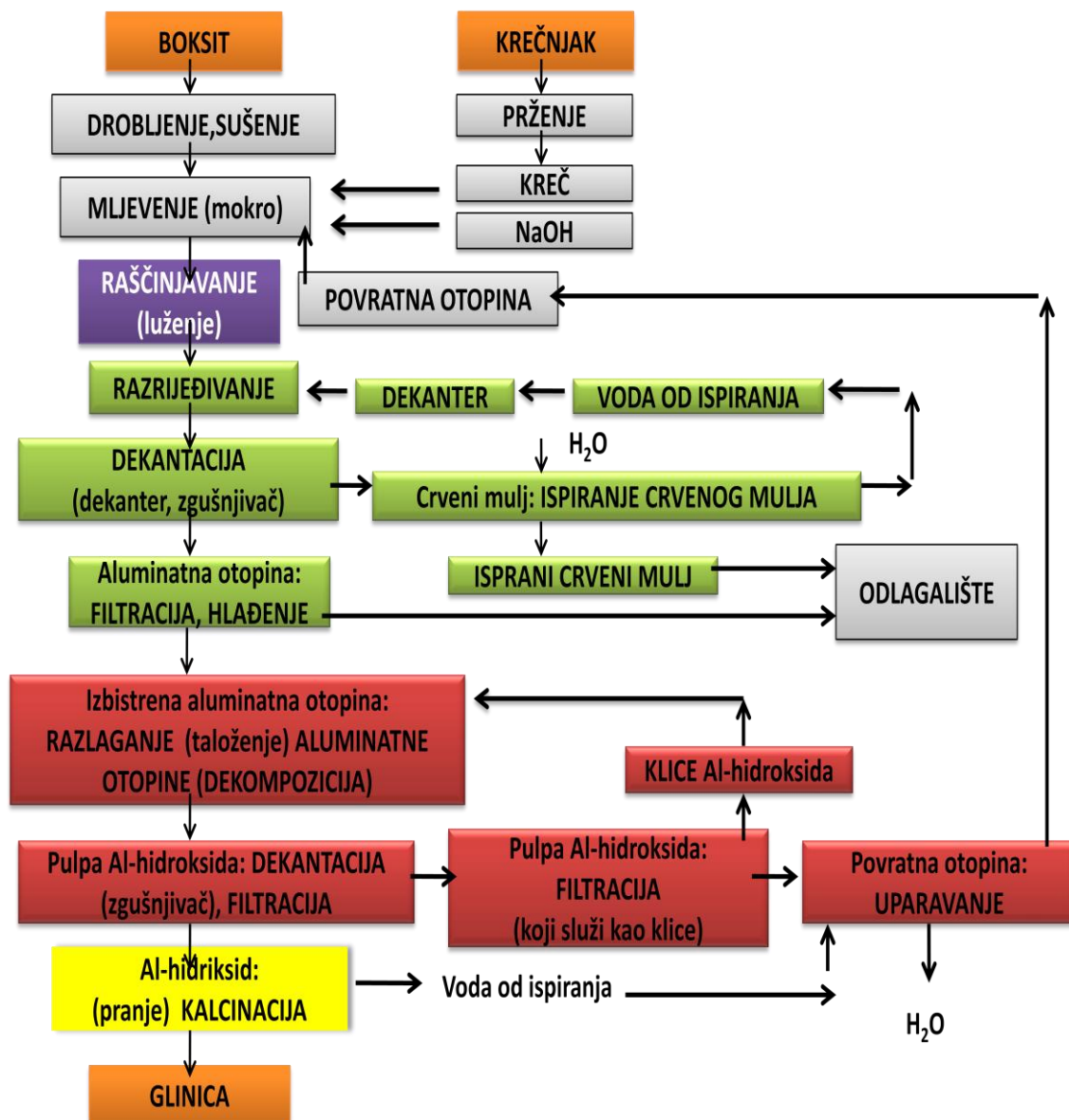


Slika 4-2. Shematski prikaz Bayerovog postupka s osnovnim tehnološkim fazama postupka [52]

Iz slike 4-2 uočavaju se osnovne tehnološke faze Bayerovog postupka:

1. proces pripreme boksita za raščinjavanje,
2. proces raščinjavanja ili luženja,
3. proces razblaživanja, odvajanja i ispiranja crvenog mulja,
4. proces taloženja $\text{Al}(\text{OH})_3$ te
5. proces dehidratacije i kalcinacije $\text{Al}(\text{OH})_3$ i dobivanja glinice kao $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Pored gore navedenih osnovnih tehnoloških faza Bayerov postupak se sastoji i niz drugih procesa i operacija prikazanih na slici 4-3. Na slici 4-3 prikazana je razrađena principijelna shema s procesima i operacijama prisutnim u industrijskoj praksi, s naglaskom da se u pojedinim postrojenjima može razlikovati u nekim manje bitnim detaljima.



Slika 4-3. Shema Bayerovog postupka

4.1.1.1. Proces pripreme boksita za raščinjavanje

Boksit se prvo pere te mehanički drobi na granulaciju manju od 30 mm u čekičnim drobilicama, a zatim po potrebi suši [52]. Sušenje nije uvijek potrebno (ovisno o vrsti i kvaliteti boksita), ali ga je dobro provesti (rotacijske peći na 450 °C). Pri sušenju istjeruju se vlaga i organske tvari, koje bi inače stvarale poteškoće pri filtraciji, a i otežavale mljevenje koje je nužno za uspješno odvijanje procesa.

Zatim slijedi miješanje s povratnom otopinom (ili bazom za raščinjavanje, NaOH) te mokro mljevenje u kugličnim mlinovima radi postizanja promjera čestica manjih od 315 μm. Ova faza usitnjavanja je neophodna jer povećava kontakt između otopine i boksita i na taj način olakšava sljedeću fazu raščinjavanja. Reciklirana otopina dolazi iz faze filtracije nakon taloženja hidrata. Otopina se prije mljevenja obogaćuje sodom NaOH i vapnom CaO da bi kao takva bila „agresivnija“ u sljedećoj fazi raščinjavanja.

Stalno recikliranje otopine je izvor za sinonim za Bayerov postupak: eng. „Bayer Cycle“, odnosno „Bayerov ciklus (krug)“. Nastala boksitna smjesa (pulpa, suspenzija) je crvena suspenzija koja dalje ide u fazu raščinjavanja.

4.1.1.2 Proces raščinjavanja ili luženja

Ova faza je još poznata i pod imenom **ekstrakcija, otapanje, izluživanje te digestija**.

Točno određeni omjer samljevenog boksita (gibsit, bemit i dijaspor) dovedenog iz prethodne faze i vruće otopine povratne baze NaOH (s 200 - 300 g/dm³ Na₂O_{uk}, 18 - 45 g/dm³ Na₂O_{kar} i $\alpha_k = 3,0 - 3,8$) odvodi se centrifugalnom pumpom u autoklave, gdje se boksit, zavisno od mineraloškog sastava raščinjava s NaOH na 150 - 250 °C. Pri tome aluminij prelazi u otopinu kao aluminat (prezasićena otopina natrijevog aluminata), a neizreagirani ostatak čini crveni mulj. U otopini natrijevog aluminata sadržano je: 180 - 280 g/dm³ Na₂O_k, 190 - 290 g/dm³ Al₂O₃, pri $\alpha_k = 1,5 - 1,75$.

Raščinjavanje se provodi u autoklavu, traje nekoliko sati (oko 8 sati), a uvjeti unutar autoklava (kaustična koncentracija, temperatura i tlak) postavljeni su u skladu sa svojstvima boksita. Prvih nekoliko autoklava služi za predgrijavanje, a ostali u kojima se provodi raščinjavanje, imaju radnu temperaturu od oko 140 °C (za boksite s visokim sadržajem gibsit), odnosno 200 - 280 °C (za bemite). Tlak nije izričito važan za proces, ali je definiran tlak zasićenja pare. Pri 240 °C, tlak je oko 3,5 MPa [1, 23, 24, 52]. Autoklavi imaju i miješalice da ne bi došlo do taloženja crvenog mulja, tako da u autoklavu stalno postoji suspenzija.

Nakon raščinjavanja boksita, u autoklavu zaostaje kruti ostatak tzv. crveni mulj čije su glavne komponentne Fe₂O₃, kiseli meta titanat, permutit i ne otopljeni aluminijevi oksihidrati te aluminatna otopina.

Kakvoća boksita varira od sadržaja aluminijevih minerala, tj. od sadržaja samog aluminija kao Al₂O₃ i ostalih sastojaka, od kojih je od posebnog značenja sadržaj silicijeve komponente izražene kao SiO₂. Za praktičnu primjenu Bayerovog postupka sadržaj SiO₂ u boksitu ne smije prelaziti 5 (3) %. Djelovanjem NaOH na silikatnu komponentu nastaje teško topljivi natrijev alumosilikat Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O (permutit) što je vrlo štetno i nepogodno za proces dobivanja glinice, jer se pri tome gubi i dio NaOH kao reagensa za raščinjavanje i dio aluminija iz boksita iz kojega nastaje topljivi NaAlO₂ kao korisna komponenta.

Najpogodniji oblik aluminijeva minerala u boksitu je hidrargilit Al(OH)_3 , međutim on je najmanje zastupljen i najčešći oblici su bemit i dijaspor. Proces raščinjavanja boksita može se prikazati reakcijama (4-3) - (4-6) [1, 23, 24, 53]:

Za gipsit:



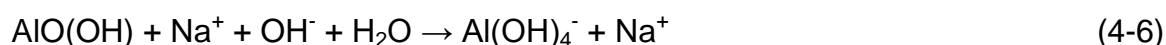
ili



Za bemit i dijaspor:

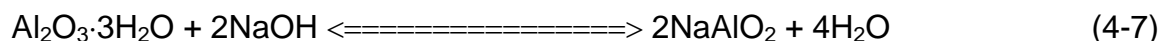


ili



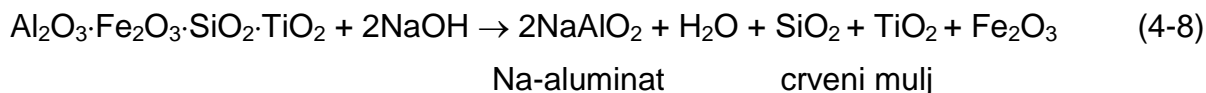
U slučaju da boksit sadrži velike količine silicija, gubitak glinice tijekom postupka se povećava. Sveukupne reakcije u fazi raščinjavanja mogu se prikazati reakcijama (4-7) i (4-8):

grijanje



hlađenje i razrjeđivanje

ili:



Zbog jednostavnosti uzima se da nastaje NaAlO_2 iako postoje i drugi složeniji oblici, kao što su $\text{Na}_2\text{Al(OH)}_5$, $\text{Na}_3\text{Al(OH)}_6$ i dr.

4.1.1.3 Proces razblaživanja, odvajanja i ispiranja crvenog mulja

Suspenzija se nakon luženja prvo hladi u nizu ekspandera do temperature koja odgovara naponu vodene pare ekvivalentne atmosferskom tlaku, a potom se razrjeđuje (razblažuje) vodom od ispiranja crvenog mulja do koncentracije 120 - 160 g/dm³ Na₂O i 110 - 165 g/dm³ Al₂O₃. Razblažena suspenzija upućuje se na odjeljivanje crvenog mulja.

U ovoj fazi se provodi odjeljivanje crvenog mulja iz zasićene aluminatne otopine dekanacijom (taloženjem) u dekanterima (zgušnjivačima). Kemijski aditivi (flokulanti) se dodaju da bi se potpomogao proces taloženja. Temperatura u dekanteru ne smije pasti ispod 95 °C, jer bi već tada ovdje došlo do taloženja Al(OH)_3 . U dekanteru se lužina bistri 20 - 24 sata. Ako bi slučajno i došlo do sniženja temperature, odmah se mora povećati kaustični odnos na 2,0 da ne dođe do taloženja. Takav kaustični odnos omogućava da se hidrat ne izlučuje čak i kod 90 °C.

Crveni mulj se s dna dekantera odvodi u niz posuda za pranje (ispiranje) gdje se višestruko ispiru vodom od zaostale NaOH i potom ispran, deponira na odlagalište (npr. na more u veliku dubinu). Aluminatna otopina dobivena dekantacijom kao preliv u dekanteru, ide na filtraciju i kroz niz sigurnosnih filtera u cilju izdvajanja mehanički

pristiglih čestica crvenog mulja. Otopina se hladi u izmjenjivačima topline do 55 - 65 °C (pri čemu se istovremeno zagrijava povratna otopina prije uparavanja), razrjeđuje s vodom iz faze ispiranja crvenog mulja i zatim šalje na razlaganje u cilju dobivanja krutog aluminijevog hidroksida.

4.1.1.4 Proces taloženja $Al(OH)_3$

Prije razlaganja aluminatna otopina se miješa s povratnim $Al(OH)_3$, čije čestice služe kao klice za kristalizaciju i na toj osnovi ubrzavaju proces. Razlaganje se izvodi laganim miješanjem i ravnomjernim hlađenjem otopine do temperature od 42 - 46 °C i $\alpha_k = 3,0 - 3,8$.

4.1.1.5 Proces dehidracije i kalcinacije $Al(OH)_3$ i dobivanje glinice ($\alpha-Al_2O_3$)

Proces kalcinacije aluminijevog hidroksida je završna faza u tehnologiji proizvodnje glinice kako po Bayerovom postupku, tako i po bilo kojem drugom postupku za proizvodnju glinice. Proces kalcinacije aluminijevog hidroksida provodi se na povišenim temperaturama u cilju dobivanja nehigroskopskog oksida aluminija, pogodnog za elektrolitičko dobivanje aluminijuma - glinice.



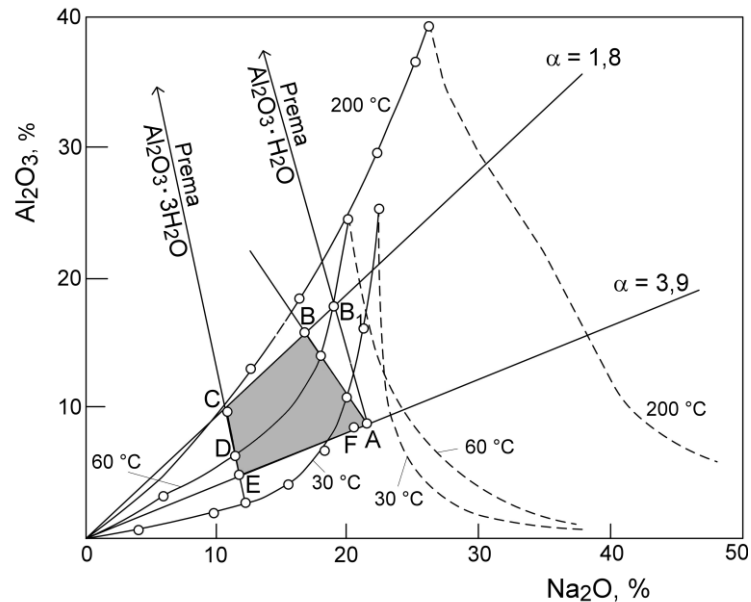
Slika 4-4. Izgled industrijske glinice [54]

4.1.2 Ciklus Bayerovog postupka u sistemu $Al_2O_3 - Na_2O - H_2O$

Kod proizvodnje glinice po Bayerovom postupku aluminatna otopina prolazi kroz sljedeće osnovne tehnološke faze: *izluživanje, razrjeđivanje, razlaganje i uparavanje*.

Na granici između svake od ovih faza mijenjaju se temperatura, koncentracija i kaustični odnos otopine natrijevog aluminata. Ovo bitno utječe na zasićenje otopine i njezinu postojanost. Uspješno podešavanje zasićenja aluminatne otopine je najvažniji uvjet za uspješno vođenje procesa dobivanja glinice.

Na slici 4-5 prikazan je ciklus Bayerovog postupka u sistemu $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. Ciklus počinje luženjem boksita povratnom alkalnom otopinom. Sastav ove otopine prikazan je u dijagramu točkom „A“, koja leži u području razblaženih otopina. Točkom „A“ prikazana je neka povratna baza, određenog sastava. Iz točke „A“ vidi se da otopina nije zasićena s $\text{Al}(\text{OH})_3$ na 30°C i da je na toj temperaturi stabilna. To sigurno znači da će biti stabilna i na temperaturi izluživanja od 200°C , što ukazuje da će se aluminijev hidroksid iz boksita raščinjavati s tom otopinom.



Slika 4-5. Ciklus Bayerovog postupka u sustavu $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ [23]

Kako se Al_2O_3 otapa, ta figurativna točka „A“ pomiče se prema gore i lijevo, jer se lužina obogaćuje s Al_2O_3 , a relativno malo siromaši na sadržaju Na_2O . Kada bi se otapanje provodilo na temperaturi od samo 30°C , brzo bi se došlo do krivulje zasićenja, pa se zato temperatura mora povisivati. Povišenjem temperature aluminijev hidroksid iz boksita može se dalje otapati. Temperatura izluživanja mora biti viša što je koncentracija NaOH u povratnoj lužini niža.

Luženjem aluminijskog boksita, glinica prelazi u otopinu, a sastav otopine mijenja se od točke „A“ prema točki „B“. Kaustični odnos otopine pri luženju se smanjuje (u danom slučaju od 3,9 na 1,8).

Otopina u točki „B“ je nazasićena glinicom na temperaturi od 200°C , ali je prezasićena u odnosu na izotermne na 30°C i 60°C . Linija „AB“ po kojoj se mijenja sastav otopine u toku luženja, naziva se *linija luženja*. Ona je usmjerena prema točki $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na ordinati kada se luži hidrargilitni boksit, a prema točki $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kada se luži bemitni ili dijasporov boksit. U prikazanom slučaju linija „AB“ odgovara luženju hidrargilitnog boksita, a linija „AB₁“ luženju monohidratnog boksita (bemit ili dijaspor).

Poslije luženja otopina se razblažuje. Sastav otopine mijenja se od točke koja odgovara sastavu otopine na kraju luženja („B“ ili „B₁“) do točke „C“, pri konstantnom kaustičnom odnosu. Linija „BC“ karakterizira promjenu sastava otopine za vrijeme razrjeđivanja i naziva se *linija razrjeđivanja*. Otopina u točki „C“ nalazi se na temperaturi od $95 - 100^\circ\text{C}$, što znači da je u tim uvjetima otopina postojana.

Miješanjem aluminatne otopine s klicama $\text{Al}(\text{OH})_3$ mijenja se kaustični odnos, zbog toga što se s neispranim klicama u sistem unosi i izvjesna količina matične otopine

s visokim kaustičnim odnosom. Sastav otopine se u ovom slučaju mijenja od točke „C“ do točke „D“, linija „CD“ se naziva *linijom dodavanja klica*.

Pri razlaganju aluminatna otopina se hladi do temperature ispod 50 °C i prelazi u područje prezasićenih otopina. Prezasićena otopina se hidrolitički razlaže, što dovodi do smanjenja sadržaja Al_2O_3 u njoj i povećanja kaustičnog odnosa. Promjena sastava otopine za vrijeme razlaganja dobiva se kada se točka „D“, sa sadržajem Al_2O_3 na ordinati koji odgovara trihidratu aluminija, spoji do presjeka s linijom kaustičnog odnosa, gdje se razlaganje završava. To je u promatranom slučaju točka „E“, pri kaustičnom odnosu od 3,9. Linija „DE“ po kojoj se mijenja sastav otopine za vrijeme razlaganja naziva se *linija razlaganja*.

U cilju zatvaranja Bayerovog ciklusa preostaje uparavanje matične otopine. U tijeku uparavanja koncentracija otopine raste pri konstantnom kaustičnom odnosu, a sastav otopine mijenja se od točke „E“ do točke „F“. Linija „EF“ po kojoj se mijenja sastav otopine u tijeku uparavanja naziva se *linijom uparavanja*.

Kako se sastav aluminatne otopine poslije uparavanja (točka „F“) razlikuje od sastava polazne otopine koja se koristi za luženje boksita (točka „A“), nužno je u cilju zatvaranja Bayerovog ciklusa izvršiti korekciju sastava otopine dodatkom svježih količina NaOH. To mijenja njezin sastav po liniji „FA“ koja se naziva *linijom korekcije*. Na ovaj način je zatvoren Bayerov ciklus i otvorene su mogućnosti za novi. Osjenčana površina na slici 4-5 „ABCDEFA“ izražava područje efikasnosti Bayerovog postupka. Što je površina veća efikasnost postupka je veća i obrnuto.

4.1.3 Proces pripreme boksita za raščinjavanje

Polazna sirovina, s dodatkom (ili bez dodatka) kreča, prethodno se priprema drobljenjem i mljevenjem u cilju njezinog usitnjavanja [1, 23]. Mljevenje je obično mokro u suspenziji s alkalnom povratnom otopinom.

Priprema boksita je značajan dio tehnologije Bayerovog postupka. U ovisnosti od mineraloškog sastava boksita, njegovih fizičko - mehaničkih osobina i kemijskog sastava, priprema boksita može biti različita. Pod pripremom boksita za Bayerov postupak podrazumijevaju se, u širem smislu, sljedeće operacije:

- skladištenje i homogenizacija,
- obogaćivanje,
- usitnjavanje (drobljenje i mljevenje) te ako je potrebno
- sušenje i prženje.

4.1.3.1 Skladištenje i homogenizacija

U zavisnosti od toga kako se boksit doprema do tvornice, vlakom ili brodovima, omogućuje se različitim transportnim sredstvima njegovo dopremanje do skladišnog prostora, koji može biti otvoren ili zatvoren. Kod većih tvornica u kojima se godišnje preradi preko milion tona boksita, obično se za skladištenje i homogeniziranje koristi „beding“ sistem, a kod manjih pogona sistem „grafernog“ tipa [23, 24].

Ako se doprema boksit iz različitih rudnih ležišta moguć je i njegov različit sastav. Da se uvjeti luženja ne bi stalno mijenjali, potrebno je provoditi njegovu homogenizaciju. Homogenizacija boksita se izvodi u skladištima na taj način što se u ravnomjernim slojevima, na tzv. rudnu gredu, horizontalno nanose slojevi različitih boksita, a sa grede

se, tako raspoređen boksit, skida vertikalno. Ovim se omogućava da se istovremeno i ravnomjerno uzimaju količine različitih boksita dopremljenih u skladište. Bolja homogenizacija se postiže kod „beding” skladišta zbog toga što se posebnim strojem pri čeonom skidanju šarže vrši dodatno homogeniziranje.

4.1.3.2 Obogaćivanje boksita

Kako u svjetskim rezervama još uvijek ima kvalitetnih boksita tako se i obogaćivanje boksita relativno rijetko koristi. Ipak ima rezervi sa manje kvalitetnim boksitima gdje se provodi prethodno obogaćivanje u cilju dobivanja boljih pokazatelja u Bayerovom postupku.

Ne postoji univerzalni postupak za obogaćivanje boksita, već je on ovisan od konkretnog tipa, odnosno kemijskog sastava te fizikalno - mineraloških karakteristika boksita. Za obogaćivanje boksita koriste se kemijske, gravitacijske, flotacijske, magnetske i druge metode, čija kombinacija za pojedine vrste boksita predstavlja složen tehnološki postupak, što u velikoj mjeri utječe na cijenu dobivene glinice.

Jedan od načina obogaćivanja boksita je i npr. pranje protočnom vodom u cilju otklanjanja finog mulja koji sadrži organske materije i glinu. Ovaj proces se provodi na mjestu dobivanja boksita. Nekad je potrebno njegovo sušenje u cilju otklanjanja vlage [1, 23].

4.1.3.3 Usitnjavanje boksita

Homogenizirani boksit sa skladišta se uvodi u tehnološki proces njegove prerade. Prva operacija kojoj se podvrgava boksit je drobljenje [23, 55]. Boksit se drobi u drobilicama čekićarkama ili na drobilicama sa šipkama velikog kapaciteta. Ovako izdrobljena sirovina se transportira transportnim trakama do prihvatnog bunkera iz koga ide na sljedeću operaciju, koja u ovom slučaju predstavlja drugi stupanj usitnjavanja tj. operaciju mljevenja. Izdrobljeni boksit se melje u cilindričnim mlinovima sa šipkama ili s kuglama na mokro, tako da se u procesu mljevenja istovremeno priprema suspenzija za narednu operaciju - luženje. Poslije mljevenja suspenzija se upućuje u klasifikatore gdje se odvajaju krupnije čestice koje nisu dovoljno samljevene i iste se vraćaju ponovo u proces mljevenja. Kao klasifikatori se koriste hidrocikloni ili mehanički klasifikatori - vibrosita. Hidrocikloni se češće primjenjuju jer su većeg kapaciteta, jednostavnije konstrukcije i zato zahtijevaju manji radni prostor. Samljeveni boksit u obliku suspenzije, s obzirom da je mljevenje provedeno na mokro, upućuje se na luženje u cilju prevođenja korisne komponente - aluminijevog oksida u otopinu.

4.1.4 Proces raščinjavanja ili luženja

Pod luženjem boksita podrazumijeva se proces prevođenja Al_2O_3 u otopinu čija je osnova reakcija između hidratiziranih oksida aluminija iz boksita i NaOH, uz nastajanje otopine natrijevog aluminata. Radi stvaranja neophodnih kinetičkih uvjeta za zadovoljavajuću brzinu reakcije, proces se izvodi pri povišenim temperaturama i tlakovima, koje osigurava priprema autoklava [23].



Slika 4-6. Tvornica za dobivanje glinice, Yarwun, Queensland, Australia [56]

4.1.4.1 Kemijsko ponašanje komponenata boksita u procesu luženja

Kao što je poznato boksiti u svom sastavu sadrže minerale sljedećih osnovnih metala: aluminija, željeza, silicija, titana, kadmija i magnezija, a uz njih u malim količinama su prisutne i određene primjese, kao što su npr. organske tvari i spojevi sumpora, fosfora, vanadija, galija, kroma i drugim elemenata.

Ponašanje aluminija

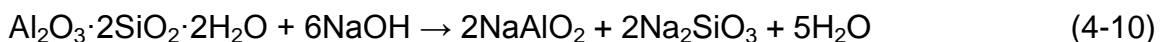
U boksitima aluminij je uglavnom prisutan u obliku hidratiziranih oksida, koji u procesu luženja reagiraju s NaOH stvarajući lako topljivi natrijev aluminat NaAlO_2 koji prelazi u otopinu [23, 24]. Nastajanje natrijevog aluminata iz hidrargilita odvija se prema reakcijama (4-3) i (4-4), dok se za bemit i dijaspor odvija prema reakcijama (4-5) i (4-6).

Ponašanje silicija

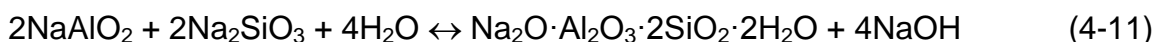
Silicij je u boksitima prisutan u obliku oksida SiO_2 , koji može biti slobodan (kao kvarc i opal) ili vezan u kaolinu i drugim alumosilikatima [23, 24]. U uvjetima izvođenja procesa luženja boksita silicijev dioksid reagira s NaOH stvarajući otopinu natrijevog silikata, prema reakciji (4-9) ili (4-10):



ili



Poslije prevođenja u otopinu natrijev silikat reagira s prisutnim natrijevim aluminatom stvarajući netopljivi spoj natrijev alumosilikat $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (permutit) koji se odvaja kao talog prema reakciji (4-11):



Natrijev alumosilikat se ne otapa u natrij aluminatnoj otopini zbog čega pada kao talog i na taj način pročišćava otopinu od silicija (desilifikacija). Istovremeno, kako se vidi iz reakcije (4-11), nastajanje natrijevog alumosilikata vezano je za gubitak glinice i baze. Ovi gubici su veći što je sadržaj otopljenog silicija u boksitu veći.

Teorijski, svaki postotak SiO₂ koji se nalazi u boksitu veže 8,5 kg Al₂O₃ i 6,65 kg Na₂O na 1 tonu boksita koji se prerađuje. Zbog toga se u Bayerovom postupku prerađuju boksiti koji sadrže oko 5 % SiO₂. Tehnološki je moguća prerada i boksita s većim sadržajem SiO₂, međutim, s ekonomskog stanovišta prerade takvih boksita to nije povoljno.

Ocjena kvalitete i upotrebljivost boksita za dobivanje glinice po Bayerovoj tehnologiji ne može se procijeniti samo na osnovu kvantitativnog sadržaja SiO₂, već je potrebno poznavati i njegov mineraloški sastav, veličinu čestica i uvjete luženja polazne sirovine (kao što su npr. temperatura i koncentracija otopine za luženje).

Ponašanje željeza

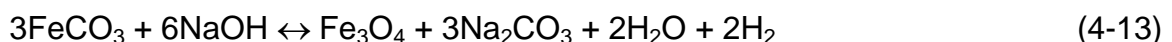
Na osnovu dosadašnjih rezultata kemijsko ponašanje željeza u procesu luženja detaljno je proučeno i može se zaključiti da željezo ne prelazi u aluminatnu otopinu, već da nezavisno od mineraloškog oblika u kojem se nalazi u boksitu, ostaje u krutom ostatku tzv. crvenom mulju, čiji naziv i potječe od crvene boje željeznih oksida [23, 24]. Željezni minerali se ipak u procesu luženja različito ponašaju. Hematit α-Fe₂O₃, osnovni mineral željeza u boksitu, ne reagira s NaOH i praktički ostaje nepromijenjen za vrijeme luženja. Na isti način se ponaša i magnetit Fe₃O₄.

Hidratizirani oksidi, kao npr. hidratizirani hematit Fe₂O₃·H₂O, limonit (FeO(OH)·nH₂O) i getit α-FeOOH u istim uvjetima dehidratiziraju i prelaze u bezvodni oksid. Do dehidratacije dolazi pri zagrijavanju suspenzije pri temperaturama većim od 100 °C, a nastali bezvodni Fe₂O₃ se raspada na veoma sitne čestice. Za razliku od oksida nastalog dehidratacijom hematita, oksid željeza dobiven dehidratacijom limonita i getita ponovo hidratizira za vrijeme odvajanja i ispiranja crvenog mulja, zbog čega takav mulj bubri i teško se odvaja od tekuće faze.

Od hidratiziranih željeznih alumosilikata najčešće je u boksitu zastupljen šamozit (Fe⁺⁺,Mg,Fe⁺⁺⁺)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH,O)₈ ili FeO·Al₂O₃·3SiO₂·4H₂O, koji se u procesu luženja potpuno razlaže i pri čemu nastaje natrijev alumosilikat, fino dispergirani magnetit i vodik. Nastajanje magnetita i vodika odvija se oksidacijom prethodno nastalog oksida dvovalentnog željeza, što se vidi iz reakcije (4-12). Ova reakcija je uzrok što se za vrijeme luženja boksita s puno šamozita u autoklavu naglo poveća tlak.



Siderit FeCO₃ se pri luženju brzo razlaže uz nastajanje magnetita i vodika, prema reakciji (4-13). Velike količine siderita u boksitu također dovode po povećanja tlaka u autoklavima za vrijeme procesa luženja.



Ponašanje titana

Boksiti bemitno - dijaspornog tipa sadrže u prosijeku oko 2 % TiO_2 , dok boksiti hidrargilitnog tipa oko 3 % TiO_2 . Mineraloški oblik titana u boksitima nije jednoznačno određen, a u literaturi su poznati sljedeći minerali:

- rutil α - TiO_2 i anatas β - TiO_2 (kristalne modifikacije TiO_2),
- perovskit CaTiO_3 ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$),
- ilmenit FeTiO_3 ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$),
- titanit CaTiSiO_5 ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$) i dr.

Prema nekim istraživanjima titan koji je u boksitima obično prisutan u obliku TiO_2 , pri autoklavnom luženju boksita stvara netopljivi meta titanat natrija NaHTiO_3 , prema reakciji (4-14):



Natrijevom titanatu nastalom luženjem TiO_2 s NaOH pripisuju se različiti sastavi: $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{TiO}_2$ itd.

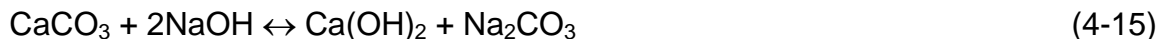
Gore navedeni minerali titana različito se ponašaju u procesu luženja ovisno o uvjetima u autoklavu. Izluživanje ovih minerala raste s porastom temperature, koncentracije NaOH i vremena luženja. Dokazano je da najstabilniji kristalni TiO_2 s rešetkom tipa rutila (tetragonska) s otopinom NaOH reagira sporo i malo [23].

Tako npr. TiO_2 za vrijeme luženja dovodi do gubitka NaOH , pri čemu se na 1 kg TiO_2 sadržanog u boksitu gubi 0,387 kg Na_2O . Međutim, zbog relativno niskog sadržaja TiO_2 u boksitu i činjenice da on u procesu luženja nepotpuno reagira s NaOH , može se zaključiti da njegov utjecaj na gubitak baze nije značajan [23]. Veći i značajniji utjecaj TiO_2 pokazao se na brzinu i stupanj izluživanja glinice i dijasporovih boksita. To proizlazi od tuda što nastali natrijev titanat stvara netopljive opne oko zrna dijaspora.

Ponašanje karbonata

Boksiti najčešće sadrže sljedeće karbonate: kalcit CaCO_3 , magnezit MgCO_3 i siderit FeCO_3 [23]. U uvjetima luženja boksita ovi karbonati reagiraju s NaOH , pri čemu nastaje natrijev karbonat Na_2CO_3 i odgovarajući hidroksid.

Kalcijev karbonat CaCO_3 (kalcit) reagira po povratnoj reakciji (4-15):

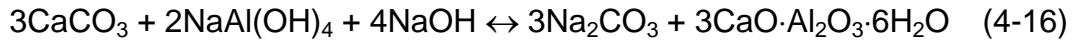


Smjer odvijanja reakcije ovisi od odnosa topljivosti CaCO_3 i Ca(OH)_2 , tj. radnih uvjeta izvođenja procesa. Pri niskim temperaturama topljivost CaCO_3 je manja od topljivosti Ca(OH)_2 , pa će se u tim uvjetima reakcija odvijati s desna na lijevo, u smislu kaustifikacije sode i regeneracije NaOH . Povećavanjem temperature konstanta ravnoteže za reakciju s lijeva na desno raste, što dovodi do početka odvijanja reakcije u obrnutom smjeru. Na temperaturi od 200 °C konstanta ravnoteže za reakciju (4-15) ima vrijednost $K=1$.

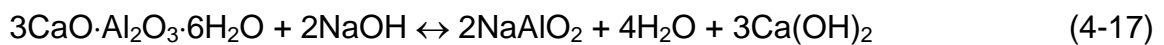
Povećanje koncentracije NaOH u otopini također dovodi do smanjenja topljivosti Ca(OH)_2 , odnosno povećanja ravnoteže reakcije s lijeva na desno. Rezultati pokazuju

da u uvjetima luženja bemitno - dijaspornih boksita praktično sav kalcit reagira s otopinom NaOH.

Kalcit se razlaže i u kontaktu sa slabo zagrijanom aluminatnom otopinom, kao npr. pri postupku mljevenja boksita. Razlaganjem nastaje natrijev karbonat Na_2CO_3 i hidratizirani trikalcijev aluminat $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prema reakciji (4-16):



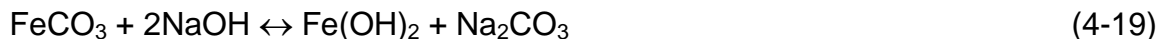
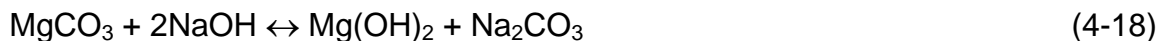
Navedena reakcija je povratna, a smjer njenog odvijanja ovisi o sastavu otopine i temperaturi. Pri nižim temperaturama (do $150\text{ }^\circ\text{C}$) reakcija (4-16) se odvija s lijeva na desno, dok pri višim temperaturama trikalcijev aluminat reagira s NaOH prema reakciji (4-17):



I u ovom slučaju reakcija je povratna, a smjer njenog odvijanja ovisi o koncentraciji otopine i temperaturi. S lijeva na desno, u smislu otapanja trikalcijevog aluminata, osigurava se pri temperaturama višim od $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Iz svega proizlazi da se pri mokrom mljevenju boksita kalcit potpuno razlaže uz nastajanje $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ koji se za vrijeme luženja razlaže na kreč $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (kalcijev hidroksid) i otopinu natrijevog aluminata.

Magnezit i siderit u procesu luženja također reagiraju s NaOH, prema reakcijama (4-18) i (4-19):



Karbonati su štetne primjese u boksitima i kao takve povećavaju gubitak aktivne baze. Pored toga, dovode do kristalizacije sode u aluminatnoj otopini, koja se u procesu uparavanja povratne otopine izdvaja na grijačima, što otežava prijenos topline preko grijača na otopinu, odnosno zahtijeva čišćenje uparivača.

Ponašanje sulfida

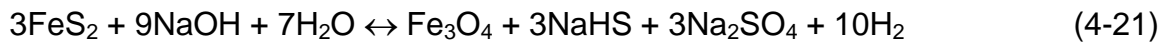
U boksitima je sumpor uglavnom prisutan u obliku sulfida [23]:

- pirit - FeS_2 s kubičnom kristalnom rešetkom,
- markazit - FeS_2 s ortorompskom kristalnom rešetkom i
- melnikovit (*eng.* "Melnikovite"), amorfni FeS_2 .

Pored sulfida u manjim količinama sumpor je prisutan i u obliku sljedećih sulfata: melanterit $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, gips $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i jarozit $\text{KFe}_3^{3+}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$.

U boksitima s izrazitim sadržajem pirita sadržaj sumpora može biti 6 - 8 %, u nekim slučajevima čak do 25 %.

U procesu luženja navedeni sulfidi reagiraju s NaOH, pri čemu nastaju alkalni hidratizirani sulfidi, sulfiti i sulfati, praćeni izdvajanjem plinovitog vodika. Reakcije (4-20 i 4-21) prikazuju reakcije luženja pirita:



Prevođenje sumpora u otopinu ovisi o mineraloškom obliku sumpora, njegovom sadržaju u boksitu, temperaturi i sastavu aluminatne otopine. Uglavnom većina sulfida počinje reakciju s NaOH pri temperaturi od 180 °C. Povećanjem temperature, a isto tako i koncentracije NaOH raste stupanj izluženja sumpora.

Ponašanje ostalih primjesa

Fosfor je u boksitima prisutan u obliku fosfor pentoksida P_2O_5 , čija se koncentracija kreće u granicama 0,1 - 0,3 % [23]. U procesu luženja P_2O_5 reagira s NaOH, pri čemu nastaje lako topljivi natrijev fosfat Na_3PO_4 :



U ovisnosti o uvjetima luženja u otopinu prelazi 35 - 75 % P_2O_5 iz boksita. Pri elektrolizi glinice fosfor se ne izdvaja zajedno s aluminijem. Dokazano je da je koncentracija P_2O_5 u elektrolitu konstantna bez obzira na količinu fosfora koja se s glinicom unosi. Razlog tome je što se P_2O_5 djelomično reducira, a nastali fosfor isparava.

Ipak, fosfor nije poželjan u aluminatnoj otopini jer pri malom zahlađenju otopine dolazi do kristalizacije fosfora, koji se taloži na cjevovode i cijevi izmjenjivača topline. Pri luženju fosfora uz dodatak kreča najveći dio fosfora taloži se u obliku $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, tako da ne dolazi do zagađenja otopine aluminata natrijevim fosfatom. U slučaju obaveznog pročišćavanja aluminatne otopine od fosfora, obično se otopina ohladi za 20 - 30 °C, pri čemu nastaje talog s više od 25 % P_2O_5 .

Vanadij je također prisutan u boksitima u obliku V_2O_5 , čiji se sadržaj kreće u granicama 0,05 - 0,1 %. V_2O_5 reagira s otopinom NaOH i od njegove polazne količine u boksitu, oko 30 % prelazi u otopinu u obliku natrijevog vanadata Na_3VO_4 , reakcija (4-23) [23]:



Izluženje V_2O_5 malo zavisi o temperaturi, a u prisustvu kreča se izrazito smanjuje. Natrijev vanadat smanjuje stabilnost aluminatne otopine. Isto tako, dokazano je da se iz otopine sa sadržajem većim od 0,5 g/dm³ V_2O_5 izdvaja sitnozrnati $\text{Al}(\text{OH})_3$ i da se hidratna glinica zagađena vanadijem jako usitnjava u procesu kalcinacije.

Veće količine V_2O_5 u glinici nisu dozvoljene, jer se u elektrolizi vanadij izdvaja zajedno s aluminijem, pogoršavajući mu električnu provodljivost.

Iz aluminijevog hidroksida vanadat se odstranjuje ispiranjem vrućom vodom. U slučaju potrebe može se odstraniti i pročišćavanjem aluminatne otopine na isti način kao što se odstranjuje fosfor. Izdvojeni talog sadrži 6 - 8 % V_2O_5 i industrijski se prerađuje različitim postupcima u cilju dobivanja visoko čistog V_2O_5 .

Krom se u boksitima nalazi u različitim oblicima u granicama 0,02 - 0,04 %. Oksid kroma je stabilan, ne reagira s NaOH i u potpunosti ostaje u crvenom mulju [23].

Za razliku od oksida, hidroksid kroma i njegovi hidratizirani oblici lako reagiraju, pri čemu nastaje topljivi natrijev dikromit NaCrO_2 , reakcija (4-24):



U zatvorenom ciklusu dolazi do povećanja koncentracije kromita koji otopini daje zelenkastu boju. Kromiti su stabilni u aluminatnim otopinama i ne utječu na proizvodnju glinice.

Galij je u boksitima prisutan u obliku galijevog oksida Ga_2O_3 u količinama 0,01 - 0,03 %, a po kemijskim karakteristikama galij je sličan aluminiju [23]. Galijev oksid također je amfoternog karaktera te u procesu luženja boksita reagira s NaOH stvarajući otopinu natrij galata, reakcija (4-25):



Prema tome, galij se koncentrira u aluminijskoj otopini sve dok se ne uspostavi ravnoteža između unesene količine i količine odnesene aluminijevim hidroksidom i crvenim muljem.

Pri razlaganju aluminijeve otopine prvenstveno se izdvaja $\text{Al}(\text{OH})_3$, dok natrijev galat ostaje u otopini zbog veće stabilnosti njegovih kompleksnih iona $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ od iona $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Ipak mala količina NaGaO_2 razlaže se uz razlaganje galijevog hidroksida. Iz ovih razloga glinica najčešće sadrži oko 10 mg Ga/1 kg Al_2O_3 .

Aluminatne otopine obogaćene galijem služe kao izvor za njegovo dobivanje.

4.1.4.2 Kinetika luženja hidratiziranih aluminijskih oksida iz boksita

Luženje hidratiziranih aluminijevih oksida iz boksita otopinom NaOH je heterogen proces s granicom diobe faza između otopine i krute faze i sastoji se od sljedećih faza [23]:

- difuzija iona otopljene NaOH iz otopine do granice diobe faza,
- adsorpcija iona OH^- na površini krute faze,
- kemijska reakcija adsorbiranih OH^- i hidratiziranih oksida (kemijska reakcija) uz nastajanje otopljenog natrijevog aluminata,
- desorpcija nastalih iona $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ s krute površine te
- difuzija iona $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ kroz granični sloj u preostalu masu otopine.

Na osnovi navedenog mehanizma slijedi da će ukupna brzina luženja hidratiziranih oksida, definirana količinom Al_2O_3 prevedenog u otopinu u jedinici vremena, biti određena brzinom njegove najsporije faze.

U ovisnosti o uvjetima izvođenja procesa ta faza je najčešće:

- ili kemijska reakcija,
- ili difuzija iona OH_4^- ka granici diobe faza, odnosno iona $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ s granice diobe faza u otopinu.

U prvom slučaju proces se odvija u kinetičkom području s tzv. kinetičkim režimom i ovdje brzina luženja najviše ovisi o temperaturi (povećanje temperature utječe na pomak ravnoteže reakcije u željenom pravcu). U drugom slučaju proces se odvija u difuzijskom području s tzv. difuzijskim režimom gdje je utjecaj temperature manje izražen. Odlučujući utjecaj imaju hidrodinamički uvjeti odvijanja procesa, a od njih najviše intenzitet miješanja.

Ako se luženje boksita odvija u difuzijskom području, što se za njegovo provođenje u industrijskim uvjetima najčešće usvaja, brzina procesa može se odrediti Nerstovom jednadžbom (4-26), kada je difuzija produkata reakcije najsporiji stupanj mehanizma:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot S (C_{zas} - C_t) = K \cdot S(C_{zas} - C_t) \quad (4-26)$$

gdje je:

- S - površina krute faze (boksita)
- D - koeficijent difuzije
- δ - debljina graničnog sloja
- $K = \frac{D}{\delta}$ - konstanta brzine kada je brzina procesa ograničena brzinom difuzije
- C_{zas} - koncentracija natrijevog aluminata u zasićenoj otopini (ravnotežna koncentracija)
- C_t - koncentracija natrijevog aluminata u otopini nakon vremena t .

Kada je difuzija reagensa za luženja prema reakcijskoj površini najsporiya faza mehanizma, brzina procesa može se prikazati formulom (4-27):

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot S (C_1 - C_2) = K \cdot S(C_1 - C_2) \quad (4-27)$$

gdje je:

- C_1 - koncentracija NaOH u masi otopine u promatranom vremenu
- C_2 - koncentracija NaOH na površini diobe faza u promatranom vremenu.

Na osnovi izraza za brzinu procesa luženja boksita, moguće je izračunati količinu izlužene glinice. Ako se usvoji da je površina boksita konstantna (jer se njeno smanjenje kompenzira usinjavanjem boksita), izluženje glinice može se izračunati prema formuli (4-28):

$$q = \frac{V}{A} (C_{zas} - \alpha) (1 - 10^{-\frac{KSt}{2,3}}) \quad (4-28)$$

gdje je:

- q - izluženje glinice
- V - volumen otopine po jedinici mase boksita
- A - količina glinice u jedinici mase boksita
- α - količina glinice u polaznoj otopini.

Veličine C_{zas} , α i V određuju se zadanim uvjetima procesa, dok K i t ovise o prirodi boksita, odnosno njegovoj pogodnosti za preradu.

4.1.4.3 Utjecaj radnih uvjeta na brzinu luženja boksita i iskorištenje glinice

Brzina luženja i izluženje glinice ovise o brojnim parametrima kao što su: temperatura, krupnoća boksita, brzina miješanja suspenzije, koncentracija otopine, kaustični odnos, dodatak kreča i dr [23].

Utjecaj temperature

Brzina i stupanj izluženja glinice iz boksita rastu povećanjem temperature što je posljedica njenog trojakog utjecaja:

- povećanjem temperature povećava se brzina difuzije NaOH ili produkata reakcije (NaAlO_2), uslijed čega raste i brzina luženja hidratiziranih oksida aluminijskih, suglasno s jednačinom za brzinu difuzijskog procesa (4-26);
- povećanje brzine difuzije, odnosno brzine i stupnja izluženja glinice, ostvaruje se i posrednim putem na osnovu utjecaja temperature na viskozitet suspenzije i boksita; također se povećanjem temperature smanjuje viskozitet, čime raste koeficijent difuzije, odnosno brzina luženja;
- povećanjem temperature raste topljivost hidratiziranih oksida aluminijskih, a time i razlika između koncentracije natrijevog aluminata u zasićenoj otopini C_{zas} i koncentracija natrijevog aluminata poslije nekog vremena t (C_t) što dovodi do povećanja brzine luženja i stupnja izluženja glinice.

Utjecaj krupnoće boksita

Iz jednačine za brzinu procesa luženja boksita (4-26) proizlazi da je brzina luženja boksita direktno proporcionalna površini dodira hidratiziranih aluminijskih oksida i otopine za luženje što je i razlog usitnjavanja boksita prije postupka luženja.

Utjecaj miješanja suspenzije

Kod heterogenih procesa s difuzijskim režimom, kakvim se smatra luženje boksita, miješanje suspenzije povećava brzinu difuzije i smanjuje debljinu graničnog sloja δ te se u skladu s tim povećava i brzina luženja boksita.

Utjecaj koncentracije NaOH i kaustičnog odnosa povratne otopine

Do povećanja brzine luženja boksita, pri konstantnim vrijednostima ostalih parametara, dolazi s povećanjem koncentracije NaOH u otopini za luženje, jer se time povećava ili koncentracija na granici diobe faza ili razlika koncentracija ($C_{zas} - C_t$).

Suglasno s tim, brzina luženja raste povećanjem kaustičnog odnosa polazne otopine ako je konstantna vrijednost kaustičnog odnosa otopine nakon luženja. Ista zakonitost vrijedi kod povećanja α_k otopine nakon luženja, ako je konstantna vrijednost α_k povratne otopine.

Smanjenje α_k otopine nakon luženja približava sastav aluminatne otopine ravnotežnom stanju, uslijed čega dolazi do smanjenja brzine i povećanja vremena luženja. Pored toga, smanjenjem kaustičnog odnosa aluminatne otopine smanjuje se

njegova stabilnost, što može dovesti do gubitka glinice u procesu razblaživanja suspenzije.

Tehnološko ekonomska analiza Bayerovog postupka pokazuje da količina glinice izlužena iz boksita, ili tzv. efektivnost povratne baze, ovisi o kaustičnom odnosu aluminatne otopine i veća je što je veća vrijednost α_k povratne otopine, a manji α_k otopine dobivene luženjem. Radi toga u Bayerovom postupku luženja boksita neophodno je dobiti otopinu sa što manjim kaustičnim odnosom, bez obzira na smanjenje brzine procesa, uslijed njegovog smanjenja. Proračuni pokazuju da se smanjenjem α_k značajno povećava i iskorištenje kapaciteta autoklava.

Povećanje koncentracije NaOH u otopini za luženje, pored povećanja brzine luženja, smanjuje potrošnju pare, parne snage i specifični volumen autoklava.

Utjecaj dodatka kreča

Dodatak kreča kod luženja dijaspornih i bemitno - dijaspornih boksita povećava brzinu luženja i stupanj iskorištenja glinice. Sve do ovoga otkrića smatralo se da dijasporne boksite nije moguće upotrijebiti za proizvodnju glinice. Tako se npr. luženjem dijaspornih boksita bez kreča postiže izluženje od svega 12 % Al_2O_3 , a s njegovim dodatkom od 4 %, pri svim ostalim jednakim uvjetima, postiže se izluženje preko 90 % Al_2O_3 .

Isti utjecaj na izluženje pokazuju i drugi spojevi kalcija, kao što su npr. CaCl_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , CaCO_3 , $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 itd. Pozitivan utjecaj spojeva kalcija posljedica je njihovog razlaganja u otopini NaOH i nastajanja kalcijevog hidroksida. I pored jednakog karaktera utjecaja spojeva kalcija, isključivo se koristi kreč jer je najjeftiniji, najefikasniji, ne mijenja kaustični odnos otopine i ne zagađuje otopinu.

Utjecaj osobina boksita

Kompaktni i neporozni boksiti, s istim stupnjem usitnjavanja u odnosu na porozne boksite teže se i sporije luže radi manje površine dodira s otopinom za luženje. Kemijsko - mineraloški sastav također je bitan faktor koji značajno utječe na brzinu luženja boksita.

4.1.4.4 Temperaturni režim procesa luženja

Boksiti se luže povratnim, koncentriranim otopinama NaOH koje sadrže 200 - 310 g/dm^3 Na_2O_k , 18 - 45 g/dm^3 $\text{Na}_2\text{O}_{kar}$, 70 - 110 g/dm^3 Al_2O_3 i imaju vrijednost $\alpha_k = 3,0$ - 3,8 [23, 24]. Proces se provodi na povišenim temperaturama i odgovarajućim tlakovima, pri čemu vrijednost temperature najviše ovisi o mineraloškom sastavu boksita.

Hidrargilitni boksiti se najčešće luže na 95 - 110 °C i atmosferskom tlaku te je pri tim uvjetima brzina njihovog luženja zadovoljavajuća, dok je odvajanje i ispiranje crvenog mulja efikasno. U nekim se slučajevima, međutim, čisti hidrargilitni boksiti koji ne sadrže bemit luže na 140 - 150 °C, jer povećanje temperature dozvoljava smanjenje koncentracije Na_2O , vremena luženja i kaustičnog odnosa otopine poslije luženja. Također, postoji mogućnost dvostepenog luženja kad se radi o hidrargilitnim boksitima koji sadrže značajnu količinu bemita: prvo se luže pri 100 °C radi izluženja hidrargilita, a

potom na 230 °C s otopinom koncentracije 165 - 185 g/dm³ Na₂O u svrhu izluženja zaostalog bemitita.

Zbog stabilnosti svojih kristalnih rešetki, bemitni i dijasporni boksiti se luže pri znatno višim temperaturama s konstantnom tendencijom njihovih povećanja, koja u suvremenim postrojenjima iznosi 245 - 250 °C. Temperatura luženja i koncentracija otopine ovise o mineraloškom sastavu i kemijskom sastavu boksita te njegovim fizikalno - mehaničkim osobinama.

Tako se u industrijskoj praksi kao zadovoljavajući režim luženja smatra onaj režim koji pri vremenu zadržavanja suspenzije u radnom prostoru serije autoklava od 2 do 3 sata osigurava dobivanje aluminatne otopine s dovoljno niskim kaustičnim odnosom ($\alpha_k = 1,5 - 1,7$) i stupnjem izluženja Al₂O₃ 95 - 97 % od teorijski mogućeg.

Navedeni pokazatelji, s još manjom vrijednosti kaustičnog odnosa aluminatne otopine od $\alpha_k = 1,4 - 1,5$ u suvremenim pogonima mogu se dobiti primjenom visokih temperatura luženja, kao što su 245 - 250 °C i koncentracijom polazne otopine za luženje s Na₂O_k ≥ 200 g/dm³.

4.1.4.5 Autoklavi

Luženje boksita se najčešće provodi u uređajima koji se zovu autoklavi u kojima se potrebna temperatura postiže zagrijavanjem suspenzije pomoću zagrijane vodene pare [23].

Autoklav je uređaj koji svojim konstruktivnim karakteristikama omogućava primjenu visokih temperatura i tlakova. To su hermetički zatvorene, vertikalno ili horizontalno postavljene cilindrične posude od legiranih čelika, otporne na korozivno i abrazivno djelovanje suspenzije i djelovanje visokih tlakova. Dimenzije autoklava su različite: promjeri 1,5 - 3 m, visine 8 - 21 m i volumeni 25 - 150 Nm³.

Najčešće su u upotrebi vertikalni autoklavi koji se sastoje od cilindričnog tijela, sferičnog vrha, konkavnog dna i zavarenih držača. S vanjske strane obloženi su izolacijskim slojem radi smanjenja gubitaka topline. Griju se isključivo vodenom parom, pri čemu se, ovisno o načinu grijanja i miješanja razlikuju:

1) autoklavi s ugrađenim lopatastim mješačima i posrednim grijanjem preko cjevastih grijača smještenih u radnom prostoru autoklava i

2) autoklavi s miješanjem i grijanjem neposredno parom, njenim ubrizgavanjem u suspenziju boksita i pulpe s donje strane autoklava.

Iskorištenje Al₂O₃ iz boksita pri luženju kreće se oko 85 %, pri čemu, ukoliko boksit sadrži manje SiO₂, stupanj izluženja je veći i obratno.

U suvremenim postrojenjima boksiti se luže kontinuiranim procesom u baterijama (serijama) od 9 do 15 međusobno povezanih autoklava s prijenosom suspenzije od prvog do posljednjeg u seriji, pri čemu se proizvodnost q svakog od može izračunati formulom (4-29):

$$q = \frac{V}{t} \cdot \gamma \cdot \eta \quad (4-29)$$

gdje je:

- q - proizvodnost autoklava (iskorištenje kapaciteta) [t/h]

- V - volumen suspenzije koja ulazi u autoklav [Nm^3]
- t - vrijeme luženja [h]
- γ - specifična masa suspenzije [t/Nm^3]
- η - koeficijent iskorištenja autoklava (odnos broja radnih sati autoklava u godini prema ukupnom broju sati u godini).

Proizvodnost autoklava se znatno povećava pri kontinuiranom luženju boksita, jer se pri tome skraćuju gubici vremena koji se odnose na punjenje i pražnjenje autoklava, a također i na prethodno zagrijavanje suspenzije u samom autoklavu. Neprekidno kontinuirano luženje boksita u bateriji autoklava, pored ostalih prednosti, omogućuje automatsku regulaciju procesa. Osnovni parametar koji utiče na proces kontinuiranog luženja je temperatura suspenzije u autoklavu. Automatsko održavanje temperaturnog režima u bateriji autoklava omogućuje povećanje proizvodnosti baterije, smanjuje potrošnju pare i ručni rad opsluživanja operacije luženja boksita.

4.1.4.6 Ekspanderi

Suspenzija aluminatne otopine i crvenog mulja poslije luženja u autoklavu je zagrijana na temperaturi višoj od temperature vrenja, s tlakom višim od atmosferskog i kao takva se ispušta u uređaje koji se zovu ekspanderi ili samouparivači [23].

Njihov zadatak je da suspenziju brzo ohlade do temperature koja odgovara atmosferskom tlaku i da omoguće hvatanje i korištenje vodene pare koja nastaje hlađenjem suspenzije. Konstruktivna rješenja ekspandera u praksi su različita.

Ekspanderi su zatvorene cilindrične posude sa sferičnim vrhom i konusnim dnom. Na sredinu sferičnog vrha zavarena je cijev kroz koju se dovodi suspenzija iz autoklava. Suspenzija se iz ekspandera izvodi kroz konusno dno, a para se skuplja u parovodu koji je na vrhu sferičnog dijela samouparivača.

4.1.4.7 Izluženje glinice i gubitak baze

Vrlo važni pokazatelji procesa luženja su izluženje glinice i potrošnja baze i oni ovise o mineraloškom i kemijskom sastavu boksita, a posebice od sadržaja SiO_2 .

U suvremenim uvjetima izvođenja luženja, pri visokim temperaturama i koncentracijama otopine, praktično sav SiO_2 prelazi u otopinu, a zatim u netopljivi alumosilikat s kojim se gubi Na_2O i Al_2O_3 . To je kemijski gubitak koji proizlazi iz prirode Bayerovog postupka. Ostale komponente boksita praktično ne utječu na gubitak glinice. Polazeći od te pretpostavke, teorijski stupanj izluženja Al_2O_3 može se izračunati na osnovu sadržaja SiO_2 u boksitu i sastava alumosilikata.

Tako ako se u procesu luženja stvara alumosilikat sastava $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{HO}$ teorijski stupanj izluženja biti će:

$$\eta_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{A-0,85 \cdot S}{A} \cdot 100 \quad (4-30)$$

gdje je:

- $\eta_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ - teorijsko izluženje Al_2O_3 [%]
- A i S - sadržaj Al_2O_3 i SiO_2 [%]

- 0,85 - koeficijent koji predstavlja odnos molekulskih masa Al_2O_3 i SiO_2 .

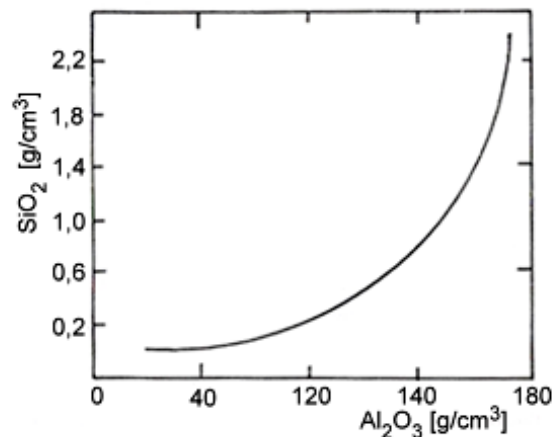
4.1.5 Proces razblaživanja, odvajanja i ispiranja crvenog mulja

Poslije luženja boksita i hlađenja u ekspanerima dobiva se suspenzija aluminatne otopine i crvenog mulja sa sadržajem $200 - 250 \text{ g/dm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ [23]. Suspenzija nakon što je ohlađena, prvo se razblažuje do koncentracije Na_2O od $150 - 160 \text{ g/dm}^3$ vodom od ispiranja crvenog mulja iz prethodnog ciklusa koja sadrži 30 % izluženog Al_2O_3 ili $70 - 75 \text{ g/dm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ i $80 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ s $\alpha_k = 1,74 - 1,8$. Posebno tretiranje vode od ispiranja crvenog mulja, radi dobivanja prisutne glinice ne bi bilo ekonomski isplativo. Razblaživanje se provodi u betonskim ili čeličnim rezervoarima, mehaničkim miješanjem, pri čemu se ukupni volumen poveća za oko 2 puta, a odnos tekuće:kruto raste do vrijednosti oko 20:1.

Razblaživanje suspenzije provodi se radi smanjenja stabilnosti aluminatne otopine i radi olakšavanja njegovog kasnijeg razlaganja i izdvajanja $\text{Al}(\text{OH})_3$. Otopina poslije luženja sadrži do $260 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ i do $250 \text{ g/dm}^3 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Tako koncentrirana otopina je zasićena i stabilna i ne može se neposredno razlagati.

Razblaživanje suspenzije također joj smanjuje viskozitet što povećava brzinu sedimentacije čestica crvenog mulja i olakšava njegovo odvajanje i ispiranje. Time se povećava iskorištenje kapaciteta uređaja i smanjenje gubitaka Al_2O_3 i SiO_2 .

Svakako jedan od važnih razloga zbog koga se provodi razblaživanje autoklavne suspenzije je smanjivanje sadržaja otopljenog SiO_2 u aluminatnoj otopini tj. desilifikacija aluminatne otopine. Sa sniženjem koncentracije Al_2O_3 u aluminatnoj otopini, smanjuje se i odgovarajuća ravnotežna koncentracija SiO_2 , što je prikazano na slici 4-7.



Slika 4-7. Krivulja ravnotežne koncentracije SiO_2 u otopini natrijevog aluminata [23]

Ukoliko se u operaciji razblaživanja aluminatne otopine ne bi provela potrebna desilifikacija, izdvajanje SiO_2 u obliku alumosilikata provodilo bi se u operaciji razlaganja aluminatne otopine što bi dovelo do onečišćenja glinice s povećanim sadržajem SiO_2 . Ovo bi kasnije dovelo do onečišćenja metalnog aluminija.

4.1.5.1 Odvajanje i ispiranje crvenog mulja

Poslije razblaživanja, suspenzija se hladi i odlazi na odvajanje i ispiranje crvenog mulja. Ovisno o odnosu tekuće i krute faze u polaznoj suspenziji ovisi i na koji će se način odvajati aluminatna otopina od crvenog mulja. Kod velikih odnosa, koji su mogući

kod prerade boksita, odvajanje se osniva na principu protustrujnog toka mulja i vode. Provodi se u dekanterima (zgušnjivačima) i najčešće je prisutan u industrijskoj proizvodnji.

Osnova odvajanja dekantacijom su proces zgušnjavanja i sedimentacije mulja, od čije brzine ovisi iskorištenje kapaciteta zgušnjivača, količina vode za ispiranje, gubici baze i glinice i ostali pokazatelji ekonomičnosti.

Brzina sedimentacije crvenog mulja ovisi o sljedećim faktorima: mineraloški sastav, veličina čestica mulja i radni uvjeti izvođenja procesa.

Tako je npr. utvrđeno da se pri nepotpunom izluženju hidratiziranih aluminijskih oksida iz boksita stvara mulj koji slabo sedimentira. Pored toga, hidrargilit i bemit u nestabilnoj aluminatnoj otopini igraju ulogu klica i dovode do njegovog razlaganja za vrijeme odvajanja mulja. Razlaganjem nastali aluminijski hidroksid još više smanjuje specifičnu masu mulja i time otežava njegovu sedimentaciju. Sedimentaciju otežavaju i spojevi silicija u boksitu alumosilikatnog tipa te natrijev alumosilikat u crvenom mulju, koji je nastao u procesu luženja.

Ako je željezo prisutno u obliku željeznih hidratiziranih oksida, kao što su getit i limonit, oni pogoršavaju sedimentaciju crvenog mulja, za razliku od hidratiziranih hematita koji pri luženju nepovratno dehidratiziraju i malo utječu na zgušnjavanje mulja. Negativan utjecaj getita i limonita može se smanjiti dodatkom kreča u proces luženja boksita. Titan dioksid također negativno utječe na zgušnjavanje crvenog mulja.

Sljedeći faktor je veličina čestica crvenog mulja. Što su čestice sitnije, mulj teže sedimentira i obrnuto. Iz toga proizlazi da pretjerano usitnjavanje boksita otežava sedimentaciju mulja.

U tablici 4-1 prikazan je okvirni sastav jednog osušenog crvenog mulja.

Tablica 4-1. Primjer sastava jednog osušenog crvenog mulja [57]

Komponente crvenog mulja	%	Komponente crvenog mulja	%
Al ₂ O ₃	14,14	V ₂ O ₅	0,116
SiO ₂	11,53	ZnO	0,027
Fe ₂ O ₃	48,50	MgO	0,049
TiO ₂	5,42	MnO	0,17
CaO	3,96	K ₂ O	0,058
Na ₂ O _{uk}	7,50	ostatak	7,25
P ₂ O ₅	0,297		

Od radnih uvjeta luženja koji utječu na sedimentaciju crvenog mulja potrebno je istaknuti temperaturu i koncentraciju aluminatne otopine: povećanjem temperature (posebice iznad 230 °C) izrazito je povećanje brzine sedimentacije, dok se povećanjem koncentracije aluminatne otopine pogoršava sedimentacija uslijed povećanja viskoziteta. Ovaj se negativni utjecaj može otkloniti povećanjem temperature suspenzije.

Radi povećanja brzine sedimentacije i boljeg odvajanja crvenog mulja od aluminatne otopine u praksi se dodaju različite supstance u proces tzv. flokulanti, koji okrupnjavaju čestice crvenog mulja u „flokule“ koje pod djelovanjem gravitacije brže sedimentiraju. Kao flokulanti ranije su isključivo korišteni raženo brašno, mekinje i

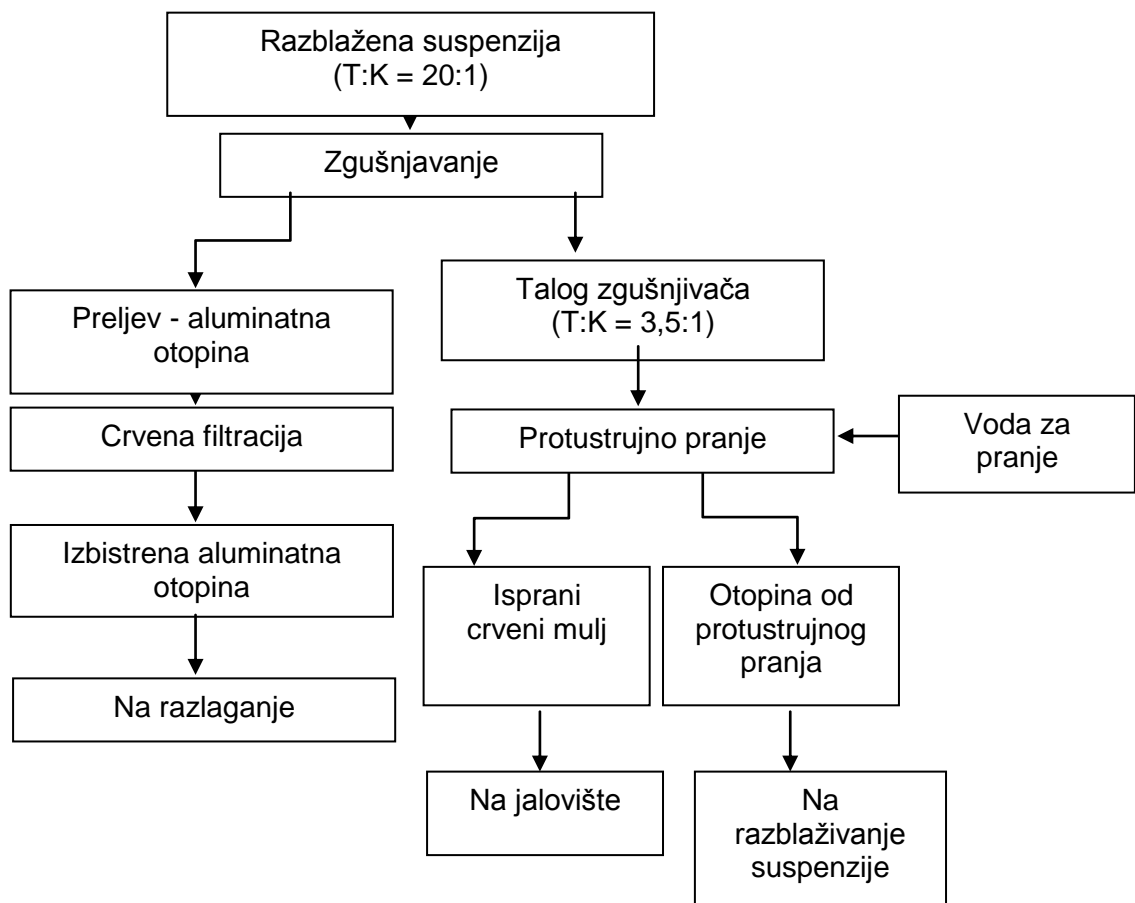
drugo, dok se danas koriste najčešće sintetički flokulanti tipa poliakrilamida ili složeni polimeri na njihovoj osnovi otopljeni u vodi.

Razblažena suspenzija s odnosom T:K = 20:1 upućuje se na odvajanje aluminatne otopine kao korisne komponente od crvenog mulja koji predstavlja jalovinu [18]. Odvajanje aluminatne otopine od crvenog mulja, provodi se kao što je shematski prikazano na slici 4-8.

Razblažena lužnata suspenzija se podvrgava zgušnjavanju u jednom stupnju pri čemu se dobiva talog (otok) zgušnjivača s odnosom T:K = 3,5:1 koji u tekućoj fazi sadrži još uvijek znatnu količinu korisnih komponenti (Na_2O i Al_2O_3).

Ovako dobiveni talog zgušnjivača upućuje se na protustrujno pranje u serije zgušnjivača da bi se postiglo iskorištenje korisnih komponenti od najmanje 98 %. Obično se ovo iskorištenje postiže u 5 do 6 stupnjeva pranja. Protustrujno pranje crvenog mulja nije moguće provoditi filtriranjem zbog toga što kruta faza u ovoj suspenziji ima malu sposobnost za filtriranje.

U sistemu protustrujnog pranja nastoji se temperatura suspenzije održati u granicama 95 - 125 °C, da ne bi došlo do razlaganja aluminatne otopine i gubitka Al_2O_3 s crvenim muljem. Iz tog razloga su ovi zgušnjivači pokriveni i obloženi toplinskom oblogom da bi gubitak topline u okolinu bio manji, a u nekim slučajevima se koriste i višestruki zgušnjivači.



Slika 4-8. Shematski prikaz odvajanja aluminatne otopine od crvenog mulja [18]

Isprani crveni mulj se šalje na jalovište i predstavlja jalovinu u Bayerovom postupku za proizvodnju glinice.

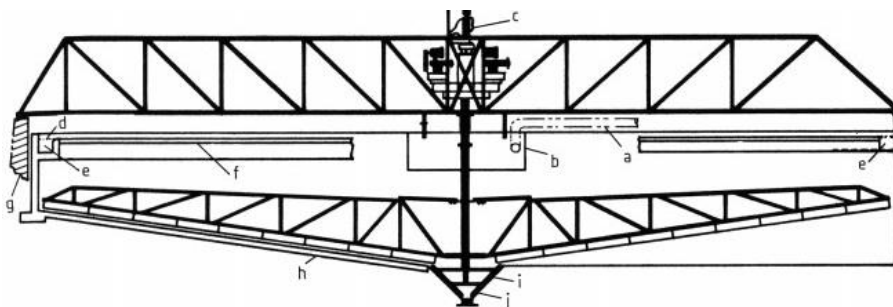
Aluminatna otopina dobivena u preljevu prvog zgušnjivača iz sistema protustrujnog pranja, koristi se za razblaživanje novih količina lužnate suspenzije. Aluminatna otopina dobivena zgušnjavanjem razblažene suspenzije u sebi sadrži još uvijek najfinije čestice crvenog mulja, pa se iz tog razloga prije razlaganja provodi njezino bistrenje. Bistrenje aluminatne otopine u cilju izdvajanja zaostalih najfinijih čestica crvenog mulja provodi se filtriranjem ove otopine kroz sloj kalcijevog hidroksida koji zadržava sitne čestice krute faze, što ne bi bilo moguće ukoliko bi se filtriranje provodilo direktno kroz filter. Zbog toga što se ovom filtracijom odstranjuju čestice zaostalog crvenog mulja, u pogonskim uvjetima ova operacija se naziva crvena filtracija. Ovako izbistrena aluminatna otopina zagrijana na temperaturi na oko 95 °C, pripremljena je za narednu operaciju koja predstavlja razlaganje ove otopine u cilju izdvajanja Al_2O_3 .

4.1.5.2 Zgušnjivači

Za odvajanje i ispiranje crvenog mulja najčešće se koriste dva tipa zgušnjivača: jednokomorni i višekomorni (višeetažni).

Danas su više u upotrebi jednokomorni zgušnjivači, a njihove prednosti su: veće iskorištenje kapaciteta, veće zgušnjavanje mulja, mogući veći promjer zgušnjivača, smještaj na otvorenom prostoru, slika 4-9, te što mogu imati veće visine pogodne za muljeve različitih sastava. Zgušnjivači su cilindrični, čelični ili betonski rezervoari čije su dimenzije u metalurgiji aluminija prilično velike i u zavisnosti od kapaciteta pogona glinice promjeri se kreću do 50 m i visine do 6 m [3, 23, 44].

Suspenzija se pomoću horizontalnog dovodača (a) i čeličnog cilindra (b), pričvršćenog za krov ubacuje u zgušnjivač i to u zonu slobodne sedimentacije, slika 4-9, u kojoj je odnos tekuće:kruto približno isti kao i u suspenziji. Unesena suspenzija se razlijeva prema zidovima zgušnjivača, sa sve manjom brzinom, do momenta kada čestice mulja, pod utjecajem sile gravitacije ne počnu da sedimentiraju na dno zgušnjivača. Sedimentacijom nastala zgusnuta suspenzija mulja potom se zahvaća lopaticama mješača (i) i kroz odgovarajući otvor (j) se izbacuje van iz zgušnjivača. Izbistrena aluminatna otopina (e) preljeva se na vrhu zgušnjivača u žlijeb te u spremnik aluminatne otopine (h).

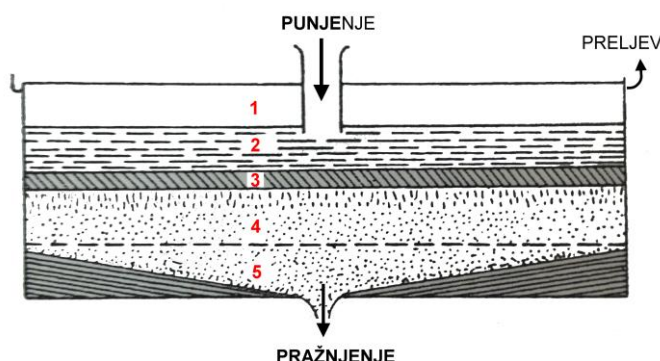


Slika 4-9. Shematski prikaz zgušnjivača [44]

a - dovodna cijev za dovod suspenzije
 b - čelični cilindar
 c - uređaj za dizanje
 d - razina suspenzije
 e - preljev (oprani)

f - brana
 g - pomoćni spremnik
 h - spremnik
 i - konusni mješač
 j - zona pražnjenja (konus za pražnjenje)

Pri dekantiranju suspenzije u zgušnjivačima, uslijed sedimentacije mulja, nastaje više zona, koje se međusobno razlikuju po odnosu tekuće i krute faze, slika 4-10.



Slika 4-10. Zone zgušnjavanja crvenog mulja [23]

Obično se razlikuje 5 zona. Prva zona (1) na slici 4-10 je bistra aluminijska otopina koja se u vidu preljeva, preko odgovarajućeg sistema otvora i žlijeba, odvodi iz zgušnjivača. Ispod zone bistre otopine je zona slobodne sedimentacije čestica (2) u kojoj je odnos tekuće:kruto približno jednak kao u polaznoj suspenziji, iz koje se mulj odvaja. Iz ovih razloga polazna suspenzija se unosi u zonu slobodne sedimentacije. Sljedeće zone su tzv. međuzona (3), zatim zona povećane gustoće (4) i zadnja zona zgusnutog taloga (5).

U industrijskoj praksi odvajanje i ispiranje crvenog mulja uglavnom se izvodi u serijama međusobno povezanih zgušnjivača s protustrujnom cirkulacijom mulja i vode za njegovo pranje.

4.1.5.3 Tretiranje crvenog mulja

Suspenzija crvenog mulja poslije njegovog ispiranja deponira se kao otpadni materijal. Tekuća faza suspenzije sadrži oko $7 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{O}$ i kao takva je ozbiljni zagađivač životne okoline. Radi toga njeno odlagalište mora biti pažljivo odabrano i sređeno. Najčešće su to: prirodne vrtače s nepropusnim dnom, jame napuštenih rudnika, morsko dno ili specijalni betonski bazeni s gumiranom unutrašnjom površinom. Odatle se mulj transportira cjevovodima.

Radi smanjenja gubitaka Na_2O i Al_2O_3 i deponiranja mulja na otvorenom prostoru bez posebne zaštite okoline, u novije vrijeme se crveni mulj, poslije višestupanjskog ispiranja filtrira na disk ili bubnjastim vakuum filtrima. Na ovaj način moguće je smanjenje sadržaja slobodnog Na_2O u mulju do 1 %, što omogućava njegovo deponiranje na prostoru bez zaštite površine odlagališta.

Slika 4-11 prikazuje jedan od svjetski najvećih industrijskih postrojenja tretiranja crvenog mulja (Pinjarra Refinery, Australija) koji se na ovaj način zgusne do konzistencije paste za zube [58]. Od tamo, ostatak ili „crveni mulj“ stavlja se u korita za sušenje dok se solarnom energijom ne osuši do točke u kojoj postaje koristan resurs. Firma Alcoa Inc. (**A**luminum **C**ompany of **A**merica) ima dugu povijest istraživanja alternativnih koristi crvenog mulja.



Slika 4-11. Postrojenje za tretiranje crvenog mulja (Pinjarra Refinery, Australija) [58]

4.1.6 Proces taloženja $\text{Al}(\text{OH})_3$

Ova faza predstavlja početak „bijele strane“ procesa. Prezasićena aluminatna otopina, očišćena od mulja, nije više crvena. Faza taloženja ili kristalizacije hidrata poznata je kao „dekompozicija“ [52].

Kristalizacija aluminijevog hidroksida $\text{Al}(\text{OH})_3$ (u obliku gibsita) je kompleksna faza procesa. Mehanizmi kristalizacije uključuju nukleaciju, rast i okrupnjavanje, što ovu fazu čini kompleksnom. Uvjeti taloženja određeni su raspodjelom veličine čestica, morfologijom i stupnjem onečišćenja u gibsitu, pa stoga i u kalciniranoj glinici. Nekoliko faktora utječe na ravnotežu i brzinu taloženja: temperatura, koncentracija sode, koncentracija $\text{Al}(\text{OH})_3$ te količina klica za kristalizaciju (gibsita).

Proces je vrlo spor i neravnomjeran, pa se radi ubrzavanja taloženja dodaje cjepivo. Prije razlaganja aluminatna otopina se miješa s povratnim $\text{Al}(\text{OH})_3$, čije čestice služe kao klice za kristalizaciju i na taj način ubrzavaju proces. Razlaganje se izvodi laganim miješanjem zrakom ili miješalicom i ravnomjernim hlađenjem prolaskom kroz niz spremnika do temperature od 42 - 46 °C i $\alpha_k = 3,0 - 3,8$.

Suspenzija izdvojenog aluminijevog hidroksida i otopine poslije razlaganja odlazi na dekantaciju u zgušnjivačima radi odvajanja aluminijevog hidroksida. Tako zgusnuta suspenzija s dna zgušnjivača, u količini 25 - 50 % filtrira se na doboš vakuum filtra, a izdvojeni hidroksid se, poslije pranja, upućuje na kalcinaciju u cilju dobivanja bezvodnog oksida aluminija - glinice. Preostali dio hidratne suspenzije u količini 50 - 75 % filtrira se na disk vakuum filtra, a izdvojeni hidroksid se, bez pranja, vraća u proces razlaganja novih količina aluminatne otopine.

Otopina poslije razlaganja tzv. matična ili povratna otopina, s 48 - 50 % nerazloženog natrijevog aluminata i količinom slobodnog NaOH ekvivalentnom razloženom aluminatu, odlazi zajedno s vodom od ispiranja aluminijevog hidroksida u proces uparavanja radi povećanja njegove koncentracije do vrijednosti koja je neophodna u procesu luženja boksita. Uparena otopina s ranije navedenim karakteristikama (200 - 310 g/dm³ Na₂O i $\alpha_k = 3,0 - 3,8$) poslije korekcije sadržaja NaOH tj. nadoknade njenih gubitaka, odlazi u proces luženja, odnosno mokrog mljevenja boksita, čime je Bayerov ciklus zatvoren.

Reakcija razlaganja aluminatne otopine, odnosno taloženja, je obrnuta reakciji otapanja hidrargilita u fazi raščinjavanja:



ili:

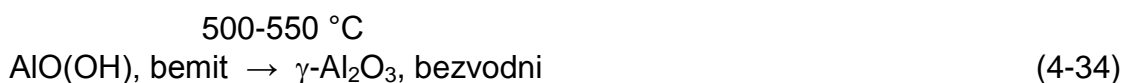


Pri uparavanju povratne otopine često dolazi do izdvajanja kristalne sode, koja nastaje reakcijom NaOH s karbonatima prisutnim u boksitu u procesu njegovog luženja. Izdvojena soda, poslije odvajanja od uparene otopine, najčešće se podvrgava kristalizaciji s Ca(OH)_2 radi regeneracije natrijevog hidroksida. Kaustifikacijom dobivena otopina NaOH vraća se u Bayerov zatvoreni ciklus ili zajedno s matičnom otopinom u proces uparavanja ili u proces ispiranja crvenog mulja.

4.1.7 Proces dehidracije i kalcinacije Al(OH)_3 i dobivanja glinice kao $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

U toku procesa kalcinacije polazni Al(OH)_3 prolazi niz faznih transformacija pri čemu se na temperaturama iznad $1100\text{ }^\circ\text{C}$ dobiva $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, koja predstavlja najpogodniji oblik za elektrolitičko dobivanje aluminija.

Tijekom zagrijavanja do temperature dehidracije i kalcinacije odvijaju se reakcije koje se mogu opisati jednadžbama (4-33) - (4-35)[53]:



Transformacija bezvodnog, ali higroskopskog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ započinje već kod $950\text{ }^\circ\text{C}$ i potpuno završava tek kod $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni produkt kalcinacije $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ili glinica, slika 4-4, stabilan je produkt, nije higroskopsan i kao takav je pogodan za elektrolizu koja se provodi uz kriolit u sustavu rastaljenih soli u cilju dobivanja tehničkog aluminija.

Glinica za dobivanje aluminija treba ispunjavati određene uvjete, a najvažniji su: da ima visok stupanj čistoće sa što manjim sadržajem oksida metala koji su elektropozitivniji od aluminija (Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 i dr.), jer se oni za vrijeme elektrolize izdvajaju zajedno s aluminijem na katodi; da bude ograničen sadržaj oksida elektronegativnijih metala (Na_2O do 0,5 %) i vode (do 1 %) jer oni mijenjaju sastav elektrolita; potrebno je da glinica ima odgovarajući granulometrijski i mineraloški sastav jer previše krupna glinica propada kroz elektrolit i taloži se na dno elektrode, a previše sitna pliva na elektrolitu te se kao takva sporo otapa i povećava mehaničke gubitke [23].

Navedena principijelna tehnološka shema na slici (4-3) i njeni pokazatelji odnose se na luženje boksita bemitnog i dijaspornog tipa ili na tzv. europsku varijantu Bayerovog postupka [23]. U američkim tvornicama glinice, međutim, prerađuju se boksiti hidrargilitnog tipa s najmanje stabilnom kristalnom rešetkom. Takvi boksiti luže se s otopinama niže koncentracije (npr. $140\text{ g/dm}^3\text{ Na}_2\text{O}_{\text{uk}}$, $108\text{ - }125\text{ g/dm}^3\text{ Na}_2\text{Ok}$,

45 - 50 g/dm³ Al₂O₃) pri 140 - 145 °C. Zbog ovakvih odnosa kod ove varijante Bayerovog postupka nije potrebno razblaživanje suspenzije poslije luženja, što dovodi do toga da se i operacije pranja mulja i uparavanje aluminatne otopine razlikuju u odnosu na prethodni slučaj. Pored toga, gubici NaOH nadoknađuju se sodom, pri čemu se za njenu kaustifikaciju dodaje kreč u procesu luženja.

Za dobivanje jedne tone glinice potrebno je oko:

- 2,2 - 2,5 tona boksita,
- 70 - 100 kg alkalija,
- 14·10⁶ kJ toplinske energije,
- do 0,9·10⁶ kJ električne energije i
- 4 - 6 sati rada.

Najveća tvornica za proizvodnju glinice je Alumina do Norte do Brasil S.A. (Hydro Alunorte) u Barcareni, Brazil s ukupnim kapacitetom proizvodnje od gotovo 6,3 mil. t. godišnje, što je oko 7 % svjetske proizvodnje [59].



Slika 4-12. Najveća svjetska tvornica za proizvodnju glinice, Alumina do Norte do Brasil S.A. [59]

4.2 OSTALI PROCESI DOBIVANJA GLINICE

4.2.1 Suhi (alkalni) sinter postupak (Le Chatelierov postupak)

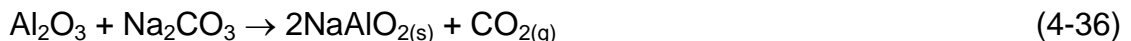
Danas se oko 90 % glinice dobiva po Bayerovom postupku, makar postoje i drugi procesi kojima se može proizvesti glinica. To su varijacije nekadašnjih procesa koji se u izvornom obliku više ne primjenjuju ili su modificirani ili su se potpuno prestali primjenjivati. Cijena tako dobivene glinice je 1,5 - 2,5 puta viša.

Osnova procesa je zagrijavanje polazne aluminijske sirovine (boksit) i sode pri visokim temperaturama, pri čemu se reakcijom između Al₂O₃ iz sirovine i Na₂O iz sode stvara kruti natrijev aluminat [23, 60]. Otapanjem aluminata procesom luženja sintera nastaje aluminatna otopina, iz koje se, poslije prethodnog odvajanja od krutog

ostatka luženja, dobiva aluminijev hidroksid, odnosno njegovom kalcinacijom glinica.

Značajna karakteristika postupka je mogućnost prerade nekvalitetnih, visokosilicijskih boksita. Tada se uz sodu u šaržu za sinteriranje unosi kreč, pri čemu se selektivnim kemizmom sinteriranja SiO_2 veže s CaO u netopljivi dikalcijev silikat $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, a Al_2O_3 s Na_2O u natrijev aluminat $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Polazna aluminijska sirovina (boksit) i kreč se prvo pripremaju, odnosno drobe i melju u prisustvu povratne otopine Na_2CO_3 . Pripremljena šarža u obliku suspenzije se zagrijava (sinterira) u rotacijskim cjevastim pećima pri temperaturama 1200 - 1300 °C. Vapno se dodaje kada boksit sadrži puno SiO_2 , jer se time štedi soda. Produkti su natrijevi i kalcijevi aluminati, koji su topljivi u vodi, reakcija (4-36):



Dobiveni sinter se zatim drobi te izlužuje vrućom vodom ili otopinom sode. Natrijev aluminat i odgovarajuća količina natrijevog silikata iz sintera luženjem prelaze u otopinu, dok oksidi željeza i glavna količina osnovnih komponenata ostaju u krutom ostatku - crvenom mulju. Isprani crveni mulj odlaze se na deponije, a voda od ispiranja služi za luženje novih količina sintera.

Koncentrirana otopina natrijevog aluminata podvrgava se postupku desiliciranja, odnosno pročišćavanju od prisutnog silicija. To se provodi dugotrajnim zagrijavanjem otopine u autoklavima u prisustvu kreča, pri čemu se taloži netopljivi kalcijev silikat $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, koji se potom, kao tzv. bijeli mulj, odvaja od aluminatne otopine zgušnjavanjem i filtriranjem na filter prešama.

Taloženje $\text{Al}(\text{OH})_3$ iz pročišćene otopine provodi se postupkom karbonizacije, propuhivanjem otopine s CO_2 na 70 °C, što je prikazano reakcijom (4-37):



Dobiveni hidroksid se poslije izdvajanja na vakuum filtrima kalcinira, a otopina pročišćene sode se vraća u zatvoreni ciklus tj. u pogon mokrog mljevenja boksita. Za boksite s puno željeza primjenjuje se varijanta sinter - soda ili Deville - Pechiney postupak [6].

4.2.2 Kombinirani postupci za proizvodnju glinice

U industrijskoj praksi proizvodnje glinice iz visokokvalitetnih boksita ne koristi se uvijek Bayerov postupak, već se on kombinira sa sinter postupkom kao tzv. paralelna varijanta Bayer - sinter postupka, kao naizmjenična varijanta Bayer - sinter postupka ili kao kombinirani hidrobazični postupak.

4.2.2.1 Paralelna varijanta Bayer - sinter postupka

Po ovom se postupku u istoj tvornici prerađuju niskosilicijski boksiti po Bayerovom postupku i visokosilicijski po sinter postupku, pri čemu se umjesto kaustične sode koristi jeftinija karbonatna soda.

Po ovom procesu, u postupku sinteriranja se koristi trokomponentna šarža (boksit, krečnjak i soda), dok se u glavnom dijelu procesa - Bayerov dio procesa,

aluminatna otopina za luženje boksita osigurava kao desilicirana otopina iz dijela procesa koji pripada sinter postupku. Osnovne prednosti su:

- mogućnost prerade u istoj tvornici visokokvalitetnih (dio Bayerovog postupka) i niskokvalitetnih boksita (dio sinter postupka). Posebno je značajan proces u slučaju prerade boksita u kojima postoje dijelovi visokokvalitetnih boksita, kao i onih s niskom kvalitetom,

- ukupni gubici baze u Bayerovom postupku kompenziraju se sa sodom koja se dodaje u sinter postupak,

- nepotrebna je kaustifikacija sode koja se taloži pri uparavanju povratne otopine, što je posebno važno za boksite koji sadrže karbonate, kada pri njihovoj preradi kaustična soda prelazi u karbonatnu,

- monohidrat sode koji se taloži pri uparavanju povratnih otopina sadrži dosta organskih materija u sebi, koje se u potpunosti odstranjuju pri povratku ove sode na sinteriranje. To znači da se na ovaj način pročišćava aluminatna otopina za dio pogona koji pripada Bayerovom postupku,

- desilicirana otopina u dijelu sinter postupka, s kaustičnim odnosom od 1,4, miješa se s otopinom iz Bayerovog dijela zbog čega se smanjuje ukupni α_k i ubrzava razlaganje.

Osnovni nedostatak kombiniranog Bayer - sinter postupka po paralelnoj varijanti, sastoji se u tome što je u sistemu prisutna znatna količina sode, što pogoršava tehno - ekonomske pokazatelje postupka.

4.2.2.2 Naizmjenična varijanta Bayer - sinter postupka

Ovaj proces se koristi za preradu visokosilicijskih boksita s 15 - 16 % SiO_2 i 10 - 15 % Fe_2O_3 i ovdje se boksit tretira po Bayerovom postupku. Zbog visokog sadržaja silicija u boksitu nastaju i veliki gubici glinice i Na_2O u crvenom mulju. Zato se provodi dodatno izdvajanje glinice i Na_2O iz crvenog mulja sinteriranjem sodom i krečnjakom, a gubitak Na_2O se podmiruje dodatkom svježeg karbonatne sode Na_2CO_3 u šaržu za sinteriranje.

Sinter se luži, a dobivena aluminatna otopina poslije desiliciranja spaja se s aluminatnom otopinom iz Bayerovog dijela postupka te zatim idu na postupak razlaganja. Nakon razlaganja matična otopina se uparava i vraća u Bayerov dio postupka za luženje novih količina boksita.

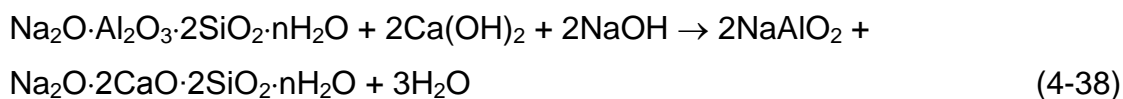
Najsloženiji dio ovog procesa je sinteriranje šarže koja se sastoji od crvenog mulja, Na_2CO_3 , krečnjaka i bijelog mulja dobivenog pri desilifikaciji otopine. Filtrirani crveni mulj se deponira u bazene za mulj odakle se dodaje u mješavinu u kojoj se homogenizira sa sodom, a zatim ide u mlin gdje se melje krečnjak. Na ovaj način se dobije šarža koja ide na sinteriranje u rotacijsku peć. Dobiveni sinter ide na dvostupanjsko luženje.

Prednosti ovog postupka su: mogućnost kompenziranja gubitka kaustične baze dodatkom karbonatne sode; potpunije izdvajanje glinice iz boksita s malom potrošnjom baze te mogućnost smanjenja duljine peći za sinteriranje jer se najveći dio glinice izluži u Bayerovom postupku.

Nedostaci procesa su velika ulaganja u postrojenje te što se ova varijanta ne može koristiti za preradu boksita s puno Fe_2O_3 zbog nastajanja velikih količina crvenog mulja koji otežava proces sinteriranja.

4.2.2.3 Kombinirani hidrobazični postupak

Kod serijskog načina rada, za Bayerov postupak koriste se boksiti s puno silicija. Postupak se sastoji iz dva dijela: boksitni i muljni. U boksitnom dijelu, boksit se tretira po Bayerovom postupku, a dobiveni crveni mulj u muljnom dijelu. Za luženje boksita koristi se oko polovica aluminatne otopine iz muljnog dijela postupka (s $\alpha_k = 13$). Oprani crveni mulj iz Bayerovog dijela postupka luži se u autoklavima matičnom otopinom koja sadrži oko $500 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{O}_k$ i $\alpha_k = 30 - 35$ (pri $270 \text{ }^\circ\text{C}$, uz dodatak kreča). Pri ovim uvjetima dolazi do razlaganja alumosilikata natrija u crvenom mulju, glinica prelazi u otopinu kao natrijev aluminat, dok silicij ostaje u talogu u obliku natrij kalcijevog hidrosilikata, reakcija (4-38):



Tada slijedi odvajanje aluminatne otopine od netopljivog ostatka. Jedan dio aluminatne otopine se koristi za luženje boksita, a iz drugog dijela nakon desiliciranja izdvaja se aluminijev hidroksid. Za izdvajanje glinice iz ovakvih otopina koristi se poseban postupak kristalizacije aluminata u obliku $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 25\text{H}_2\text{O}$. Kruti natrijev aluminat odvaja se od matične otopine i poslije otapanja vraća se na razlaganje, a matična otopina se koristi za luženje novih količina crvenog mulja.

Prednosti ovog postupka u odnosu na sinter postupak su u tome što je isključena skupa faza sinteriranja i smanjena potrošnja krečnjaka. S druge strane, osnovni nedostaci su velika količina povratne sode te složenost uparavanja otopine do visokih koncentracija uz veliku potrošnju pare za uparavanje.

4.2.3 Kiseli postupci dobivanja glinice

Boksit se može uspješno raščinjivati i kiselinama, ali su nerentabilnije od baza. Kod rada s bazama problem je reakcija sa SiO_2 , a kod rada s kiselinama SiO_2 ostaje neizreagiran, ali dolazi do reakcije s željezom i dijelom nečistoća, a problem je i korozija. Primjena kiselina je interesantna i zato što se mogu primijeniti na neboksite, znači silikate koji sadrže do 60 % SiO_2 .

Primjenjuju se sulfatna, kloridna i nitratna kiselina, a bilo je pokušaja i s organskim kiselinama, ali su zahtijevale visoke temperature i tlakove.

Sulfatna kiselina otapa aluminij kod atmosferskog tlaka, ali kod više temperature otapa i željezo i titan, previše je se troši i kasnije teško pročišćava. Produkt je $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ koji ima 85 % vode (kod Bayera 35 %) te je problem odstraniti toliku vodu.

Nitratna kiselina je dobra je za izluživanje kod povišene temperature ($170 \text{ }^\circ\text{C}$) i tlaka, ali problem je njen gubitak i cijena.

Kloridna kiselina je dobro sredstvo za izluživanje jer odvaja aluminij od željeza i lako se regenerira iz dobivenih produkata.

Fluoridna kiselina je također dobra, veliki je izvadak glinice, ali utrošak energije je do 3,5 puta veći nego kod Bayerovog postupka.

4.2.4 Elektrotermijski postupci dobivanja glinice

4.2.4.1 Pedersenov postupak

U ovom postupku se boksit, vapnenac, koks i željezna ruda tale u elektro peći pri čemu se kao produkti dobiju sirovo željezo i troska - kalcijev aluminat koja sadrži 30 - 50 % glinice [23, 61]. Ta troska se usitnjava i izlužuje otopinom natrijevog karbonata (sode). Iz dobivene aluminatne otopine taloži se Al(OH)_3 pomoću CO_2 , a paralelno se regenerira otopina sode:



Prednost Pedersenovog postupka bila je mogućnost prerade boksita s puno SiO_2 bez gubitka aluminijske, zatim dobiveno je željezo, a lužina se nije trebala koncentrirati. S druge strane postojao je veliki utrošak energije, pa je nakon 40 godina rada tvornica zatvorena (70-tih godina prošlog stoljeća).

4.2.4.2 Haglund postupak

Radio je slično, ali je dodavan pirit i sve je taljeno u visokoj peći. Dobivena troska bila je u obliku Al_2S_3 . Samljevena troska izložena je u autoklavu djelovanju vodene pare, pri čemu je sumpor izlazio kao H_2S , a zaostajao je Al(OH)_3 .

4.2.5. Proizvodnja glinice iz neboksitnih sirovina

Upotreba neboksitnih sirovina koje u sebi sadrže aluminij značajna je u zemljama bez dovoljnih nalazišta boksita, iako ti procesi nisu još uvijek dobili široku primjenu [23]. Tu se podrazumijevaju postupci dobivanja glinice iz nefelina (sinter i hidrotermalni postupak) [62, 63], iz alunita (redukcijski i postupak na bazi amonijaka), iz kaolina (sinter postupak) te kiseli postupci. Njihova industrijska primjena je najznačajnija u Rusiji, SAD-u, Kanadi, Španjolskoj, Italiji, Njemačkoj i dr.

4.3 REKUPERACIJA OSTATAKA I NUSPRODUKATA PRI DOBIVANJU GLINICE

Glinica se primjenjuje osim za dobivanje aluminijske i za neke druge svrhe. Ona je bijela praškasta tvar vrlo različitih granulacija. Primjenjuje se pri proizvodnji deterdženata, pasti za zube, fluorescentnih lampi, keramike, za vjetrobranska stakla u zrakoplovima. Dobro je polirajuće sredstvo i služi za finišenje hard diskova. Zbog svojih osobina služi za katalitičke konvertore i eksplozive.

Ostaci i nusprodukti pri dobivanju glinice nastoje se iskoristiti, jer sadrže vrijedne tvari, a mogu i stvarati probleme za okolinu zbog svoje toksičnosti.

Pri Bayerovom postupku dobivaju se podjednake količine glinice i crvenog mulja. Crveni mulj sadrži niz korisnih sastojaka (željezo, titan, sodu i glicinu), ali bez obzira na niz pokušaja njegovog iskorištavanja još uvijek ne postoji dobar i isplativ proces. NaOH se pri Bayerovom postupku veže sa SiO_2 , pa je njen gubitak sa crvenim muljem 12 - 16 %.

Navedeni su pokušaju iskorištenja nusprodukata dobivenih pri Bayerovom postupku:

NaOH

Mađari su uspjeli određenim skupim postupcima regenerirati NaOH, a ostatak crvenog mulja se je uz neke dorade koristio u visokoj i elektro peći.

Bijeli mulj

Tokom Bayerovog postupka nagomilavaju se u lužini elementi kao: V, Ga, Ti, Si, Fe i sav P i As. Njihovim prisustvom gubi se kvaliteta lužine, pa ih se treba povremeno odstranjivati. Zato se jednom ili dvaput godišnje odstrani lužinu iz procesa. Hlađenjem na ispod 35 °C istalože se vanadij, arsen i fosfor. Taj talog naziva se bijeli mulj. Galij ostaje u otopini i može se dobiti specijalnim postupkom elektrolize.

Crveni mulj

Crveni mulj može se iskorištavati direktno, parcijalno i kompleksno.

- direktno se primjenjuje kao mineralna boja u industriji stakla, keramici te kao dodatak uljima i lakovima. Također služi za čišćenje i brušenje, za poliranjete za izradu materijala za toplinsku izolaciju. Njime se može pročišćavati plin za rasvjetu, služi kao kontaktna masa pri dobivanju benzina iz smeđeg ugljena, u građevinarstvu, industriji cementa, za pročišćavanje otpadnih voda itd.;

- pri parcijalnom korištenju primjenjuje se kaustifikacija, pri čemu se dobiva aluminijev sulfat, SiO₂, soda ili NaOH i „sekundarni crveni mulj“;

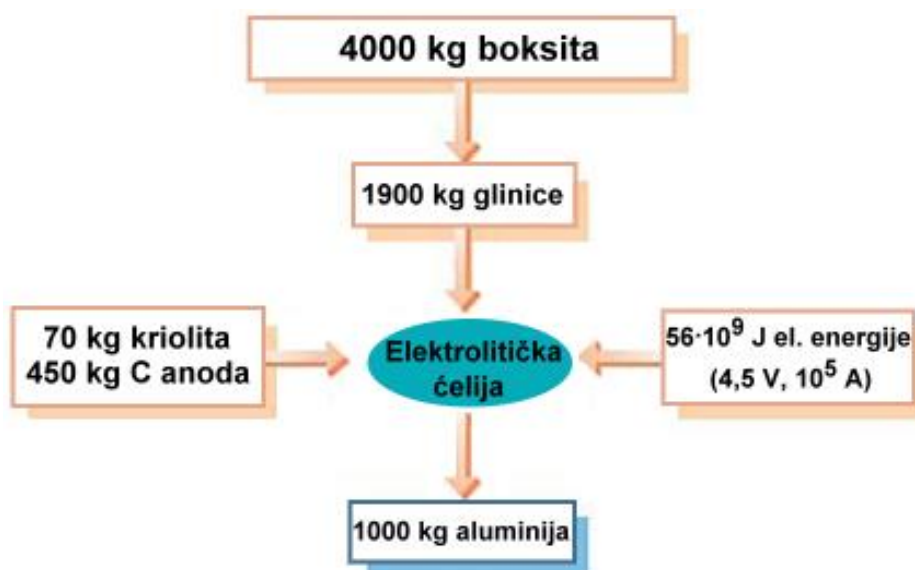
- pri kompleksnom korištenju crvenog mulja, dobilo bi se sirovo željezo legirano titanom (taljenjem u elektro peći), zatim troska koja se izlučuje i iz nje vadi titan, aluminij i željezo, a neizluženi ostatak sadrži rijetke zemlje koje se mogu izvaditi, a ostatak se tada može primjenjivati u građevinarstvu.

5

TEORIJSKE OSNOVE DOBIVANJA ALUMINIJA ELEKTROLITIČKOM REDUKCIJOM GLINICE

Metalni aluminij dobiva se elektrolitičkom redukcijom aluminijevog oksida, glinice Al_2O_3 u rastaljenom kriolitu Na_3AlF_6 koji snižava temperaturu taljenja glinice tako da se elektroliza može provoditi na $950\text{ }^\circ\text{C}$. Elektroliza se provodi uz ugljične elektrode (anodu i katodu). Takva elektroliza naziva se ***taljevinska elektroliza ili elektroliza u talini ili elektroliza u rastaljenom stanju***. Taj postupak je poznat pod imenom Hall - Héroultov proces, koji je u industrijskoj praksi prisutan preko 100 godina, kroz koje vrijeme je neprekidno usavršavan i kao takav skoro doveden do teorijskog optimuma.

Na slici 5-1 prikazan je shematski prikaz potrebnih sirovina za dobivanje 1 t primarnog aluminija.



Slika 5-1. Potrebne količine boksita, kriolita, ugljičnih materijala i električne energije za dobivanje 1000 kg metalnog aluminija [64]

5.1 FIZIKALNO - KEMIJSKE KARAKTERISTIKE ELEKTROLITA

Elektrolit ili kupka za dobivanje aluminija sastoji se pretežno iz rastaljenog kriolita $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ u kojem je otopljena glinica. Radi boljeg vođenja procesa elektrolize dodaju se druge soli, kao što su AlF_3 , CaF_2 , LiF i dr. kojima se korigira temperatura, kriolitni odnos, topljivost, aktivitet ionskih specija, vodljivost, viskoznost, međupovršinska napetost, gustoća taline, tlak para, tvrdoća kore i drugi faktori.

Na proces elektrolize utječu sljedeće karakteristike elektrolita [23, 24]:

- sastav elektrolita,
- osobine kriolita,
- talište elektrolita i topljivost glinice,
- gustoća tekućeg elektrolita i aluminija,
- viskoznost elektrolita i aluminija,
- površinska napetost elektrolita i aluminija,
- električna provodljivost elektrolita i aluminija,
- topljivost glinice u elektrolitu,
- hlapivost,
- topljivost aluminija u elektrolitu.

5.1.1 Sastav elektrolita

Osnovne komponente elektrolita su: kriolit, aluminijev fluorid AlF_3 , natrijev fluorid NaF i glinica Al_2O_3 . Kriolit je po sastavu kompleksna sol Na_3AlF_6 ili dvojna sol s formulom $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$.

U praksi elektrolitičkog načina dobivanja aluminija sastav elektrolita se definira kriolitnim odnosom (omjerom, modulom) KO koji predstavlja molarni odnos $\text{NaF}:\text{AlF}_3$. Ovisno o sastavu, odnosno vrijednosti KO, elektrolit može biti:

- neutralan (otopina kriolita bez suviška NaF ili AlF_3); $\text{KO} = 3$;
- kiseli (višak AlF_3); $\text{KO} < 3$;
- bazičan (višak NaF); $\text{KO} > 3$.

Proces elektrolize se u industrijskim uvjetima provodi s kiselim elektrolitima pri $\text{KO} = 2,6 - 2,8$ i on po svom sastavu predstavlja otopinu trojnog sistema $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Stvarni sastav elektrolita je mnogo složeniji te obavezno sadrži CaF_2 koji nastaje reakcijom (5-1) između CaO (koji se unosi s glinicom, kriolitom, anodama i dr.) i AlF_3 :



CaO se nekada dodaje i namjerno u svrhu smanjenja temperature taljenja i smanjenja gubitaka aluminija, isto kao i MgF_2 , ali da je pri tom $\text{CaO} + \text{MgF}_2 < 10 - 12$ %. Ako se uključi i CaF_2 , kiseli elektroliti predstavljaju otopinu četverokomponentnog sistema $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ čiji je sastav sljedeći: 75 - 95 % Na_3AlF_6 , 2 - 12 % AlF_3 , 2 - 10 % CaF_2 i 1 - 10 % Al_2O_3 .

U svrhu povećanja električne provodljivosti elektrolita dodaju se NaCl i LiF te na taj način i sastav elektrolita postaje složeniji. Elektroliti uvijek sadrže i Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , P_2O_5 , V_2O_5 i dr., koji potječu od uložnog materijala.

5.1.2 Osobine kriolita

Cjelokupna količina aluminija u svijetu dobiva se elektrolizom iz taline glinice u kriolitu koji igra ulogu elektrolita, a kao elektrode koriste se ugljične katode i anode.

Zadatak kriolita je da otapa glinicu, odnosno da toplinski stabilna glinica za vrijeme izvođenja procesa elektrolize bude u tekućem stanju. Kao takav, kriolit zadovoljava sve uvjete koji su nužni za uspješnost elektrolize:

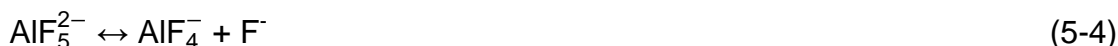
- ne sadrži elektropozitivnije metale (Fe i Si) od aluminija koji bi se pri elektrolizi izdvajali na katodi prije aluminija i na taj način onečišćavali dobiveni aluminij,
- kriolit u rastaljenom stanju vrlo dobro otapa glinicu,
- s glicom, koja se tali na 2045 °C stvara talinu čija je temperatura taljenja 970 - 1000 °C i kao takva bliža temperaturi taljenja aluminija,
- rastaljeni kriolit i talina kriolita i glinice imaju manju gustoću od rastaljenog aluminija što povoljno utječe na proces: plivaju na aluminiju te ga štite od oksidacije i na taj način smanjuju gubitak izdvojenog metala; smanjuje se potrošnja energije itd.,
- otopina kriolita i glinice je dovoljno tekuća da se omogući izdvajanje plinova koji nastaju za vrijeme elektrolize, a što opet povoljno utječe na miješanje i ujednačavanje sastava elektrolita,
- rastaljeni kriolit i talina kriolita i glinice imaju dobru električnu provodljivost zbog čega je relativno mali pad napona u elektrolitu,
- rastaljeni kriolit kemijski je inertan i ne reagira niti s ugljičnom oblogom niti s ugljičnom katodom i anodom,
- pri temperaturi elektrolize isparljivost kriolita je mala i
- talina kriolita i glinice je nehigroskopska.

Ponašanje kriolita u elektrolitičkoj ćeliji

Prema suvremenoj teoriji, rastaljeni kriolit Na_3AlF_6 (ili $\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) u talinama kompletno ionizira stvarajući ione natrija Na^+ i oktaedarske heksafluoroaluminatne anione AlF_6^{3-} prema reakciji (5-2)[65]:



U nastalom složenom oktaedarskom ionu AlF_6^{3-} aluminij i fluor su također vezani ionskim vezama, pa se smatra da u talini dolazi do njegove daljnje disocijacije na jednostavnije ione s kojima se ioni AlF_6^{3-} nalaze u ravnoteži, kako slijedi prema reakcijama (5-3) - (5-5) [23, 65 - 68]:



Reakcija koja također opisuje razlaganje kriolita, a koja je dobivena iz eksperimentalno izmjerenih gustoća kriolita i komponenata koje čine kriolit je sljedeća [23, 69]:



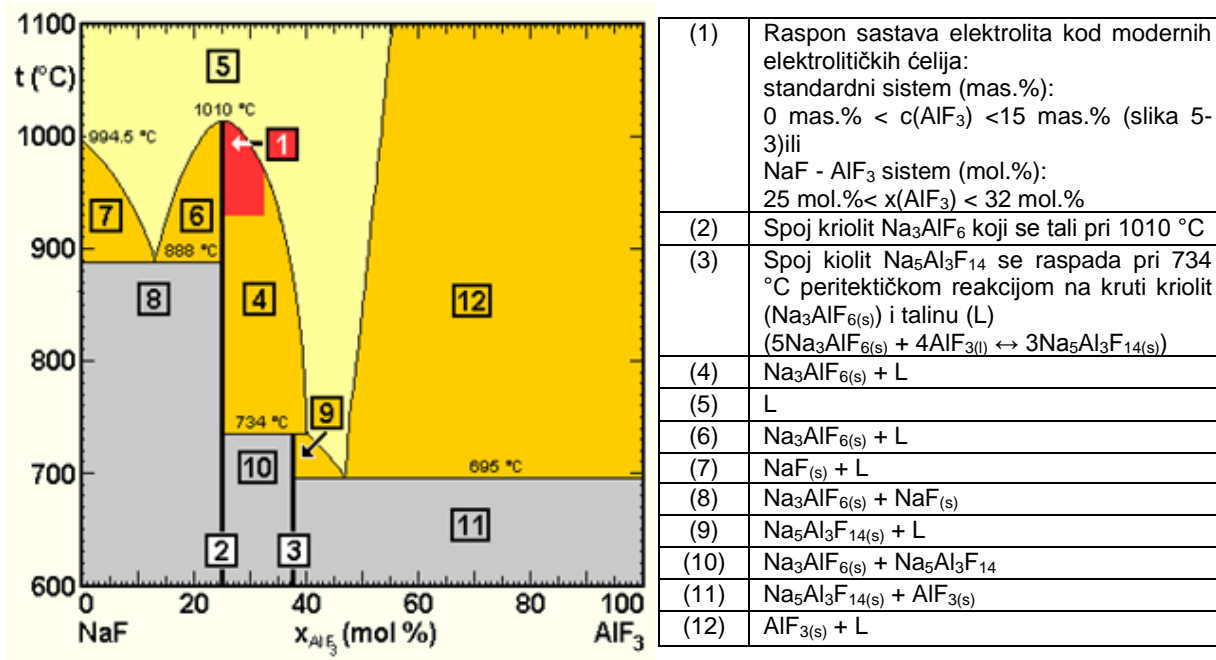
5.1.3 Talište elektrolita i topljivost glinice

Na osnovu faznih dijagrama stanja osnovnih sistema koji su najvažniji sa stanovišta procesa elektrolize može se zaključiti o topljivosti elektrolita i topljivosti glinice u kriolitu i ti pokazatelji su od velikog teorijskog i praktičnog značaja za proučavanje procesa elektrolitičkog dobivanja aluminija.

5.1.3.1 Sustav NaF - AlF₃

Kriolit se sastoji od komponenata NaF i AlF₃. Natrijev fluorid ima temperaturu taljenja 990 °C i temperaturu vrenja 1700 °C. Aluminijev fluorid se, međutim, ne tali već isparava pri čemu napon njegove pare pri 1260 °C dostiže vrijednost 10⁵ Pa.

Iz faznog dijagrama NaF - AlF₃, prikazanom na slici 5-2, sadržaju od 14 mol.% AlF₃ odgovara eutektik s temperaturom taljenja 888 °C (Na₃AlF_{6(s)} + NaF_(s)) [23, 70]. Daljnjim povećanjem sadržaja na 25 mol.% AlF₃ stvara se kriolit Na₃AlF₆ s temperaturom taljenja od 1010 °C. Kriolit se na dijagramu stanja nalazi na izraženom maksimumu, što ga karakterizira kao izrazito stabilan spoj.



Slika 5-2. Fazni dijagram sustava NaF - AlF₃ [70, 71]

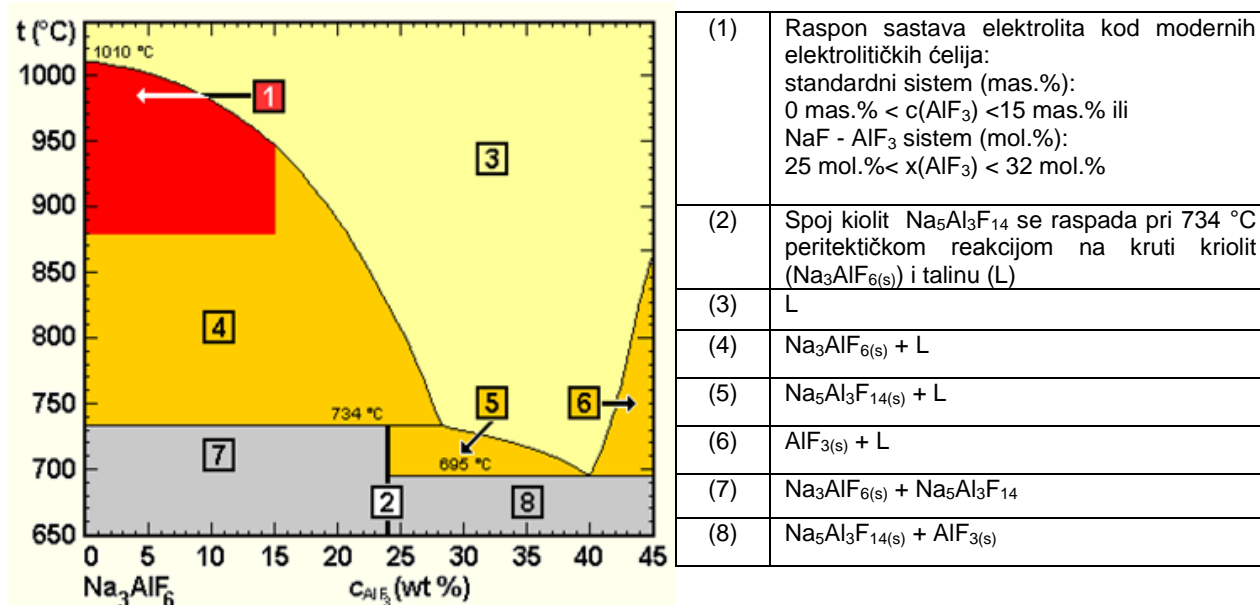
(Koncentracije komponenata NaF i AlF₃ dane su u molarnim postocima (mol.%);
Koncentracijske granice u modernim elektrolitičkim ćelijama su 25 - 32 mol.% AlF₃ (0 - 15 mas.% AlF₃ - crveno područje na slikama 5-2 i 5-3)

Pri sadržaju od 37,5 mol.% AlF₃ stvara se drugi kemijski spoj natrij aluminij fluorid, poznat kao kriolit (*eng. „Chiolite“*) 5NaF·3AlF₃ (ili Na₅Al₃F₁₄) koji se tali pri 734

°C. Kiolit se javlja bez izraženog maksimuma, radi čega je nestabilan i raspada se pri temperaturi taljenja. Sastavu od 46,5 mol.% AlF_3 odgovara drugi eutektik temperature taljenja 695 °C ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14(s)} + \text{AlF}_{3(s)}$).

Istraživanja nekih autora pokazala su da se pri sadržaju od 50 mol.% AlF_3 stvara kemijski spoj $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ili NaAlF_4 koji nije termodinamički stabilan, nego je stabilan samo u plinskoj fazi. Temperatura taljenja još mu nije točno određena i različita je kod različitih autora. O postojanju tog spoja, kao krute faze u ograničenom temperaturnom području oko 700 °C, još se diskutira.

Za praktičnu upotrebu koristi se samo jedan dio faznog dijagrama sustava $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ (usporediti sa slikom 5-2) te se pretvara u fazni dijagram sustava $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ (u mas.%), slika 5-3.



Slika 5-3. Fazni dijagram sustava $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ [70, 72]
(Jedinice na apscisi su mas.% AlF_3)

5.1.3.2 Sustav $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$

Sustav $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{CaF}_2$ stvara jednostavan eutektički dijagram stanja. Eutektik ima temperaturu taljenja 942 °C i sastav 47,9 mol.% CaF_2 i 52,1 mol.% Na_3AlF_6 . Dodatkom CaF_2 snižava se temperatura taljenja elektrolita, s pozitivnim efektima na proces elektrolize koji iz toga proizlaze.

5.1.3.3 Sustav $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{MgF}_2$

Još efikasnije sniženje temperature taljenja elektrolita je uz dodatak MgF_2 (efikasnije nego s CaF_2). Ispitivanja raznih autora pokazala su da $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{MgF}_2$ nije pravi binarni sustav [23, 73]. Hlađenjem taline s niskim sadržajem MgF_2 dolazi do precipitacije krutog spoja NaMgF_3 , prema reakciji (5-7) [73]:



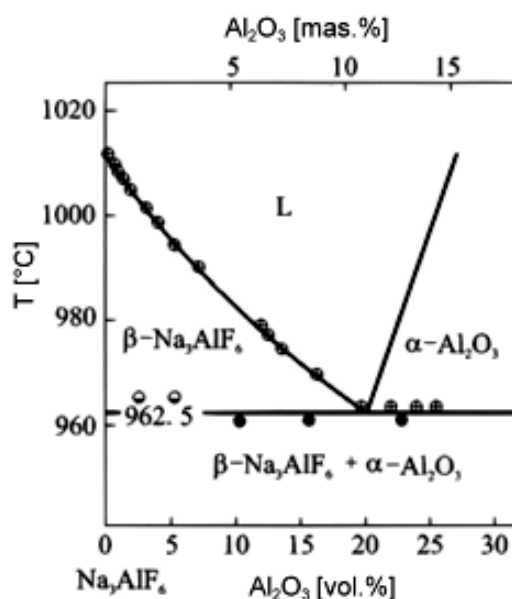
Pri većim sadržajima MgF_2 inkongruentnim taljenjem nastaje spoj $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ i vjerojatno i $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{F}_{15}$. MgF_2 tvori krutu otopinu s kriolitom pri sastavu koji se uzima s faznog dijagrama.

5.1.3.4 Sustav Na_3AlF_6 - Al_2O_3

Zbog velikog praktičnog značaja ovaj je sustav ispitivan različitim metodama od strane mnogih autora te su i dobiveni različiti podaci [23, 74, 75]. Međutim, prema svim autorima dijagram stanja ovog sistema tvori jednostavan eutektik, pri čemu su njihovi rezultati u podeutektičkom dijelu dijagrama sasvim bliski, kako u odnosu na temperaturu kristalizacije, tako i u odnosu na sastav i temperaturu taljenja eutektika.

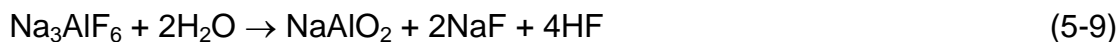
Primijećeno je, od strane N. F. Phillipsa i suradnika [23], da temperatura na kojoj počinje kristalizacija taline u sustavu Na_3AlF_6 - Al_2O_3 , zavisi o njihovoj brzini hlađenja. Kako taline pokazuju tendenciju pothlađivanja, kod veće brzine hlađenja, temperatura početka kristalizacije taline bit će niža i točka eutektika u sustavu kriolit - glinica pomiče se desno i niže, odnosno prema višim koncentracijama glinice i manjim temperaturama kristalizacije, nego što su stvarne. Da bi greška određivanja temperature kristalizacije bila manja, potrebna je manja brzina hlađenja taline. Tako je korištenjem vrlo malih brzina hlađenja taline kriolita i glinice (npr. $0,1 \text{ }^\circ\text{C/s}$), određen eutektik kod $10,07 \text{ mas.}\%$ glinice i kod temperature $962,5 \text{ }^\circ\text{C}$. U praksi se radi s do maksimalno 8% glinice, zbog smanjene topljivosti i električne provodljivosti.

Najveća topljivost glinice je u čistom kriolitu te svi dodaci osim KF snižavaju njenu topljivost. Osim o sastavu elektrolita, topljivost zavisi i o temperaturi, kao i o samim karakteristikama glinice (niskokalcinirana glinica tali se bolje od visokokalcinirane). Pošto dodaci smanjuju topljivost glinice u elektrolitu, u praksi se mora jako paziti na smanjenu topljivost odnosno na brzinu topljivosti s povećanjem koncentracije AlF_3 , CaF_2 i MgF_2 , jer se elektroliza provodi s kriolitom koji ima povećani sadržaj AlF_3 . Pri dodavanju glinice u ćeliju jako se pazi da se, uslijed smanjene topljivosti, ne stvore naslage na dnu. Zato se mora paziti da sadržaj glinice ne prijeđe određeni postotak, kako se vidi na sljedećem dijagramu stanja Na_3AlF_6 - Al_2O_3 , slika 5-4, gdje je prikazana topljivost glinice u kriolitu.



Slika 5-4. Fazni dijagram sustava Na_3AlF_6 - Al_2O_3 [75]

Taj dijagram ima veliku praktičnu vrijednost i dobro je proučen, makar se podaci pojedinih autora često razlikuju. Tomu je vjerojatno razlog nedovoljno osušeni kriolit, pa dolazi do njegovog razlaganja, a također i do reakcije kriolita s vlagom iz zraka, kako je prikazano reakcijama (5-8) i (5-9):



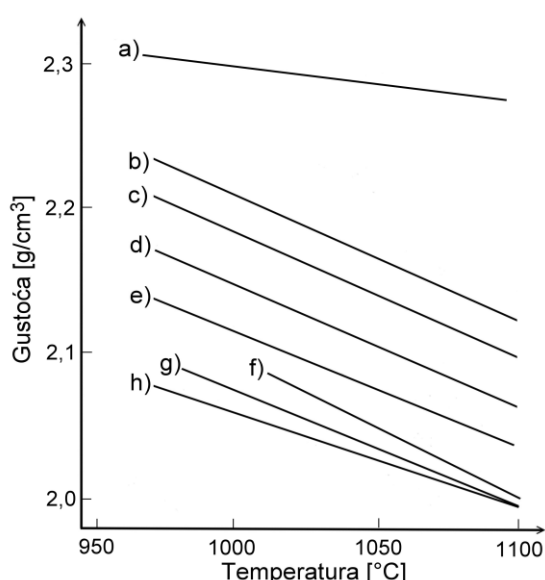
5.1.4 Gustoća tekućeg elektrolita i aluminija

Ovisno o razlici između gustoća tekućeg elektrolita i tekućeg aluminija ovisi da li će pri elektrolizi aluminij plivati na površini elektrolita ili će se izdvajati ispod sloja elektrolita.

Gustoća kriolita u krutom stanju na 18 °C iznosi 2,948 g/cm³. Povećanjem temperature gustoća kriolita se smanjuje te na 1000 °C (u tekućem stanju) iznosi 2,088 g/cm³. Dodatak AlF₃ i Al₂O₃ smanjuje gustoću taline kriolita. Također, smanjenje gustoće taline kriolita i glinice (elektrolita) je linearno s povećanjem temperature.

Pri 20 °C, u krutom stanju, gustoća aluminija, čistoće 99,75 % iznosi 2,703 g/cm³. U trenutku taljenja dolazi do povećanja volumena (za 6,8 %) s čim dolazi do smanjenja gustoće na 2,382 g/cm³. Smanjenje gustoće tekućeg aluminija pri povećanju temperature također je linearno.

Ovisnosti gustoće aluminija, komponenata elektrolita i elektrolita s 7,5 % Al₂O₃ o temperaturi prikazane su na slici 5-5. Iz slike su vidi da je smanjenje gustoće svih komponenata povećanjem temperature linearno.



a)	Aluminij
b)	80 % Na ₃ AlF ₆ – 20 % CaF ₂
c)	85 % Na ₃ AlF ₆ – 15 % CaF ₂
d)	90 % Na ₃ AlF ₆ – 10 % CaF ₂
e)	85 % Na ₃ AlF ₆ – 10 % CaF ₂ – 5 % Al ₂ O ₃
f)	100 % Na ₃ AlF ₆
g)	95 % Na ₃ AlF ₆ – 5 % Al ₂ O ₃
h)	90 % Na ₃ AlF ₆ – 10 % CaF ₂

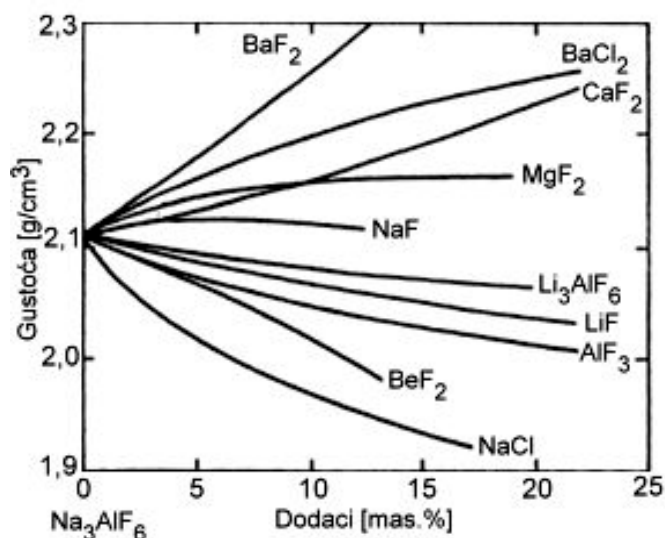
Slika 5-5. Ovisnost gustoće aluminija i komponenata elektrolita o temperaturi [23, 76]

Također se vidi da povećanjem temperature opada gustoća kriolita, a isto se događa i s gustoćom aluminija. Kod radne temperature, gustoća taline kriolita i glinice je 2,102 g/cm³ što znači da je rastaljeni aluminij gušći (2,302 g/cm³) i da zato odlazi na

dno. Pri temperaturama elektrolize aluminij ima oko 10 % veću težinu od elektrolita i to je sasvim dovoljno za njegovo skupljanje na dnu elektrolizera. Na nižim radnim temperaturama, gustoća aluminija je manja od gustoće kriolita te npr. kod 900 °C dolazi do inverzije gustoće. Tada aluminij ispliva na površinu, uslijed čega dolazi do njegove oksidacije, što dovodi do gubitaka aluminija.

Sastav elektrolita također utječe na gustoću elektrolita (kriolita) pa se tako komponente elektrolita mogu podijeliti u tri skupine, slika 5-6 [23, 76]:

- 1) dodatak NaCl, BeF₂, AlF₃ i LiF smanjuju gustoću kriolita;
- 2) utjecaj NaF i MgF₂ na gustoću kriolita je veoma mali;
- 3) dodatak CaF₂ (kao i BaCl₂ i BaF₂) izrazito povećava gustoću elektrolita, a razlika gustoća elektrolita i aluminija se smanjuje. Kada bi elektrolit sadržavao 28 % CaF₂, izjednačile bi se gustoće elektrolita i rastaljenog aluminija. U industrijskoj praksi koristi se dodatak CaO od najviše 10 %. CaF₂ se dodaje kao takav, a može nastati i za vrijeme elektrolize iz reakcije CaO (iz glinice) s fluornim solima, reakcija (5-1).



Slika 5-6. Utjecaj dodataka na gustoću kriolita pri 1000 °C [23, 76]

5.1.5 Viskoznost elektrolita i aluminija

Viskoznost je značajno fizikalno - kemijsko svojstvo o kojem ovise: brzina difuzije komponenata elektrolita, kvaliteta razdvajanja aluminija od elektrolita, izdvajanje anodnih plinova i kapljica aluminija i dr. [23]. Ispitujući viskozitet rastaljene smjese NaF i AlF₃ vidi se porast viskoznosti s povećanjem sadržaja AlF₃, dok se ne postigne njihov omjer koji odgovara kriolitu. Daljnjim povećanjem AlF₃, viskoznost naglo opada i najveća se vrijednost postiže pri talini sastava koji odgovara sastavu kriolita.

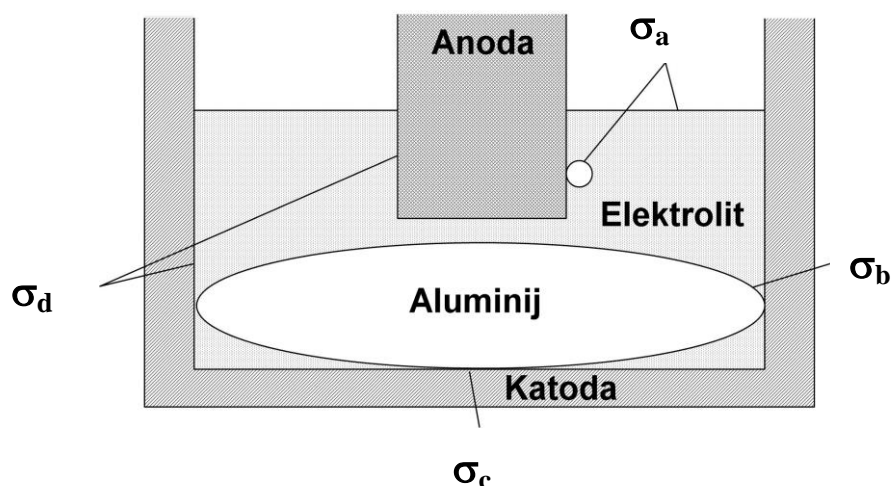
Također, viskozitet raste s porastom sadržaja CaF₂, MgF₂ i Al₂O₃, a opada s povećanjem sadržaja NaCl i LiF. Porast viskoziteta taline kriolit - glinica, s porastom koncentracije glinice, može se vjerojatno objasniti istovremenim povećanjem broja velikih kompleksnih iona AlO₂⁻ i Al⁺ u talini, koji povećavaju unutrašnje trenje, a time i viskozitet.

Viskozitet industrijskih elektrolita pri 1000 °C (pri KO = 2,7 - 2,8, 5 % Al₂O₃ u 4 - 6 % CaF₂) iznosi 3,25 - 3,40 Pas. S druge strane, viskozitet rastaljenog aluminija (99,998 %) ovisno o temperaturnom intervalu (930 - 950 °C) iznosi 0,84 - 0,82 Pas.

5.1.6 Površinska napetost elektrolita i aluminija

Površinska napetost elektrolita važna je zbog utjecaja na međugraničnu površinsku napetost koja se javlja na četiri granične površine, a potrebno ju je proučiti zbog anodnog efekta o kojem će se kasnije raspravljati. Površinska napetost javlja se na sljedećim međugraničnim površinama, slika 5-7:

- talina elektrolita - plinska faza (zrak, anodni plin) (σ_a)
- talina elektrolita - tekući metal (σ_b)
- tekući metal - kruta faza (katoda) (σ_c)
- talina elektrolita - kruta faza (anoda ili katoda) (σ_d)

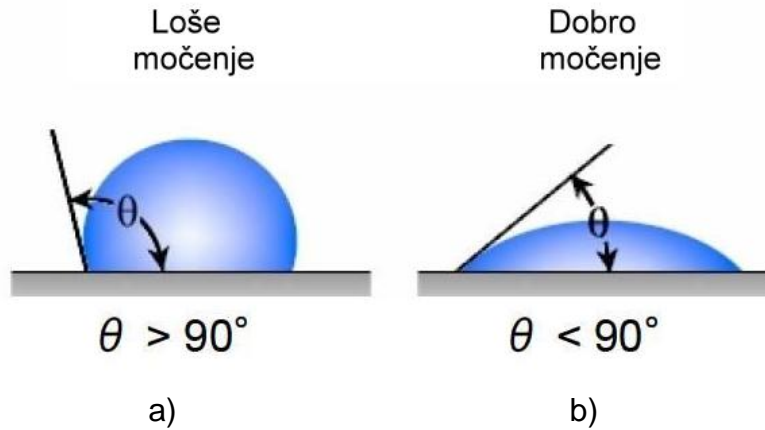


Slika 5-7. Površinske napetosti u ćeliji

Međugranična površinska napetost između elektrolita i anode utječe na veličinu izdvojenih plinskih mjehurića. Najveću površinsku napetost od komponenata elektrolita na granici s plinskom fazom ima talina čistog NaF. Povećanjem sadržaja AlF₃, u talini NaF površinska napetost pada. Površinska napetost taline smjese NaF i AlF₃ na granici s plinskom fazom praktički se ne mijenja pod utjecajem rastaljene glinice.

Pri 1000 °C tekući aluminij ima tri puta veću površinsku napetost od kriolita te zato tekući aluminij na dnu elektrolitičke ćelije ima ispupčen meniskus (kako se vidi na slici 5-7) i ne moći zidove katode. Ali zato elektrolit moći zidove katodne obloge i dna te prodire ispod metala.

Mjera površinske napetosti na granici faza talina - kruta faza je granični kut močenja (vlaženja) ili dodira θ (kod kojeg tekućina moći krutu površinu). Određuje se tako da se kapne jedna kap taline na krutu površinu. Kut se uvijek mjeri prema talini. Kutovi $\theta < 90^\circ$ su mjera male površinske napetosti, slika 5-8b, a kutovi $\theta > 90^\circ$ su mjera velike površinske napetosti, što znači da talina ne moći površinu, što se vidi na slici 5-8a.



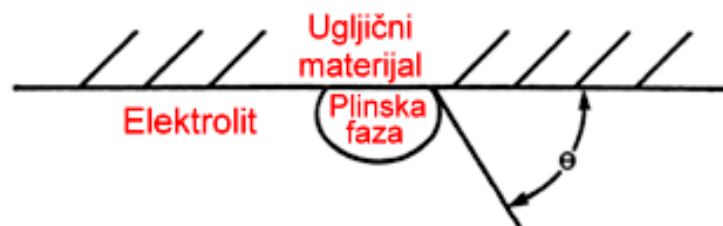
Slika 5-8. Granični kutovi močenja [77]

- a) velika površinska napetost - loše močenje
- b) mala površinska napetost - dobro močenje

Na granici dodira s ugljičnim materijalom najmanji kut močenja u sistemu NaF - AlF₃ ima čisti NaF, odnosno najmanju površinsku napetost u dodiru s ugljičnim materijalom. Dodatkom AlF₃ kut močenja raste, najveću vrijednost postiže za kriolit, a daljnjim dodatkom kut močenja se ne mijenja. Iz ovog proizlazi da je NaF, tj. ion Na⁺ površinski aktivan i da smanjuje površinsku napetost taline sistema NaF - AlF₃ na granici dodira s krutim ugljikom. Otapanjem glinice, odnosno iona O²⁻ u talini kriolita izrazito se smanjuje kut močenja, a time i površinska napetost na granici dodira s krutim ugljikom.

Kut močenja na granici: ugljični materijal (katoda, anoda) (C) - plinska faza (P) - elektrolit (E) računa se iz jednadžbe (5-10) [77]:

$$\cos \theta = (\sigma_{P-C} - \sigma_{E-C}) / \sigma_{P-E} \quad (5-10)$$



Slika 5-9. Kut močenja ugljični materijal - plinska faza - elektrolit [77]

5.1.7 Električna provodljivost elektrolita i aluminija

Električna provodljivost χ [S·cm⁻¹ ili Ω⁻¹ cm⁻¹] važna je osobina taline elektrolita, jer direktno utječe na napon ćelije i time na potrošnju energije. Provodljivost elektrolita također zavisi o sastavu i temperaturi elektrolita, a važna je i zbog toga što se baš u elektrolitu pojavljuje najveći pad napona i stvara Joulova toplina, na račun koje se održava temperatura u ćeliji i elektrolit drži rastaljenim.

Od svih komponenata elektrolita najveću specifičnu električnu provodljivost ima čisti NaF (4,46 Ω⁻¹ cm⁻¹ pri 1000 °C) te zatim kriolit (2,67 Ω⁻¹ cm⁻¹ pri 1000 °C).

Provodljivost taline kriolita povećavaju još i LiCl i NaCl. Provodljivost AlF_3 se ne može odrediti jer on sublimira. Povećanje sadržaja glinice smanjuje električnu provodljivost, pa ju zato nije poželjno imati previše u kupki (do maksimalno 10 %). Svi ostali dodaci (uz AlF_3) snizuju provodljivost.

Čestice ugljika u elektrolitu također snizuju električnu provodljivost ali zbog njihovog malog sadržaja njihov utjecaj nije značajnije zapažen. Jednak utjecaj pokazuju i mjehurići anodnog plina.

U praktičnim proračunima se ne računa s provodljivošću nego sa specifičnim otporima, koji su recipročne vrijednosti od provodljivosti.

5.1.8 Napon pare elektrolita i aluminijska

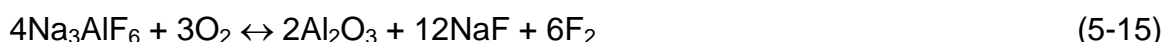
Rezultati mjerenja različitih autora pokazuju da NaF, a posebice AlF_3 , pri temperaturi elektrolize imaju primjetan napon pare. Također i kriolit, ima primjetnu isparljivost. U sistemu NaF - AlF_3 , povećanjem koncentracije AlF_3 iznad sadržaja koji ima u kriolitu, napon pare taline naglo se povećava. Suprotno tome, napon pare taline sistema Na_3AlF_6 - Al_2O_3 se smanjuje dodatnom glinice kriolitu.

Visok napon pare NaF i AlF_3 u talini kriolit - glinica dovodi do gubitaka ovih komponenata za vrijeme elektrolize, odnosno dovodi do isparavanja elektrolita. Pri tome, prvenstveno isparava AlF_3 kao takav ili u obliku natrij tetrafluor aluminata NaAlF_6 . Uslijed isparavanja AlF_3 i NaF dolazi do promjene sastava pare iznad elektrolita (obogaćuje se s AlF_3 i NaF) i promjene sastava elektrolita (osiromašuje s AlF_3 i NaF). Iz tog razloga neophodna je korekcija sastava u praksi dodavanjem AlF_3 ili kriolita radi nadoknade gubitaka NaF.

Dodaci talini kriolita i glinice, kao što su: CaF_2 , MgF_2 , KF, LiF, NaCl smanjuju hlapivost njegovih komponenata.

5.1.9 Razlaganje elektrolita i njegovih komponenata

Komponente elektrolita u kontaktu s vlagom i kisikom iz zraka uslijed reakcija hidrolize i oksidacije mijenjaju sastav elektrolita, prema reakcijama (5-11) do (5-16):



5.2 TOPLJIVOST ALUMINIJA U ELEKTROLITU

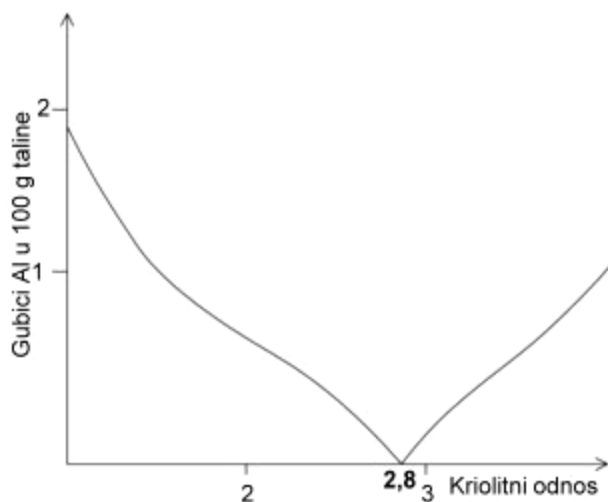
Tekući aluminij se izdvaja na katodi i radi njegovog direktnog kontakta s talinom elektrolita u njemu se i otapa [23]. Pri ravnotežnim uvjetima ta topljivost nije velika i pri 1050 °C iznosi, prema nekim autorima, 0,1 - 0,2 %, a noviji rezultati daju vrijednosti 0,3

- 0,6 %. Međutim, proces elektrolitičkog dobivanja aluminija u praksi se provodi u otvorenim elektrolizerima tj. pri neravnotežnim uvjetima te je njegova topljivost tada puno veća. To dovodi do otapanja aluminija u elektrolitu i nastanka gubitaka. Vrijednost gubitaka je uvjetovana ne samo otapanjem, nego i difuzijom otopljenog metala s granice površina metal - elektrolit do površine elektrolita ili do anode, gdje se oksidira kisikom iz zraka ili s CO₂ iz anodnog plina, izdvojenog na anodi.

Radni parametri provođenja elektrolize koji utječu na gubitak aluminija su: temperatura, vrijeme dodira metala s elektrolitom, površina dodira taline elektrolita i metala, visina sloja elektrolita i sastav elektrolita.

Povećanje temperature procesa dovodi do većih gubitaka aluminija radi njegovog bržeg i većeg otapanja te bržeg prijenosa difuzijom kroz elektrolit. Povećanje vremena kontakta metala i elektrolita i površine njihovog dodira, također dovodi do povećanja gubitaka uslijed povećanja topljivosti. Povećanjem visine sloja elektrolita gubitak se smanjuje jer je pod tim uvjetima difuzija otežana zbog povećanja duljine puta prijenosa metala.

Na gubitak aluminija posebno utječu i sastav elektrolita i njegov kriolitni odnos, što se vidi na slici 5-10. Najmanji gubici aluminija su pri KO = 2,8, odnosno gubitak aluminija niži je kod kiselih nego kod baznih elektrolita.



Slika 5-10. Utjecaj kriolitnog odnosa na gubitke aluminija u elektrolitu [23]

Kemijske reakcije otapanja aluminija u elektrolitu ((5-17) - (5-19)) ovisno o njegovom sastavu mogu biti:



Reakcija (5-17) prevladava u baznim, reakcija (5-18) u neutralnim i reakcija (5-19) u kiselima elektrolitima.

U proizvodnoj praksi elektrolitičkog dobivanja aluminija koriste se kiseli elektroliti s KO = 2,6 - 2,8 i sa sadržajem glinice 5 - 7 %.

5.3 PROIZVODNJA FLUORIDA

Potrošnja fluorida po jedinici proizvedenog aluminijskog aluminija stalno se smanjuje, pošto se fluor iz anodnih plinova regenerira kao i kriolit iz ostataka elektroda. Ali zbog stalnog porasta proizvodnje aluminijskog aluminija, raste i potražnja za fluoridima.

5.3.1 Proizvodnja kriolita

Kriolita u prirodi ima jedino na Grenlandu, a naziva se „ledeni kamen“, prema grčkom nazivu za led ili mraz (*grč. „kryos“*) [78]. Bijele je boje, a zavisno o primjesama može poprimiti sve boje. Kriolit ima isti lom svjetlosti kao i voda te se kriolitni prah dispergirani u vodi gotovo ne primjećuje.

Zbog toga što rijetko dolazi u prirodi, u procesu se primjenjuje sintetski (umjetni) kriolit koji se isključivo dobiva iz fluorita CaF_2 , makar se za njegovo dobivanje može primijeniti i niz drugih sirovina kao što su: čisti fluorovodik u otopini, amonijev fluorid, NaF , Na_2SiF_6 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaAlO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 itd.

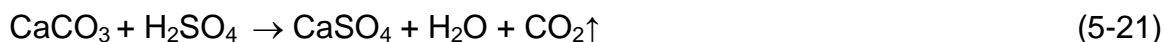
CaF_2 se jednostavno naziva fluorit i nalazi se u prirodi. Velika nalazišta su u Rusiji, Francuskoj, SAD-u, Njemačkoj. Pošto prirodni fluorit sadrži dosta vapnenca te silikata i oksida aluminijskog i željeza, prvo se obogaćuje flotacijski. Produkt flotacije je 96 %-tni CaF_2 . Iz njega se kriolit može dobiti na dva načina: kiselim i baznim.

5.3.1.1 Kiseli način dobivanja kriolita

Primjenjuje se češće, ali problem predstavlja opasnost od trovanja u fazi dobivanja HF te je potreban kvalitetni fluorit, oprema mora biti otporna na kiseline, a znatan je i gubitak sulfatne kiseline. Postupak se bazira na tome da se iz fluorita prvo dobije HF reakcijom (5-20) [79]:



Reakcija se odvija u bubnjastoj ili rotacijskoj peći pod određenim uvjetima. Nastali produkti su HF i CaSO_4 . Fluorovodik se apsorbira u vodi i nastaje fluoridna kiselina. Da bi proces tekao dobro, fluorit mora biti samljeven, a koncentracija kiseline mora biti 90 %. Posebna pažnja pridaje se čistoći sirovina, jer inače dolazi do sporednih neželjenih reakcija. Tako u slučaju da fluorit ima 4 - 6 % vapnenca, dolazi do burnog izdvajanja CO_2 :



Još je važnije da prisutno SiO_2 bude što manje, jer inače dolazi do reakcije (5-22):

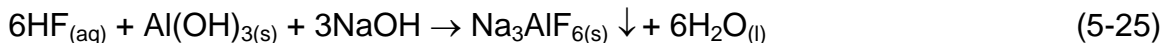
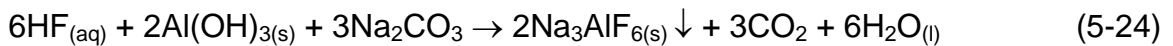


Nastali silicijev tetrafluorid SiF_4 reagira u plinovodima i tornjevima s HF (kada se snizi temperatura), uz nastajanje heksafluorosilikatne kiseline H_2SiF_6 , prema reakciji (5-23):



Reakcije (5-22) i (5-23) su nepoželjne, jer izazivaju gubitak HF, a i izlazni plinovi sadrže nešto HF, H₂SO₄ i SiF₄.

Da bi se dobio kriolit, moraju se fluoridnoj kiselini dodati ostale komponente: aluminij i natrij. Aluminijska komponenta dodaje se u obliku Al(OH)₃ ili aluminija, a natrijeva u obliku Na₂CO₃ (reakcija (5-24)) ili NaOH (reakcija (5-25)) [79, 80] uz nastajanje kriolita:

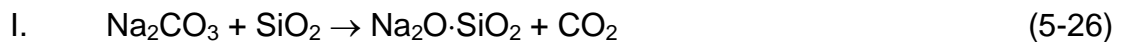


Taloži se kriolit koji je jako malo topljiv u vodi. Talog se odfiltrira i suši na 130 - 140 °C, jer sadrži 15 - 20 % vode.

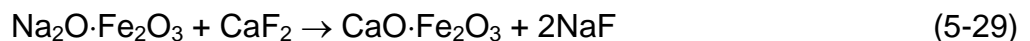
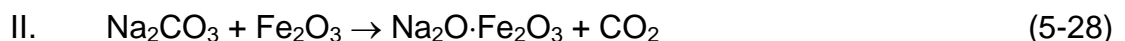
5.3.1.2 Bazni način dobivanja kriolita

Kod tog načina postoje obično dvije faze rada: (1) sinteriranje fluorita i sode s oksidima željeza i silicija te (2) karbonizacija.

- (1) Sinteriranje fluorita i sode s oksidima željeza i silicija ima cilj dobiti sinter koji sadrži *natrijev fluorid*. Sinteriranje se odvija u dva stupnja: prvo se sinterira soda i fluorit sa SiO₂ i dobiva NaF kako slijedi:



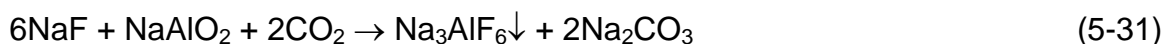
Za te reakcije treba se primijeniti aktivni amorfnu SiO₂, jer samo u tom slučaju dolazi do reakcije sa sodom. Zatim slijedi sinteriranje fluorita i sode s željeznim oksidom:



Temperatura sinteriranja je 800 - 900 °C, osim u slučaju kada ima više Fe₂O₃ pa tada mora biti 900 - 1000 °C. Dobiveni sinter se melje i izlužuje s vodom da bi NaF prešao u otopinu. Važno je paziti da omjer CaO/SiO₂ u sinteru bude 1. Pri tom omjeru stvara se metasilikat CaO·SiO₂, dok bi se kod drugačijeg omjera stvarao dvojni silikat kalcija 2CaO·SiO₂, iz kojeg bi se pri izluživanju ponovno stvarao CaF₂ i time smanjilo iskorištenje NaF, kako je prikazano reakcijom (5-30):



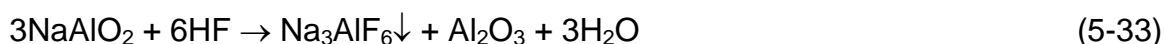
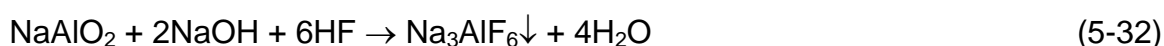
- (2) Pri karbonizaciji se kroz smjesu otopine NaF i NaAlO₂ propušta CO₂ i dolazi do reakcije karbonizacije:



Istaloženi kriolit filtrira se i suši.

Proizvodnja kriolita može se dobro koordinirati s proizvodnjom glinice po sinter postupku.

Od niza danas korištenih sirovina za dobivanje kriolita, spomenut će se još lužina iz Bayerovog postupka (reakcije 5-32 i 5-33) i aluminijev sulfat (reakcija 5-34):

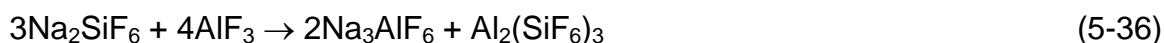


5.3.2 Proizvodnja aluminijevog fluorida

AlF_3 je isključivo sintetski produkt. Pretežno se dobiva neutralizacijom HF s $\text{Al}(\text{OH})_3$ [81, 82]:



Nažalost, uz tu reakciju odvijaju se i neke nepoželjne reakcije. Pošto je u HF otopljeno i nešto Na_2SiF_6 , reagirat će s AlF_3 uz taloženje kriolita:



Također su u HF prisutne i određene količine sulfatne kiseline te dolazi do reakcije s $\text{Al}(\text{OH})_3$:

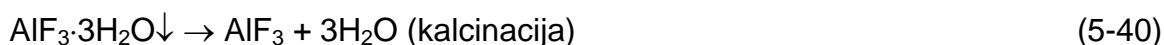


Nastali $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ i $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ su lako topljivi te vjerojatno dolazi do sljedećih reakcija (5-38) i (5-39):



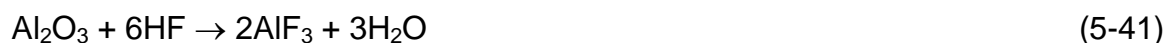
Znači da se pri dobivanju AlF_3 taloži nešto kriolita, a sulfatna i silikofluorna kiselina ostaju u otopini.

Kristalizacijom nastali $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mora se, ne sušiti, nego kalcinirati, da se odstrani kristalna voda, reakcija (5-40) [81]. Za odstranjivanje kristalne vode potrebna je temperatura 300 - 500 °C i mnogo vremena.



Nešto brže proces ide na 700 °C, ali još uvijek ostaje 0,5 molekule vode, koja se može razložiti samo pirohidrolizom.

Zato, da se izbjegne spora kristalizacija, uveden je novi postupak proizvodnje AlF_3 u reaktorima na $550\text{ }^\circ\text{C}$. Pri tom postupku bezvodna glinica reagira s plinovitim HF, pri čemu nastali AlF_3 ima bolju kvalitetu:

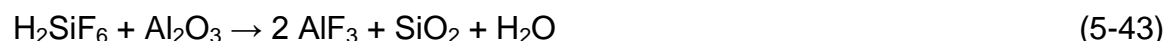


AlF_3 se dobiva i iz H_2SiF_6 (nastaje u industriji gnojiva pri obradi prirodnih fosfata) reakcijom (5-42):



AlF_3 se ne topi, nego sublimira na $1200\text{ }^\circ\text{C}$, a to znači da će njegovi gubici na temperaturi elektrolize (do $1000\text{ }^\circ\text{C}$) biti znatni.

Jedan od važnih načina dobivanja aluminijevog fluorida je i tretiranje glinice s heksafluorosilikatnom kiselinom, prema reakciji (5-43) [82]:



5.3.3 Proizvodnja natrijevog fluorida

NaF se dobiva neutralizacijom HF s natrijevim hidroksidom NaOH , reakcija (5-44) ili natrijevim karbonatom Na_2CO_3 (sodom), reakcija (5-45) te nastaje talog NaF [83]:



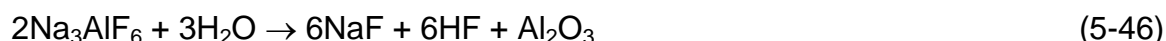
Dobiveni talog normalno se suši i nije potrebna kalcinacija.

I ostali fluoridi (LiF , KF , MgF_2 , BaF_2) dobivaju se na taj način, znači neutralizacijom HF s karbonatima tih metala.

5.3.4 Kvaliteta fluorida

Kvaliteta proizvedenih fluorida je jako važna, a da bi se postigla mora se paziti na kvalitetu ulaznih sirovina. Fluoridi smiju imati minimalne količine onih elemenata koji su elektropozitivniji od aluminijska (posebno željeza i silicija), a koji bi se zbog toga izdvajali na katodi prije aluminijska.

Kriolit ne smije sadržavati vodu, jer porastom temperature povećava se topljivost kriolita u vodi te bi došlo do njegovog raspada:



U kriolitu je vrlo važan i molarni omjer $\text{NaF}:\text{AlF}_3$ (kriolitni odnos), koji teorijski iznosi 3. Tokom procesa elektrolize taj omjer se mijenja zbog reakcija između prisutnih sastojaka, pa se mora korigirati dodatkom odgovarajućih komponenata.

5.4 MEHANIZAM PROCESA I REAKCIJE NA KATODI I ANODI

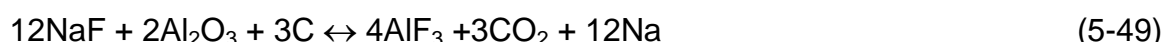
5.4.1 Reakcije na katodi

Istraživanju katodnog procesa posvećeno je znatno manje pažnje, nego ispitivanjima anodnog procesa [84]. To je zato što se reakcija koja se odigrava na katodi, smatra jednostavnom, pa se ista često pojednostavljeno izražava s reakcijom (5-47), iako se kationi Al^{3+} ne nalaze u talini:



U talini se nalaze kationi Na^+ , dok se aluminij nalazi u raznim kompleksnim anionima. Međutim, činjenica da je Na^+ glavni prijenosnik struje (95 - 99 %), dovela je mnoge autore do pretpostavke da se natrij prvi izlučuje na katodi, a da je aluminij proizvod sekundarne reakcije, što bi trebalo proizaći iz termodinamičkih i kinetičkih razmatranja.

Proizvodnja aluminija prema reakciji (5-48) u odnosu na proizvodnju natrija prema reakciji (5-49), ima za oko 0,22 V niži potencijal katodnog izlučivanja [84]. Ta se potencijalna razlika smanjuje s porastom temperature i porastom kriolitnog odnosa elektrolita.



Kako je katodni prenapon ($<0,1$ V) normalno dosta niži od 0,22 V, očigledno je da će katodni produkt biti uglavnom aluminij. To međutim ne isključuje razelektriziranje Na^+ u Na kod niskog aktiviteta, nakon čega odmah slijedi reakcija Na s AlF_4^- (ili s AlF_6^{3-}):



Do ove reakcije može doći samo ako je elektrolit uz katodu jako obogaćen s NaF uslijed procesa prijenosa struje ili ako kasni disocijacija aluminija, odnosno niže navedeni stupnjevi primarnog razelektriziranja aluminija. To se električko izbijanje može desiti u jednom koraku prema reakciji (5-47) ili preko subvalentnih čestica, reakcije (5-51) - (5-53):



Svim ovim mogućim načinima električkog izbivanja prethodi disocijacija kompleksnih aluminijevih iona, reakcije (5-54) i (5-55), ali je moguće i direktno električko izbivanje kompleksnih iona.





Zbog svega naprijed navedenog, umjesto reakcije (5-47), za korektne globalne katodne reakcije treba smatrati izraze (5-56) i (5-57):



Prednji izrazi ujedno objašnjavaju visoku koncentraciju iona F^- u elektrolitu neposredno uz katodu.

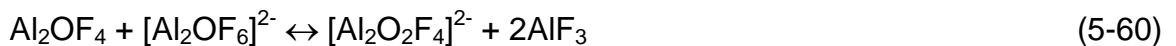
5.4.2 Reakcije na anodi

Osnovna anodna reakcija bi se mogla napisati kao [13]:



Međutim, O_2 ion nije prisutan u elektrolitu, nego je u elektrolitu kisik pretežno prisutan u obliku velikih kompleksnih iona, kao što su $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ i $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_6]^{2-}$. Termodinamički gledano, kada kisik reagira s ugljikom na temperaturi procesa u elektrolitskoj ćeliji (950 - 1000 °C) trebao bi biti u ravnoteži s oko 99 % CO i 1 % CO_2 .

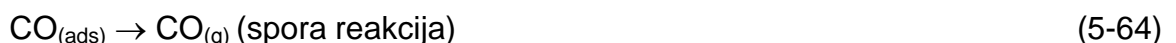
Međutim, bazirano na potrošnji ugljika ili volumenu nastalih plinova, primarni anodni produkt je većinom CO_2 (60 - 90 %). To sugerira da se umjesto reakcije (5-58) pretpostave reakcije (5-59) i (5-60):



Međutim, nezavisno od toga, na anodi se odigravaju reakcije razelektriziranja kisikovih iona s ugljikom s površine anoda $\text{C}_{(p)}$, uz nastajanje aktivnog kompleksa $\text{C}^*\text{O}_{(p)}$:



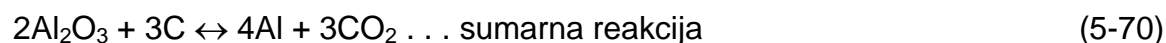
Aktivni kompleks $\text{C}^*\text{O}_{(p)}$ se pretvara vrlo sporo u $\text{CO}_{(g)}$ preko intermedijarnog adsorbiranog $\text{CO}_{(ads)}$ [13]:



Slijede sagorijevanje ugljika u čistom kisiku pri 940 - 970 °C (reakcije (5-65) i (5-66)), nakon čega se adsorbirani CO₂ brzo desorbira kao CO_{2(g)} (reakcija (5-67)). Prikazani mehanizmi objašnjavaju primarni nastanak CO₂ umjesto termodinamički favoriziranog CO.



U modernim Hall - Héroultovim ćelijama reakcije se mogu prikazati i kako slijedi [85]:



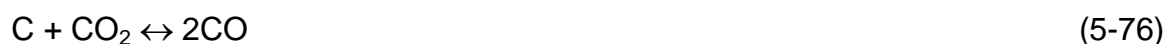
odnosno, pojednostavljeno [85]:



5.4.3 Anodni plin

Eksperimentalno je dokazano da je primarni anodni plin pri elektrolizi glinice u talini kriolita s ugljičnim anodama CO₂ [23]. Ako dolazi do odvijanja sporednih reakcija dolazi do nastanka CO i tada anodni plin sadrži 90 - 94 % CO₂. Međutim, za vrijeme elektrolize dolazi do smanjenja sadržaja CO₂ te do promjene njegove koncentracije.

Povećan sadržaj CO u anodnim plinovima posljedica je sljedećih sporednih reakcija:



Reakcija (5-73) naziva se reoksidacija aluminijskog metala, a uzrok je gubitka metala i smanjenog iskorištenja struje.

Sastava anodnih plinova ovisi o sljedećim faktorima: iskorištenju struje, aktivnosti ugljičnih anoda i njihovoj trošivosti, temperaturi procesa elektrolize (npr. povećanjem temperature procesa dolazi do povećanja količine oksidiranog aluminijskog metala, uslijed čega se smanjuje sadržaj CO₂, a povećava CO u anodnom plinu), sastavu elektrolita, uvjetima žarenja anoda, udaljenosti između elektroda, gustoći struje i dr.

5.4.4 Anodni efekt

Pri elektrolitičkom razlaganju glinice u talini kriolita pri određenim uvjetima dolazi do pojave anodnog efekta pri naglom povećanju napona na elektrolizeru, uslijed povećanja otpora na granici dodira anoda - elektrolit [12, 23]. To se manifestira kao nagli skok napona pri normalnom radu u praksi s 3,8 - 4,5 V na 30 - 50 V, a ponekad i više. Pojava anodnog efekta je praćena i smanjenjem moćivosti anoda tekućim elektrolitom, pojavom iskri i zvučnim efektima na granici dodira anode i elektrolita te pojavom fluoridnih plinova u anodnom plinu i dr. U tom trenutku elektrolit se prividno odvaja od anode (nema močenja anode), jer se oko nje stvorio omotač plina. Posljedica je prestanak elektrolize te dolazi do izdvajanja anodnih plinova.

Nastanak anodnog efekta vezan je za osiromašenje elektrolita glicom. Do pojave anodnog efekta u elektrolizeru dolazi kada koncentracija glinice u kupki padne ispod neke granične vrijednosti (od 1,0 - 1,5 mas.%). Dok ima dosta glinice elektrolit dobro moći anodu te se mjehurići nastalog plina dobro odvajaju s površine anode, a ne stvaraju oko nje omotač. Kada ima manje glinice, opada sposobnost kupke da moći anodu, mjehurići anodnog plina postaju sve veći, teško se odvajaju i konačno prekrivaju gotovo svu, ako ne i svu površinu uronjenog dijela anode.

Dodavanjem i taljenjem svježe glinice smanjuje se površinska napetost na granici anoda/elektrolit, elektrolit opet dobro moći anodu, razara se plinski omotač, anodni efekt nestaje i nastavlja se proces elektrolize. Međutim, kada koncentracija glinice u elektrolizeru padne ispod određene vrijednosti, dolazi do ponovne pojave anodnog efekta.

Povremeno pojavljivanje anodnog efekta u industrijskim uvjetima negativno utječe na proces elektrolize i na njegove pokazatelje jer se tada remeti normalan rad elektrolizera, s čime se povećava potrošnja električne energije i fluoridnih soli, smanjuje iskorištenje struje (količina metala) i dolazi do nenormalnog rada ispravljača struje. Iz navedenih razloga nastoji se broj pojava anodnih efekata svesti na minimum ili ga sasvim izbjeći.

Napon na elektrolizeru za vrijeme anodnog efekta se mijenja i ovisi o kriolitnom odnosu, sadržaju CaF_2 u elektrolitu, visini sloja elektrolita itd.

Za vrijeme anodnog efekta se također mijenja i sastav anodnih plinova. Sadržaj CO_2 se smanjuje na 20 - 40 % (umjesto 70 - 85 % pri normalnom radu elektrolizera), sadržaj CO se povećava do 45 - 55 %, a u plinovima se pojavljuje i 10 - 30 % CF_4 i 1 - 3 % C_2F_4 .

Do anodnog efekta dolazi kada gustoća struje na anodi dostigne odgovarajuću vrijednost tzv. *kritičnu gustoću struje* d_{kr} [23]. To je maksimalna gustoća struje koja je postignuta prije nego što anodni efekt potisne normalnu anodnu reakciju i dana je sljedećim izrazom:

$$d_{kr} = \frac{I_{kr}}{S_a} [A/cm^2] \quad (5-77)$$

gdje je:

- d_{kr} - kritična gustoća struje [A/cm^2]
- I_{kr} - jakost struje pri kojoj dolazi do anodnog efekta (kritična jakost struje) [A]
- S_a - poprečni presjek anode [cm^2].

Vrijednost kritične gustoće struje kod koje dolazi do pojave anodnog efekta zavisi o sljedećim faktorima: sadržaju glinice u elektrolitu, koncentraciji površinski aktivnih iona u talini, temperaturi procesa, prirodni materijala anoda, količini lebdeće prašine (nerastaljenje u elektrolitu), prisustvu otopljenog aluminijsa u elektrolitu i dr.

Najveći utjecaj na kritičnu gustoću struje ima *sadržaj glinice u elektrolitu* i to tako da povećanjem količine Al_2O_3 raste kritična gustoća struje, odnosno dolazi do smanjenja mogućnosti nastanka anodnog efekta. Kako u praksi anodna gustoća struje iznosi 0,1 - 0,7 A/cm², proizlazi da bi se anodni efekt trebao pojaviti kada sadržaj glinice padne na 0,5 %. Povećanje količine ostalih oksida u elektrolitu također povećava gustoću struje.

Površinski aktivni ioni prisutni u talini poboljšavaju močivost anoda elektrolitom i time smanjuju otpor na granici dodira anode i elektrolita. Radi toga prisustvo površinski aktivnih iona povećava kritičnu gustoću struje i otežava nastajanje anodnog efekta.

Mjereni su *kutovi močenja* za različite materijale i pokazalo se da su ti kutovi manji za ugljik i grafit (dobro močenje) nego npr. za okside metala i platinu. To znači da će i kritična gustoća struje za ugljičnu i grafitnu anodu biti manja. Još je primijećeno da je gustoća na grafitnoj anodi nešto manja nego na ugljičnoj. Ta osobina koristi se za najavu anodnog efekta: u ćeliju se pored ugljične anode ugrađuje i mala grafitna anoda, a gustoća struje se podesi tako da na toj grafitnoj anodi bude nešto veća nego na ugljičnoj. Na taj način se anodni efekt na maloj grafitnoj anodi javlja malo prije nego na velikoj ugljičnoj. To je upozorenje da se glinica može ubacivati odmah u ćeliju, čime se izbjegava anodni efekt.

Utjecaj *temperature* je takav da njenim porastom opada kut močenja (bolje je močenje), što znači da će rasti kritična gustoća struje.

Utjecaj *količine lebdeće glinice i rastaljenog aluminijsa* pokazuje suprotan učinak od temperature pri kojoj se odvija proces elektrolize.

5.4.5 Pojave na katodama

Na efikasnost procesa elektrolize znatno utječu pojave koje se javljaju na katodama:

- a) razelektriziranje Al^{3+} iona je normalno izdvajanje aluminijsa na katodi
- b) izlučivanje natrija

Natrij se uvijek nalazi u katodnom aluminijsu. Smije ga biti 0,02 - 0,06 %, dok ga u početnoj kupki ima 2,5 - 2,7 %. Ustvari, izdvojeni aluminijs može dovesti do niza reakcija sa sastojcima elektrolita, a jednom takvom reakcijom nastaje natrij:



To se događa u slučaju baznih elektrolita (sa suviškom NaF) te dolazi do gubitka aluminijsa. Pošto je aluminijs plemenitiji od natrija, prvo će se na katodi izlučivati aluminijs. Topljivost natrija u aluminijsu je vrlo niska, a zavisi o sadržaju izlučenog aluminijsa i u praksi je daleko od zasićenja te nema veći utjecaj na iskorištenje struje.

- c) oslobađanje natrija i natrijevih spojeva u katodnom ugljiku

Natrij jako utječe na trajnost katodne obloge. Obloga se odmah na početku procesa impregnira s natrijem iz kupke, jer je na početku elektrolit u direktnom dodiru s katodama (nije se još počeo izdvajati aluminij). Kako je natrij relativno lako topljiv u ugljiku, nastaju spojevi C_nNa i na taj način se narušava kristalna struktura ugljika te dolazi do napuhivanja i razaranja katodne obloge. U kojem obimu će doći do reakcije između natrija i katodnog ugljika zavisi o vrsti koksa od kojeg je katodni blok napravljen (petrol koks je lošiji od antracita), temperaturi kalciniranja koksa, porozitetu bloka te o gustoći struje. Difuziju natrija na katodu povećava i viša temperatura i prisustvo zraka. Dokaz da se natrij impregnira u katodu je spoj sastava sličnog $Na_3AlF_6 - NaF$, pronađen pri remontu na katodi.

d) Stvaranje Al_4C_3 na katodi smanjuje vijek trajanja ćelija. Dokazi stvaranja aluminijevog karbida (reakcija (5-79)) su njegovi žuti kristali koji se nalaze na katodi:



Žutih globula karbida može se naći i u elektrolitu. Dokazano je da se karbid stvara samo na površini katode. Aluminijev karbid otapa se vrlo malo u aluminiju, a nešto više u elektrolitu.

5.4.6 Pokazatelji procesa elektrolize (iskorištenje struje i energije)

Proces elektrolitičkog dobivanja aluminija podliježe Faradayevom zakonu prema kojem teorijska količina aluminija izdvojenog na katodi (ili tzv. elektrokemijski gram-ekvivalent aluminija) iznosi 0,3358 g/Ah [23]. Prema Faradayevom zakonu količina aluminija m koja se izdvoji za vrijeme elektrolize za vrijeme τ iznosi:

$$m = 0,336 \cdot I \cdot \frac{\tau}{1000} [kg] \quad (5-80)$$

gdje je:

- m - količina aluminija izdvojenog na katodi za vrijeme elektrolize τ [kg]
- τ - vrijeme elektrolize [h]
- I - snaga struje [A].

U praksi je, uslijed nastanka odgovarajućih gubitaka aluminija (npr. reoksidacija aluminija), stvarno izdvojena količina aluminija na katodi uvijek niža od teorijske. Polazeći od ove činjenice, pod iskorištenjem struje η_s [%] podrazumijeva se odnos količine stvarno izdvojenog aluminija q_1 i količine izdvojenog aluminija koji bi se teorijski izdvojio po Faradejevom zakonu q_2 :

$$\eta_s = \frac{q_1}{q_2} \cdot 100 [\%] \quad (5-81)$$

gdje je:

- η_s - iskorištenje struje [%]
- q_1 - količine stvarno izdvojenog aluminija [kg]
- q_2 - količine izdvojenog aluminija koji bi se teorijski izdvojio po Faradejevom

zakonu [kg].

Iskorištenje struje u industrijskoj praksi prosječno iznosi 85 - 92 %, a po novijim podacima do 96 %.

Važan kvantitativni pokazatelj procesa elektrolize je i iskorištenje energije η_e [%]. Električna energija služi za odvijanje procesa i za održavanje sustava na određenoj temperaturi. Danas se troši 13.000 - 15.000 kWh/t aluminija.

Iskorištenje energije η_e može se definirati kao odnos teorijske i stvarne količine električne energije utrošene za izdvajanje određene količine aluminija:

$$\eta_e = \frac{I \cdot U_t \cdot \tau}{I \cdot U_s \cdot \tau} \cdot 100 = \frac{U_t}{U_s} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (5-82)$$

gdje je:

- η_e - iskorištenje energije [%]
- U_t - teorijski napon razlaganja glinice [V]
- U_s - stvarni napon na elektrolizeru [V].

Pod pojmom iskorištenja energija u praksi se također podrazumijeva odnos količine aluminija izdvojenog pri elektrolizi i količine energije potrošene za izdvajanje te iste količine aluminija, odnosno iskorištenje aluminija η_{Al} [%]:

$$\eta_{Al} = 0,3358 \frac{\eta_s}{U_s} \text{ [kg/kWh]} \quad (5-83)$$

gdje je:

- η_{Al} - iskorištenje aluminija [%].

Konačno, pod specifičnom potrošnjom električne energija Q_e podrazumijeva se odnos količine potrošene električne energije i količine izdvojenog aluminija:

$$Q_e = \frac{U_s}{0,3358 \cdot \eta_s} \cdot 1000 = 2978 \frac{U_s}{\eta_s} \cdot \text{ [kWh/t]} \quad (5-84)$$

gdje je:

- Q_e - specifična potrošnja električne energije [%].

Značajan gubitak aluminija pri elektrolitičkom razlaganju glinice posljedica je odigravanja sporednih procesa koji se sastoje od otapanja aluminija na katodi i njegovog prijenosa difuzijom do anode i površine elektrolita, gdje oksidira s CO₂ izdvojenim na anodi i kisikom iz zraka.

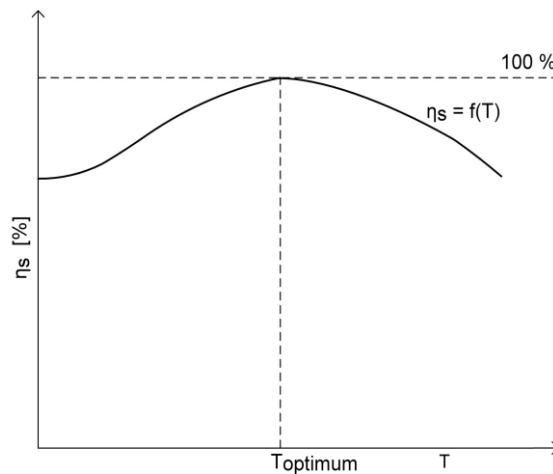
Kvantitativno ocjenjivanje elektrolize provodi preko iskorištenja struje i iskorištenja energije, a kako su ove veličine proporcionalne veličine, na njih utječu isti faktori, a to su:

- temperatura (obrnuto proporcionalno),
- gustoća struje (proporcionalno),

- razmak elektroda (proporcionalno),
- sastav elektrolita (mora biti optimalni kriolitni odnos, inače opada) te
- visina sloja aluminijske anode itd.

5.4.6.1 Utjecaj temperature

Elektrolitičko dobivanje aluminijske anode iz taline gline i kriolita obično se provodi pri srednjoj temperaturi od 950 °C pri kojoj je iskorištenje struje najveće. Daljnjim povećanjem temperature iznad 950 °C dolazi do smanjenja iskorištenja struje i to za 2 - 3 % za svakih 10 °C. Utjecaj temperature na iskorištenje struje prikazan je funkcijom $\eta_s = f(T)$ na slici 5-11, koja pokazuje maksimum iskorištenja pri optimalnoj temperaturi.



Slika 5-11. Utjecaj temperature na iskorištenje struje [23]

Povišenjem temperature opada iskorištenje struje zbog većeg otapanja aluminijske anode u elektrolitu. Pri nižim temperaturama od optimalne iskorištenje struje se, međutim, smanjuje uslijed povećanja viskoziteta elektrolita, koji otežava izdvajanje aluminijske anode na katodi. Da bi se elektroliza mogla provoditi na nižim temperaturama, ali uz istovremeno povećanje iskorištenja struje, elektrolitu se dodaju soli koje smanjuju temperaturu taljenja i viskozitet elektrolita, kao što su: CaF_2 i MgF_2 (do ukupno 10 %) te NaCl i LiF .

5.4.6.2 Utjecaj gustoće struje

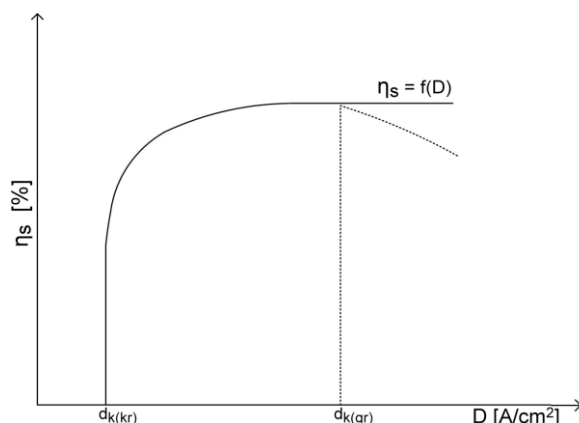
Gustoća struje pokazuje značajan utjecaj na iskorištenje struje. Razlikujemo anodnu gustoću struje d_a , katodnu gustoću struje d_k , odnosno srednju gustoću struje D koja je jednaka:

$$D = \sqrt{d_a \cdot d_k} \text{ [A/cm}^2\text{]} \quad (5-85)$$

gdje je:

- D - srednja gustoća struje [A/cm^2]
- d_a - anodna gustoća struje [A/cm^2]
- d_k - katodna gustoća struje [A/cm^2]

Povećanje katodne gustoće struje (pri konstantnim vrijednostima drugih parametara) dovodi do povećanja njenog iskorištenja. To je posljedica okolnosti da se pri povećanju gustoće struje proporcionalno povećava količina izdvojenog metala na katodi dok njegovi gubici ostaju nepromijenjeni. To dolazi iz tog razloga jer povećanje gustoće struje ne utječe na faktore koji dovode do gubitaka metala, npr. temperatura, sastav elektrolita i dr. Iz ovih razloga, povećanjem gustoće struje dolazi do porasta iskorištenja po krivulji na slici 5-12, koja bi se, kada bi u elektrolitu bio prisutan samo kation aluminija Al^{3+} , asimptotski približavala vrijednosti 100 %.

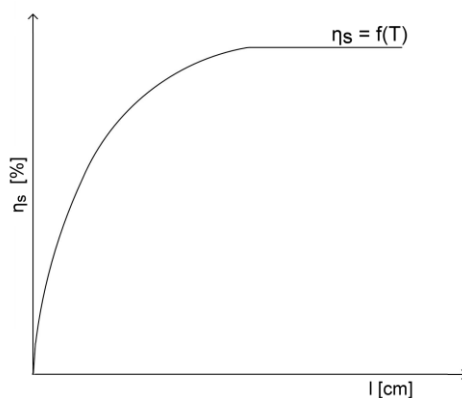


Slika 5-12. Utjecaj gustoće struje na iskorištenje struje [23]

Međutim, kako je u elektrolitu prisutan i kation natrija Na^+ , pri nekoj vrijednosti katodne gustoće struje dolazi do redukcije natrijevog iona i njegovog izdvajanja na katodi. Od te granične vrijednosti katodne gustoće struje $d_{k(gr)}$ dolazi do smanjenja iskorištenja struje jer će se pri daljnjem povećanju gustoće struje zajedno s aluminijem izdvajati i natrij. Metal se dobiva tek onda kada se prijeđe određena granica, koja se naziva kritična gustoća katodne struje $d_{k(gr)}$.

5.4.6.3 Utjecaj razmaka između elektroda

Razmak između elektroda l [cm] je udaljenost između donje površine anode uronjene u elektrolit i površine metala (aluminija) izdvojenog na katodi. Povećanjem razmaka između elektroda biti će dulji put transporta rastaljenog aluminija do anode i površine elektrolita, a time i manja količina oksidiranog aluminija. Odnosno, povećanjem razmaka između elektroda smanjuje se gubitak aluminija, a raste iskorištenje struje približavajući se asimptotski vrijednosti od 100 %, slika 5-13.

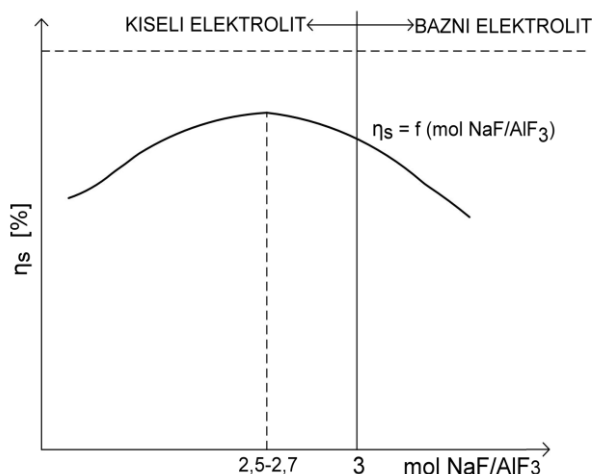


Slika 5-13. Utjecaj razmaka elektroda na iskorištenje struje [23]

U suvremenoj industrijskoj praksi se radi s anodnom gustoćom struje 0,7 - 1,0 A/cm² i razmakom između elektroda 3 - 5 cm.

5.4.6.4 Utjecaj sastava elektrolita

Zavisnost iskorištenja struje od sastava elektrolita (kriolitnog omjera) prikazana je na slici 5-14. Iz slike se vidi da se najbolje iskorištenje struje postiže pri kriolitnom omjeru od 2,7 što i predstavlja njegovu optimalnu vrijednost za izvođenje elektrolize. U toj točki minimalni su gubici aluminijski uslijed otapanja u elektrolitu.



Slika 5-14. Utjecaj sastava elektrolita na iskorištenje struje [23]

Pri jako kiselim elektrolitima (s velikim viškom AlF₃, KO < 2,7) iskorištenje struje se smanjuje uslijed povećanja specifičnog električnog otpora i potrebe da se u tim uvjetima proces provodi pri manjem razmaku elektroda. Gubici aluminijski rastu kada je sadržaj NaF veći od onog u kriolitu.

Važne su i ostale komponente elektrolita, kao što su CaF₂, MgF₂, jer one povećavaju gustoću elektrolita, a smanjuju električnu provodljivost i temperaturu taljenja elektrolita. Njihov ukupni sadržaj ne bi trebao prijeći 10 % i to tih vrijednosti nije bitno izražen.

Unošenje odgovarajućih količina LiF i NaCl u elektrolit povećava njegovu električnu vrijednost. Na toj osnovi može se povećati razmak između elektroda, bez promjene napona na elektrolizeru, a time i očekivati i povoljan utjecaj NaCl i LiF na iskorištenje struje.

5.4.6.5 Utjecaj visine sloja aluminijski

Povećanje visine sloja aluminijski izdvojenog na katodi povoljno utječe na iskorištenje struje jer doprinosi izjednačavanju temperature elektrolita i omogućuje stabilniji toplinski režim rada elektrolizera. Nasuprot tome, povećanje visine sloja aluminijski olakšava transport otopljenog aluminijski do anode i površine elektrolita, što vodi povećanju njegovih gubitaka. Radi svega navedenog, visina sloja aluminijski treba da bude optimalna i u praksi iznosi oko 28,5 cm.

5.4.7 Napon razlaganja komponenata elektrolita

Poznavajući napone razlaganja pojedinih komponenata elektrolita, može se ocijeniti energetsko iskorištenje elektrolize aluminijske. Naponi razlaganja komponenata elektrolita (NaF , Al_2O_3 , AlF_3 , Na_3AlF_6 , CaF_2) mogu se odrediti termodinamičkim proračunom ili eksperimentalnim mjerenjima. Proračuni se zasnivaju na jednadžbi ovisnosti Gibbsove slobodne energije nastajanja pojedine komponente ΔG_T^0 i njenog napona razlaganja E^0 , jednadžba (5-86) [23, 84]:

$$E^0 = \frac{\Delta G_T^0}{z \cdot F} \quad (5-86)$$

gdje je

- E^0 - napon razlaganja [V]

- ΔG_T^0 - Gibbsova slobodna energija stvaranja komponente elektrolita (uz $T = \text{konst.}$) [kJ/mol]

- F - Faradayeva konstanta = 96 500 C/mol

- z - broj elektrona koji sudjeluju u reakciji (za $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$).

Tako naponi razlaganja za pojedine komponente na 1000 °C iznose: $\text{NaF} = 4,6$ V, $\text{AlF}_3 = 3,7$ V, $\text{CaF}_2 = 4,2$ V.

Kod razlaganja glinice naponi se razlikuju obzirom radi li se s ugljičnom ili neugljičnom anodom. Ako se radi s neugljičnom anodom, kisik koji se izdvaja ne reagira s njom te se napon razlaganja izračunava iz slobodne entalpije razlaganja prema reakciji (5-87) te iznosi 2,24 V.



Ako je anoda ugljična, dolazi pri razlaganju glinice do reakcije ugljika s izdvojenim kisikom, pri čemu nastaje CO, koji se potom oksidira do plina CO_2 . Uslijed toga na anodi dolazi do pojave depolarizacije i napon razlaganja će biti manji za vrijednost koja odgovara slobodnoj energiji nastajanja CO i CO_2 . Dakle, ako se uzme u obzir pojava depolarizacije na ugljičnoj elektrodi, tada se za napon razlaganja glinice dobiva vrijednost od 0,948 - 1,048 V, pri 1000 °C, ovisno da li se anoda oksidira do CO ili CO_2 . Prema tome, anodna depolarizacija iznosi 1,183 - 1,083 V.

6.1 ELEKTROLITIČKA ČELIJA

Ćelije za elektrolitičko dobivanje aluminija nazivaju se elektrolitičke ćelije ili elektrolizeri. Prikaz elektrolitičnih ćelija u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar dan je na slici 6-1.



a)



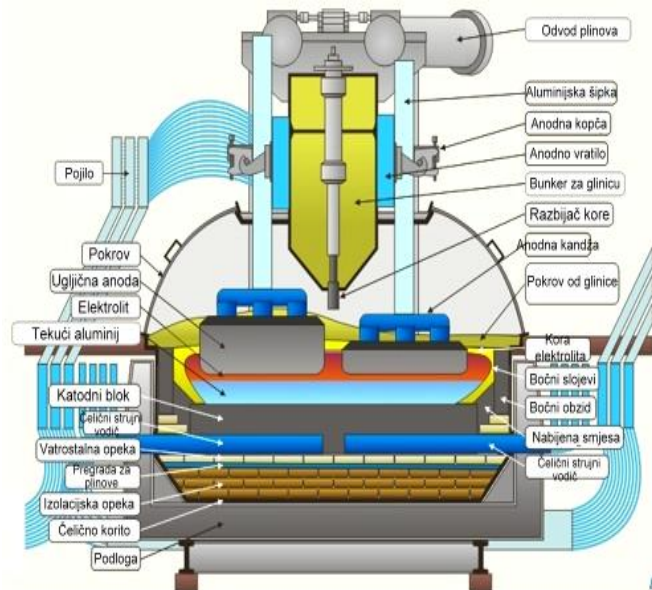
b)

Slika 6-1. Elektrolitičke ćelije (elektrolizeri)
 a) elektrolitičke ćelije, u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar
 b) postavljanje izolacijske opeke u elektrolitičku ćeliju

Elektrolitičke ćelije se mogu podijeliti prema: tipu anoda, načinu dovoda struje i jačini struje. U odnosu na tip anoda koriste se elektrolitičke ćelije s pečenim (predpečenim, žarenim) i sa sirovim, kontinuiranim (Söderbergovim) elektrodama. Prema načinu dovoda struje, elektrolitičke ćelije mogu biti s bočnim i vertikalnim dovodom struje. Sa stanovišta jakosti struje, u upotrebi su elektrolitičke ćelije srednje (80 - 100 kA) i velike snage (100 - 160 kA), a danas se upotrebljavaju i one snage 180 - 250 kA.

Zbog malog elektrokemijskog ekvivalenta izdvajanja aluminija, pogon elektrolize mora imati veliki broj ćelija. Kako naponi danas idu do 1500 V, to znači da ako ćelija radi s 4 - 5 V, serija će imati oko 300 ćelija.

Danas se, zbog niza prednosti u industrijskoj praksi, najčešće upotrebljavaju elektrolitičke ćelije s pečenim anodama i s vertikalnim dovodom struje, čiji je shematski prikaz dan na slici 6-2.



Slika 6-2. Shematski presjek elektrolitičke ćelije [86]

Električna struja se pomoću provodnika od aluminijske šipke dovodi u anodni sistem. Elektrolitičku ćeliju čini čelično korito koje služi za smještaj elektrolita u koji su uronjene ugljične anode te za prikupljanje tekućeg aluminija izdvojenog na katodi.

Korito se sastoji od čeličnog limenog plašta pravokutnog oblika. Dno je napravljeno od lima, a bočne strane su od profila (bočni obzid). Iznutra je plašt obložen vatrostalnim opekama zbog toplinske izolacije, ugljičnim plohamama i katodnom ugljičnom oblogom. Nagibne strane katodne obloge pokrivene su slojem očvrstelog elektrolita, koji sprječava prolaz električnoj energiji kroz bočne zidove, štiti bočne strane od djelovanja fluoridne taline elektrolita i povećava toplinsku izolaciju elektrolizera. Plašt korita je pričvršćen za temelj elektrolitičke ćelije, koji se sastoji od betonskog postolja (podloga), na kojem je postavljen ozid od vatrostalnih opeka. Dno korita je obloženo katodnim blokovima. Fuge između katodnih blokova popunjavaju se ugljičnom masom. U katodne blokove dna stavljaju se čelični katodni vodiči preko kojih je obloga spojena s glavnim dovodom struje. Čelični katodni vodič zaliven je za katodni blok lijevanim željezom.

Površina katodnog dna je 32 - 38 m². Dubina korita je 400 - 600 mm, metala ima 100 - 400 mm, a elektrolita oko 200 mm.

Poredak ćelija u hali može biti paralelno ili okomito na os hale (uzdužni ili poprečni raspored). Češće se primjenjuje poprečni raspored, jer se tada lakše kompenziraju utjecaji jakih magnetskih polja. Poznavanje utjecaja magnetskih polja na elektrolitičku ćeliju, jedan je od glavnih faktora za poboljšanje iskorištenja struje i potrošnje energije u novije vrijeme.

Trajnost ćelije zavisi o trajnosti katodnih blokova, a to je u novije vrijeme do 10 godina (prije je bilo 3 - 6 godina).

6.2 UGLJIČNI MATERIJALI

U Hall - Héroultovim ćelijama zadatak elektroda je dovođenje struje u dodir sa zasipom ili elektrolitom. To znači da elektrode moraju dobro voditi struju (visoka električna provodljivost), moraju biti otporne i kemijski i na visoke temperature, moraju imati visoka mehanička svojstva da ne dođe do njihovog pucanja i lomljenja te visoku homogenost uz malu reaktivnost prema CO₂ i zraku (O₂) [7, 23, 87].

6.2.1 Ugljične anode

Elektroliza aluminija se najčešće provodi s ugljičnim potrošnim anodama, čija je potrošnja oko 400 - 500 kg/t Al, dok bi teorijska potrošnja trebala biti svega 333 kg/t Al [23]. U manjoj upotrebi su i grafitne anode.

Najboljom sirovinom za izradu anoda pokazali su se smolni i naftni (petrol) koks, koji čine kostur anode, dok se kao vezivo primjenjuje smola katrana kamenog ugljena. Smolni koks proizvodi se iz smole katrana kamenog ugljena, koja je ostatak destilacije katrana kamenog ugljena s visokim sadržajem ugljika. Naftni ili petrol koks je sekundarni produkt prerade nafte. Koksovi se mogu isporučiti sirovi (zeleni) ili kalcinirani. Mnogo je bolje kada su kalcinirani, jer se kalcinacijom na 1250 - 1350 °C (40 - 80 minuta) postiže dovoljna čvrstoća zrna za obradu i proizvodnju anoda, dobra struktura pora i dovoljna toplinska provodljivost. Svaka tvornica ima svoje specifične zahtjeve na kvalitetu pojedinih sirovina, kao i na kvalitetu produkata [23, 24].

I kod pečenih (predpečenih, žarenih) i kod sirovih, kontinuiranih (Söderbergovim) anoda, materijal za njihovu izradu je naftni koks kao kostur i smola kao vezivo.

6.2.1.1 Predpečene diskontinuirane anode

Predpečene diskontinuirane anode proizvode se u posebnom pogonu koji je često integriran u sklopu pogona elektrolize te se oblikovane u blokove peku u anodnoj peći, slika 6-3, pri čemu prolaze sljedeće faze: sušenje, prosijavanje i fino mljevenje naftnog koksa; usitnjavanje smole; miješanje smole i koksa u određenom omjeru; zagrijavanje do taljenja smole te prešanje u blokove (vibroprešanje - radi boljeg dodira koksa i veziva i boljeg očuvanja granulometrijskog sastava). Količina upotrijebljenog veziva je 14 - 17 %.



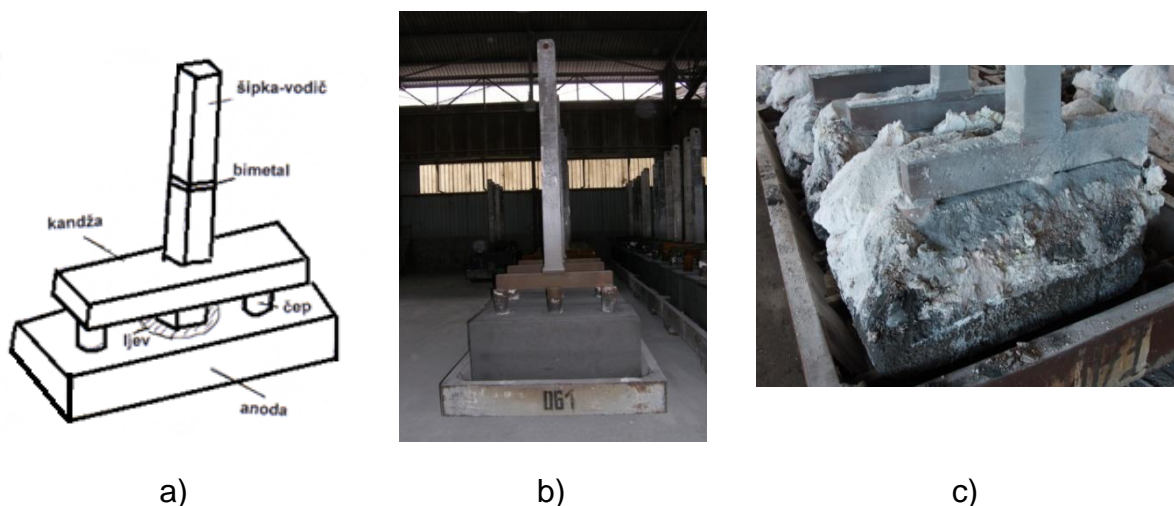
Slika 6-3. Pogon za pečenje anoda u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar

Nakon tih operacija dobiva se tzv. zelena anoda. Prešane zelene anode hlade se prskanjem vodom u tunelu za hlađenje, sa 110 - 160 °C na 60 °C. Zelena anoda zatim mora stajati i sazrijevati bar 24 sata da bi se uravnotežile unutrašnje elastične sile. Poslije toga dolazi najdulja i vrlo važna faza u proizvodnji pečenih anoda - pečenje. Pečenjem se vezivo koksira, eliminiraju se volatili iz smole i tek tada anoda postaje dobar vodič struje i postiže potrebna mehanička svojstva.

Pečenje se provodi po strogom temperaturnom režimu te se u pojedinim fazama pečenja mora jako paziti na brzinu porasta temperature ili na njeno opadanje. Minimalna temperatura pečenja je 1000 °C. Anode smještene u pećima zasipavaju se koksom ili antracitom da nema vanjskih utjecaja. Pečenje traje 18 - 22 dana. Anode se iz peći vade s temperaturom ispod 100 °C. Da bi došle do te temperature, prvo se vrlo pažljivo hlade do 700 °C, a zatim dolazi do intenzivnog hlađenja sa zrakom na ispod 100 °C. Poslije pečenja kontrolira se stvarna i prividna gustoća anoda, koje moraju biti visoke, a dobra kvaliteta se vidi i po njihovom malom utrošku i malom sadržaju prisutnih nečistoća (sumpora, željeza, vanadija i nikla). Željezo, vanadij i nikal utječu na veću potrošnju ugljika. Anode se za vrijeme elektrolize troše, povremeno spuštaju i nakon određene potrošnje zamjenjuju. Ostatak anoda, slika 6-4c, se čisti i reciklira.

Na slici 6-4b prikazana je pečena anoda (primjer iz tvornice „Aluminij d.d.“ Mostar) koja je preko utora povezana s čeličnom kandžom za koju je pričvršćena aluminijska šipka s čepovima koji su zaliveni čeličnim lijevom u tijelo anode (pomoću kojih su kandže sa šipkom spojene s ugljičnim blokovima - anodama), slika 6-4a. Da bi se anode zaštitile od oksidacije na njih se prskanjem nanosi sloj tekućeg aluminija.

Anodni sistem je povezan s mehanizmom za vertikalno pomicanje anoda, koje se provodi radi reduciranja razmaka između elektroda (anoda i katoda).

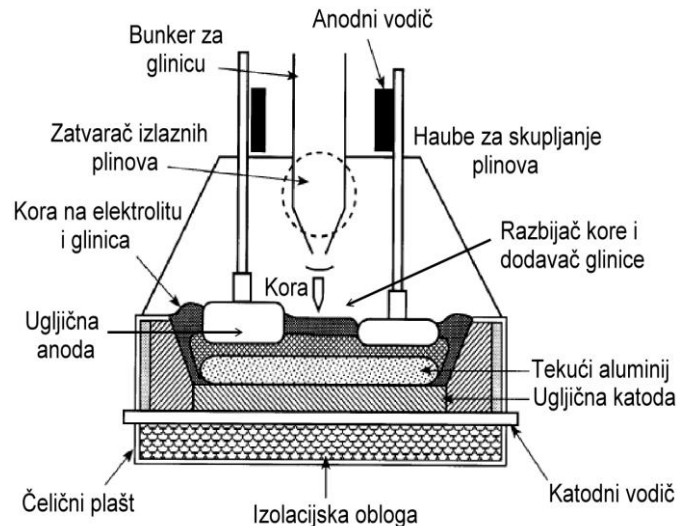


Slika 6-4. Pečene anode

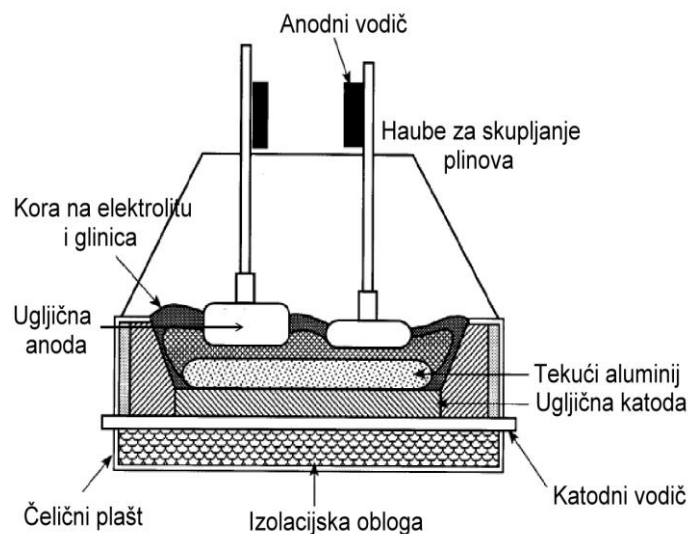
- a) shematski prikaz pečene anode
- b) pečene anode u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar
- c) istrošene anode u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar

Diskontinuirane pečene anode koriste se tako da ih se, ovisno o jakosti struje, postavlja određeni broj u elektrolitičku ćeliju. Postavljaju se u više redova po 12 do 24 komada. Dimenzije određuju proizvođači, pa tako postoje i različiti tipovi anoda [88].

Ovisno o načinu doziranja glinice ćelije mogu raditi centralno (*CWPB*, eng. „*Center - Worked Prebake Hood*“), slika 6-5 ili sa strane - bočno (*SWPB*, eng. „*Side - Worked Prebake Hood*“), slika 6-6 [89, 90]. Kod prvih glinica se dodaje kada se probije kora duž središnje (centralne) linije ćelije, a kod drugih kada se probije kora duž uzdužnih strana ćelije.



Slika 6-5. Ćelije koje rade centralno (*CWPB*, eng. „*Center - Worked Prebake Hood*“)
[89, 90]



Slika 6-6. Ćelije koje rade sa strane - bočno (*SWPB*, eng. „*Side - Worked Prebake Hood*“)
[89, 90]

6.2.1.2 Söderbergove anode

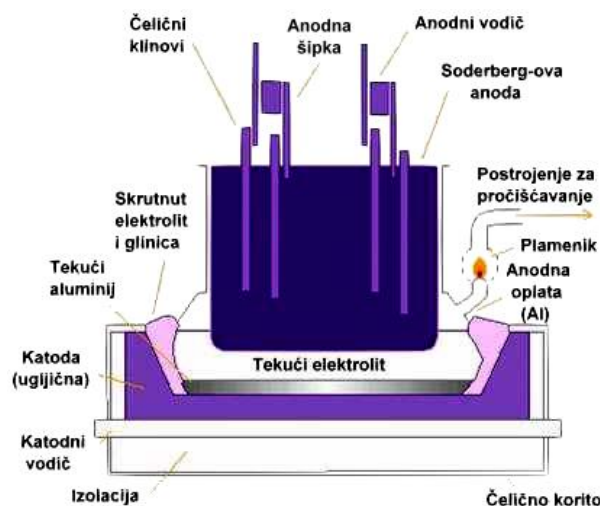
Norverška tvrtka Elkem (Elektrokemisk) razvila je od 1917. - 1919. godine samopečive kontinuirane elektrode za elektro metaluršku industriju nazvane prema Carl W. Söderbergu koji je začetnik ideje i osoba koja je napravila prva ispitivanja [89-92]. Od ranih 80-tih mnogo pažnje je posvećeno emisiji policikličkih aromatskih hidrokarbonata (*PAH*, eng. „*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*“) iz razloga što su neke

komponente PAH identificirane kao kancerogene. Izvor PAH je smola koja služi kao vezivo za anode. PAH problem je izražen kod tehnologije sa Söderbergovim anodama, pošto se plinovi tokom pečenja elektroda emitiraju u radni prostor. 90-tih godina industrija je također postala svjesna štetnog efekta perfloratnih karbonata (PFC, eng. „Per Fluorinated Carbon“) te stakleničkih plinova koji se razvijaju tokom anodnog efekta. Agregati sa Söderberg elektrodama su obično radili s češćim pojavama anodnog efekta [89, 91, 92].

Söderberg ćelije koriste jednu, monolitnu, ugljičnu anoda koja se dodaje kao pasta (tjestasta masa) i peče se u ćeliji pomoću topline koju daje rastaljena kupka. Söderberg tehnologija ima dvije varijante ovisno o tome kako je struja uvedena u ćeliju: vertikalna (VSS eng. „Vertical Stud Söderberg Pot“) i horizontalna (HSS eng. „Horizontal Stud Söderberg Pot“) [89, 90]. U VSS ćeliji se električni priključci ili klinovi stavljaju okomito na vrhu anode, dok su u HSS ćeliji postavljeni horizontalno na anodu uz uzdužnu duljinu na obje strane stanice. Kosih klinova postavlja se nekoliko redova, a rade samo dva donja reda. Klinovi su zabijeni pod kutom od 15 - 20° prema horizontali.

Söderberg ćelije, koje su bile popularne u periodu 1940. - 1960., općenito su manje učinkovite u smislu hvatanja i prikupljanja fluoridnih para i ugljikovodika koji nastaju procesom, od ćelija koje rade s pečenim elektrodama. Zbog strogih ekoloških zahtjeva Söderberg ćelije se postupno zamjenjuju tehnologijom s pečenim anodama.

Elektrolitička ćelija sa Söderberg elektrodama (verzija VSS) prikazana je na slici 6-7, a osnova joj je metalni cilindar u koji se nabija masa za anode. Masu za anode čini kalcinirani i samljeveni koks, točno određenih frakcija, koje se prema zahtjevu naručitelja miješaju u određenim omjerima sa smolom kao vezivom. Uslijed visoke temperature i protoka struje, masa se na dnu cilindra postepeno koksira. To znači da anoda na dnu sazrijeva, postepeno se troši, a na vrhu se stalno nabija nova masa. Za Söderberg anode primjenjuje se 25 - 35 % veziva.



Slika 6-7. Elektrolitička ćelija sa Söderberg anodama (VSS eng. „Vertical Stud Söderberg Pot“) [93]

Dovod struje na Söderbergove anode je preko čeličnih klinova. Klinovi se nabijaju u tijelo anode te su preko anodne šipke povezani s anodnim vodičem. Aluminijska oplata anode je debljine 2 cm, ima otvore za klinove, a visi na nosačima koji su preko zupčanika povezani s reduktorom da se anoda može spuštati i podizati. Vertikalna VSS verzija s okomitim klinovima je bolji način dovoda struje. Zabijeni su u

tijelo anode na raznim nivoima, nema rupa na oplati te se lako montira kapa za odvod plinova [91].

U usporedbi s ćelijama koje koriste pečene elektrode, korištenje Söderberg tehnologije ima prednosti u području pripreme i pečenja anoda:

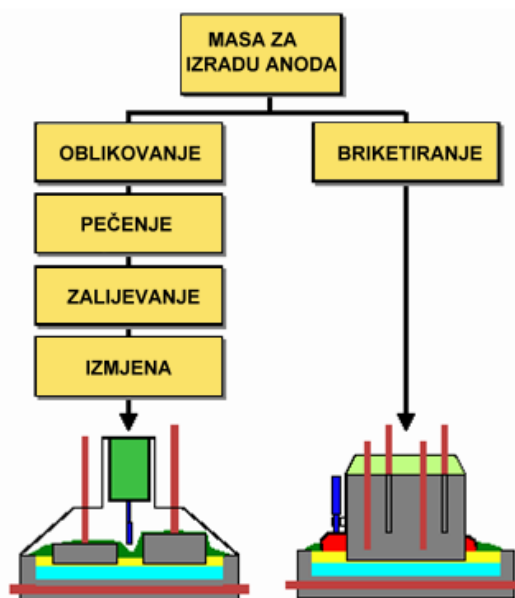
Pečene anode:

- kostur anode čine smolni i naftni (petrol) koks te smola katrana kamenog ugljena kao vezivo (13 - 16 %),
- postavlja ih se 1 do 6 anoda u redu,
- peku se u specijalnim pećima na 1150 do 1200 °C,
- čeličnog lijev ili ugljična pasta zalijeva se oko šipki,
- izmjena nakon 22 do 30 dana u ćeliji.

Söderbergove anode:

- petrol koks i smola katrana kamenog ugljena kao vezivo (25 - 28 %),
- kontinuirano pečenje anoda u ćeliji na 960 °C,
- briketi Söderberg paste se dodaju na vrh anode.

Ćelije sa Söderberg anodama se mogu proizvesti bez postupaka oblikovanja, pečenja i zalijevanja anoda te njihove izmjene, slika 6-8. Također su izbjegnuti transport, rukovanje i obrada krajeva anoda te emisija fluorida. Nije potrebno korištenje velikih količina kupke da bi se prekrile anode. Zbog toga je specifični utrošak Söderberg anoda u ćeliji (utrošak/t Al) znatno niži nego kod ćelija koje koriste pečene anode.



Slika 6-8. Söderberg anode je moguće proizvesti s manjim troškom od pečenih (bez operacija oblikovanja, pečenja i zalijevanja anoda) [91]

Kako kod ćelija sa Söderberg anodama nema izmjene anoda u takvoj je ćeliji uspostavljena toplinska ravnoteža. Za razliku od pečenih anoda, Söderberg anode imaju visok toplinski kapacitet i zbog toga je jednostavnije hiberniranje ćelije, što ima sljedeće prednosti [91]:

- kod potpunog ili djelomičnog nestanka struje, metal u ćelijama s pečenim elektrodama će se početi skrućivati nakon par sati za razliku od Söderberg ćelija gdje će skrućivanje započeti tek nakon 30 sati;

- u slučaju trenutačnog prekida snage, udara, isključenja ili greške kod dobave sirovina moguća je hibernacija uz puni tok struje. Proračuni i testiranja u pogonima su pokazala da spuštanjem anoda u metal s jakošću struje od 116 kA i naponom 1,4 V, ravnoteža u ćeliji se može održati kroz 14 dana itd.

Da bi se osiguralo zadovoljavajući način dodatka glinice potrebno je odabrati optimalne lokacije za dodavače glinice i ograničiti njihov broj čime se smanjuju investicije, upravljanje je jednostavnije i cijena održavanja je niža. Također se postiže to da je sustav jednostavniji za upravljanje u praksi, osobito dio koji se odnosi na sakupljanje plinova.

Zbog emisije CF_4 i C_2F_2 (staklenički plinovi) koji nastaju tokom anodnog efekta, sve se više nastoji ukloniti anodne efekte. Svaka pojava anodnog efekta se smatra situacijom koja nije pod kontrolom. Postrojenja sa najmanjom učestalošću anodnog efekta koriste sustav dodavanja glinice s točkastim doziranjem. Iz eksperimentalnih rezultata [91] se može zaključiti da nije moguće postići manje od 0,5 (0,5 - 1) anodnih efekata po ćeliji u danu bez korištenja sustava s točkastim doziranjem.

Radni uvjeti u ćeliji su promijenjivi, što se događa iz više razloga, ali je najčešće povezano s raspodjelom struje s katode. Uzrok tome može biti starost ili oštećenje katode, loša toplinska bilanca i nastanak mulja. Zbog toga je potrebno takve poremećaje uzeti u obzir kod biranja položaja punjača. Način na koji se upravlja ćelijom ima veliki utjecaj na te poremećaje, a bitno je imati malu promjenu visine kupke i koncentracije aluminijevih fluorida. U postrojenju Elkem Aluminium Lista napravljen je zaseban sustav doziranja aluminijev fluorid kako bi se poboljšala kontrola kemijskog sastava kupke te kako bi se smanjilo radno opterećenje. Prosječna starost katoda u Lista postrojenju je iznad 2100 dana. Neka Söderberg postrojenja izvještavaju o starosti katoda blizu 3000 dana.

Mane Söderbergovih anoda su slabija kvaliteta, veća potrošnja ugljika, viši anodni napon, više ugljične prašine, malo iskorištenje struje, visoka potrošnja energije te veliko izbacivanje ugljikovodika.

Ćelije s pečenim elektrodama su superiornije u odnosu na Söderbergove: imaju bolje upravljačke performanse, po veličini ćelije, kvaliteti ugljena za anode i njihovoj potrošnji te prema količini nastalih para vezivne smole.

6.2.1.3 Grafitne anode

Dobivaju se grafitizacijom ugljičnih anoda. Grafitizacija je dopunska toplinska obrada pečenih anoda, a provodi se njihovim zagrijavanjem na 2200 - 2600 °C bez pristupa zraka. Pri tome dolazi do prevođenja amorfnog ugljika u grafit. Tako dobivene anode imaju 4 - 5 puta manji električni otpor, 8 - 10 puta manju količinu pepela, a povećava im se i gustoća i poroznost.

Ugljik koji se u elektrodama nalazi u obliku grafita ima znatnu prednost, jer je stabilniji prema kiselinama i kloru te ima bolju električnu i toplinsku provodljivost. Grafitne anode primjenjuju se više pri rafinaciji, nego pri dobivanju aluminija.

6.2.2 Ugljične katode

Pri proizvodnji aluminijske katode ne sudjeluju u procesu, pa se za njihovu proizvodnju mogu primjenjivati ugljični materijali slabije kvalitete: antracit (ima puno pepela), termoantracit (dobiva se iz antracita pa ima bolja svojstva) ili ljevaonički koks (ima puno pepela) [23]. Sve te sirovine moraju se prije primjene koksirati radi postizanja boljih mehaničkih osobina. Kao vezivo za katode primjenjuje se također smola, istih osobina kao za anode.

Katodni produkti su katodni blokovi za oblaganje podova ćelije (katode) te katodna masa koja služi kao vezivo pri ugradnji katodnih blokova ili za izgradnju bočnih zidova ćelije.

Visoka čistoća katodnih blokova nije nužna jer je izdvajanje nečistoća jako sporo. Potrošnja katodnog ugljika iznosi od 0,02 - 0,04 kg po kg proizvedenog aluminijske.

6.2.3 Inertne elektrode i novi oblici ćelija

6.2.3.1 Inertne anode

Hall - Héroultov proces ima i određenih nedostataka, od kojih su najočitiji: potrošnja ugljičnih anoda koje je potrebno često mijenjati, a što uzrokuje emisiju stakleničkih plinova CO_2 , CF_4 i C_2F_6 te plinova SO_2 , COS i H_2S [94].

Tijekom posljednjih 30 godina veliki naponi su uloženi u razvoj tzv inertnih anoda, koje uz uštedu ugljika i manje zagađenje okoliša omogućavaju i različite dizajne elektrolitičkih ćelija s uštedom u kapitalu i energiji.

Osnovne osobine koje mora zadovoljavati inertna anoda su: fizička otpornost pri temperaturama odvijanja procesa, otpornost na utjecaj tekućeg fluoridnog medija, otpornost na utjecaj čistog kisika, elektrokemijska stabilnost, električna provodljivost, otpornost na toplinske promjene, mehanička stabilnost te jednostavno postavljanje.

Inertne anode sastoje se obično od osnovnog materijala ili substrata s prevlakom. Mogući substrati su metali, kao što je bakar, zatim keramike i cermeti (keramika+metal). Aktivna površina na kojoj se razvija kisik mora biti oksid radi njihove stabilnosti na visokim temperaturama u prisustvu kisika. Dalje, oksid mora biti potpuni električni vodič, jer bi bilo kakvo ionsko vođenje dovelo do prijenosa mase unutar materijala elektrode.

Nažalost, svi oksidni materijali pokazuju izvjesnu topljivost u elektrolitu na bazi kriolita. Također topljivost znatno varira od jednog do drugog oksidnog sistema i u većini slučajeva znatno opada s porastom sadržaja glinice u talini. Topljivost se može smanjiti sniženjem temperature i promjenom sastava elektrolita.

Također je zapaženo da ispitivani materijali ipak podliježu sporij koroziji, odnosno da nisu potpuno inertni, pa bi prikladniji naziv za te anode bio netrošive anode ili anode na kojima se razvija kisik. Količina korozije anodnog materijala koja se može tolerirati je npr. 1 - 2 cm/god, odnosno tako dugo dok je cjelovitost anoda kontinuirana i dok produkti korozije ne kontaminiraju nastali metal u takvoj mjeri da su im čistoća i kvaliteta narušeni. Glavni izazov je pronaći materijal za anode koji je dovoljno otporan na agresivne fluore u elektrolitu i nastanak kisika. Takvi potencijalni materijali su: keramika, cermeti i metali.

Keramika

Izbor potpuno oksidiranog materijala prema čistom kisiku pri tlaku od 1 atm i 960 °C je zadovoljavajući. Ako se još uzme u obzir i visoka točka taljenja i širok raspon elektrokemijske stabilnosti, onda je lako shvatiti zašto je keramika zadobila pozornost kao takvog materijala.

Iako su oksidi izabrani skoro kao ekskluzivni materijal, mnogi oksidi pokazuju neprihvatljivo nisku elektroničnu vodljivost i neprihvatljivo visoku topljivost u HH kupci. Nadalje, osnovna masa (*eng. „bulk“*) keramike posjeduje lošu toplinsku otpornost na udarce i općenito nije mehanički stabilna. Konačno, problem stabilnosti nije adekvatno riješen.

Ispitano je puno anodnih materijala, a ovdje će se spomenuti samo neki [94-99]. Neko vrijeme se oksid kositra SnO_2 smatrao potencijalnim materijalom za izradu inertnih anoda zbog svoje visoke električne vodljivosti, što je sugerirano već 1936. godine. Međutim SnO_2 je prilično topljiv u elektrolitu pri Hall - Héroultovom procesu. Plemenitosti od aluminija, kositar stvara spojeve s njim i tako onečišćuje dobiveni metal. U principu moguće je naknadno ukloniti kositar, ali to stvara dodatne troškove i čini upotrebu kositra kao materijala za inertne anode neatraktivnim. Primjer je supstrat sastava: 97 % SnO_2 + 2 % Sb_2O_3 + 1 % CuO , gdje je Sb_2O_3 dopingirajuće sredstvo koje povisuje električnu provodljivost, a CuO služi kao pomoć pri sinteriranju.

Ostale keramike koje su testirane, uključujući poluvodičke okside su feriti, spineli i neki perovskiti.

Cermeti

Cermeti su kompozitni materijali koji se sastoje od keramičke i metalne faze [96]. Atraktivnost cermeta je u njihovoj sposobnosti kombinacije značajki keramike i metala, odnosno njihove kemijske inertnosti i električne provodljivosti. Za korištenje kao inertne anode, cermeti se uglavnom sastoje od dispergiranog metala unutar keramičke osnove. Keramička osnova osigurava kemijsku stabilnost, a metal vodljivost i žilavost. Ipak, postoje i određeni nedostaci kao što su: njihova topljivost u HH kupci i onečišćenje aluminija, termomehanički problemi te problemi stabilnosti. Da bi se uklonio problem topljivosti, neki su autori predložili da se elektrolit prezasiti glinicom, iz razloga što je topljivost oksida obrnuta s koncentracijom glinice. Iako ćelija može raditi s tzv. zasićenom kupkom, doziranje takve ćelije može biti problem i vjerojatno bi zahtijevalo primjenu odvojene komore iz koje bi se elektrolit pumpao u elektrolitičku ćeliju.

Bez obzira na poboljšana svojstva cermeta, cermeti i dalje imaju nižu električnu provodljivost od konvencionalnih ugljičnih anoda.

Nadalje, pokretanje u pogon ćelije s cermet anoda je problematično: kontakt između anode i ugljičnog bloka na povišenim temperaturama može dovesti do karbotermijske reakcije keramičke faze.

Firma Alcoa Inc. razvila je anode od nikalnog ferita (NiFe_2O_4 + NiO). Za poboljšanje električne provodljivosti dodana je metalna faza od 17 % Cu , pa se je dobio tzv. cermet (NiFe_2O_4 + 16 % NiO + 17 % Cu). Keramiku čini NiO i NiFe_2O_4 (nikalni ferit), a osnovni materijal je bakar (može i srebro) Ustanovljeno je da taj materijal razvija vanjsku gustu kožicu, koja štiti metalnu fazu od dalje korozije.

Metalne anode

Anode na bazi metala prevlače se s oksidnim slojem, koji čini radnu površinu anode. Važno je da je taj sloj gust i koherentan i da se ne lomi te da je kemijski i elektrokemijski stabilan. Kod ravnoteže brzina rasta oksida mora biti uravnotežena s brzinom otapanja oksida u elektrolitu. Metalne anode je lakše proizvesti i lakše je njihovo postavljanje.

Kao i u slučaju keramičkih anoda, važno je da je brzina otapanja što je moguće manja. Ako se brzine oksidacije i otapanja mogu kontrolirati, metalne anode imaju višestruku prednost pred keramičkim i to zbog lakše proizvodnje, mehaničke čvrstoće, toplinske otpornosti itd. Znači, glavni problem je stabilnost površine filma jer ako sloj postaje pretanak, osnovni metal će biti napadnut. Također, ako film postaje predebeo, povećat će mu se električni otpor što dovodi do porasta napona ćelije, što je neprihvatljivo. Još je Hall, pri prijavi svog patenta, sugerirao primjenu bakrenih anoda.

Kao jedan primjer materijala za anode je aluminijska bronca, gdje je sadržaj aluminija 5 - 15 mas.% [95].

Metalna anoda sastava 70Cu - 15Ni - 15Fe (mas.%) ima prihvatljivu nisku brzinu oksidacije, nisku točku taljenja u elektrolitu NaF - AlF₃ bogatom s AlF₃ i radi na 750 °C. Kao kompenzacija niske topljivosti glinice u toj talini, suvišak glinice drži se u suspenziji u tzv. „muljevitoj ćeliji“.

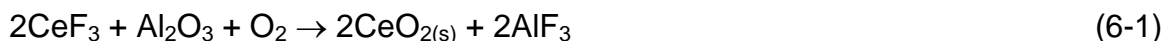
Stabilne slitine sastava Ni-Al-Fe-Cu-X su također dugo vremena bile interesantno područje ispitivanja. Dobar sastav pokazala je slitina Ni - 6Al - 10Cu - 11Fe - 3Zn (mas.%) (Sekhar i ostali [95]), čiji se anodni blokovi proizvedeni tzv. mikropiretskom tehnikom sastoje od poroznog Ni, Ni₃Al intermetalne jezgre i miješanog oksidnog površinskog sloja, koji se uglavnom sastoji od Ni oksida, Ni - Zn ferita i Zn oksida. Nađeno je da aluminij migrira na površinu za vrijeme elektrolize, ali inače, materijal zadržava svoju cjelovitost i otporan je na oksidaciju.

Zbog činjenice da oksidni materijali ipak nisu potpuno otporni na koroziju, zaključeno je da se moraju zaštititi odgovarajućom prevlakom. Vrlo dobrim se je pokazalo u talinu dodati spoj koji na anodnoj površini stvara naslagu i štiti je od agresivnosti elektrolita.

Cerox prevlaka na anodi

Otkriveno je da odličnu prevlaku stvara CeO₂, jer se anodno taloži na različite supstrate. Ustvari, pri otapanju soli trovalentnog cerija stvara se prevlaka na anodi, koja se sastoji od tetravalentnog cerijevog oksifluorida plavkaste boje. Ta prevlaka naziva se cerox, a pokazalo se da znatno usporava koroziju osnovnog materijala kositrenog oksida.

Pošto su spojevi cerija CeF₃, Ce₂O₃ i CeF₄ topljivi u talinama kriolit - glinica, a CeO₂ nije, dolazi do sljedeće reakcije:



Također se zna da se oko 2 % cerija taloži s aluminijem na katodi, znači onečišćava ga, pa se takav onečišćeni aluminij mora rafinirati, a cerij reciklirati u kupku. Problem je što cerox prevlaka nije apsolutno gusta pa podloga djelomično korodira. Također je teško kontrolirati debljinu cerox prevlake jer je slab električni vodič.

6.2.3.2 Inertne katode

Inertne katode nazivaju se i vlažeće (močeće) katode, jer je močivost s tekućim aluminijem preduvjet za inertnu katodu [97, 99]. Ugljičnu katodu kod Hall - Héroultove ćelije aluminij ne moči, pa da se održi ravnoteža i stabilna katodna površina, potrebno je (kako je već spomenuto) u ćeliji imati sloj rastaljenog aluminija od 10 - 40 cm. To znači da zbog tolikog sloja aluminija, konfiguracija ćelije (katode) mora biti horizontalna.

U bazenu rastaljenog aluminija zbog toka struje stvaraju se magnetska polja, koja uzrokuju valove na površini metal - elektrolit, što opet može dovesti do kratkih spojeva na anodi. Da se spriječi taj problem i dozvoli manji razmak anoda - katoda (veća ušteda energije), potreban je materijal kojeg će aluminij močiti. To omogućava primjena inertnih katoda, koje se još nazivaju močećim katodama, jer močenje je, obzirom na rastaljeni aluminij, preduvjet da katoda bude inertna. Također, inertna katoda mora biti inertna i prema aluminiju i prema elektrolitu. Kod inertnih katoda, pošto nema potrebe za dubokim slojem aluminija u ćeliji, svaka konfiguracija ćelije je dobra (i vertikalna i kosa).

Zbog agresivnosti rastaljenog kriolita i rastaljenog aluminija, izbor materijala za katode je puno manji nego za anode. Zbog dobrih osobina razvijaju se materijali na bazi keramike, koji se dosta lako mogu ubacivati u postolje ćelije.

Kao vlažeća katoda uveden je TiB_2 (čist ili kao kompozit) kao glavna komponenta. Kod kompozita dodatna komponenta mora biti ugljik, dok je druga borid (ZrB_2 , BN itd.) ili karbid (TiC, SiC itd.).

Zbog sličnih svojstava kao TiB_2 , mogao bi se upotrebljavati i ZrB_2 , ali je puno skuplji. TiB_2 proizveden karbotermijski teško se sinterira. Poželjna je njihova velika čistoća inače dolazi do akumuliranja nečistoća duž granica zrna, koje u reakciji s aluminijem mogu izazvati međukristalnu koroziju. TiB_2 osim što mora biti čist, on je i skup materijal, osjetljiv na mehaničke i toplinske udare. Zato se traže novi prihvatljiviji materijali.

6.2.3.3 Novi ili poboljšani oblici ćelija s inertnim elektrodama

Može se dokazati da se ćelije s inertnim anodama ili inertnim katodama ili oboje, odnosno „suhe ćelije“ toliko mnogo razlikuju od koncepta uobičajene Hall - Héroultove ćelije, da više ne bi trebale biti klasificirane kao Hall - Héroultove ćelije. Posljednjih dvadesetak godina pojavio se veliki broj članaka i patenata, koji obrađuju različite aspekte tih tema i bilo bi potrebno toj temi posvetiti puno vremena, ali ovdje će se dati samo kratki pregled.

TINOR tanke prevlake

Ispitivanjem TiB_2 u Hall - Héroultovim ćelijama, razvijene su tzv. TINOR tanke prevlake na ugljičnoj katodi kod uobičajenih ćelija. Napravljene su iz mulja praškastog TiB_2 s koloidnim aluminijevim hidratom kao vezivom. Stabilne su 2 - 4 godine. Otkriveno je da se trajnost može produžiti, jer je spor prijelaz natrija i komponenata kupke u donji sloj ugljične obloge.

Gljivasta katoda (eng „Mushroom Cathode“)

To je ustvari retroaktivna (naknadna) ugradnja inertnih katoda u postojeću ćeliju. Jedna od mogućnosti je primjena katode oblikovane kao gljive, napravljene od kompozita $TiB_2 - C$, koji služi kao predkatoda i omogućuje rad na manjem razmaku anoda - katoda. TiB_2 elementi nadomještaju se za vrijeme rada, a ozbiljniji problem je mehaničko lomljenje te strukture.

Inertne anode mogu u principu biti ugrađene u postojeće Hall - Héroultove ćelije, ali takva ugradnja ne daje potpune prednosti. Dolazi do uštede ugljika te zbog upotrebe nepropusnih kapa za odvođenje plinova dolazi do smanjenja emisije. Ali zbog nestabilnosti, kratkih spojeva i opasnosti za materijal uslijed prskanja tekućeg metala šteta je veća od spomenutih prednosti. Zato se inertne anode više primjenjuju u suhim ćelijama i ćelijama s okomitim elektrodama.

Suhe ćelije (eng „Drained Cells“)

Još prije 1970. godine ispitala se konfiguracija suhe ćelije uz supstrat TiB_2 pričvršćen na ugljičnu oblogu (lijepljenjem, taloženjem kemijskim isparavanjem, elektrotaloženjem, plazma - prskanjem, glaziranjem i tehnikom superzasićenja), ali veza nije bila dobra [100]. Za inertne anode, niska temperatura elektrolita trebala bi biti prednost, zbog toga što topljivost oksidnog materijala, koji čini aktivnu površinu anode, opada sa snižavanjem temperature. Ako se primjenjuje metalni supstrat, niska temperatura se čak mora nametnuti, jer brzina oksidacije metala jako pada s temperaturom. Očiti problemi tog područja, koji rastu s primjenom nisko topljivih elektrolita, je činjenica da pri tome topljivost glinice u elektrolitu jako opada.

Muljevite ćelije (eng. „Slurry Cells“)

Za izbjegavanje problema sa suhim ćelijama predložena je primjena tzv. muljevitih ćelija. Kod njih se suvišak glinice drži u suspenziji u elektrolitu uz pomoć razvijanja anodnog plina na inertnim anodama. Time se dozvoljava primjena niskotaljivog elektrolita ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$), bogatog s AlF_3 , koji ima nisku topljivost glinice (~ 3 mas.%). Da bi se zadržala glinica u suspenziji dno ćelije djeluje kao anoda. Ovdje je izazov oblik ćelije, a to znači da se glinica zadrži u suspenziji i da se istovremeno pronađe put za sakupljanje proizvedenog aluminijskog.

Bipolarne ćelije (eng. „Multipolar Cells“)

Krajnji cilj razvoja ćelija je konstruirati ćeliju s bipolarnim elektrodama, kao što je slučaj kod magnezija. Bipolarna ćelija daje kompaktni oblik ćelije uz veliku produktivnost. Ozbiljan problem predstavlja izbor materijala, slabo iskorištenje struje (zbog prenosnih struja), zaobilazanje bipolarnih elektroda. Rješenje bi bilo napraviti niz odvojenih komora ćelije, ali problem bi tu bio što se aluminij mora vaditi iz svake komore posebno.

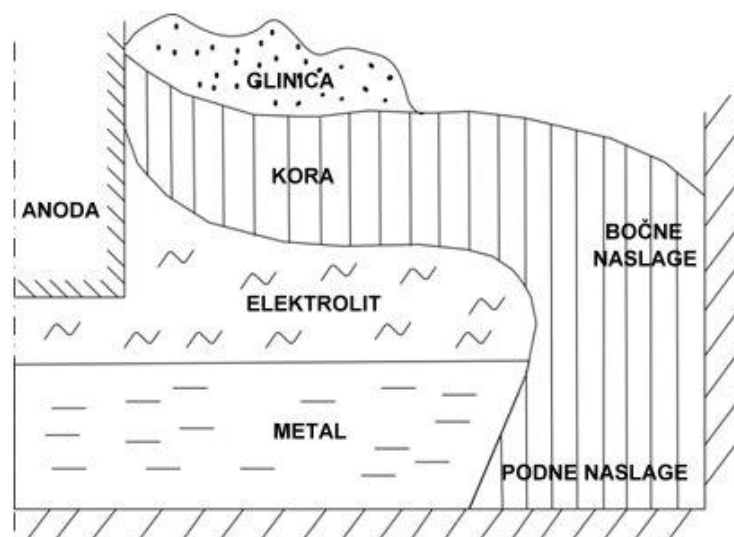
Iz svega se može zaključiti da se nastavljaju ispitivanja na pronalaženju boljih materijala za elektrode i boljih oblika ćelija [94-100].

6.3 VOĐENJE PROCESA ELEKTROLIZE

Nakon puštanja elektrolizera u optimalni tehnološki režim, počinje period njegovog normalnog rada, što podrazumijeva: probijanje kore na elektrolitu i dodavanje glinice u elektrolitičku ćeliju, izmjena anoda i reguliranje razmaka između elektroda, vađenje dobivenog aluminija te podešavanje sastava i količine elektrolita. Održavanje je olakšano uvođenjem automatizacije.

6.3.1 Dodavanje glinice u elektrolitičku ćeliju

Pri normalnom radu elektrolizera, na površini elektrolita koja je u kontaktu sa zrakom te na bočnim stranama katodne obloge nastaje skrutnuti sloj elektrolita tzv. elektrolitička kora, slika 6-9. Nastala skrutnuta kora je u ravnoteži s tekućim elektrolitom i kao takva stvara toplinsku izolaciju i smanjuje gubitke topline te bitno utječe na održavanje stabilnog toplinskog režima rada elektrolizera.



Slika 6-9. Izgled unutrašnjosti ćelije [23]

Na skrutnutu koru se stavlja glinica, koja se na njoj suši i zagrijava i kao takva unosi u elektrolit. Istovremeno glinica ima i druge korisne uloge: djeluje kao izolacijski sloj i smanjuje gubitke topline zračenjem, štiti ugljične anode od oksidacije kisikom iz zraka, smanjuje isparavanje elektrolita i gubitke fluoridnih soli.

Unošenje glinice u elektrolit provodi se probijanjem kore i njenim uranjanjem u tekući elektrolit, zajedno s glinicom koja se nalazi na skrutnutoj kori. Kora se probija na sredini, ili na jednoj, a rjeđe na obje strane elektrolizera. Nakon toga se na površini taline elektrolita ponovo stvara tanak sloj skrutnute kore i na njega nanosi nova količina glinice. Cijeli ovaj postupak naziva se obrada elektrolizera. Zbog ograničene topljivosti glinice u elektrolitu njeno dodavanje mora biti često i ravnomjerno [23, 24].

Za najavu anodnog efekta, znači za osiromašenje s glinicom, ugrađene su kontrolne lampice, koje se kod određenog napona pale. Prije se glinica dodavala uvijek u momentu nastajanja anodnog efekta (svakih 4 - 8 sati) tj. kada se je lampica upalila i to je bio znak da se njena koncentracija smanjila. Jako osvjetljenje lampice, uslijed naglog porasta napona, značilo je pojavu anodnog efekta, što je bilo normalno. Ako je lampica zasvijetlila slabo, znači da napon sporo raste i da je elektrolit pregrijan. Ako se anodni efekt javljao ranije nego se predviđalo, značilo je da je smanjena topljivost

glinice u elektrolitu, da je temperatura niska i da postoji mogućnost stvaranja naljepaka na dnu. Tek se tada probijala kora elektrolita, unosila glinica u elektrolit i miješala drvenom motkom ispod anoda radi izbacivanja skupljenih plinova čime se je uklanjao anodni efekt.

Ali kako je anodni efekt štetna pojava danas se pokušava njegov broj svesti na minimum, odnosno obrada elektrolizera se izvodi preventivno, prije nastanka anodnog efekta. Štetne pojave anodnog efekta su: narušavanje toplinskog režima rada elektrolizera uslijed povećanja topline i temperature elektrolita, povećava se potrošnja energije, anoda i fluoridnih soli i samim time dovodi do smanjenja iskorištenja struje itd.

Danas se ograničava pojava anodnih efekata na 1 - 1,5 u 24 sata, odnosno čak na 0,2 - 0,5 dnevno, a njegovo trajanje ne bi smjelo biti dulje od 2 - 3 minute.

Količina glinice koja se dodaje u elektrolit treba osigurati njen optimalan sadržaj u elektrolitu i konstantni volumen elektrolita. Količina unesene glinice ovisi o volumenu elektrolizera i njegovim tehnološkim karakteristikama, visini sloja elektrolita, debljini sloja glinice na površini kore elektrolita itd.

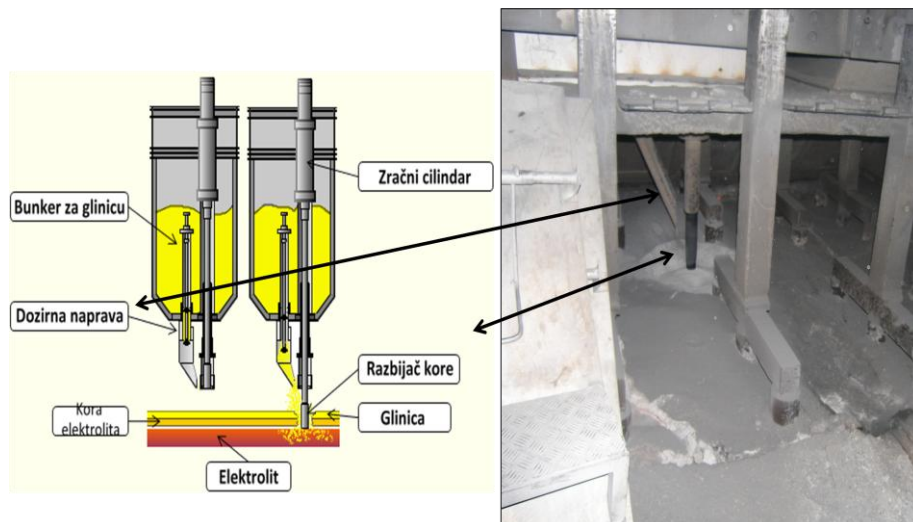
Ako je količina dodane glinice veća od potrebne, dolazi do otežanog otapanja glinice i nastanka naslaga na dnu elektrolizera te je potrebno smanjiti njenu količinu pri šaržiranju i povećati vremenski interval između dvije obrade elektrolizera. U slučaju nedovoljnog dodavanja glinice dolazi do pojave anodnog efekta te je potrebno povećati njezinu količinu. Osim probijanja kore i unošenja glinice anodni efekt se uklanja i uranjanjem drvene motke u talinu elektrolita između anoda, kroz otvor u kori te na taj način dolazi do izdvajanja velike količine plinova koji miješaju elektrolit. Kod nekih elektrolizera se miješanje taline postiže uvođenjem željezne cijevi pod anodu kroz koju se uvodi suhi zrak i na taj način miješa elektrolit.

Lomljenje kore elektrolita radi dodavanja glinice u ćeliju, bilo je u početku ručno. Nakon toga su uvedeni pokretni pneumatski alati za lomljenje kore. Do znatnog napretka došlo je šezdesetih godina prošlog stoljeća kada je primijenjen kotač za lomljenje. To je bilo vozilo s kotačem sa šiljcima, koje se kretalo duž ćelija i okretanjem kotača lomila se kora. Iza tog vozila išlo je drugo vozilo s glinicom koja se je dodavala kroz probijene rupe. Velika mana bila je prašina koja se stvarala za vrijeme lomljenja kore i dodavanja glinice te ponekad nekontrolirana i suvišna količina dodane glinice. Još uvijek postoji takav način dodavanja u nekim tvornicama.

Ranih šezdesetih godina, u sklop ćelija ugrađen je mehanički dozator glinice. Lomljenje se provodilo s jednom ili dvije šipke u centralnom kanalu između dva reda pečenih anoda. Ubacivanje je bilo svakih 60 do 120 minuta. Točno je mjerena količina dodane glinice. Ta tehnika dodavanja primjenjuje se još uvijek u dosta tvornica.

Danas u industrijskoj praksi postoje različiti tipovi uređaja za probijanje kore elektrolita: samohodni i pneumatski, pneumatski s digitalnim upravljanjem, montirani na portalnim ili konzolnim kranovima. Do elektrolizera glinica se transportira na sljedeće načine: s bunkerima postavljenim na elektrokorama, s autocisternama ili bunkerima koji su postavljeni zajedno s uređajem za probijanje kore na kranove. Iz bunkera glinica se ispušta gravitacijski ili pneumatski.

Od sedamdesetih godina bunker s glinicom se postavljaju neposredno na elektrolizere. To je tzv. točkasto doziranje pri kojem se s određenom aparaturom glinica dodaje svakih 60 sekundi po $25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, slika 6-10. U bunkere se glinica doprema kranovima ili cjevovodima uz pomoć komprimiranog zraka.



Slika 6-10. Aparatura za točkasto doziranje glinice [86]

Međutim, ponekad se anodni efekt javlja ubrzo nakon obrade elektrolizera što je posljedica niske temperature elektrolita (tzv. hladan hod elektrolizera). To je posljedica unošenja glinice čija temperatura može biti niža od temperature elektrolita što dovodi do njegovog hlađenja i naglog smanjenja topljivosti glinice, što dovodi do nastanka anodnog efekta.

Danas se anodni efekt gasi i spuštanjem anoda tj. smanjenjem razmaka između elektroda čime se istiskuje sakupljen plin ispod anode, smanjuje otpor, odnosno napon na ćeliji i gasi anodni efekt. Spuštanje anode se može provoditi ručno pomoću odgovarajuće dizalice ili automatski po komandi koja dolazi od povećanja napona na priključcima elektrolizera. Ukoliko se anodni efekt ne može ugasi automatski, gasi se pomoću drvene motke.

6.3.2 Izmjena anoda i regulacija razmaka između elektroda

Opsluživanje elektrolizera anodama vrlo je važna tehnološka operacija koja podrazumijeva zamjenu odgovarajućih anoda i regulaciju razmaka između elektroda.

6.3.2.1 Izmjena anoda

Anode koje se koriste u procesu elektrolize vremenom se istroše sagorijevanjem ugljika s kisikom izdvojenim anodnom reakcijom, te je potrebno provesti njihovu izmjenu tako da se tzv. ostatak anode zamijeni novom anodom, slika 6-11 [23, 87]. Zamjenu je potrebno provesti prije nego što čelični čepovi anodnog sklopa dođu u dodir s talinom elektrolita, odnosno pri debljini tijela anode koji nije odgorio od 2 - 3 cm.

Anoda u elektrolitičkoj ćeliji mora ostati točno određeno vrijeme (vrijeme ciklusa anode) te se zamjenjuje po strogo definiranom planu. Vremenski ciklus anoda n , čija vrijednost ovisi o karakteristikama elektrolizera (u suvremenoj praksi iznosi 28 - 30 dana) određuje se odnosom korisne visine anode h i prosječnog dnevnog utroška anoda m i može se izračunati iz relacije (6-2):

$$n = h/m \quad (6-2)$$

Važno je voditi računa da se zamjenom anoda što manje narušava ravnomjerna raspodjela struje po čitavoj površini poprečnog presjeka elektrolizera i stabilni toplinski rad elektrolizera. To se također postiže na način da se nove anode postavljaju na isti nivo s istrošenim anodama što omogućava regulaciju anodne ravnine tako da međupolni razmak svih anoda bude jednak.

Ravnomjieran i pravilan raspored anoda postiže se zamjenom istrošenih anoda po principu šahovskog polja, odnosno tako da nove i potrošene anode budu poslagane naizmjenično. Dakle, ne smiju se mijenjati jedna za drugom susjedne anode i treba nastojati da se anode mijenjaju naizmjenično sa svake strane elektrolizera.

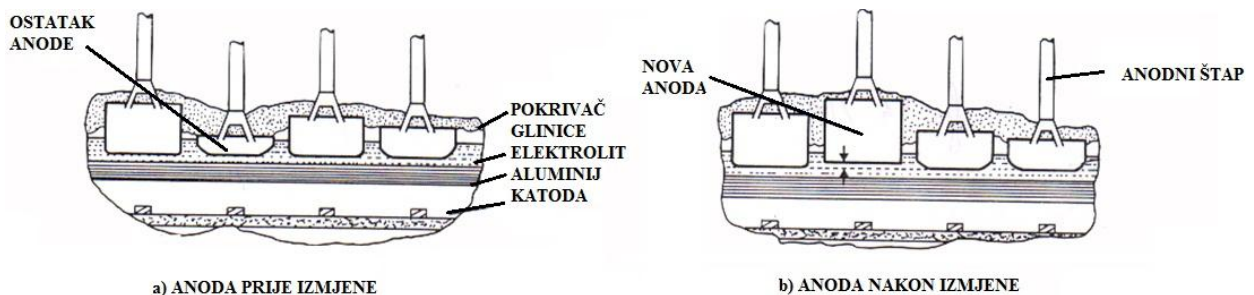
Također treba voditi računa se dnevno u jednom elektrolizeru ne mijenjaju više od 2 anode da ne bi došlo do narušavanja toplinskog režima rada elektrolizera. Istrošena anoda prije vađenja iz elektrolizera i talina oko nje se dobro očiste od glinice. Tako pripremljen odgorak se zatim vadi i transportira u pogon za pripremu novih anoda u kojem se šipka s kandžama, nakon odvajanja ostatka anode i čišćenja, koristi za zalijevanje nove anode.

Nakon vađenja potrošene anode na njeno mjesto se postavlja nova anoda uz prethodno podešavanje visine i njeno vezanje s nosačem anoda te se ponovo nanosi glinica.

6.3.2.2 Regulacija razmaka između elektroda

Kod suvremenih elektrolizera u ovisnosti od anodne gustoće struje i toplinske izolacije razmak između donjeg kraja anode i površine sloja aluminijske na dnu elektrolita (međupolni razmak) održava se na 3,5 - 5 cm. Takav međupolni razmak koji osigurava ravnotežni toplinski režim elektrolizera pri normalnoj temperaturi elektrolita naziva se normalni i predstavlja optimalni razmak te ga je važno održavati za vrijeme procesa. Njegovo povećanje, pri ostalim konstantnim parametrima, dovodi do pregrijavanja, a smanjenje do hlađenja elektrolita.

Podešavanje anoda može biti pojedinačno (s ručnom dizalicom) ili istovremenim podešavanjem svih anoda preko prijenosnog mehanizma. Anode se zamjenjuju kada se potroše toliko da postoji opasnost od kontakta između kontaktnih mjesta i elektrolita. Anoda se smatra istrošenom kada između anodnog kontakta i elektrolita ostane sloj ugljene mase od 10 cm. Zamjena se obavlja odmah iza anodnog efekta, čime se elektrolit hladi i ujedno zagrijava nova anoda. Nova anoda postavlja se za oko 0,5 cm više od nivoa starih, jer je bolja raspodjela anodne struje kao i iskorištenje struje. Pri uranjanju nove anode njen donji dio ohladi kupku, koja se lijepi na dno anode, ali opet i otapa nakon određenog vremena. Izmjena pečenih anoda prikazana je na slici 6-11.



Slika 6-11. Anoda prije i poslije izmjene

Održavanje **Söderbergovih anoda** sastoji se od: nastavljanja aluminijske obloge, usipavanja anodne mase, premještanja anodnih klinova te podešavanja visine anoda. U određenim vremenskim razmacima obloga se nastavlja i popunjava anodnom masom. Nastavci obloge su 1 metar dužine i umeću se jedan u drugi.

Anoda pomalo sagorijeva i mehanički se spušta u određenim vremenskim razmacima. Kada prvi red klinova dođe u blizinu elektrolita, oni se vade i uključuju novi. Vađenje klinova provodi se tako da se prvo odvoji struja i priključi na nove klinove, a stari se vade pneumatski. Izvađeni klinovi se ravnaju i ponovo primjenjuju. Poslije vađenja klinova (kosih) ostaju na oblozi rupe, koje se zalijevaju elektrolitom da ne bi došlo do oksidacije anode. Novi klinovi zabijaju se u plastičnu anodnu masu, također pneumatski. Klinovi se zamjenjuju jednom u deset dana.

Kod rada s okomitim klinovima, oni se povremeno podižu na određeni nivo. To je u trenutku kada se razmak od klina do stopala anode smanji na 20 - 30 cm. Klinovi se podižu uređajem koji se nalazi na mosnoj dizalici.

Podešavanje kontinuiranih anoda je jednostavnije jer imaju mogućnost samopodešavanja. Ako se na donjoj površini anode pojave neravnine, a pošto su one tada bliže katodi, povećava se gustoća struje po presjeku tih neravnina, anode se na tom mjestu brže troše i na taj način izravnavaju. Brzina sagorijevanja kontinuirane anode je 2 cm dnevno te se i za toliko spuštaju.

6.3.3 Vađenje aluminija

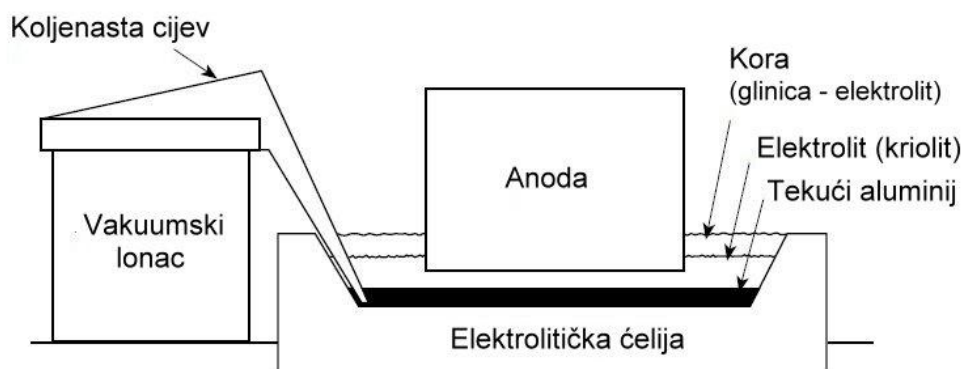
U procesu elektrolize aluminij se neprekidno izdvaja na katodi i skuplja na dnu elektrolizera, odakle se povremeno vadi (izljeva). Kod elektrolizera koji normalno rade aluminij se vadi jedanput dnevno ili jednom u dva dana.

Pri vađenju aluminija, sav aluminij se ne vadi iz elektrolizera već se znatna količina ostavlja u elektrolizeru, a razlozi za to su sljedeći: zaostali metal štiti katodno dno od oštećenja i rušenja; tekući metal ispunjava neravnine katodnog dna što olakšava regulaciju razmaka između elektrolita i poboljšava uvjete izvođenja procesa i sloj metala olakšava ravnomjernu raspodjelu topline i temperatura po površini poprečnog presjeka elektrolizera.

Da bi se osigurali konstantni uvjeti rada elektrolizera pri vađenju aluminija potrebno je znati masu metala koji se vadi. Ona se može odrediti mjerenjem visine metala prije vađenja metodom uranjanja čelične šipke ili metodom koja se bazira na praćenju visine odgorijelog dijela anode. Ovisno o obliku radnog prostora nakon vađenja aluminija visina metala se smanji za 3 - 4 cm, dok je dnevno odstupanje visine sloja aluminija u ćeliji oko 0,02 m [19, 24]. U novije vrijeme, kompjutorskom kontrolom procesa, analizira se promjena električnog otpora svake minute te se precizno određuje moment vađenja aluminija.

Vađenje aluminija provodi se ili upotrebom vakuum lonaca kojima se rukuje pomoću kрана, slika 6-12 ili gravitacijskim ispuštanjem preko sifona.

Vakuum lonac ima poklopac i koljenastu cijev od ljevanog željeza koja se uranja kroz elektrolit u tekući aluminij u ćeliji. Prvo se probija otvor na kori kroz koji se uranja koljenasta cijev i na tom dijelu se elektrolit čisti od komada kore, ugljične pjene i gline. U loncu se stvara vakuum pomoću kojeg se isisava aluminij iz ćelije u lonac, a količina izvađenog metala se prati pomoću okna na poklopcu lonca i težina mu se mjeri pomoću vage ugrađene na kранu.



Slika 6-12. Vakuumski lonac za vađenje aluminija [101]

Na slici 6-13 je prikazano vađenje aluminija pomoću vakuum lonca u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar.



a)

b)

Slika 6-13. Vakuumski lonac za vađenje aluminija u tvornici „Aluminij d.d.“ Mostar
a) vakuumski lonac
b) vađenje aluminija

6.3.4 Podešavanje sastava i količine elektrolita

Za vrijeme elektrolize dolazi do smanjenja količine elektrolita i do promjene njegovog sastava. Do promjene sastava elektrolita i nastanka gubitaka dolazi zbog: selektivnog apsorpiranja elektrolita (NaF) ugljičnom oblogom; razlaganja elektrolita pod utjecajem primjesa koje se unose s komponentama elektrolita i anodama; isparavanja elektrolita, odnosno fluoridnih soli; izdvajanja fluoridnih plinova na anodi za vrijeme nastajanja i trajanja anodnog efekta te zbog mehaničkih gubitaka elektrolita za vrijeme vađenja aluminija i zamjene anoda [23, 87].

Svi ti procesi utječu na promjenu kriolitnog omjera koji mora biti oko 3. Zato se na početku rada elektrolitičke ćelije prva dva do tri dana ubacuje samo NaF (zbog direktnog kontakta elektrolita i ugljične obloge (katodni blokovi na dnu i bočni zidovi), obloga se impregnira selektivnom apsorpcijom NaF, što dovodi do obogaćivanja elektrolita s AlF_3 . Tokom vremena, apsorpcija NaF se usporava i prekida.

Sljedećih 1 - 2 mjeseca ubacuje se samo kriolit, jer je sistem uravnotežen, da bi nakon kraćeg perioda rada sa stabilnim sastavom elektrolita počeo proces osiromašenja s AlF_3 .

Zatim se do kraja procesa ubacuje samo AlF_3 . To je zato što AlF_3 djelomično isparava, a većim dijelom jer uslijed razlaganja elektrolita s prisutnim primjesama (Na_2O , H_2O , SiO_2 i SO_4^{2-}), koje se unose s glinicom, fluoridnim solima i anodama, uvijek nastaje komponenta NaF . Na_2O dolazi u ćeliju s glinicom te reagira s kriolitom prema reakciji (6-3):



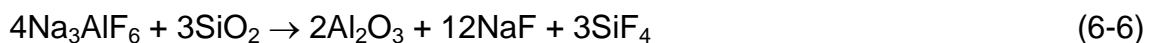
H_2O dolazi u ćeliju na više načina: s glinicom i fluornim solima, zatim pri probijanju kore zbog reakcije s vlagom iz zraka, a nastaje i toplinskim razlaganjem veziva anode. U prisustvu vode dolazi do poznatog razlaganja kriolita, pri čemu se fluor gubi u obliku HF :



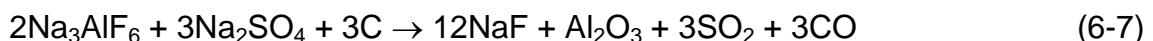
Toplinskim razlaganjem veziva stvara se i vodik koji reagira s CO_2 i nastaje vodena para, odnosno vodeni plin $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ prema reakciji (6-5):



SiO_2 u ćeliju dolazi s glinicom i pepelom iz anoda. Dio silicija se reducira, odlazi u aluminij i onečišćuje ga, a dio reagira s rastaljenim kriolitom uz stvaranje isparljivog silicijevog tetrafluorida 3SiF_4 :



Sulfat dolazi u ćeliju kao Na_2SO_4 iz kriolita:



Ugljik je iz anode.

Pošto se svim tim reakcijama elektrolit obogaćuje s NaF , da bi se održao kriolitni omjer mora se dodavati AlF_3 .

Za vrijeme rada potrebno je nivo elektrolita održavati stalnim, pa se njegovi gubici nadoknađuju dodavanjem svježeg elektrolita ili povratnog elektrolita od čišćenja istrošenih anoda, lonaca za transport metala i lijevanje itd.

6.3.5 Skidanje ugljične pjene

U prvom periodu rada elektrolizera u nekim slučajevima, uslijed narušavanja tehnološkog režima procesa, javlja se potreba za odstranjivanjem čestica ugljena (ugljična pjena) iz elektrolita [23]. Ona se skida sa elektrolita za vrijeme anodnog efekta tako što se kora probija na uskoj površini druge anode i kroz otvor se uklanja pjena s

površine taline. Ta ugljična pjena sadrži < 80 % elektrolita te se iz nje postupkom flotacije može regenerirati kriolit.

6.4 SMETNJE U RADU ĆELIJE

Smetnje koje nastaju u radu ćelije su: vrući hod (zagrijavanje) elektrolizera, hladni hod (zahlađenje) elektrolizera, poremećaj regulacije međupolnog razmaka, naugličjenje elektrolita, nastanak „konusa“ na anodama, elektroliza bez anodnog efekta i s neprekidnim anodnim efektom te onečišćenje elektrolita aluminijskim karbidom [23].

6.4.1 Vrući hod elektrolizera

Ako je dovod topline veći od njenog rashoda dolazi do povećanja temperature i do rada elektrolizera pri temperaturi koja je veća od normalne (950 - 960 °C), takav elektrolizer je pregrijan i ta se pojava naziva vrući hod elektrolizera. To vodi smanjenom iskorištenju struje i kapaciteta elektrolizera (posljedica gubitka metala uslijed povećanja njegove topljivosti u elektrolitu), povećanju potrošnje fluoridnih soli (jer u većoj mjeri isparavaju) i do povećanja potrošnje anoda uslijed povećane oksidacije kisikom iz zraka.

Visoka temperatura dovodi do taljenja bočnih naslaga skrutnutog elektrolita (kaže se da ćelija radi „u stranu“) zbog čega se povećavaju gubici struje, dolazi do naugličjenja elektrolita te nastajanja aluminijskog karbida Al_3C_3 . Vrući hod također uzrokuje i velike havarije, kao što su: odvajanje anoda od čepova u kandži, rušenje vatrostalne obloge itd.

Osnovni pokazatelji vrućeg hoda: povećana visina elektrolita; smanjena količina metala; kora elektrolita je tanka, krta, prozirna, lako se ruši i teško nastaje, ponekad je uopće i nema; elektrolit je vruć, prozirno narančast, vrlo tekuć; anodni plinovi na izlazu kroz otvore na kori imaju žutu boju i pojavljuju se u obliku žutog plamena; anodni efekti su rjeđi, manjeg intenziteta i za vrijeme njegovog nastanka elektrolit vrije; bočni nagibi su manji, tanki, a radni prostor elektrolizera je uvećan; anode se ubrzano troše; elektrolit intenzivnije isparava; ugljična pjena se povećava i teže se odvaja od elektrolita; izliveni metal se jako dimi itd.

Vrući hod se javlja kao posljedica povećanja radnog napona na elektrolizeru uslijed povećanja međupolnog razmaka, loše regulacije anoda, nastajanja konusnih naljepaka na donjoj površini anoda, naugličavanja elektrolita i nastajanja aluminijskog karbida itd.

Uklanjanje vrućeg hoda provodi se povećanjem razmaka između elektroda, boljim podešavanjem sastava elektrolita i dodatkom krutog aluminijskog karbida (čijim taljenjem se troši toplina, a ujedno povećava njegov sadržaj u ćeliji).

6.4.2 Hladni hod

Nastaje zbog malog razmaka elektroda, manje jakosti struje, prekida struje i velike količine aluminijskog karbida u kupki. Hladni hod obavezno se javlja pri puštanju ćelije u rad, kada cijela masa nije još dovoljno pregrijana. Pri hladnom hodu javlja se debela kora i snižava nivo elektrolita, a kod duljeg zahlađenja može isplivati aluminijski metal na površinu. Hladni hod uklanja se povećanjem razmaka elektroda te održavanjem napona u ćeliji neko vrijeme na maksimumu.

6.4.3 Poremećaj regulacije anoda (međupolni razmak)

Normalan, stabilan rad elektrolizera s velikim brojem pečenih anoda uvelike zavisi od pravilne regulacije položaja donje površine anoda, koje skupa čine tzv. anodnu ravninu. Ako anodna ravnina nije pravilna tj. ako se donje površine anoda ne nalaze u istoj ravnini tada elektrolizer nema normalnu vrijednost anodnog napona.

U praksi najčešća metoda regulacije anoda osniva se na reguliranju međupolnog razmaka koja je jednostavna, precizna i pri ostalim jednakim uvjetima osigurava maksimalno iskorištenje struje.

Uzrok nepravilne regulacije anodne ravnine nalazi se u pogrešnom postavljanju anoda (visoko ili nisko) ili što je došlo do njihovog klizanja (spuštanja ili penjanja) za vrijeme lijevanja ili pri podizanju okvira.

Zbog različite raspodjele struje brzina sagorijevanja anoda nije jednaka, što može dovesti do zalijevanja čepova anodnog sklopa elektrolitom i odvajanja ugljičnog ostatka anode. Isto tako, zbog otapanja željeza dolazi do pogoršanja kvalitete aluminijske anode.

Posebno štetno je kad je anoda postavljena nisko pri čemu dolazi do mjestimičnog pregrijavanja elektrolita, anoda se jako osipa pri čemu se elektrolit naugljičava, stvaraju se konusi na anodi i dr.

6.4.4 Elektrolizer s malim međupolnim razmakom

Do malog međupolnog razmaka elektrolizera dolazi zbog narušavanja pravilne regulacije anoda, velikih naslaga taloga neotopljene glinice na dnu elektrolizera i male visine elektrolita [23].

Da bi se elektrolizer doveo u normalan rad potrebno je, prije svega, podići anode na takvu visinu da bi počelo ključanje elektrolita. Radi hlađenja elektrolita potrebno je dodavanje i pretaljivanje svježeg ili regeneriranog kriolita, povratnog elektrolita, ili tekućeg elektrolita iz drugih elektrolizera.

Praksa pokazuje da se aluminij u elektrolizeru brže oksidira što je anoda bliže katodi i da radi toga dolazi do smanjenog iskorištenja struje. To je posljedica kraćeg puta transporta otopljenog aluminijskog anodnog ostatka s granice diobe metal - elektrolit do anode na kojoj dolazi do oksidacije. Oksidacija je praćena izdvajanjem velike količine topline zbog čega dolazi do pregrijavanja elektrolita u elektrolizeru s malim međupolnim razmakom te do naugljičavanja elektrolita i njegovog zagrijavanja do temperatura pri kojima dolazi do stvaranja karbida.

6.4.5 Naugljičavanje elektrolita

Ugalj se u elektrolitu uglavnom pojavljuje zbog osipanja anoda te na taj način dolazi do povećanja njegovog sadržaja. Čestice uglja isplivaju na površinu elektrolita stvarajući ugljičnu pjenu koja se anodnim plinovima pomiče do otvora na elektrolitičkoj kori gdje se skida ili sagorijeva. Pri normalnom radu elektrolizera ne dolazi do povećanja ugljena u elektrolizeru i prisutan je u količini 0,3 - 0,5 %.

Ovaj se efekt javlja pri vrućem hodu elektrolizera te pri lošijoj kvaliteti anoda, kada dolazi do intenzivnijeg osipanja anoda.

Ugljene čestice smanjuju električnu provodljivost elektrolita. Radi toga elektrolizeri s naugljičenim elektrolitom, pri normalnom radnom naponu, imaju mali

međupolni razmak. Proba takvih elektrolita je tamna, a na njemu se pri probijanju kore stvara nova kora prekrivena tamnim slojem ugljena. Plamen je žut i pun sitnih iskri.

Ugljičnu pjenu je neophodno odstraniti, a to se postiže pri zamjeni anoda skidanjem specijalnim alatom i otklanjanjem uzroka nastanka naugljičenja elektrolita.

6.4.6 Stvaranje konusa na anodi

Pod konusima se podrazumijevaju neravnine i nakupine na donjoj površini anoda [23]. Njihovo prisustvo se zapaža pojavom žutog plamena ispod anoda, elektrolit ne ključa, površina elektrolita je pokrivena tankom opnom sitnih čestica ugljena, ugljična pjena se ne odvaja od elektrolita.

Neki razlozi nastajanja konusa:

- kada jedna ili više anoda dodiruju bočni nagib. Do toga dolazi pri hladnom hodu elektrolizera kada se stvaraju debeli nagibi ili kada je izlivena prevelika količina metala pa su anode spuštene na veću dubinu i dodiruju naslage. Poremećaj se uklanja poduzimanjem mjera radi jačeg zagrijavanja elektrolizera, dizanjem anoda ili ulijevanjem metala u elektrolizer;

- velika količina ugljene pjene pri čemu se čestice uglja hvataju na dijelovima donje površne anode, što dovodi do nastajanja konusa. Poremećaj se uklanja mehaničkim odrezivanjem ili ako su manji, sagorijevanjem na osnovi podizanja anoda;

- prisustvo velikog taloga neotopljene glinice na dnu elektrolizera, povišen sadržaj uglja u elektrolitu i neravnomjerna raspodjela struje po anodama. Oni konusi, koji se sastoje od glinice, uglja i elektrolita brzo rastu od anoda prema dnu i dovode do kratkog spoja.

6.4.7 Onečišćenje elektrolita aluminijevim karbidom

To je također velika smetnja, a javlja se pri toplom hodu ćelije kod lošeg podešavanja anoda [23]. Kod lošeg podešavanja anoda elektrolit se mjestimično pregrijava, dolazi do jačeg taljenja aluminija, a kako se elektrolit pri tome i naugljičava, stvara se karbid prema reakciji (6-8):



Nastali karbid miješa se s elektrolitom i s ugljičnim česticama te na stopalu anode stvara naljepke. Stvaranjem tih naljepaka (jako brzo se šire) raste napon, elektrolit se razlaže, jako isparava AlF_3 (kaže se da ćelija dimi) i mijenja se sastav elektrolita, jer se povećava sadržaj NaF , a raste i gustoća elektrolita. Dolazi i do pojave intenzivno žutog plamena oko anode (jer se ispod anode intenzivno stvara karbid). Za uklanjanje tog problema prvo treba odstraniti naljepke te djelomično zamijeniti elektrolit uz dodavanje AlF_3 . Kod velikih smetnji treba potpuno zamijeniti elektrolit.

6.4.8 Elektrolizer bez anodnih efekata i s neprekidnim anodnim efektom

Proces elektrolize bez anodnih efekata javlja se, po pravilu kod elektrolizera s muljem i talogom na dnu ili s mnogo ugljične pjene. Poremećaj se otklanja čišćenjem elektrolizera.

Proces elektrolize s neprekinutim anodnim efektom predstavlja veliki problem, a ne može se ukloniti samo dodavanjem glinice, pa otklanjanje može potrajati nekoliko sati. Naziva se i „neugasivi“ i obično nastaje ako su u elektrolizerima prisutne velike naslage glinice, kod kiselih elektrolita te iz kojih je izvađena prevelika količina aluminija

Posljedica neprekidnog anodnog efekta je pregrijavanje uslijed čega može doći do prodora elektrolita kroz bočne strane. Uklanja se podizanjem anode iz donjeg sloja elektrolita, koji je pomiješan s glinicom, kao i dodavanjem određene količine tekućeg aluminija i elektrolita.

6.4.9 Havarije u radu elektrolizera

Do havarija u radu elektrolizera dolazi kada elektrolit ili metal prodru iz elektrolizera, a do toga najčešće dolazi u uvjetima visokih temperatura vrućeg hoda elektrolizera tj. kada se istope nagibi i naruši katodna obloga, odnosno pri mehaničkom oštećenju obloge. To se otklanja brzim nabijanjem podne ugljične mase na mjestima oštećenja.

Metal, može također da procuri kroz dno elektrolizera pri čemu dolazi do metalnih dijelova i postepeno ih otapa što dovodi do značajnog povećanja sadržaja željeza u elektrolizeru.

Najopasniji slučaj je procurenje metala kroz centralni dio dna elektrolizera ispod anoda i tada se istjecanje metala ne može zaustaviti, već se elektrolizer isključuje iz serije i na njemu izvodi remont.

6.5 RAZNE KONTROLE

Proces elektrolize neophodno je voditi pri optimalnim radnim uvjetima koji omogućavaju da se s najmanjom potrošnjom energije, materijala i radne snage, odnosno s najmanjom cijenom troškova proizvede maksimalna količina metala zadovoljavajuće kvalitete. Optimalne uvjete elektrolize osigurava toplinski stabilan i uravnotežen rad elektrolizera kada je dovedena energija jednaka zbroju toplinske energije koja je potrebna za odvijanje procesa elektrolize glinice i toplinskih gubitaka.

Da bi se to osiguralo neophodna je kontrola sljedećih tehnoloških parametara procesa te njihova regulacija s optimalnim vrijednostima: jačina struje, napon na svakom elektrolizeru, visina metala, kvaliteta metala, temperatura, visina i sastav elektrolita, potrošnja i ostatak anoda, profil nagiba, anodna i katodna raspodjela struje itd.

Jakost struje u radu elektrolizera potrebno je održavati konstantnom jer njenim povećanjem raste snaga elektrolizera, uslijed čega se povećava i temperatura elektrolita.

Napon na elektrolizeru potrebno je regulirati i održati u granicama dozvoljenih vrijednosti. S povećanjem napona tj. međupolnog razmaka, raste električna snaga, a time i temperatura elektrolita.

Taljenje i smanjenje debljine nagiba, pri povećanju napona, veće je u zoni međupolnog razmaka, nego što je u zoni visine metala i tada nagibi postaju ukošeniji.

U industrijskoj praksi vrlo je bitna **kontrola pada napona** u pojedinim dijelovima elektrolizera, kao što su anodni i katodni sistem, kontakti i dr. Povećanje električnog

otpora u tim dijelovima dovodi do nekorisne potrošnje električne energije. Iz tog razloga kontrola padova napona omogućava utvrđivanje izvora i uzroka povećanja električnog otpora i načine da se isti otklone.

Visina metala se mjeri svakodnevno uranjanjem metalne šipke u elektrolizer, obično kroz rupu na elektrolitičkoj kori probijenoj za izlivanje aluminija. Šipka se mora uroniti ispravno, pazeći da ne dođe u dodir s anodnim sistemom, a mjeri se visina od njenog prednjeg dijela do granice diobe metal - elektrolit.

Kvaliteta metala kontrolira se uzimanjem proba iz ljevnog lonca i određivanjem primjesa kao što su npr. željezo, silicij i bakar te periodično cink, titan, mangan i dr.

Jedan od glavnih parametara je **temperatura** koja je pokazatelj normalnog tehnološkog rada elektrolizera te se iz tih razloga kontrolira 1 - 2 puta mjesečno na svakom elektrolizeru. Njena kontrola bila je prije neadekvatna, provodila se pomoću optičkog pirometra ili termometra. Kod novih automatiziranih pogona kontrola temperature bazira se na električnim podacima, naponu i otporu.

Visina elektrolita je visina tekućeg elektrolita u elektrolizeru, mjerena u danom trenutku pri normalnom naponu i prati se i mjeri svakodnevno na isti način kao i visina metala.

Sastav elektrolita utječe na temperaturu vlastitog taljenja (time i na temperaturu procesa elektrolize), na elektroprovodljivost taline, topljivost aluminija i glinice, gubitke elektrolita isparavanjem itd.

Vrlo je važno pratiti **utrošak materijala** tokom elektrolize. Sve ulazne i izlazne komponente automatski se važu i kontroliraju.

Danas se pri proizvodnji 1 t aluminija računa sa potrošnjom:

- 1,92 - 1,93 t glinice/t Al,
- 550 - 579 kg Söderbergovih anoda/t Al,
- 490 - 470 kg pečenih anoda/t Al,
- 22 - 27 kg fluorida/t Al,
- 13.500 - 14.000 kWh istosmjerne struje/t Al.

6.6 HVATANJE I ISPIRANJE PLINOVA

Pri elektrolizi aluminija otpad čine otrovni plinovi HF i CO, zatim CO₂, sumporni spojevi, kruti i plinoviti fluoridi te prašina kriolita i glinice. Plinovi također sa sobom nose fluoridne proizvode u obliku plinovite fluorovodične kiseline i čestica fine prašine. U izlaznom plinu ima 16 - 20 kg F/t Al (50 % plinovitog, a 50 % krutog). Tek se u drugoj polovici 20-tog stoljeća počela poklanjati pažnja zaštiti okoliša, jer je tek tada otkriven štetni utjecaj fluora na okolinu. Uz rješavanje štetnosti po zdravlje i okolinu, posebna se pažnja poklanja pročišćavanju anodnih plinova i regeneraciji fluoridnih soli.

Danas se radi s natkrivenim ćelijama iz kojih se sakupljeni plinovi odvede u uređaje gdje se apsorbiraju. Plinovi su se najprije hvatali samo iznad ćelije, ali pošto ih dio odlazi i u halu, danas se plinovi hvataju (kaptiraju) i na tlu hale (iznad ćelija) i na krovu hale.

6.6.1 Hvatanje plinova na tlu hale

Hvatanje je podešeno prema vrsti elektroda s kojima se radi.

Kod rada sa Söderbergovim anodama, na donjem djelu anodne košulje ugrađuje se zvono za usis i njime se može usisati 70 % plinova (to iznosi oko 40.000 Nm³/t Al). Mnogo se lakše odvede plinovi iz ćelija s vertikalnim klinovima, jer se takve ćelije mogu bolje zatvoriti, a volumen odvedenog plina je 10 puta manji nego kod ćelija s kosim klinovima (jer ulazi puno zraka).

Kod rada s pečenim anodama zahvaćanje plina može biti:

a) sa zvonom koje se postavi iznad anode i iznad otvora u kori elektrolita te se uz 70 % iskorištenja, usisa oko 1.000 Nm³/t Al i

b) sa zahvaćanjem ispod poklopca, što je noviji način i cijela ćelija je zatvorena. Iskorištenje je 95 % i usiše se oko 120.000 Nm³/t Al, znači skoro sva količina plina.

6.6.2 Hvatanje plinova na krovu hale

Takvo hvatanje može biti i dopunsko. Da bi se osigurao normalan rad u pogonu elektrolize, zrak u hali mijenja se 25 - 30 puta u toku jednog sata. Zrak koji izlazi iz hale hvata se ventilatorima na krovu hale, a količina usisanog zraka je oko 1,000.000 Nm³/t Al. Plinovi kaptirani bilo kojim postupkom mogu se obrađivati suhim, mokrim i kombiniranim postupkom.

6.7 REKUPERACIJA OTPADAKA

Tvari nastale u toku procesa elektrolize i ostaci svih primjenjenih sirovina mogu se rekuperirati i ponovo primjenjivati (sada slabije kvalitete). **Glinice** uslijed prašenja ostaje puno po hali, a nešto glinice se skida i s anoda na koje se lijepi zajedno s kriolitom. Svi ti ostaci prosijavaju se i vraćaju u peć. **Kriolita** ima dosta na katodama (s kojih se skida pri remontu), a skida ga se i s ostataka anoda. Može se mljeti, prosijavati i ponovo upotrebljavati. Dio **aluminija** se gubi u ostacima prašine, a nakon njegove separacije ponovo se ubacuje u proces. **Ostaci anoda**, služe za izradu novih anoda, ali naravno nakon određene obrade. **Ostaci katoda** se isto obrađuju kao i ostaci anoda.

6.8 ALTERNATIVNI POSTUPCI DOBIVANJA ALUMINIJA

Pri dobivanju aluminija elektrolizom taline veliki je utrošak energije, veliki utrošak elektroda, kao i veliko zagađivanje okoliša. Usprkos tih nedostataka (u usporedbi s ekstrakcijom u crnoj i teškoj obojenoj metalurgiji), može se reći da je elektroliza za sada jedini industrijski način dobivanja aluminija. Pri tome oksidne rude, iz kojih se aluminij dobiva, čine svega 60 % sirovina, dok silikati čine preko 40 %.

Postupak taljevinske elektrolize nastojao se usavršiti na sljedeće načine [102-105]:

- pokušalo se je kriolit zamijeniti s drugim solima s ciljem snižavanja radne temperature, a da ta temperatura uz adekvatne talitelje bude što bliža sobnoj temperaturi. Uspjeha nije bilo zbog vrlo male topljivosti glinice u ispitivanim taliteljima, lako je dolazilo do eksplozije i sličnih problema, što je tražilo dodatne zaštite,

- ugljične elektrode nastojale su se zamijeniti s neugljičnim, što je i danas vrlo aktualno, ali još uvijek nema prave ekonomske računice,

- taljevinska elektroliza nastojala se je provesti iz drugih spojeva osim oksida. Tako su još 1854. godine Bunsen i Deville provodili elektrolizu iz $AlCl_3$, ali bilo je suviše problema da bi se to isplatilo. I danas se nastoji razraditi metoda dobivanja aluminija iz $AlCl_3$, koji se dobiva kloriranjem glinice dobivene Bayerovim postupkom. Veliki problem predstavlja dobivanje bezvodnog $AlCl_3$, a teško je i provesti potpuno hvatanje i odvođenje klora.

- nije bilo uspjeha niti pri elektrolizi sulfida Al_2S_3 (provedeno samo laboratorijski), jer je teško dobiti čisti Al_2S_3 a i ovdje problem čini odvođenje plinova.

- provedena je i elektroliza iz organskih kupki, ali bez posebnog rezultata.

Postoji niz istraživačkih inicijativa (Štokholmska inicijativa) za proizvodnju primarnog aluminija koji se baziraju na istovremenom smanjenju potrošnje energije i emisija (European Commission 2001; SNC-Lavalin Environment 2002; Welch 1999; USGS 2001; BCS Inc. 2003) [102]. Ove inicijative su :

- inertne anode: anode bez ugljika koje su inertne, dimenzionalno stabilne, polako trošive i proizvode kisik umjesto CO_2 . Korištenje inertnih anoda eliminira potrebu za postrojenjima za proizvodnju anoda i s tim smanjenje emisije policikličkih aromatskih ugljikovodika iz procesa;

- močive katode: novi katodni materijali ili prevlake za postojeće katodne materijale koje omogućuju bolju energetska učinkovitost;

- vertikalne elektrode - nisko temperaturni postupak elektrolize (VELTE). Proces koristi anode od ne potrošnih metalnih slitina, močive katode i elektrolitičku kupku, koja je zasićena boksitom pri relativno niskoj temperaturi od $750\text{ }^\circ\text{C}$ pomoću slobodnih čestica glinice suspendiranih u kupelji. Ova bi tehnologija mogla proizvesti primarni aluminij s nižom potrošnjom energije, nižim troškovima i manjim zagađenjem okoliša od konvencionalnog Hall - Héroultovog postupka;

- suhe ćelije;

- karbotermijska tehnologija: karbotermijski proces redukcije aluminija pomoću kemijske reakcije koja se odvija unutar reaktora i zahtijeva mnogo manje fizičkog prostora nego Hall - Héroult reakcije. Ovaj proces rezultira značajnim smanjenjem potrošnje struje te eliminaciji emisije perfluorokarbonata koji nastaju anodnim efektom i emisije ugljikovodika povezane s pečenjem potrošnih ugljičnih anoda.

Ovdje je samo dan pregled alternativnih postupaka za proizvodnju aluminija te popis najznačajnije literature: tehnologija sa suhim ćelijama (eng. „*Drained - Cell Tehnology*“), ćelije s inertnim elektrodama (eng. „*Inert Anode Cells*“), kloridni procesi (eng. „*Chloride Process*“), sulfidni procesi (eng. „*Sulfide Process*“), procesi karbotermijske redukcije (eng. „*Carbothermal Processing*“) [96-106].

Od karbotermijskih procesa s kojima se pokušava zamijeniti HH ćelije su: konvencionalni postupak karbotermijske redukcije glinice, vakuum karbotermijska redukcija glinice i boksita i karbotermijska redukcija glinice i boksita inertnim plinom [105].

Također su značajni i indirektni karbotermijski postupci dobivanja aluminija [106, 107].

RAFINACIJA ALUMINIJA

Primjese iz sirovog aluminija koje se moraju ukloniti da bi se dobio metal s boljim mehaničkim i fizikalno - kemijskim svojstvima su [23]:

- nemetalne (elektrolit, glinica, aluminijev karbid, čestice ugljika),
- metalne (Fe, Si, Ti, Na, Ca itd.),
- mehaničke (povlače se s metalom prilikom njegovog vađenja iz ćelije),
- plinovite (uglavnom vodik, koji se otapa u rastaljenom aluminiju do 20 % od svog volumena, a pri skrućivanju na mjestu vodika ostaju šupljine, pa je to uzrok škarta).

Aluminij se pročišćava od *nemetalnih i plinovitih* primjesa te od natrija i kalcija na dva načina: pretapanjem (uz obradu taljivima) ili obradom s plinovima (klorom). Primjese onih metala koji su elektropozitivniji od aluminija uklanjaju se elektrolitičkom rafinacijom ili na neki drugi način.

Aluminij koji se dobije elektrolizom taline kriolita i glinice (sirovi aluminij) vadi se iz elektrolitičkih ćelija vakuum loncima sa sadržajem aluminija oko 99,5 % - 99,8 %, s glavnim nečistoćama Fe, Si, Zn, Ga itd. [23, 108] i po svojim svojstvima ima široku primjenu. Ali veća čistoća još više poboljšava njegova svojstva (električnu provodljivost, plastičnost, refleksiju svjetla, antikorozivnost) te su za proizvodnju aluminija visoke čistoće potrebni dodatni postupci rafinacije [109]. Glavni rafinacijski postupci koji se trenutno upotrebljavaju za dobivanje aluminija čistoće najmanje 99,9 % je elektrolitička rafinacija, odnosno troslojna elektrolitička rafinacija.

Najčešće korištene oznake za čistoću su 4N (četiri-devetke) za 99,99 % Al - rafinal i 5N8 (četiri-devetke-osam) za 99,998 % ili aluminij visoke čistoće [109, 110]. Aluminij ultra visoke čistoće ima čistoću 5N ili veću (6N) - SUPRAL[®] i kao takav se koristi se u industriji poluvodiča, kao stabilizator za supravodiče i toplinske vodiče, u industriji mikroprocesora, memorijskih čipova, kao premaz za metalizaciju u Flat Panel zaslonima Flat Panel displejima ili LCD proizvodnom procesu.

Za proizvodnju aluminija tako visoke čistoće u Japanu i drugim zemljama koriste se sljedeći postupci: kristalizacija (zonska rekristalizacija, postupak segregacije), destilacija aluminija u vakuumu, postupak rafinacije taljenjem u visokom vakuumu (*eng. „Ultra - High Vacuum Melting“*) i organski postupak elektrolitičke rafinacije, ili njihova kombinacija [108-115].

7.1 ELEKTROLITIČKA RAFINACIJA ALUMINIJA

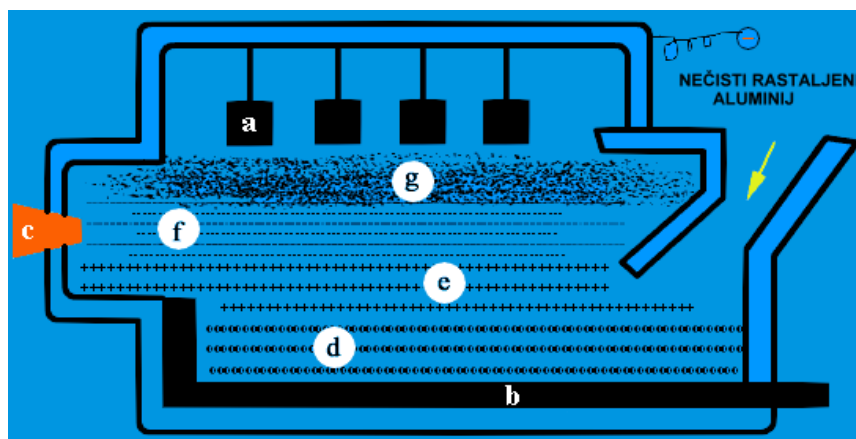
Princip elektrolitičke rafinacije je da nečisti metal bude anoda, a čisti metal katoda. Najčešći elektroliti za rafinaciju aluminija su taline soli – soli fluorida ili smjese fluorida ($\text{NaF} + \text{AlF}_3$) i kloridne soli ($\text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$) [115]. Znači, elektrolit se mora sastojati iz soli aluminija i metala koji su elektronegativniji od aluminija (znači soli alkalijskih i zemnoalkalijskih metala: BaCl_2 , AlF_3 , NaF), da ne bi došlo do njihovog izdvajanja na katodi prije aluminija.

Pri prolazu struje kroz anodu, otopljeni aluminij i nečistoće koje su manje plemenite od aluminija prelaze u elektrolit. Uz aluminij otapaju se prisutni elektronegativniji metali (Mg, Ca), dok elektropozitivniji (Cu, Si, Fe) ostaju neotopljeni na anodi. Uz pravilno vođenje procesa na katodi će se izdvajati samo aluminij. Elektronegativniji metali od aluminija, kojih ima u elektrolitu (Mg, Ca), ne mogu se izdvojiti na katodi prije aluminija, jer se prvo izdvaja elektropozitivniji aluminij. Elektropozitivniji metali od aluminija, koji bi se mogli izdvajati na katodi prije aluminija ne nalaze se u elektrolitu, jer se nisu otopili s anode.

Elektrolitički postupak ima nekoliko verzija, a najčešća je troslojna elektrolitička rafinacija (eng. „Three - Layer Electrolysis“): Hoopesov proces, Pechiney proces.

Troslojna elektrolitička rafinacija

Metal dobiven u prethodnom koraku je čistoće oko 99 % i za većinu primjena je zadovoljavajuće kvalitete. Međutim, daljnje pročišćavanje aluminija može se provesti **Hoopesovim postupkom** prikazanim na slici 7-1 [23, 111-114]. Hoopesov postupak je otkrio američki istraživač William Hoopes 1901. godine, a industrijaliziran je 1919. godine od strane firme Alcoa Inc.



Slika 7-1. Troslojna rafinacija aluminija po Hoopesu [112]

- | | |
|----------------------------------|--|
| a - grafitne šipke | e - elektrolit (rastavljena smjesa kriorita i BaF_2) |
| b - ugljična obloga | f - čisti aluminij (katoda) |
| c - otvor za ispuštanje Al | g - skrnuti sloj aluminija |
| d - Al, Cu, Si - slitina (anoda) | |

Ćelija se sastoji od željeznog spremnika koji je na dnu obložen ugljičnim blokovima - (b). Rastaljena slitina sirovog aluminija, bakra (i silicija) je donji sloj u ćeliji - (d), nalazi se na ugljičnom dnu i igra ulogu anode. Srednji sloj sastoji od rastaljene smjese fluorida natrija i aluminija (kriorit $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) te barija BaF_2 - (e). Gornji sloj je

rastaljeni rafinirani aluminij - (g). Grafitne šipke su uronjene u rastaljeni aluminij i služe kao katoda.

Da bi se nečisti aluminij nalazio na dnu, on se legira s 30 - 40 % Cu snižavajući mu tako likvidus temperaturu od 660 na 560 °C i povećavajući mu gustoću do oko 3,0 g/cm³ [112 - 115].

Tako da u Hoopesovoj ćeliji postoje 3 sloja koja se razdvajaju prema svojim gustoćama:

- na vrhu je rafinirani (čisti) rastaljeni aluminij,
- u sredini je sloj elektrolita (rastaljena smjesa fluorida) približnog sastava [114]: 25 - 30 % NaF, 30 - 38 % AlF₃, 30 - 38 % BaF₂, 0,5 - 3,0 % Al₂O₃ (pri temp. 1000 °C),
- na dnu je sloj nečistog aluminija, odnosno slitina Cu-Al, gustoće oko 3,0 g/cm³.

Pri prolasku električne struje, Al³⁺ ioni iz srednjeg sloja migriraju u gornji sloj gdje se reduciraju u aluminij u pri čemu dolazi do redukcije aluminija i taloženja čistog aluminija, prema reakciji (7-1) [112]:



Jednak broj Al³⁺ iona nastaje u donjem sloju i oni iz donjeg sloja prolaze u srednji sloj:



Nečistoće ostaju u donjem sloju jer se one ne otapaju u elektrolitu. Čisti aluminij sadrži 99,99 % Al i uklanja se s vremena na vrijeme iz gornjeg sloja, dok se nečisti aluminij dodaje u donji sloj.

Nečistoće, kao što su željezo, silicij, bakar, sakupljaju se u anodnoj slitini i izlučuju na hladnijim mjestima kao intermetalni spojevi FeSiAl₅, Cu₂FeAl₂. Eutektička temperatura stvaranja tih spojeva je 520 °C. Ti intermetani spojevi stvaraju se pri otvoru kroz koji se dodaje aluminij, a kroz taj otvor se i periodički vade (prije dodavanja novog nečistog aluminija). Zbog toga nije potrebna regeneracija anodne slitine. Ustvari, na tom mjestu temperatura je za 30 - 40 °C niža od eutektika. U intermetalne spojeve koncentrira se i galij, pa su oni sirovina za njegovo dobivanje.

Rafinirati se može sirovi aluminij iz elektrolize, ali i aluminijski otpad i slitine, samo se mora paziti da nema magnezija i kalcija koji su elektronegativniji od aluminija, pa bi se nagomilavali u elektrolitu.

Izdvojeni katodni aluminij vadi se žlicama ili vakuumskim loncima. Da se spriječi oksidacija, katodni aluminij se prekriva slojem skrtnutog - (g) elektrolita, da nema dodira sa zrakom.

Elektrolit može sadržati sljedeće soli: BaF₂, BaCl₂, NaF, CaF₂, AlF₃, NaCl, Al₂O₃. Ako su u elektrolitu prisutni samo fluoridi taj elektrolit je visoko temperaturni (Hoopesov postupak) [114]. Vremenom je zamijenjen s nisko temperaturnim klorid - fluoridnim elektrolitom (Pechiney postupak).

U **Pechiney postupku** elektrolit ima približno sljedeći sastav: 60 % BaCl₂, 23 % AlF₃, 17 % NaF [23, 114]. Sastav elektrolita je tako podešen da mu je gustoća pri temperaturi procesa (750 °C) oko 2,7 i na taj način niža od gustoće anodne slitine koja

iznosi 3,0 - 3,5 g/cm³, a veća od gustoće rastaljenog aluminija 2,3 g/cm³ koji formira treći sloj na površini.

Prema tome sastoji li se elektrolit od jedne vrste soli ili više njih, postoje dva postupka: **Gadeau** i **AIAG**.

U **Gadeauovom postupku** elektrolit je smjesa klorida i fluorida (~60 % BaCl₂ - za regulaciju gustoće, 23 % AlF₃, 17 % NaF i malo NaCl) [109]. Takav elektrolit nije stabilan i mora se za vrijeme elektrolize korigirati te ga je potrebno pažljivo pripremiti. Točka taljenja mu je 670 - 950 °C, a optimalna radna temperatura rafinacije 760 - 800 °C. Molarni omjer NaF/AlF₃ mora mu se održavati na 2. Napon ćelije je 6 - 7 V, gustoća struje 0,5 A/m², iskorištenje struje 98,5 %. Čistoća dobivenog aluminija je 99,99 %, uz vrlo malo željeza, silicija i bakra. Potrebno je oko 22 kWh za rafinaciju 1 kg Al. Utrošak elektrolita je 0,1 kg/kg rafinala.

U principu **AIAG postupak** (Njemački postupak) isti je kao i Gadeau, samo je elektrolit jedna vrsta soli sastava: 48 % AlF₃, 18 % NaF, 18 % BaF₂, 16 % CaF₂ [114]. Takav elektrolit je stabilan na radnoj temperaturi od oko 740 - 750 °C, manji je njegov utrošak, svega 0,06 kg/kg Al, ali je kompliciranije njegovo dodavanje.

Također je poznat i postupak **niskotemperaturne elektrolitičke rafinacije aluminija** gdje je elektrolit smjesa sastavljena iz natrijevog fluorida i trietil aluminija NaF·1Al(C₂H₅)₃ [115]. Temperatura odvijanja procesa je ~ 100 °C i gustoća struje 0,5 A/cm².

7.2 DOBIVANJE ALUMINIJA VISOKE ČISTOĆE

Čistoća aluminija koji se dobiva elektrolitičkom rafinacijom ne zadovoljava u cijelom nizu grana industrije, a posebno u industriji poluvodiča (slitine aluminija i antimona ili silicija), u nuklearnoj tehnici koji zahtijeva aluminij čistoće 99,9999 - 99,99999 % Al. Takav aluminij, pored spomenutog silicija, željeza i bakra sadrži i cijeli niz drugih metala (Na, Mg, Ti, Zn, Cd, Bi i dr.) koji mu smanjuju čistoću. Dobivanje aluminija visokog stupnja čistoće može se postići postupcima zonske rekristalizacije i postupkom segregacije te destilacijom u vakuumu.

7.2.1 Postupci kristalizacije

7.2.1.1 Zonska rekristalizacija aluminija

Postupak zonske rekristalizacije (*eng. „Zone Refined Process“*) zasniva se na nejednakoj raspodjeli primjesa iz aluminija između krute i tekuće faze za vrijeme skrućivanja. Da bi se mogla dati ocjena raspodjele primjesa duž tzv. kristalizirajućeg uzorka, slika 7-2, uveden je pojam koeficijenta raspodjele K koji izražava odnos koncentracija primjesa u krutoj fazi i talini:

$$K = C_{kruto}/C_{tekuće} \quad (7-3)$$

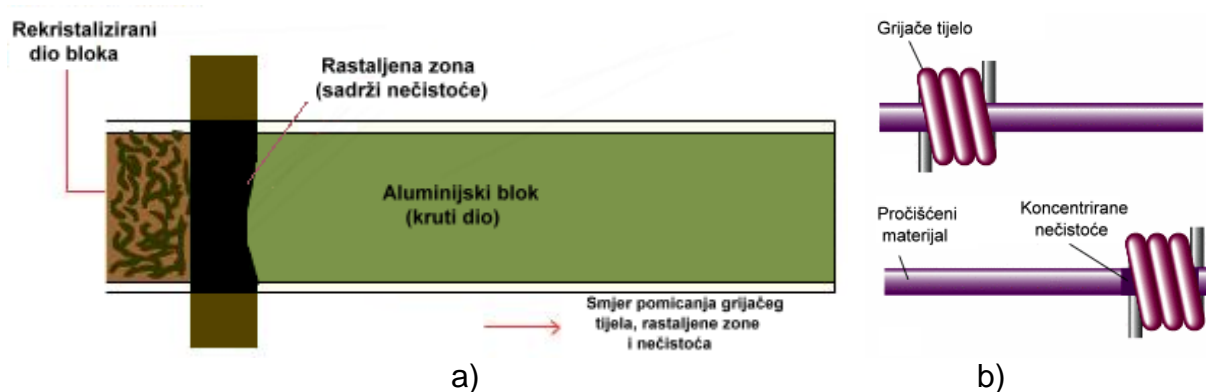
Kod većine primjesa u aluminiju K bi trebao biti manji od 1, što znači da će se najveći dio nečistoća koncentrirati u rastaljenoj zoni, a samo manji dio ostaje pri kristalizaciji u krutoj fazi. To znači da se dio uzorka koji se zadnji skrućuje, obogaćuje primjesama na račun drugog dijela, koji se pročišćava.

$K < 1$: Be, Ca, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Si, Sb, Sn, Zn, Cd, Bi, Na i Pb. Znači da se te primjese pri skrućivanju koncentriraju u rastaljenoj zoni.

$K > 1$: Nb, Ta, Cr, Mo, Ti, V, W, Zr. Te primjese koncentriraju se u krutoj fazi.

Proces se provodi tako da se blok čistog aluminija očisti (sa smjesom HCl i HNO_3) od oksida i stavi u grafitno korito koje je prethodno žareno u vakuumu. Sve se stavlja u cjevastu kvarcnu cijev i uspostavlja visoki napon. Oko kvarcne cijevi postavlja se grijače tijelo s otporom ili prsten induktora visokofrekventne indukcijske peći, koji stvaraju rastaljenu zonu u bloku koja se pomiče zajedno s grijačim tijelom vrlo malom brzinom, slika 7-2.

Zadnji dio u kojem se koncentrira najviše nečistoća uvijek se odreže te na kraju srednji dio bloka ima čistoću 99,999 %. Grijač prelazi dužinu bloka nekoliko puta (15 - 20). Temperatura rastaljene zone je 750°C . Ako je blok npr. duljine 600 mm i promjera 20 mm, rastaljena zona, uz brzinu kretanja grijača 0,5 - 1,25 mm/min, iznosi 25 - 30 mm,.



Slika 7-2. Zonska rafinacija aluminija

- a) shema pročišćavanja aluminija zonskom rafinacijom [113]
b) koncentriranje nečistoća na kraju bloka (uzorka) [116]

Sažetak procesa bi bio:

- lokalno zagrijavanje,
- stvaranje uske rastaljene zone koja se kreće duž bloka,
- kretanjem rastaljene zone kreću se i nečistoće u istom ili suprotnom smjeru,
- srednji dio bloka je rafiniran,
- višekratnim ponavljanjem procesa, viši je stupanj rafinacije.

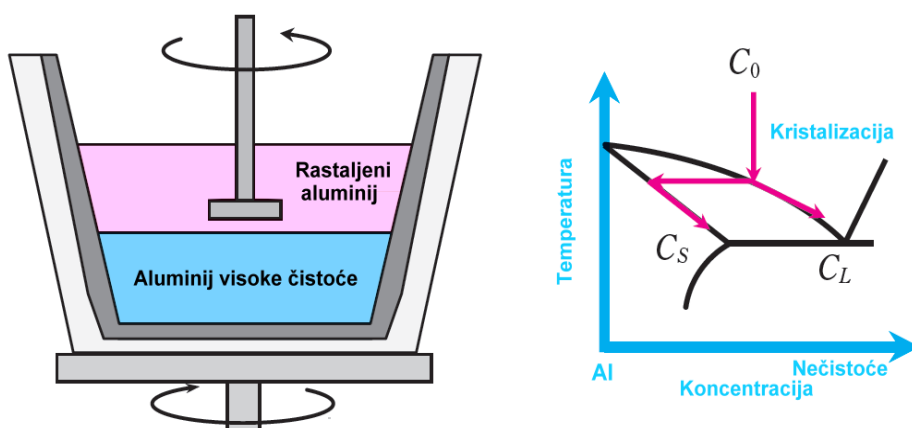
U tablici 7-1 prikazan je sadržaj nekih nečistoća u elektrolitički rafiniranom aluminiju i aluminiju rafiniranom postupkom zonske rekristalizacije:

Tablica 7-1. Sadržaj nekih nečistoća u elektrolitički rafiniranom aluminiju i aluminiju rafiniranom postupkom zonske rekristalizacije ($\cdot 10^{-4}$ %) [115]

Nečistoće	Elektrolitički rafiniran aluminij	Aluminij rafiniran postupkom zonske rafinacije
Bakar	1,9	0,02
Željezo	3,0	$\leq 0,2$
Silicij	8,0	1,0
Mangan	0,2 - 0,3	0,1 - 0,2
Skandij	0,4 - 0,5	0,4 - 0,5
Cerij	0,3 - 0,6	$\ll 0,01$
Nikal	2,3	-
Kadmij	3,5	$\leq 0,01$
Cink	20	$\leq 0,05$
Ukupni sadržaj svih (više od 30) nečistoća	60	15

7.2.1.2 Postupak segregacije

Postupak segregacije (frakcijska kristalizacija, eng. „*Fractional Crystallization*“) je metoda pročišćavanja koja se temelji na fenomenu segregacije do kojeg dolazi nakon skrućivanja slitina. Ova metoda je industrijalizirana u drugoj polovici 1970-ih. Nekoliko firmi u Japanu 1981. godine (uključujući Sumitomo Chemical Co., Ltd.) industrijaliziralo je metodu segregacije pomoću svoje vlastite tehnologije [108]. Sumitomo Chemical Co., Ltd. koristi metodu usmjerenog skrućivanja, čije se teorijske osnove mogu naći u literaturi [108].



Slika 7-3. a) Shematski prikaz postupka segregacije; b) fazni dijagram [108]

Na slici 7-3 prikazan je shematski prikaz postupka rafinacije u firmi Sumitomo Chemical Co., Ltd. Rastaljeni metal se lijeva u lonca. Za vrijeme njihove rotacije i zagrijavanja te miješanja gornjeg sloja rastaljenog aluminija, rafinirani aluminij kontinuirano skrućuje sa dna. Kada jednom skrutne određena količina rafiniranog aluminija, preostali rastaljeni aluminij, koji sadrži mnogo nečistoća se ispušta, nakon čega se ostatak preostalog aluminija visoke čistoće izdvaja iz lonca.

Općenito, u odnosu na troslojnu elektrolitičku rafinaciju gore opisani postupak segregacije za dobivanje aluminijske visoke čistoće zahtjeva manja kapitalna ulaganja i proizvodne troškove, kao i nižu potrošnju energije. Međutim, čistoća dobivenog aluminijskog postupkom segregacije ovisi o čistoći sirovina, i obično je u granicama 3N8 do 5N5. Takva kvaliteta aluminijske se uglavnom upotrebljava kao sirovina za anodne folije u aluminijskim elektrolitičkim kondenzatorima i kao podloga za tvrde diskove.

7.2.2 Destilacija aluminijske u vakuumu

S praktične točke gledišta, direktna destilacija aluminijske je nepovoljna jer aluminij ima niski napon para zbog svoje visoke latentne topline isparavanja [115]. Kao rezultat, reakcija koja izravno dovodi do nastanka atomskog i kondenziranog aluminijske je endotermna.

Međutim, aluminij pokazuje znatnu sposobnost nastanku volatila nezasićenih spojeva niskih valencija tzv. subspojeva. Ova sposobnost je može iskoristiti za destilaciju aluminijske u obliku tih spojeva, s ciljem velikog uklanjanja nečistoća. Kao rezultat, aluminij u subspojevima postaje manje endoterman. Ti subspojevi se razlažu na čisti aluminij i određeni spoj normalne valencije. U literaturi taj se postupak naziva nerazmjernom (eng. „Disproportionation“).

Poznato je da monovalentan aluminij stvara spojeve s fluorom, klorom, bromom, jodom, kisikom, sumporom, selenom i telurom. Međutim, destilacija aluminijske se najčešće postiže uz pomoć halogenida trovalentnog aluminijske AlF_3 (Willmore (Alcoa Inc.) [106]) i AlCl_3 (Gross [106]).

Uklanjanje primjesa iz aluminijske postupkom destilacije preko aluminijskih subfluorida bazira se na međusobnoj reakciji aluminijske i halogenih elemenata (AlF_3 , AlCl_3) pri visokim temperaturama stvaranjem isparljivih spojeva - subhalogenida (AlF , AlCl), reakcije (7-4) i (7-5):



Međutim, aluminij se također može izdestilirati u obliku subhalogenida i halogenida trovalentnog aluminijske upotrebom halogenida drugih metala, npr. NaCl , MgCl_2 itd., reakcije (7-6) - (7-9) [115]:



Izdvajanje (ekstrakcija) destiliranog aluminija odvija u ovom slučaju zahvaljujući njegovoj supstituciji s aktivnim metalima, Na i Mg, ili smanjenju temperature. Podaci usporedbe uspješnosti rafinacije aluminija destilacijom kroz subspojewe uz pomoć različitih halogenidnih soli prikazani su u tablici 7-2 [115].

Tablica 7-2. Koncentracija nečistoća (željeza i silicija) u aluminiju rafiniranom postupkom destilacije (početni sadržaj aluminija: 99,95 % Al, $1,2 \cdot 10^{-2}$ % Fe, $2,5 \cdot 10^{-2}$ % Si, $2 \cdot 10^{-3}$ % Cu i $1,0 \cdot 10^{-2}$ % Mg) [115]

Destilacija Al s	Sadržaj nečistoća ($\cdot 10^{-4}$ %) pri određenoj temperaturi [°C]					
	Fe			Si		
	900 °C	1000 °C	1100 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
NaCl	6	4	4	5	6	8
MgCl ₂	70	60	40	10	30	40
AlCl ₃	3	1	1	4	5	6
AlF ₃	8	7	7	3	5	7

Rezultati u tablici 7-2 pokazuju da sadržaj nečistoća željeza i silicija u destiliranom aluminija značajno varira, uz jedan red veličine. Također treba naglasiti da se uklanjanje željeza iz aluminija postupkom destilacije u globalu manje efektivno nego pri postupku zonske rekristalizacije.

7.3 OBRADA ALUMINIJA I NJEGOVIH SLITINA

Obrada može biti: lijevanjem, plastičnom deformacijom, spajanjem, strojnom obradom, toplinskom obradom i površinskom obradom.

7.3.1 Lijevanje

Odljevci se pretežno lijevaju od aluminijских slitina, a vrlo rijetko od čistog aluminija. Slitina se najprije mora rastaliti, a da se pri tome ne stvaraju oksidi i da se ne unose plinski uključci (posebno vodik). Taljenje se provodi u loncu (željezni ili grafitni) te u niskofrekventnim indukcijskim pećima. Najčešće primjenjivane slitine za lijevanje su AlSi13, AlSi7, AlMgSi, AlMg9, AlSiCu.

7.3.2 Plastična deformacija

Većina konstrukcijskih materijala iz aluminija i njegovih slitina obrađuje se plastičnom deformacijom.

Postupkom kontinuiranog lijevanja i valjanja proizvodi se žica i trake, ali uz ograničene kvalitete (uglavnom Al-Mg i Al-Mn) i dimenzije. Produktivnost je velika.

Valjanje limova i traka

Limovi i trake proizvode se iz ingota pri čemu je temperatura valjanja aluminija 450 - 500 °C, a njegovih slitina 330 - 520 °C. Ingoti za valjanje se po potrebi žare ili međuzare.

Valjanjem limova, redukcija metala pri jednoj provlaci je 30 %. Krajnja debljina toplo valjanog lima je 6 - 8 mm. S toplim valjanjem se prekida onda kada se postigne ona dimenzija koja omogućava najmanje 60 % deformacije pri hladnom valjanju. Hladnim valjanjem dolazi se do konačnih dimenzija. Pri tome se čvrstoća poveća skoro dvostruko.

Trake se valjaju iz ploča odnosno platina (razvaljanjih na 3 mm) na specijalnim stanovima. Te ploče se pri valjanju istovremeno deformiraju i hladnim valjanjem i vučenjem stroja za namotavanje ili kočenjem odmotane trake.

Jedan od proizvoda dobivenih valjanjem je i folija, vidi poglavlje 1.3.3. Folije i tanke trake debljine 0,1 - 0,02 mm proizvode se slično: na stanovima s 4 - 6 valjaka. Folija debljine ispod 0,01 mm dobiva se istovremenim valjanjem više traka, to je tzv. valjanje u paketima. Valjanje u paketima služi i za proizvodnju limova tanjih od 1 mm.

Čisti aluminij valja se u folije od 0,008 mm, a neke slitine čak i 0,001 mm.

Prešanje i izvlačenje

Ako se radi na vruće, proizvode se različiti profili i cijevi raznih dimenzija. Temperatura prešanja je 400 - 530 °C, slično valjanju. Razlika od valjanja je ta što se ovdje materijal deformira samo pri jednom prolazu kroz matricu, a kod valjanja u više. Brzina prešanja je 1 - 15 m/min. Ako se prešanjem ne može izraditi dovoljno tanki profil, još se dodatno primjenjuje izvlačenje kroz matricu, kako se radi kod proizvodnje žice.

Zbog svojih specifičnih osobina aluminij i njegove slitine pogodni su za izradu predmeta dubokim izvlačenjem (npr. limenke, konzerve i sl.).

7.3.3 Spajanje

U postupke spajanja spadaju: zavarivanje, lemljenje, spajanje vijcima i zakovicama te lijepljenje.

U principu **zavarivati** se mogu sve slitine i čisti aluminij, ali uz određene specifičnosti. Problem pri zavarivanju predstavlja nastali oksid na površini, veliki koeficijent toplinskog istezanja, specifična toplina (preko dva puta veća nego od bakra), latentna toplina taljenja (dvostruko veća od bakra) te električna i toplinska vodljivost.

Također kod zavarivanja aluminija, sloj oksida se na visokoj temperaturi još podebljava (kod čelika se reducira s primijenjenim plinom) i ne otapa se. Kada bi se taj sloj i odstranio mehanički, trenutačno bi se na zraku stvorio novi sloj. Zatim, kako Al_2O_3 ima veću gustoću od aluminija, uključuje se u rastaljeni var i smanjuje njegovu čvrstoću.

Zato se za uklanjanje oksidnog sloja, pri elektrolučnom i plinskom zavarivanju, primjenjuju talitelji. S druge strane ti talitelji izazivaju koroziju, što je vrlo štetno, pa se var poslije zavarivanja mora temeljito očistiti. Zavarivanjem uz plemenite plinove, taljiva su izbjegnuta.

Postupci zavarivanja su različiti: plinsko zavarivanje (autogeno), elektrolučno zavarivanje - (s metalom ili ugljenom elektrodom), zavarivanje s atomiziranim vodikom, zavarivanje u struji inertnih plinova, zavarivanje pod tlakom i dr.

Lemljenje može biti meko (150 - 400 °C) i tvrdo (540 - 600 °C). Meko lemljenje provodi se sa slitinom s niskom točkom taljenja (pretežno teških metala), a tvrdo s eutektičkom slitinom AlSi13.

Ako se primjenjuje **spajanje s vijcima i zakovicama**, treba se paziti od kakvog su materijala da ne dođe do problema s kontaktnom korozijom uslijed stvaranja galvanskog članka. Zato vijci i zakovice moraju biti iz istog materijala kao i komad koji se spaja ili zaštićeni s adekvatnim premazima.

Lijepljenje se počelo primjenjivati od II. svjetskog rata. Primjenom lijepljenja npr. u avionskoj industriji štedi se na masi, čvrstoća je zadovoljavajuća, posebno ona na smik, a čvrstoća kod dinamičnog naprezanja je bolja nego kod zakivanja i točkastog zavarivanja. Aluminij i slitine mogu se ljepiti i s drugim metalima i slitinama. Ljepila nisu korozivna, otporna su na vibracije, visoku i nisku temperaturu i vlagu. Ljepilo se nanosi na podlogu zagrijanu na 100 °C, zatim se u specijalno uređaju zagrijava na 130 - 220 °C, gdje se pod tlakom spaja.

7.3.4 Strojna obrada

Čine ju struganje, tokarenje i bušenje. Koji će se strojevi primijeniti zavisi o mehaničkim osobinama aluminija i njegovih slitina. Tako silicij u aluminiju abrazivno djeluje na rezni alat, pa će brzina rezanja s alatom iz brzoreznog čelika biti manja nego s metalnim karbidima. U usporedbi s obradom čelika, za aluminij i njegove slitine potrebno je puno manje strojne obrade (3 - 5 puta je kraće vrijeme).

7.3.5 Toplinska obrada

Toplinskom obradom djeluje se na niz svojstava, a provodi se popuštanjem (materijal se osposobljava za ponovnu plastičnu obradu) i strukturnim očvršćavanjem u koje se ubraja: žarenje, kaljenje i starenje.

7.3.6 Površinska obrada

Primjenjuje se kod obrade i zaštićivanja gotovih proizvoda. Mehaničku obradu čine poliranje i pjeskarenje, a primjenjuju se više zbog izgleda. Odmašćivanjem i dekapiranjem odstranjuje se sloj masti i ulja s površine, odnosno metal čisti s kiselinama ili lužinama.

Anodna oksidacija je vrlo važna površinska zaštita pri kojoj se oksidni površinski sloj koji iznosi 0,2 - 4 μm podebljava na do 25 μm. Podebljavanje se provodi elektrolitički: aluminijski predmet se priključuje na + pol istosmjerne struje. Prema tome koja se kiselina primjenjuje kao elektrolit, zavisi koliki sloj će se dobiti (pri adekvatnoj temperaturi, naponu i gustoći struje).

Kemijska oksidacija, u kiselim ili alkalnim kupkama, dovodi do povećanja zaštitnog oksidnog sloja zbog kemijskih promjena metalne površine. Na takve podloge lako se nanašaju boje.

Nemetalne prevlake se također često primjenjuju, to su boje i lakovi (više dekorativna uloga), zatim plastični materijali i folije, emajl, drvo, guma.

Metalne prevlake imaju isto dekorativnu ulogu. Nanose se krom, nikal, srebro, bakar, olovo itd.

-
- [1] <http://www.world-aluminium.org> (22. 08. 2013.)
- [2] N. Dolić, Doktorski rad, Utjecaj uvjeta skrućivanja i hlađenja na svojstva polukontinuirano lijevanih blokova Al-Mg slitine, Sveučilišta u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [3] <http://www.alfed.org.uk> (22. 08. 2013.)
- [4] J. Farndon, The Elements, Aluminum, Marshall Cavendish Corporation, New York, 2000.,
na: <https://books.google.hr/books?id=TYBh3fBQrVwC&pg=PA9&lpg=PA9&dq=Pott+alumina&source=bl&ots=8HPRCpBJun&sig=PQynbrtaKDEfB7JmRmFmHmJGVB0&hl=hr&sa=X&ei=KCvFVPqNAYqqU5eSg9gJ&ved=0CFMQ6AEwBw#v=onepage&q=Pott%20alumina&f=false> (15. 01.2014.)
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium> (22. 10. 2013.)
- [6] G. Budd, TALAT Lecture 1101, Resources and Production of Aluminium, Aluminium Federation, Birmingham, 1999.
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Deville_process (10. 10. 2014.)
- [8] ASM Specialty Handbook[®], Aluminum and Aluminum Alloys, ur. J. R. Davis, ASM International, Materials Park, Ohio, 2002.
- [9] EAA Celebrates the 125th Anniversary of the Hall-Héroult Process, The Legacy of the Aluminium Twins, Institute for the History of Aluminium, European Aluminium Association.
na http://www.alueurope.eu/wp-content/uploads/2011/08/IHA-4P-A4-DEF_FINAL1.pdf (26. 11. 2014.)
- [10] Abridged History of Rome, Another way to visit the monuments of Ancient and Modern Rome!
na: <http://www.romeartlover.it/Prati.html> (10. 10. 2014.)
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Bayer_process (22. 08. 2013.)
- [12] <http://www.alueurope.eu/> (22. 08. 2013.)

- [13] Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II: Primary Metals, Secondary Metals, Light Metals, ur. F. Habashi, WILEY-VCH, Weinheim – Chichester - New York - Toronto - Brisbane - Singapore, Germany, 1997.
- [14] T. Filetin, F. Kovačiček, J. Indof, Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- [15] <http://periodictable.com/Elements/013/data.html#Aluminum.SpecificHeat.note> (22. 08. 2013.)
- [16] Ž. Tarandek, Magistarski rad, Utjecaj aluminijskih dijelova na pojavu vodika u mjernom transformatoru, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [17] <http://www.lme.com/metals/non-ferrous/aluminium/production-and-consumption/> (22. 07. 2014.)
- [18] <http://www.sraspopovic.com/> (10. 10. 2014.)
- [19] S. O. Andersen, D. Zaelke, Industry Genius: Inventions and People Protecting the Climate and Fragile Ozone Layer, Sheffield Greenleaf Publ, Velika Britanija, 2003.
na: <http://www.worldcat.org/title/industry-genius-inventions-and-people-protecting-the-climate-and-fragile-ozone-layer/oclc/249016479> (10. 10. 2014.)
- [20] Recikliranje metala, CIAK gospodarenje otpadom.
na: <http://recikliraj.hr/recikliranje-metala/> (05. 01. 2015.)
- [21] S. Slavica Matešić, Doktorska disertacija, Studija o utjecaju dodatka željeza na elektrokemijska i mehanička svojstva legure EN AW 8006, Sveučilište u Splitu Kemijsko tehnološki fakultet Split, 2010.
- [22] V. Šunde, Z. Benčić, T. Filetin, Materijali u elektrotehničkim proizvodima, Sveučilište u Zagrebu Fakultet elektrotehnike i računarstva, Graphis, Zagreb.
- [23] R. Ž. Vračar, Ž. D. Živković, Ekstraktivna metalurgija aluminijska, Naučna knjiga, Beograd, 1993.
- [24] R. Ž. Vračar, Teorija i praksa dobivanja obojenih metala, Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd, 2010.
- [25] <http://webmineral.com/> (10. 02. 2013.)
- [26] http://en.wikipedia.org/wiki/Pierre_Berthier (10. 10. 2014.)
- [27] S. Marković, Hrvatske mineralne sirovine, Institut za geološka istraživanja, Zagreb, 2002.
- [28] <http://geology.com/minerals/bauxite.shtml> (10. 10. 2014.)
- [29] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Boksit> (10. 10. 2014.)
- [30] http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxide (10. 10. 2014.)
- [31] M. Vrkljan, V. Babić, J. Takšić, Mineralogija, Udžbenik za srednje škole, Školska knjiga, Zagreb, 1998.
- [32] D. Slovenec, Sistematska mineralogija, Skripta, Sveučilište u Zagrebu Rudarsko - geološko - naftni fakultet, Zagreb, 2002.
- [33] M. Vrkljan, Sistematska mineralogija, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Rudarsko - geološko - naftni fakultet, Zagreb, 2001.
- [34] <http://en.wikipedia.org/wiki/Gibbsite> (10. 10. 2014.)
- [35] <http://en.wikipedia.org/wiki/Boehmite> (10. 10. 2014.)

- [36] <http://en.wikipedia.org/wiki/Diaspore> (10. 10. 2014.)
- [37] G., Forté, R. Girard, Bayer Process Alumina Production - Alcan Bayer Experimental Centre, Alcan International Ltd., Bauxite & Alumina, Arvida R&D Centre, Jonquièrre, QC.
na: <http://www.metsoc.org/conferences/hydro2004/plenary2.pdf> (13. 01. 2014.)
- [38] T. Bratko, Boksit, Seminarski rad, Sveučilište u Zagrebu Rudarsko - geološko - naftni fakultet, Zagreb, 2012.
na: http://rgn.hr/~sborosos/PMiP/Boksit_seminar.pdf (13. 01. 2015.)
- [39] <http://www.mapsofworld.com/minerals/world-bauxite-producers.html> (05. 05. 2014.)
- [40] Mineral commodity summaries 2013: U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2013.
na: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf> (03. 02. 2014.)
- [41] Buzetski list, 3 (2008).
na: http://www.buzet.hr/fileadmin/buzetski_list/buzetski_list_br3_small.pdf (10. 07. 2013.)
- [42] T. Cigula, Doktorski rad, Kvalitativna analiza slobodnih površina tiskovnih formi, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Zagreb, 2011.
- [43] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/al/spojevi.html> (20.08. 2014.)
- [44] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Aluminum Oxide, ur. L. K. Hudson, C. Misra, A. J. Perrotta, K. Wefers, F. S. Williams.
- [45] Sedimentology and Ore Genesis, Volume 2: Proceedings of a Symposium, Held during the Sixth International Sedimentological Congress (Developments in Sedimentology), ur. G. C. Amstutz, Delft, 1964.
- [46] N. Štrbac Doktorska disertacija, Uticaj fluorida na kalcinaciju aluminijum hidroksida, Univerzitet u Beogradu Tehnički fakultet u Boru, Bor, 1996.
- [47] G. C. Kennedy, Phase Relations in the System $Al_2O_3 - H_2O$ at High Temperatures and Pressures, American Journal of Science, 257 (1959), 563-573.
- [48] http://jbi.org.im/pages/bayer_process (05. 05. 2014.)
- [49] Essential Readings in Light Metals: Alumina and Bauxite, Volume 1, ur. D. Donaldson, B. E. Raahauge, The Minerals, Metals & Materials Society, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013.
na: <http://books.google.hr/books?id=IUdWsQG41Igc&pg=PA86&lpg=PA86&dq=making+alumina+from+bauxite,+chatelier&source=bl&ots=A7owclr2ie&sig=qt0nTwDUNsFZmML1MU2rgFULwiq&hl=hr&sa=X&ei=cCX7Us6NElnTtAbXw4HwDQ&ved=0CEgQ6AEwAg#v=onepage&q=making%20alumina%20from%20bauxite%2C%20chatelier&f=false> (05. 05. 2014.)
- [50] Handbook of Aluminum - Volume 2: Alloy Production and Materials Manufacturing, ur. George E. Totten, D. Scott MacKenzie, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.
- [51] T. Sparks, Alumina: Filtration in the alumina production process, Elsevier, 2010.
na: <http://www.filtsep.com/view/10392/alumina-filtration-in-the-alumina-production-process/> (05. 05. 2014.)
- [52] <http://alteo-alumina.com/en/alumina-refining> (05. 05. 2014.)
- [53] P. Krolo, Vježbe iz tehnoloških procesa anorganske industrije, Sveučilište u Splitu Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2000.
- [54] http://www.southstarchina.com/html_products/Alumina-%28AL2O3%29-Industry-Grade-228.html (05. 05. 2014.)

- [55] <http://aluminium.org.au/flowchart/bauxite-mining.html> (05. 05. 2014.)
- [56] <http://www.outotec.com/en/> (05. 05. 2014.)
- [57] V. Cablik, Characterization and Applications of Red Mud from Bauxite Processing, *Mineralnymi*, 23 (2007) 4, 27-39.
- [58] <http://www.hardrainproject.com/hrpl?n=3133> (06. 05. 2014.)
- [59] <http://www.hydro.com/en/> (06. 05. 2014.)
- [60] N. Štrbac, Ž. Živković, I. Mihajlović, Zbirka zadataka iz metalurgije obojenih metala, Tehnički fakultet u Boru Univerzitet u Beogradu, Bor, 2004.
- [61] Handbook of Aluminum - Volume 1, Physical Metallurgy and Processes, ur. G. E. Totten, D. S. MacKenzie, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [62] V. Smirnov, Alumina Production in Russia Part I: Historical Background, *JOM*, 8 (1996) 48, 24-26.
- [63] O. Salmi, Industrial Ecology in Practice: Substituting Aluminum Raw Materials, University of Technology, Helsinki.
na: <http://www.teollinenekologia.fi/pdf/Rantas06/Salmi.pdf> (21. 12. 2014.)
- [64] <http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3084/3158882/blb2304.html> (21. 12. 2014.)
- [65] Essential Readings in Light Metals: Aluminum Reduction Technology, Volume 2, ur. G. Bearne, M. Dupuis, G. Tarcy, The Minerals, Metals & Materials Society, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013.
- [66] V. Danek, Physico - Chemical Analysis of Molten Electrolytes, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [67] Q. Xu, Y. M. Ma, Z. X. Qiu, Dissociation Equilibria of Cryolite in AnF-AlF_3 , *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 13 (2000) 6, 1125-1130.
- [68] M. Kucharík, R. Vasiljev, Surface Tension of the System $\text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ and Surface Adsorption of Al_2O_3 , *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung*, Tübingen, 2006.
- [69] V. Danielik, J. Gabčová, and P. Fellner, Two Approaches to the Calculation of the Phase Diagrams Containing Congruently Melting Compounds Systems $\text{NaF/Na}_2\text{SO}_4$ and NaF/NaAlF_6 , *Chem Papers*, 53 (1999) 4, 233-237.
- [70] <http://www.peter-entner.com/e/theory/EIProp/EIProp-1.aspx> (06. 01. 2015.)
- [71] A. Vignes, Extractive Metallurgy 1 Basic Thermodynamics and Kinetics, ISTE Ltd, London and John Wiley & Sons, New York, 2011.
- [72] D. Gualtieri, 125 Years of Aluminum, 2013.
na: http://tikalon.com/blog/blog.php?article=2013/Alcoa_125 (10. 01. 2015.)
- [73] P. Fellner, K. Grjotheim, H. Kvande. Complex Formation in the Molten Systems $\text{NaF} - \text{MgF}_2$ and $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{MgF}_2$, *Acta Chemica Scandinavica A*, 38 (1984), 699-702.
- [74] E. Skybakmoen, A. Solheim, Å. Sterten, Alumina Solubility in Molten Salt Systems of Interest for Aluminum Electrolysis and Related Phase Diagram Data, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28 (1997) 1, 81-86.
- [75] <http://read.id.com/6762/343738.html> (22. 05. 2013.)
- [76] Molten, Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, ur: G. Mamantov, R. Marassi, NATO Science Series C: Mathematical and Physical Sciences, Volume 202, Camerino, Italy, August 3-15, 1986.

na:<http://books.google.hr/books?id=CqTBSFM9LAQC&pg=PA463&lpg=PA463&dq=wetting+angle+electrolyte+hall&source=bl&ots=0vKLAqliGa&sig=4t9b8YHXboa9NUDqWAwwbML8e2A&hl=hr&sa=X&ei=9wl3U8zOAoqCzAPdj4LIDQ&ved=0CDUQ6AEwAQ#v=onepage&q=wetting%20angle%20electrolyte%20hall&f=false> (22. 12. 2014.)

[77] L. Thiery, Cr (III) Conversion Layers on Zinc and Zinc Alloys: Evolution and Perspectives, Products Finishing Magazine, 2011 (on - line).

[78] <http://en.wikipedia.org/wiki/Cryolite> (23. 12. 2014.)

[79] Competition Science Vision, 2008.

na:<https://books.google.hr/books?id=EegDAAAAMBAJ&pg=PA1666&lpg=PA1666&dq=competition+science+vision+2008+cryolite+from+CaF2&source=bl&ots=Jq43N-ox7I&sig=00b3cMcf7lqiJkADY86sijvXaJg&hl=hr&sa=X&ei=K5fQVPKuJYvOaKqCqtgK&ved=0CBsQ6AEwAA#v=onepage&q=competition%20science%20vision%202008%20cryolite%20from%20CaF2&f=false> (22. 12. 2014.)

[80] C. A. Hodge, N. N. Popovici, Pollution Control in Fertilizer Production, Marcel Dekker, New York, 1994.

na:https://books.google.hr/books?id=VM5DFwntcJYC&pg=PA327&lpg=PA327&dq=cryolite+production+from+fluoride+HF+%2B+Al%28OH%293&source=bl&ots=zQjZYMgcM&sig=hNXf0H1n7dvR_BvIHxzEZWSeVcs&hl=hr&sa=X&ei=fJLQVIOTBpH5avijgeAM&ved=0CBsQ6AEwAA#v=onepage&q=cryolite%20production%20from%20fluoride%20HF%20%2B%20A%28OH%293&f=false (22. 12. 2014.)

[81] Aluminium fluoride, Gulf Fluor, Abu Dhabi.

na: <http://www.gulffluor.ae/aluminiumB.html> (30. 12. 2014.)

[82] http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_fluoride (30. 12. 2014.)

[83] http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_fluoride (30. 12. 2014.)

[84] Miroslav Jakovljević, Izvod iz doktorske disertacije.

na:<http://miroslavjakovljevic.iz.hr/wp-content/uploads/2011/12/02-Procesi-na-elektrodama.pdf> (09. 09. 2014.)

[85] <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c123/eltlysis.html> (10. 09. 2014.)

[86] Principles of the Hall-Héroult Process.

na: <http://www.peter-entner.com/e/theory/PrinCHH/PrinCHH.aspx> (09. 09. 2014.)

[87] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala II, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.

[88] <http://www.aluminij.ba/anode> (12. 09. 2014.)

[89] Primary Aluminum Industry: Technical Support Document for Proposed MACT Standards, U.S Environmental Protection Agency Office of Air Quality Planning and Standards Emission Standards Division, 1996.

[90] Z. Luo, A. Soria, Institute for Prospective Technological Studies, Prospective Study of the World Aluminium Industry, Joint Research Centre JRC European Communities, Seville, 2008.

na: <http://ftp.jrc.es/EURdoc/JRC40221.pdf> (13. 09. 2014.)

[91] C. Karuppanan, R. Prabhakar, Analyzing of Soderberg Cell Technology Performance and Possibilities, Manufacturing Engineering, 2 (2009), 5-9.

[92] PFCs and Primary Aluminum Production, Voluntary Aluminum Industrial Partnership (VAIP)

na:<http://www.epa.gov/aluminum-pfc/resources.html> (13. 09. 2014.)

[93] <http://kimiamanten.blogspot.com/2011/12/kimia-unsur.html> (15. 11. 2014.)

[94] J. Thonstad, S. Rolseth, Alternative Electrolyte Composition for Aluminium Electrolysis, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

[95] Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production, Volume 4, ur. A. Tomsett, J. Johnson, The Minerals, Metals & Materials Society, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013.

[96] D. R. Sadoway, Inert Anodes for the Hall-Héroult Cell: The Ultimate Materials Challenge, JOM, (2001), 34-35.

[97] J. Keniry, The Economics of Inert Anodes and Wettable Cathodes for Aluminum Reduction Cells, JOM, (2001), 43-47.

[98] Report of The American Society of Mechanical Engineers' Technical Working Group on Inert Anode Technologies, ASME International, 1999.

[99] Wettable Ceramic-Based Drained Cathode Technology for Aluminum Electrolysis Cells, Office of Industrial Technologies Energy Efficiency and Renewable Energy U.S. Department of Energy, Washington, 1999.

[100] B. J. Welch, Aluminum Production Paths in the New Millennium, JOM, 51 (1999) 55, 24-28.

[101] Primary Aluminum Industry: Technical Support Document for Proposed MACT Standards, U.S Environmental Protection Agency, 1996.

na: <http://www.epa.gov/ttn/atw/alum/alum-tsd.pdf> (21. 05. 2013.)

[102] Section VI, Guidance/Guidelines by Source Category: Source Categories in Part III of Annex C

na:http://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CCgQFjAC&url=http%3A%2F%2Fchm.pops.int%2FPortals%2F0%2FRepository%2Fbatbep_guideline08%2FUNEP-POPS-BATBEP-GUIDE-08-7.English.DOC&ei=jVCAVN_pJYPfaKuFgcAD&usq=AFQjCNFAOqe57Ecp9h89mHo9F4qx5v0nSA&sig2=4aLFJ7iF0LRD4YJALrRZcQ&bvm=bv.80642063,d.bGQ (22. 06. 2014.)

[103] E. Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris B. Friedrich, B. Jaroni, Carbothermic Reduction of Alumina: A Review of Developed Processes and Novel Concepts, Proceedings of European Metallurgical Conference, Düsseldorf, 2011.

[104] H. Kvande, P. A. Drabløs, The Aluminum Smelting Process and Innovative Alternative Technologies, Journal of Occupational and Environmental Medicine, 56 (2014) 5, 23-32.

[105] Y. Sayad-Yaghoubi Carbothermic Processes to Replace the Hall-Heroult Process, THE IBAAS - CHALIECO Conference Aluminium Industry Conference, 27 - 29. 11. 2014, Visakpapatnam, India.

[106] M A. Rhamdhani, M A. Dewan, G A. Brooks, B J. Monaghan, L Prentice, Alternative Al Production Methods: Part 1 - a Review of Indirect Carbothermal Routes, Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 122 (2), 87-104.

- [107] M. A. Dewan, M. A. Rhamdhani, G. A. Brooks, B. J. Monaghan, L. Prentice, Alternative Al Production Methods: Part 2 - Thermodynamic Analyses of Indirect Carbothermal Routes, Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C), 122 (2013) 2, 113-121.
- [108] H. Hoshikawa, I. Tanaka, T. Megumi, Refining Technology and Low Temperature Properties for High Purity Aluminium, This paper is Translated from R&D Report, „SUMITOMO KAGAKU“, vol. 2013.
- [109] M. Leroy, Alpha Rays Emitting Impurities in Ultra Pure Aluminum Evolution Through the Successive Refining Steps, JOURNAL DE PHYSIQUE IV, Colloque C7, supplement au Journal de Physique 111, 5 (1995).
- [110] <http://www.hydro.com/upload/Products/High%20Purity%20brochure.pdf> (22. 06. 2014.)
- [111] http://en.wikipedia.org/wiki/Hoopess_process (22. 01. 2015.)
- [112] <http://www.citycollegiate.com/aluminium3.htm> (22. 10. 2014.)
- [113] http://www.sakshieducation.com/%28S%28okr3zvjdzqhtg0agkbdeztuy%29%29/Inter%28new%29/Material/IIIndYearEM/Chemistry/07_03_Process_of_Molten_Electrolysis_of_Al,_Mg_and_Na.pdf (22. 10. 2014.)
- [114] K. S. Srinivasan, C. O. Augustin, K. S. Dandapani, A. Selvakesavan, G. N. Kannan, S. M. Sukumaran, L. K. Srinivasan, P. Subramanian, T. Selvin Devasahayam, N. Rajagopalan, S. Srikantan, P. S. Desikan, K. I. Vasu, Bulletin of Electrochemistry, 2 (1986) 6, 621-623.
- [115] N. A. Belov, A. A. Aksenov, D. G. Eskin, Iron in Aluminium Alloys: Impurity and Alloying Element, Volume 2, CRC Press/Taylor and Francis Group, London 2002.
- [116] Liquid Solid Phase diagrams, Queen's University.
na:http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/Chem221/7_PhaseDiagrams/SolLiq.asp (22. 12. 2014.)
- [117] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Aluminij> (25. 01. 2015.)
- [118] <http://hr.wikipedia.org/wiki/Atomium> (25. 01. 2015.)
- [119] <http://www.youropi.com/nl/brussel/activiteiten/atomium-5795> (25. 01. 2015.)
- [120] http://pikaiprijatelj.com/site/modules/mastop_publish/?tac=Aluminij (25. 01. 2015.)
- [121] <https://vesnamihajlovicblog.wordpress.com/category/zanimljivosti/page/19/> (25. 01. 2015.)

9 PRILOG

ZANIMLJIVOSTI O ALUMINIJU

- Aluminijska i željezna ima u Zemljinoj kori više nego svih ostalih metala zajedno [117].
- Aluminij je najrasprostranjeniji metal u Zemljinoj kori, pa pomalo iznenađuje činjenica da je otkriven tek početkom 19. stoljeća. Taj je metal još 1855. godine bio toliko rijedak da je komad aluminijska bio izložen na Svjetskoj izložbi u Parizu kao najveća rijetkost. Izazvao je divljenje posjetitelja izložbe zbog srebrnasta sjaja, ali i zbog cijene – bio je skuplji od zlata. Cijena kilograma aluminijska bila je 1200 dolara.
- Napoleon II je na jednom svečanom banketu objedovao koristeći pribor načinjen od tada najskupljeg metala, aluminijska, dok su se njegovi gosti služili *manje vrijednim* priborom izrađenim od srebra i zlata.
- Aluminij visoke čistoće s odgovarajućom završnom obradom i poliranjem tvori visokoreflektirajući sloj te se kao takav koristi u zrcalima, a vrlo često i na neboderima.
- Kugle Atomiuma, slika 9-1, zahvaljuju svoj snažan sjaj 2 mm tankom elektrolitički nanesenom aluminijskom sloju [118]. Atomium je skulptura izgrađena u čast Svjetske izložbe 1958. u Bruxellesu. Ta 110 m visoka čelično - aluminijska konstrukcija postala je senzacijom Izložbe.



Slika 9-1. Atomium, Brussel [119]

- 500 godina treba da se razgradi aluminijska konzerva [117].
- Procjenjuje se da zamjenom 1,6 kg čelika jednim kg aluminijska automobil tijekom voznog vijeka smanji emisiju štetnih plinova za oko 20 kg (zbog manje potrošnje goriva). Ta se brojka za vlakove penje na 200 kg.

- Aluminij se koristi kao ambalaža za većinu sokova i kao jedina vrsta ambalaže za pakiranje piva [120].
- Prva konzerva za piće od aluminija proizvedena je 1963. godine, a danas je to jedna od najvažnijih primjena aluminija [117].
- Piće u aluminijskim limenkama ohladi se brže nego li u bilo kojoj drugoj ambalaži, čime se štedi energija i smanjuju troškovi [120].
- Talionica aluminija koristi tako puno električne energije da bi joj mogla koristiti posebna električna centrala.
- Reakcijom aluminija i dušika nastaje kovalentni *nitrid*, polimerni spoj s velikim molekulama [117].



Aluminijev nitrid reagira s vodom protolitički oslobađajući amonijak.



Aluminijev je nitrid zbog svoje dobre toplinske vodljivosti najpogodniji materijal za odvođenje topline. Bolju toplinsku vodljivost, imaju samo dijamant i berilijev oksid, a zatim ostali. Međutim, dijamant je preskup, a berilijev je oksid otrovan. Aluminijev je nitrid vrlo dobar električni izolator, ekološki je prihvatljiv i jeftin. Tehnološkim razvojem u proizvodnji raznih elektroničkih elemenata, njihovim smanjivanjem i sažimanjem na što manji prostor, pojavljuje se problem učinkovitog odvođenja radne topline, odnosno hlađenja. U rješavanju ovog problema, veliku primjenu nalazi aluminijev nitrid, od kojeg se izrađuju različiti hladnjaci za elemente koji rasipaju veliku snagu (npr. elektronički upravljački elementi – tiristori i sl.). Svoju primjenu aluminijev nitrid nalazi i kao hladnjak u prijenosnim telefonima (mobitelima).

Recikliranje aluminija

- Recikliranje aluminija je tako efikasno da se u roku manjem od 60 dana može skupiti stara ambalaža, rastaliti te napraviti nova koja je već na policama [120].
- Aluminij ne gubi svoja svojstva prilikom recikliranja, što znači da se gotovo beskonačno može reciklirati.
- Isplativost recikliranja aluminija je u tome što se uštedi 95 % energije u odnosu na dobivanje aluminija iz boksita, odnosno pri recikliranju aluminija potrebno je samo 5 % energije potrebne za proizvodnju jednake količine aluminija iz glinice.
- Za izradu jedne limenke iz sirovine utroši se toliko energije koliko bi se moglo utrošiti za recikliranje 20 limenki!
- Energija koja se ušteti recikliranjem jedne aluminijske konzerve dostatna je za tri sata rada TV prijarnika, a količina ispuštenih štetnih plinova smanjuje se do 95 %.
- S porastom korištenja limenki javila su se specijalizirana postrojenja za reciklažu limenki te tako pridonijela da se proces recikliranja aluminija proširi i na ostale proizvode.

Kancerogeni aluminij

Nova studija objavljena u časopisu "Journal of Inorganic Biochemistry" jasno pokazuje da izlaganje aluminiju može povećati migracije i invazivna svojstva ljudskih stanica raka dojke [121]. Ova spoznaja ima iznimno važan utjecaj, jer je smrtnost od raka dojke uzrokovana širenjem tumora, a ne od prisutnosti primarnog tumora na dojci. Ova duboka razlika je i razlog zašto je novi Nacionalni institut za rak pozvao na potpunu reklasifikaciju nekih vrsta ne-progresivnih raka dojke i prostate, u suštini benignih, što je gorka vijest za milijune koji su već krivo dijagnosticirani i liječeni od raka u posljednjih 30 godina.

Aluminij se dodaje u dezodoranse kao antiperspirant, čime se povećava rizik od raka dojke, on također može povećati migracije i invazivna svojstva ljudskih stanica raka dojke.

Ključna implikacija ovog istraživanja je da ukupan unos aluminija, kroz dodatke hrani, putem cjepiva i kao antiperspirant, može pridonjeti rastućoj epidemiji raka. S obzirom na ovu mogućnost, daljnje korištenje aluminija u hrani, kozmetici i lijekovima treba zaustaviti dok se ne provedu adekvatne procjene rizika.

Aluminij u kozmetici

Kad je u pitanju nazočnost aluminija u antiperspirant formulama, istraživanje objavljeno prošle godine u časopisu „Journal of Applied Toxicology“ identificiralo je da primarni oblik aluminija, aluminijev klorid, koji se koristi u kozmetici ima sposobnost mijenjanja stanica raka tako da pretvara zdrave stanice u kancerogene [121]. Još je više uznemirujući njihov nalaz da ove promjene, što uključuje „kontaktne inhibicije i učvršćujući neovisan rast“ (dva markera malignosti), su uzrokovane koncentracijama „... do 100 000 puta manjim od onih u antiperspirantima i u rasponu onih izmjerenih u ljudskim grudima.“

Ova nova studija usklađena je s nedavnim istraživanjima koja pokazuju da se aluminij veže na stanične receptore estrogena, što znači da može omesti i / ili dovesti do širenja kod hormonski osjetljivih tkiva. Jedan istraživački tim je skovao novi termin – "metaloestrogeni", to je posve nova klasa endokrinih razarača, što uključuje i aluminij, antimoni, arsenit, barij, kadmij, krom, kobalt, bakar, olovo, živu, nikal, selenit, kositar i vanadat. Ova reklasifikacija onoga što se nekad smatralo da su hormonski inertne tvari trebala bi upozoriti potrošače na značajan zdravstveni rizik vezan uz uporabu neprirodnih proizvoda koji sadrže ove elemente.

Aluminij u prehrani

Iako ne postoji poznata fiziološka potreba ili pozitivna biološka uloga aluminija u ljudskom tijelu, regulatorne agencije su savršeno zadovoljne što ga stanovništvo unosi kao aditiv u hrani [121]. Osim toga, unosimo ga i putem raznih pakiranja za hranu te posuđa. Zapravo, svijet je njime zaražen jednako kao i plastikom.

Aluminijsko posuđe kao i folija su također od aluminija, na žalost, ne možemo znati koliko se aluminija ispušta u hranu prilikom termičke obrade, ali se to događa kada se kuha hrana ili su pohranjene vrlo lužnate namirnice (soda bikarbona) ili vrlo kisele (kao što je umak od rajčice, sok od limuna, naranče ili ocat). Npr. pokazalo se da umak od rajčice sadrži 3 - 6 mg aluminija (u porciji od 100 g) nakon kuhanja u aluminijskom

posuđu. Neko aluminijsko posuđe je anodizirano, odnosno elektro kemijski obrađeno kako se aluminij ne bi ispuštao, no ako ne možemo utvrditi je li to slučaj s folijama ili posuđem koje imamo, najbolje ih je izbjegavati. To vrijedi za svo posuđe, ne samo za ono u kojima se termički obrađuje hrana, već i za razne sokovnike i slično.

Tehnički, postoji 8 oblika aluminija za koje vlada SAD-a smatra da su dovoljno benigni za dobivanje statusa GRAS (*eng. „Generally Recognized As Safe“*), odnosno – općenito priznat kao siguran, što je oznaka koja u osnovi oslobađa tvar od odgovarajućeg ispitivanja sigurnosti. Tih osam oblika su: aluminij amonijev sulfat, aluminij kalcijev silikat, aluminijev hidroksid, aluminij oleat, aluminij palmitat, aluminij kalij sulfat, aluminij natrijev sulfat, aluminij sulfat.

Ako primjerice pogledamo toksikološke podatke s Liste podataka o sigurnosti materije za aluminij sulfat, naći ćemo sljedeće:

“UPOZORENJE! Štetno ako se proguta ili udahne. Uzrokuje iritaciju kožu lica, očiju i dišnih puteva.” Ovaj materijal hidrolizira u vodi te formira sumpornu kiselinu, koja je odgovorna za iritajuće učinke u nastavku: Udisanje: Uzrokuje iritaciju dišnih puteva, simptomi mogu uključivati kašalj, otežano disanje...“ Gutanje: Uzrokuje iritaciju probavnog trakta, simptomi mogu uključivati mučninu, povraćanje i proljev. Zabilježeni su slučajevi dvaju fatalnih ljudskih otrovanja gutanjem 30 grama aluminija...”

Suprotno modernom „stručnom“ mišljenju, smanjenje doze otrovne tvari ne čini je netoksičnom, već je samo manje akutno otrovna, znači upravo suprotno, ima kronične, suptilne i kumulativne toksičnosti koje se teže utvrđuju i klinički dokazuju, a ipak postoje.

Zastrašujuće je da dječje mliječne formule sadrže iznimno visoke doze aluminija, i to potvrđuje nova studija, koja pak potvrđuje prethodne nalaze iz 2010. godine. Prof. Exley, voditelj istraživanja studije, ponovno je ukazao da vodeće marke hrane za dojenčad i dalje pokazuju visoke razine aluminija, unatoč prethodnim upozorenjima. Ova najnovija studija istražila je 30 najatraktivnijih, široko dostupnih formula koje se često koriste, kao i formule na bazi soje, koje su pokazale da sadrže najveće iznose aluminija.