

# HLINÍK – ALUMINIUM

## I. Charakteristika hliníku

V zemské kůře je třetí nejčastější prvek, hliníku je asi 8,23 %, nachází se ve více než 250 minerálech (rubín, safír). Čistý kov je v přírodě velmi vzácný, protože je chemicky vysoce aktivní. V mořské vodě je obsaženo méně než 0,02 mg/l hliníku.



Obrázek č 1: Aluminium ( [www.galleries.com](http://www.galleries.com) )

Název tohoto prvku navrhl (1805) velmi významný anglický chemik Sir Humphry Davy a pochází z termínu alumn ("hořká sůl"), což byl původně termín označující kamenec hlinitodraselný ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ), tato sloučenina byla používána ve starověkém lékařství k zastavení krvácení. Původní termín byl upraven na *aluminium*, čímž byla dosažena formální shoda s latinským názvem.

Hliník byl poprvé izolován v roce 1825 (dánský fyzik Hans Christian Oersted) pomocí redukce chloridu hlinitého ( $\text{AlCl}_3$ ) draslíkovým amalgamem. Technicky byl hliník dlouho nevyužitelný vzhledem k problému s průmyslovou výrobou. Sainte-Clair v roce 1854 odzkoušel metodu využívající redukci chloridu hlinitého sodíkem.

Cena hliníku byla v polovině 19. století srovnatelná s drahými kovy. V roce 1855 byl hliník vystavován v Paříži vedle anglických korunovačních klenotů. Francouzský císař Napoleon III. používal při recepcích hliníkové přebory jako výraz nejvyššího luxusu.

Patenty na elektrolytickou výrobu Al z taveniny byl uděleny v roce 1886 nezávisle dvěma dvaadvaceti letým mladíkům (Héroult Fr. a Hall USA – Hall-Héroultův postup). Nicméně v literatuře naleznete odkazy na to, že hliník vyrobil i P.W. Bunsen elektrolýzou roztaveného sodium tetrachloaluminátu  $\text{Na}(\text{AlCl}_4)$ . Počínaje rokem 1888 lze mluvit o průmyslové výrobě hliníku.

( Cardarelli Francois Materials Handbook, Second Edition, Springer2008)

Nejznámější sloučenina hliníku je *alumina* ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) polymorfní sloučenina  
Nejvýznamnější slitinou hliníku je *dural* ( $\text{AlCu}_4\text{Mg}$ ).

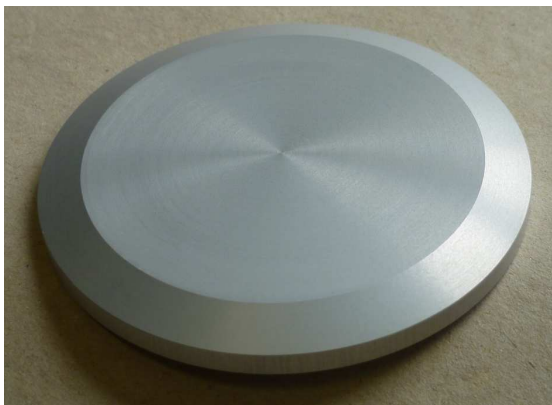


Obrázek č.2: Alumina – modifikace  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Vlastnosti:

- stříbřitě šedý
- 3 x lehčí než železo měrná hmotnost  $2,698 \text{ g cm}^{-3}$
- 4 x lepší elektrická vodivost než u železa  $0,026548 \text{ } \Omega\text{mm}^2 \text{ m}^{-1}$
- pevnost v tahu 40-50 MPa
- Youngův modul 70.2 GPa
- HB 15-28
- taje při  $660,323 \text{ } ^\circ\text{C}$
- bod varu  $2519 (2467) \text{ } ^\circ\text{C}$
- koeficient lineární roztažnosti  $23,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Odolnost proti korozi je založena na rychlém vytvoření tenké povrchové vrstvy oxidů, která je velmi odolná a další korozi zamezí.



Obrázek č.3:

- aluminoková součást chráněná uměle vytvořenou oxidickou vrstvou (eloxování)
- nejstarší aluminoková střecha na světě 1897 San Gioachino ai Prati di Castello - Řím

Suroviny využívané pro výrobu hliníku:

1. bauxity (gibsit, diaspor, boehmit Hydrargilit)
2. nefeliny (nefelin, živec)
3. bezvodé aluminosilikáty (kyanit<sup>1)</sup>, silimanit, andalusit)
4. hydroaluminosilikáty (kaolinit)
5. sírany (alunit)

Nejčastěji využívané technologie výroby hliníku jsou založeny na zpracování BAUXITŮ (Les Baux-de-Provence) chemicky  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ . Bauxit je směs minerálů převážně obsahující hydratované oxidy hliníku obvykle s největším podílem gibbsitu  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ , boehmitu  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ , což je dihydrát oxidu hlinitého. Nejvýznamnější dodavatelé bauxitu jsou Austrálie, Guinea, Jamajka, Brazílie a Čína. Odhad světových zásob bauxitů je okolo 50 bilionu tun.

Největšími producenty hliníku jsou Austrálie, USA, Jamajka, Rusko, Čína, Brazílie, Indie ... . V současnosti se odhaduje celosvětová produkce hliníku z bauxitů na 130milionů tun ročně. Z našeho pohledu je důležitá produkce hliníku v Žiáru nad Hronom, kam je surovina dovážena z Maďarska. Obecně je výroba spjatá s nalezišti bauxitu a dostupnými zdroji elektrické energie.

## II. Technologie výroby hliníku

Obvykle jsou pro výrobu hliníku využívány dva typy technologických postupů, technologie založená na *hydrometalurgickém* postupu a technologie *elektrotermická*.

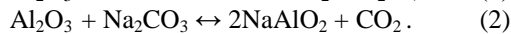
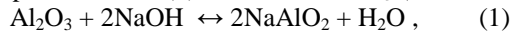
Při obou typech výroby hliníku je v první fázi získáván oxid hlinitý ať už z bauxitu nebo jiných surovin. Hliník je následně vyráběn elektrolyticky z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Oxid hlinitý se může v při reakci s kyselinami chovat jako zásada a opačně při reakci s látkami zásaditými chovat jako látka kyselá (amfoterní chování). Proto je možná jeho výroba *kyselými i zásaditými metodami*.

Vývoj technologií směřuje k přímým elektrotermickým metodám, které dovolují využívat jiné suroviny než bauxit ( popely, jíly, kaolíny, ...).

### II.2 Hydrometalurgická technologie výroby hliníku

#### II.2.1 Zásaditý postup výroby $\text{Al}_2\text{O}_3$

Při výrobě založené na zásaditém působení alkálií (NaOH, resp.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) na rudu bauxitu. V prvním případě reaguje oxid hlinitý za vyšší teploty a tlaku s hydroxidem sodným (NaOH) a vzniká ve vodě rozpustný hlinitan sodný podle rovnice (1). Reakci s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( uhlíčen sodný) popisuje rovnice (2).



Roztok hlinitanu sodného se filtrací odděluje od sraženiny, tzv. červeného kalu, složeného hlavně z oxidů a hydroxidů křemíku, železa a titanu. Upravený roztok hlinitanu sodného je následně naočkován pomocí  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (hydroxid hlinitý). Dalším mícháním ve zředěném stavu se  $\text{NaAlO}_2$  samovolně rozkládá na  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a čistý hydroxid sodný. Alkalický roztok (NaOH ve vodě) se po úpravách vrací zpět do procesu. Vzniklý  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se pak při vysokých teplotách kalcinuje za účelem odstranění vody a proměny na suchý, čistý a nehyroskopický  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  vhodný k výrobě kovového hliníku.

V praxi jsou užívány tři zásadité postupy, kterými lze získat hlinitan sodný z oxidu hlinitého obsaženého v rudách.

- *Mokré metody* - rudy lze chemicky loužit alkáliemi (např. Bayerova metoda) případně kyselinami
- *Spékací metody* (sucha cesta) - rudy jsou nejprve spékány s karbonáty (např.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) za přítomnosti  $\text{CaCO}_3$  (elektrické, rotační, šachtové pece).
- *Kombinované metody* - kombinace obou předchozích postupů (např. destilační metoda).

*Mokrý proces - Bayerova zásaditá metoda výroby oxidu hlinitého*

Nejběžnější hydrometalurgická výroba oxidu hlinitého je založena na zásaditém Bayerově způsobu, který je nejjednodušší, poskytuje velmi kvalitní produkt a v neposlední řadě je ekonomicky výhodný. Surovinou je kvalitní bauxit s malým množstvím oxidu křemičitého do 6 %. Proces byl vynalezen rakouským chemikem Karlem Josefem Bayerem (1847-1904). Základem technologického procesu byly dva důležité objevy.

Prvním objevem je zjištění, že oxid hlinitý, obsažený v bauxitech, je možné tlakově loužit působením hydroxidu sodného za vzniku hlinitanu sodného. (loužení – proces oddělující z pevného substrátu složku rozpustnou v kapalině, např. loužení soli z půdy s vysokou salinitou.)

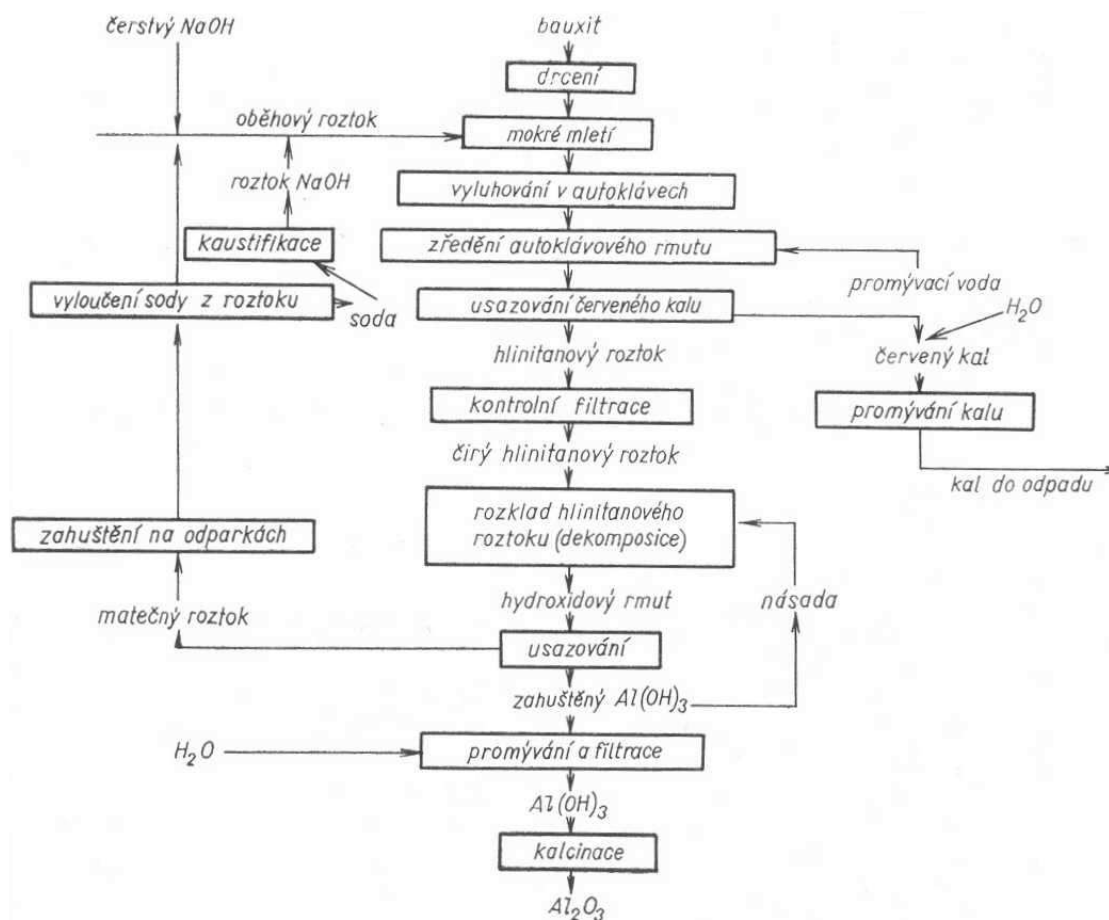
Druhý objev spočíval v samovolném rozkladu roztoků hlinitanu sodného při vylučování hydroxidu hlinitého za přítomnosti katalyzátoru čerstvě vysráženého  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Tyto reakce jsou vratné.

Bayerův zásaditý postup je uzavřený cyklus (obr. 4) založený na reakci podle rovnice (1).

Bayerův postup má několik kroků:

- pražení - mletého bauxitu v rotační peci
- rozklad - loužení oxidu hlinitého vázaného v bauxitu (vznik hlinitanového roztoku) autokláv (nutný tlak a teplota závisí na druhu použité suroviny),
- filtrace - oddělování červeného kalu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \dots$ ),
- srážení hydroxidu hlinitého z hlinitanového roztoku (očkování hlinitanem sodným),
- odstraňování  $\text{Al}_2(\text{OH})_3$  z ochlazujícího se přesyceného hlinitanového roztoku,
- kalcinace - vznik  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- odpařování matečného roztoku.



Obrázek č.4: Schéma uzavřeného cyklu výroby  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Bayerova metoda

(Michna, Š. a kol.: Encyklopedie hliníku, Děčín : Alcan Děčín Extrusions, 2005. (CD-ROM). ISBN 80-89041-88-4)

### Spékací metody

Při vysokém obsahu  $\text{SiO}_2$  v rudách (nad 8 %), je Bayerova metoda neekonomická. Náhradní variantou jsou spékací metody (suché, termické, zásadité).

Metoda je založena na spékání bauxitu s přísadkou sody a vápence za vysoké teploty. Výsledkem spékání je ve vodě dobře rozpustný *spečenec*. Loužením spečence vzniká opět hlinitanový roztok. Nadbytečný  $\text{SiO}_2$  je převáděn do nerozpustného hnědého kalu

ve formě silikátů po reakci s vápencem. Hnědý kal se složením liší od kalu červeného, který známe z Bayerovy metody. Při karbonizaci hlinitanového roztoku působením  $\text{CO}_2$  vzniká hydroxid hlinitý a matečný roztok podobně jako v případě Bayerovy metody. Matečný roztok (karbonát sodný) je opět převáděn na začátek mokrého procesu. Hlinitan sodný, který je chemickým produktem procesu, je následně spékán. Podle poslední operace je pak nazýván celý technologický postup.

### Destilační metoda – kombinovaný postup

Destilační metodou patří mezi kombinované postupy uzpůsobuje Bayerovu metodu pro využití jílových materiálů. Prvním procesem je kalcinace jílu při teplotách nad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Rozemletý materiál reaguje v mokřém procesu za teploty  $90\text{ }^\circ\text{C}$  s roztokem  $\text{NaOH}$  (čerstvý nebo regenerovaný). Následující operace je destilace, při které je z upraveného jílu odstraněno více než 80%  $\text{SiO}_2$ . Po mytí a filtraci jílu zbaveného podílu  $\text{SiO}_2$  následuje standardní Bayerův postup.



## II.2.2 Kyselý postup výroby $\text{Al}_2\text{O}_3$

Při kyselých způsobech výroby ruda reaguje s roztokem anorganických kyselin (např.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), oxid hlinitý se mění na odpovídající hlinitou sůl.



Rozkladem získané soli se uvolňuje hydroxid hlinitý a po vyžhání získáme bezvodý oxid hlinitý.

## II.3 Elektrotermická technologie výroby hliníku

Při moderních elektrotermických způsobech výroby hliníku se tavením suroviny obsahující hliník s uhlím v elektrické peci vyredukuje příměsi a získá se přímo roztavený oxid hlinitý.

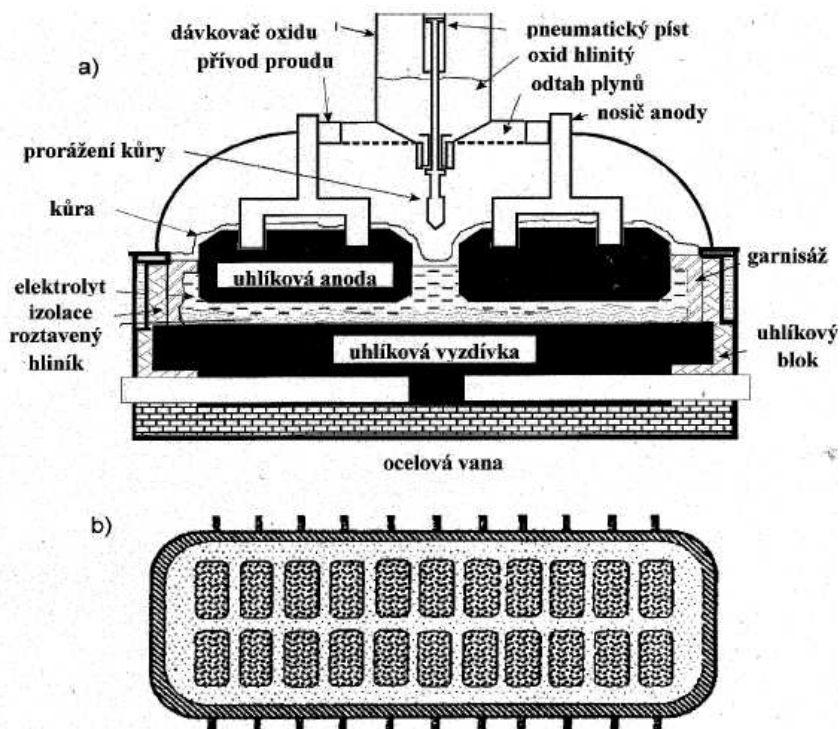
Technologie umožňuje použít i bauxit, ale to není cílem.

## II.4 Elektrolytická výroba hliníku z $\text{Al}_2\text{O}_3$

Elektrolyt je složen z taveniny  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rozpuštěného v kryolitu (*hexafluorohlinitan sodný*  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  – minerál). Výsledný hliník získaný touto metodou je v čistotě 99,5 až 99,7 %, následnou kalcinací lze ještě zlepšit čistotu kovu až na 99,98 %.

Elektrolytická výroba je velmi náročná na spotřebu elektrické energie. Hlavní metodou, jak šetřit náklady je snižování teploty tavení elektrolytu. Teplota tavení  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je snížena přidáním 75% kryolitu do taveniny ze 2050 °C na 1010 °C. Další příměsi elektrolytu snižující teplotu tavení na přibližných 950 °C jsou fluorid vápenatý a hlinitý.

Při elektrolýze je tavenina rozkládána působením stejnosměrného elektrického napětí tak, že v důsledku složitého procesu, který je velmi náročný na jeho účinné řízení, je na katodě vylučován velmi čistý hliník. Katoda je vyrobena z grafitu a může jí být i dno nádoby, ve které probíhá elektrolýza. Na anodě (zanořené uhlíkové bloky) se v průběhu procesu tvoří směs  $\text{CO}$  a  $\text{CO}_2$ . Po vyloučení čistého hliníku v okolí katody se samotný kov stává katodou, čímž se zvětšuje její plocha. Vyloučený kov je ze zařízení odebírán.



Obrázek č.5

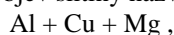
**Schéma a detail (Slovalco, a.s.) Hall-Héroultova elektrolyzéro s předem vypálenými anodami: a) průřez, b) půdorys.**

### *Anodový efekt*

Efekt je způsoben sníženou smáčivostí anody elektrolytem. Při poklesu obsahu  $Al_2O_3$  v elektrolytu pod 1 % přestane být anoda dostatečně smáčena a dochází k jiskrovému výboji doprovázenému typickým praskáním, který se periodicky opakuje. Špatná smáčivost anody má za následek růst napětí v elektrolytu z 4,5 V až na desetinásobek (roste energetická náročnost). Jiskrový výboj se zvukovým efektem a sledování změn napětí v elektrolytu jsou parametry, které mohou sloužit k optimalizaci výrobního procesu.

## III. Využití hliníku

Nejdříve byl hliník využíván jako chemická surovina a na výrobu hliníkové fólie. V druhé polovině 20. století byl Al ve státech s nedostatkem Cu zvolen jako materiál pro elektroinstalace v budovách, což nebylo optimální rozhodnutí. Až víceméně náhodný objev slitiny nazvané DURAL vedl k expanzi v technickém využití hliníku



Když dnes mluvíme o výrobku z hliníku, s největší pravděpodobností bude právě z DURALU, který má výborné konstrukční vlastnosti, ale je jen obtížně svařitelný.



Obrázek č.6: Celokovový Junkers J.I bitevní letoun o hmotnosti 1766 kg

- první duralové *letadlo* vzlétlo už v roce 1917 byl to JUNKERS
- asi 80% hmoty dnešního dopravního letadla je DURAL
- technicky a technologicky je zvládnutá výroba celého motoru z hliníku
- prvním celohliníkovým autem bylo už v roce 93 AUDI A8 i s motorem do W



Obrázek č.7: All-aluminium Audi ASF ("Audi Space Frame"), the prototype of the 1994 Audi A8, was unveiled

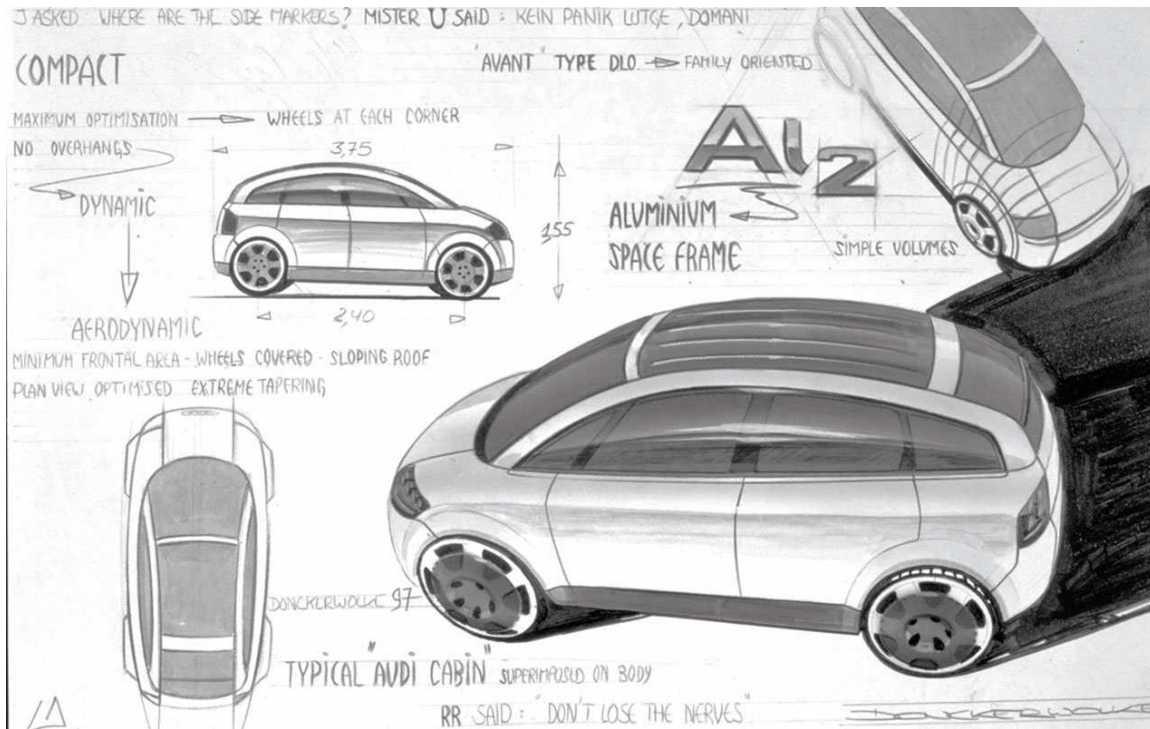
at the IAA Frankfurt in September 1993 (<http://stuttcars.com/about-porsche/ferdinand-piech/>)

Dnes je moderní slitina, ve které je navíc lithium, neuvěřitelná hmotnost  $530 \text{ kg} / \text{m}^3$

2,5% lithia + 3% mědi + 1,5% hořčíku

tu už využívá další AUDI A12 (rok 1997). Uvedená slitina vykazuje takzvané SUPERPLASTICKÉ chování

- při teplotě  $500^\circ\text{C}$  snáší deformaci o 1500%



Obrázek č.8: AUDI A12 1997

([http://www.carstyling.ru/en/car/1997\\_audi\\_al\\_sub\\_2\\_sub/images/40/](http://www.carstyling.ru/en/car/1997_audi_al_sub_2_sub/images/40/))

Od tohoto materiálu směřujeme logicky k výrobě plechovek na pivo a CocaColu Je to téměř neuvěřitelné, ale téměř 40% vyrobených Al slitin je používá na výrobu plechovek!!!!!!!

Američani jsou vzorní a 50% jich vrátí k recyklaci, přímo v supermarketech se lisují bloky z plechovek.

Dalším překvapivým postřehem je, že výroba plechovek na colu ze superplastických slitin vděčí za svůj původ vojenskému průmyslu. Nápojové plechovky jsou vyráběny stejně jako nábojnice do středních kanónů.

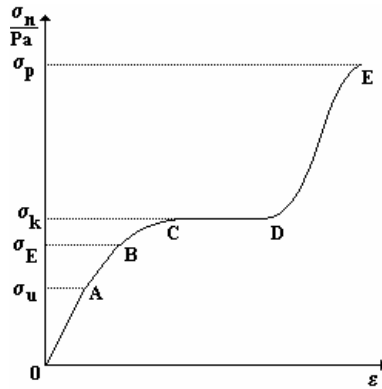
Plechovky se lisují z kotoučků o průměru 5 cm.



Obrázek č.9: Svět hliníkových plechovek

([www.designmagazin.cz](http://www.designmagazin.cz))





Při lisování slitina mění strukturu, při dosažení mezí tažnosti vzroste tuhost a tvrdost hliníku, obal je pevný i když stěna není tlustší než list papíru.

Obrázek č.10: Na grafu závislosti prodloužení na napětí můžeme vidět po prodloužení mezi body C a D oblast významného zpevnění materiálu. V intervalu D – E vzrostlo napětí na dvojnásobek původní hodnoty, zatímco prodloužením se materiál prodloužil o 40 %

Negativa spojená s užíváním hliníku

Vrstva oxidů, která vzniká na povrchu hliníku je rozpustná již ve velice zředěných kyselinách. / octová, citrónová, .... /

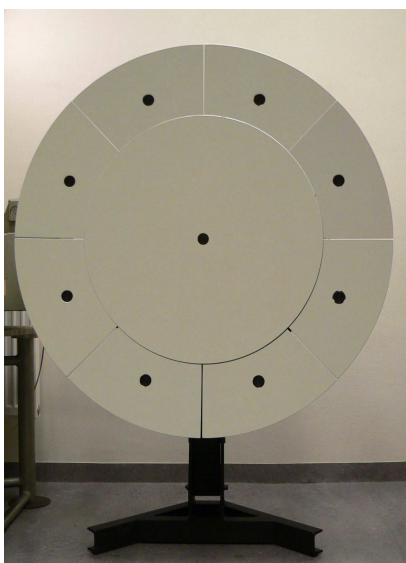
- v 60. letech minulého století bylo moderní hliníkové nádobí ALUSPOR
- sudy na pivo
- a ta spousta plechovek, nebo Alobal

většina limonád i pivo obsahuje nějakou slabou kyselinu, klasická kola je v podstatě žiravina. Toto jsou důvody proč je v EU pivo stáčeno do sudů z kvalitní nerez oceli a menza je vyvedená také v nerez.

V přírodě se s čistým hliníkem živočichové a rostliny v podstatě nemohli setkat. V důsledku to znamená, že i my konzumujeme kov, se kterým se živé organismy během milionů let vývoje nemohly v jeho čisté formě setkat a nejsme uzpůsobeni k jeho neutralizaci. Při studiu ALZHEIMEROVY choroby se v mozkové tkáni nacházejí shluky nefunkčních nervových vláken, které vytvářejí ploché terčovité útvary, které mají uprostřed místo se zvýšeným výskytem hliníku, abych byl k hliníku spravedlivý je tam i křemík. Hliníku je také přičítána částečná zodpovědnost za postižení AUTISMEM. Hliník je také součástí některých očkovacích látek. Lékařská věda přitom nezná důvody proč právě přítomnost hliníku je příčinou účinnosti očkovací látky. Je zřejmé, že zodpovězení těchto naznačených otázek je pro další užívání hliníku v potravinářství, medicíně a chemickém průmyslu nezbytné.

Další problém je, že hliník a železo se ve vlhkém kontaktu nesnášejí, vytváří se přechodové napětí, které vede k oxidaci rozhraní a následně narušení konstrukcí v místech, kde to konstruktér zanedbal. Podobně to platí i pro železo a ELEKTRON. /Stává se to často./ Podobná je situace střechy z měděného plechu, nesmí se připevňovat železnými hřebíky.

Povrchy hliníkových dílů se často vytvrzují a chrání proti korozi ELOXOVÁNÍM - elektrolytickou oxidací. Vysoké odrazivosti hliníku se využívá k výrobě zrcadel.



Obrázek č. 11:

Příklady zrcadel vyrobených ve Společné laboratoři optiky UP a FZÚ AV ČR



Výroba hliníku je často komplikací pro kvalitní životní prostředí v okolí a je spojena s významným rizikem ekologické havárie <sup>2)</sup>.

Výroba hliníku z bauxitu je extrémně energeticky náročná. Na výrobu 1 kg kovu se spotřebuje 47,5 kWh elektřiny, což je skoro 23 krát víc než je potřeba energie na výrobu skla (při 50% podílu recyklované suroviny) a 9 krát víc než na výrobu kilogramu pocínovaného plechu. Už začátkem devadesátých let byla spotřeba elektřiny ve světových hliníkárnách vyšší než celková poptávka po elektřině ve všech afrických zemí dohromady.

Poznámky:

- 1) Kyanit je světle modrý krystalický minerál, který má název odvozený od slova kyanos, což znamená v řečtině – modrý



- 2) V roce 2010 došlo k protržení hráze sedimentační nádrže s červeným kalem u obce Ajka v Maďarsku. Kalem bylo přímo zasaženo území o rozloze 40 km<sup>2</sup>. Došlo k několika úmrtím v důsledku zaplavení obytných domů. V důsledku zasažení toxickým kalem bylo hospitalizováno přibližně sto lidí a škody na jejich zdraví nelze dopředu odhadnout.



