

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-31-38>



УДК 669.71

Древнеримская технология получения алюминия: реконструкция процесса

П.П. Федоров^{1,@}, А.М. Самойлов²

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Российская академия наук, Москва 119991, Россия

²Воронежский государственный университет, Воронеж 394018, Россия

@Автор для переписки, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Античные источники свидетельствуют, что алюминий был известен еще в Древнем Риме. В статье делается попытка реконструировать древний технологический процесс производства металлического алюминия на основе имеющихся на настоящий момент сведений о свойствах алюминия и современных методах производства.

Ключевые слова: алюминий, Древний Рим, фракционная кристаллизация, пирометаллургия, алюмотермия.

Для цитирования: Федоров П.П., Самойлов А.М. Древнеримская технология получения алюминия: реконструкция процесса. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(6):31-38. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-31-38>

Ancient Roman technology of aluminum production: Process reconstruction

Pavel P. Fedorov^{1,@}, Alexandr M. Samoylov²

¹A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

²Voronezh State University, Voronezh 394018, Russia

@Corresponding author, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Ancient sources indicate that aluminum was known at Ancient Rome. The article attempts to reconstruct the ancient technological process of production of metallic aluminum based on the currently available information about the properties of aluminum and modern production methods.

Keywords: aluminum, Ancient Rome, fractional crystallization, pyrometallurgical processes, aluminothermy.

For citation: Fedorov P.P., Samoylov A.M. Ancient Roman technology of aluminum production: Process reconstruction. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):31-38 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-31-38>

История открытия и использования химических элементов тесно связана с историей человечества и таит немало загадок. Одна из них связана с элементом № 13 Периодической системы Д.И. Менделеева – алюминием.

История, позволяющая предположить, что алюминий знали еще римляне две тысячи лет назад, датируется примерно двадцать пятым годом после Р.Х. [1]. Она описана в нескольких античных источниках, кратко – у Плиния Старшего [2]. Наиболее полное изложение приведено Исидором Севильским, который жил в VII веке. В его книге «Этимологии», книга 16, гл. 16 приводится следующий рассказ: «Говорят, во время правления Тиберия, рабочий изобрел ковкий и пластичный стеклянный сплав (*vitri temperamentum*). Представ перед императором, рабочий показал ему кубок из этого материала, и Тиберий в негодовании бросил его на пол. Рабочий поднял кубок, который весь искривился, как будто был бронзовой вазой, затем вынул из кармана молоток и распрямил искривления. Тогда император сказал: «Есть ли другой работник, знающий рецепт этого стекла?» Когда работник поклялся, что других таких нет, император приказал отрубить ему голову, испугавшись разглашения этой тайны, из-за чего золото стало бы не дороже грязи, а другие металлы совсем потеряли бы ценность». Секрет мастера остался неизвестным.

По указанным признакам (блеск, ковкость) речь идет об алюминии – одном из важнейших металлов современности. Указание на стекло можно считать ошибочным – такого пластичного стекла не существует [3].

Историю о «серебре из глины» вспомнил Сент-Клэр-Девиль, который получил от императора Наполеона III крупную субсидию на основание первого промышленного завода по производству алюминия и нашёл повод напомнить о великодушии, которое было к нему проявлено, и выразить свою благодарность, приведя сравнение между тем, как с учеными обращались при римских цезарях и при Наполеоне III.

Хотя алюминий – один из самых распространенных в природе элементов (повсеместно присутствует в полевых шпатах, слюдах и продуктах их выветривания – глинах), а квасцы (сульфат калия-алюминия $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), согласно Плинию Старшему, были известны еще Геродоту (V в. до н.э.), собственно металлический алюминий был получен очень поздно, в начале XIX века.

Алюминий — легкий серебристый металл с удельным весом 2.70 г/см^3 , температурой плавления $660 \text{ }^\circ\text{C}$ и температурой кипения $2270 \text{ }^\circ\text{C}$. Он кристаллизуется в кубической гранцентрированной решетке. Теплопроводность алюминия при обычной температуре в три раза больше, чем для ковкого железа, и вдвое меньше, чем для меди. Удельная электропро-

водность составляет около 60% электропроводности медной проволоки. Теплоемкость весьма высока; она приблизительно в 2.5 раза больше, чем для меди, и вдвое больше, чем для железа. Теплота плавления также весьма высока, поэтому алюминий, несмотря на свою более низкую температуру плавления, плавится труднее, чем медь; но будучи расплавленным, он дольше остается жидким, чем другие металлы.

Трудность выделения металлического алюминия определяется очень высоким сродством его к кислороду. Оксид алюминия, Al_2O_3 , встречается в природе в виде корунда и наждака, а также драгоценных камней – рубина и сапфира. Тонкая пленка оксида прочно покрывает поверхность металла и предотвращает его от окисления, даже в расплавленном состоянии. Однако она легко разрушается ртутью, вследствие чего категорически запрещается перевозить ртуть на самолетах.

Хорошо известен процесс алюмотермии – взаимодействия порошка алюминия с оксидами других металлов. При этом выделяется большое количество тепла, и, например, смесь алюминия с оксидом железа – термит – используется для достижения высоких температур. Методом алюмотермии может быть получен даже кристаллический бор.

Применяемые в настоящее время промышленные технологии получения алюминия основаны на электролизе оксида алюминия, растворенного в расплавленном криолите (Na_3AlF_6). В качестве материала для электродов используют графит. Содержимое ванны поддерживается в жидком состоянии за счет тепла электрического тока. Температура ванны не должна превышать $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Выделяющийся на катоде металлический алюминий собирается в расплавленном состоянии на дне печи. На погруженном сверху в ванну аноде кислород окисляет графит с образованием окиси углерода CO, которая сейчас же переходит в CO_2 . Двуокись углерода частично образуется также и непосредственно на аноде [4].

«Лежащая в основе квасцов земля, т. е. окисел металла, была выделена впервые в 1754 г. Маргграфом; впоследствии она получила название глинозёма. Деви делал тщетные попытки (Davy, 1808–1810) электролитически выделить из глинозёма Al_2O_3 лежащий в основе его металл. Получить алюминий впервые удалось Эрстеду (1825), восстановившему открытый им безводный хлористый алюминий амальгамой калия при нагревании. Этот способ, только при определенных условиях приводящий к цели, был значительно улучшен Вёлером, применившим вместо амальгамы чистый (1827) металлический калий. Вёлеру же принадлежит первое сравнительно точное описание свойств металла, и поэтому именно его обычно считают первым исследователем, получившим металлический алюминий, так как у

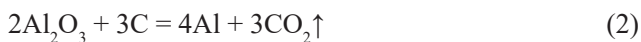
Эрстеда нет бесспорных доказательств того, что полученное им вещество действительно было чистым металлом» [4]. Анри Этьен Сен-Клэр-Девиль усовершенствовал способ Вёлера, используя в 1854 г. в качестве восстановителя металлический натрий вместо калия. При этом издержки производства снизились примерно в 10 раз, было организовано заводское получение алюминия, и на Парижской выставке 1855 г. уже демонстрировался большой слиток «серебра из глины». При этом алюминий оставался очень дорогим металлом [5, 6]. Он применялся для изготовления ювелирных изделий, в том числе великолепно-го качества, и даже зубных протезов.

Цель данной статьи – попытка реконструировать тот технологический процесс, который позволил римскому металлургу получить металлический алюминий. Очевидно, что задача, стоявшая перед древнеримским мастером, была чрезвычайно сложна.

Процесс электролиза можно исключить. Хотя археологические раскопки на Ближнем Востоке представили артефакт, который реконструирован как гальванический элемент, есть два обстоятельства, исключающих электрохимический процесс получения алюминия. Во-первых, это знание, насколько можно судить, было утеряно. Кроме того, условия электролиза (требуемые высокое напряжение и температура, специальный расплав, защита от немедленного окисления) представляются непреодолимыми для уровня технологии того времени.

Рассмотрим возможные пирометаллургические процессы.

Использование древесного угля в качестве восстановителя было в римское время хорошо известно (получение железа). Представляется возможным протекание следующих реакций, типичных в пирометаллургии:



Поскольку металлургическая печь – система открытая, возможен сдвиг реакций (1)–(2) вправо за счет удаления газообразных продуктов реакции. Однако именно для получения металлического алюминия эти процессы малопригодны. Дело в том, что легко образуется карбид алюминия.

«Все попытки при получении алюминия заменить электролиз расплава термическим восстановлением окиси алюминия до сих пор не имели практического успеха. При использовании в качестве восстановителя углерода происходит образование

карбида алюминия Al_4C_3 , которое не удастся предотвратить» [4]. Тем не менее, было показано [7], что образование карбида можно сильно ограничить, если процесс проводить очень быстро и смешивать оксид лишь со строго определенным количеством угля. Этим способом в лабораторных опытах удавалось получать 93%-ный алюминий. Были также удачные попытки, осуществленные еще в XIX веке, восстановления глинозема углеродом до металла с использованием флюсов, таких как хлористый натрий или тетраборат натрия [1].

Таким образом, в принципе карботермическое восстановление оксида алюминия до металла могло быть осуществлено в древнеримское время. Рассмотрим возможность получения глинозема из глины.

В настоящее время глинозем для электролитического получения алюминия в основном получают при переработке бокситов – освобождаясь в основном от оксидов кремния, железа, а также (в небольшой степени) титана и др. Для переработки бокситов в настоящее время повсеместно используется процесс, разработанный Байером, заключающийся в автоклавном вскрытии руды горячим содовым раствором. Поскольку автоклавов (сосудов, работающих под давлением) в Древнем Риме не было, эту технологию мы не рассматриваем. Однако интерес представляет сухой метод переработки бокситов спеканием с содой, предложенный в 1858 г. Луи Ле-Шателье. Согласно более поздней технологии, спекание производят, добавляя в шихту известняк и оборотный содовый раствор (мокрое спекание) [8, схема 1]. Спек выщелачивают водой и оборотным раствором. Алюминатный раствор после обескремнивания известковым молоком насыщают углекислым газом и осаждают гидроокись алюминия.

Полевые шпаты и глины для получения глинозема в настоящее время не используют. Серьезным недостатком является наличие в этом сырье большого количества кремнекислоты, которая сильно осложняет получение чистого глинозема и дает огромное количество отходов. Однако известен процесс переработки нефелина (алюмосиликата натрия и калия), внедренный в 30-х годах А.Е. Ферсманом на Кольском полуострове. Это – уникальная технология, отличительной особенностью которой является практически полное отсутствие отходов. Для вскрытия нефелина используется мокрое спекание с известняком (см. схему 2) [8, 9]. Процесс напоминает схему Ле-Шателье (см. схему 1). Температурный режим процесса спекания – 1000–1150 °С. Протекающие химические реакции можно представить следующим образом:



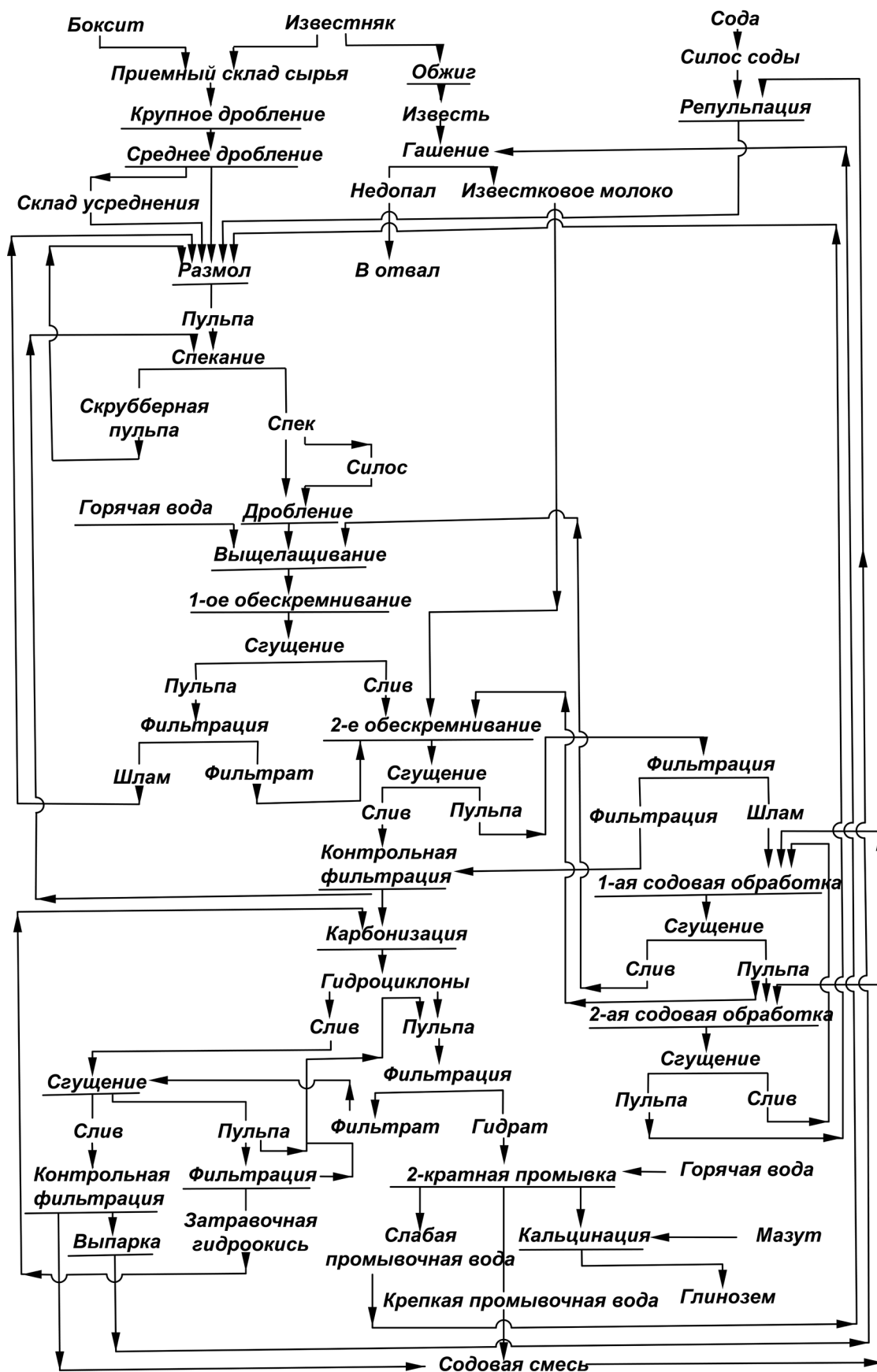
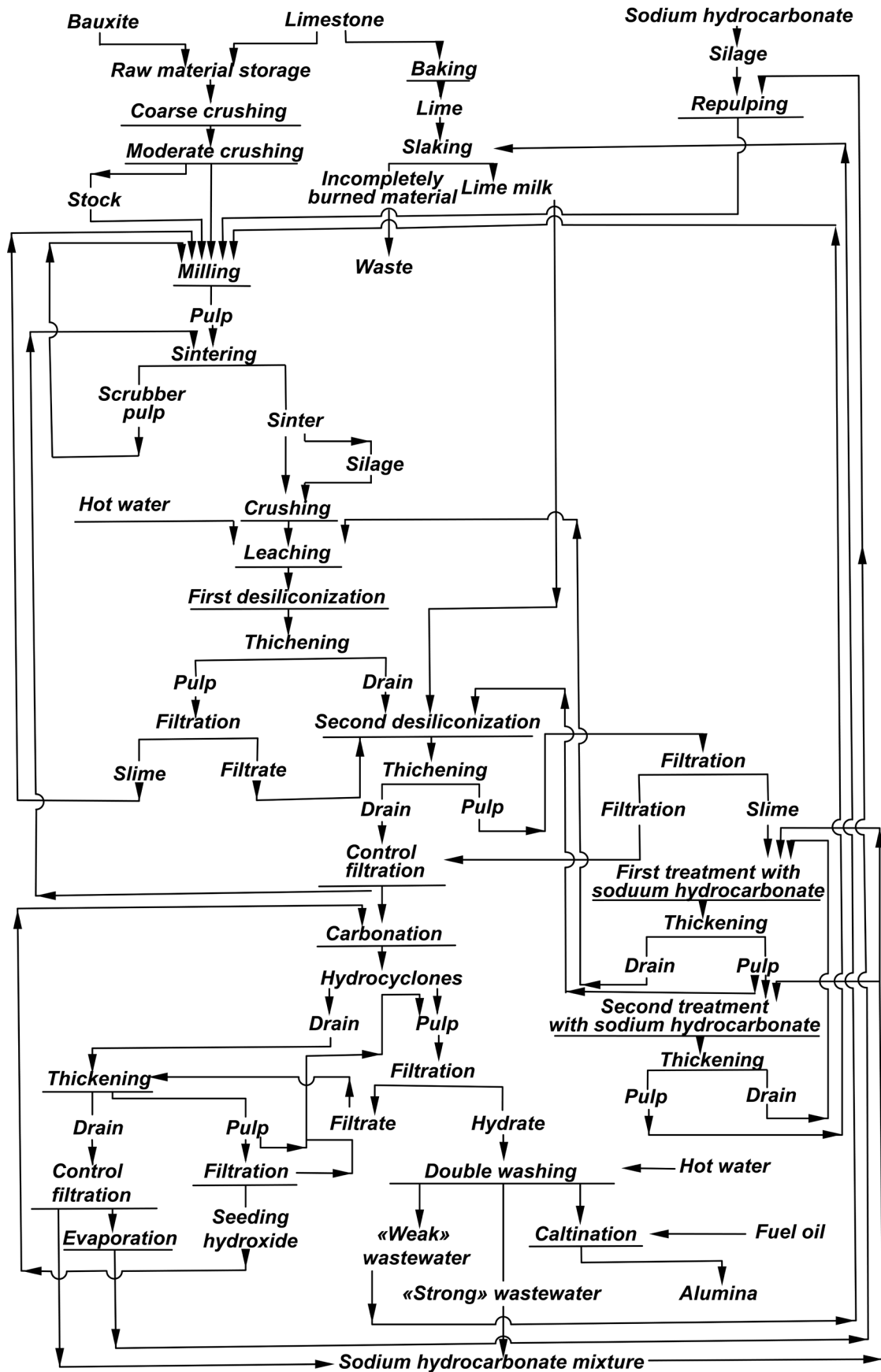


Схема 1. Схема Ле-Шателье.



Scheme 1. Le Chatelier's scheme.

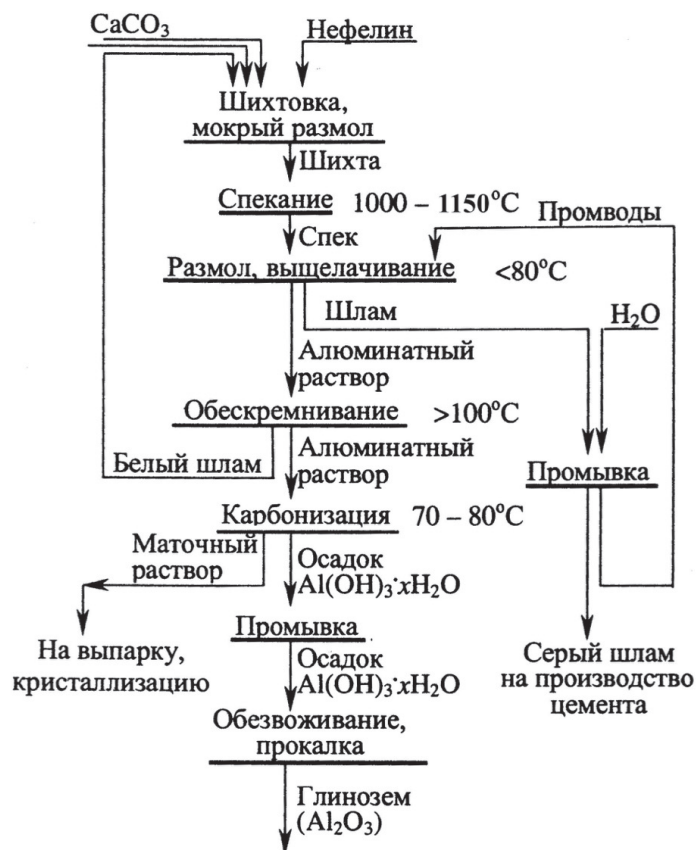
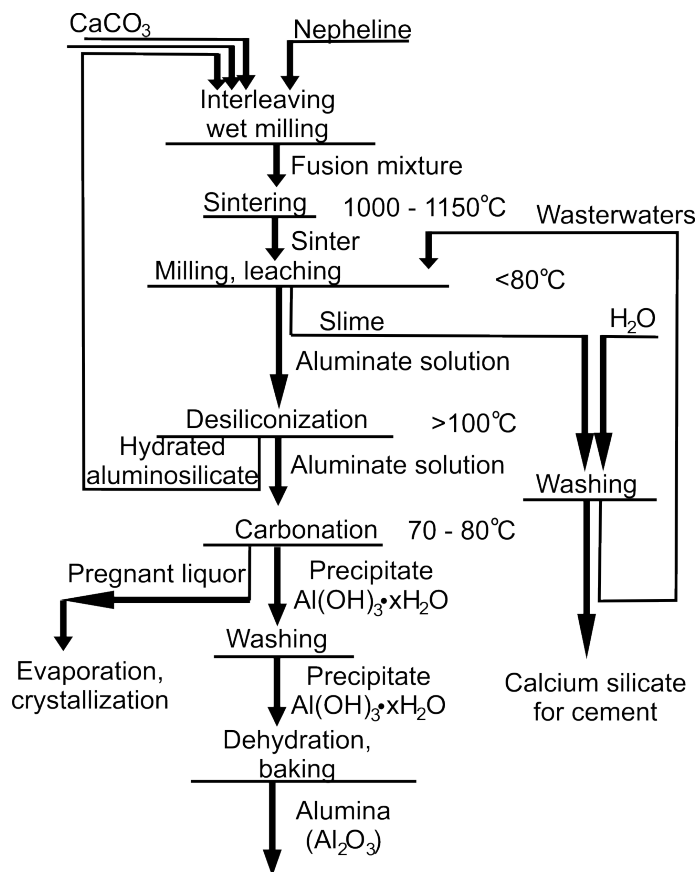


Схема 2. Схема А.Е. Ферсмана.



Scheme 2. A.E. Fersman's scheme.

Силикат кальция («серый шлам») нерастворим в воде, после отмывки используется в производстве цемента. В щелочной раствор переходят алюминаты щелочных металлов. Обескремнивание алюминатного раствора проводится путем нагревания его до кипения. В осадок выпадает гидратированный алюмосиликат



Глинозем получают после прокаливания осадка.

Но наиболее вероятное сырье для древнего процесса – глины. Это очень сложное по составу и строению семейство минералов. Простейший минерал – каолин (фарфоровая глина), это содержащий воду силикат алюминия приблизительного состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обычно относительное содержание кремнезема в глинах примерно вдвое больше, чем в нефелине. В глинах присутствуют и щелочные металлы [10].

Вопросу переработки глин на глинозем уделялось большое внимание в Германии. «Для Германии имеет большое значение вопрос извлечения Al_2O_3 из местного сырья, т.е. из широко распространенных глин. Вследствие высокого содержания в глинах кремневой кислоты щелочные методы вскрытия, как, например, способ Байера, для них почти не пригодны. Чтобы уменьшить переход кремневой кислоты в раствор, для вскрытия глин применяют кислоты, и процесс при этом ведут так, чтобы по возможности избежать растворения окислов железа, ибо последующее отделение больших количеств железа от алюминия представляет значительные трудности.

По способу Бухнера (Nuvalonverfahren) отделение Al_2O_3 от SiO_2 , Fe_2O_3 и TiO_2 достигается нагреванием глины в автоклаве с азотной кислотой, соответствующей концентрации и в необходимом количестве. Нитрат алюминия, переходящий в раствор, загрязнен в основном только нитратами щелочных и щелочноземельных металлов, от которых его можно отделить фракционной кристаллизацией. Азотная кислота выделяется при термическом разложении водного нитрата алюминия, и Al_2O_3 получается в очень чистом состоянии. По способу Голдшмидта (Goldschmidt) для вскрытия используют водный раствор значительно более дешевой сернистой кислоты. При этом в большинстве случаев в раствор переходят значительные количества железа, которое, однако, образует с алюминием хорошо кристаллизующуюся основную соль; до тех пор, пока количество железа не слишком велико, возможно сравнительно простое отделение алюминия путем фракционной кристаллизации основного сульфата» [4].

Эти способы, требующие наличия кислот, очевидно, в римское время были нереализуемы [6].

Рассмотрим еще основанный на совершенно иных принципах метод Хаглунда (Haglund), который на первый взгляд является наиболее правдоподоб-

$\text{Na}(\text{K})[\text{AlSiO}_4] \times \text{H}_2\text{O}$ («белый шлам»). Ключевой стадией процесса является осаждение гидроксида алюминия из раствора. Оно, как и в процессе Ле-Шателье, осуществляется путем уменьшения pH раствора, что достигается его карбонизацией. Химические реакции можно представить следующим образом:

ным для получения прекурсора алюминия из глины. Этот метод первоначально был разработан с целью извлечения Al_2O_3 из бокситов, но в дальнейшем оказался применим также ко многим глинам. По этому методу нагреванием окисной руды с углем и серным колчеданом в электрической печи алюминий частично переводят в сульфид, который образует с Al_2O_3 сравнительно легкоплавкий шлак, содержащий, например, 80% Al_2O_3 и 20% Al_2S_3 . Этот шлак легко отделяется вследствие малого удельного веса от одновременно образующегося сплава железа с кремнием. В применявшихся технологиях застывший шлак обрабатывали соляной кислотой; при этом выделяется H_2S , который можно использовать для получения серы, кроме того, образуется AlCl_3 и остается нерастворившийся кристаллический Al_2O_3 [4].

Серный колчедан (пирит, FeS_2) – широко распространенный и яркий минерал, разумеется, был хорошо известен в античности [2]. Казалось бы, что для реализации процесса, упоминаемого Плинием, шлак, образовавшийся в ходе процесса типа Хаглунда, можно подвергнуть повторному восстановлению древесным углем и при строгом контроле соотношения компонентов и параметров процесса получить металлический алюминий. Но, по-видимому, реализация этого процесса в римское время была затруднена: процесс Хаглунда требует достаточно высоких температур (расплав появляется в системе Fe–Si выше 1200 °C), близких к верхнему пределу термического потенциала римского общества. Да и сам маршрут процесса получается очень извилистым.

Вероятный вариант, который можно предложить в качестве реконструкции процесса, упоминаемого Плинием, должен включать стадию переработки глины по методу, аналогичному технологии Ле Шателье–Ферсмана, включающую стадию спекания с известняком и/или содой. Известняк в качестве горной породы был хорошо известен и применялся при производстве цемента. Сода тоже была хорошо известна [2]. Температурный режим спекания (1000–1150 °C) – достижим.

Проблему представляет собой процесс карбонизации. Конечно, углекислый газ в баллонах в Древнем Риме не был известен. Однако заметим, что он образуется при сгорании угля. Даже сейчас на заводах для карбонизации используют очищенные топочные газы. Поэтому нет ничего невероятного в том, что древний мастер смог воспользоваться ими.

Ввиду пластичности металлического алюминия изготовление тарелки из слитка не должно было представлять трудностей.

Вопросы аппаратурного оформления процесса (дробилки, мешалки, печи разных типов, отстойники, фильтрация, подача газов в раствор и т. д.) остаются открытыми.

Заметим, что мастеру-технологу необходимо было решить очень сложные технические задачи (причем вслепую, не понимая существо происходящих процессов, поскольку химии как таковой не существовало), творческое преодоление которых могло вызвать у него чувство божественного провидения.

Можно достаточно определенно указать и место, где было совершено это открытие: железодельная мастерская. Там были условия для осуществления этого технологического процесса. Сталь в Древнем Риме достаточно широко производилась

для изготовления мечей-гладиусов. Качество стали было невысоким, что окупалось сравнительной дешевизной товара широкого спроса. При получении железа из руды использовался древесный уголь, необходимый для протекания реакций (1)–(2). Отходящие газы содержат двуокись углерода. Температура в шахтной печи и в кричном горне (см. схему 2) должна была достигать 1200 °С (температура начала плавления чугуна – эвтектики в системе железо–углерод – составляет 1140 °С). Эксперименты со спеканием глины были естественны при разработке огнеупоров.

Таким образом, основные компоненты для осуществления процесса получения металлического алюминия были у безвестного мастера в распоряжении. Вероятность осуществления этого творческого процесса мала. Безусловно, это был гений.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

Список литературы:

1. Duboin A. Les Romains ont-ils connu l'aluminium? *La Revue scientifique*. 1902;18(24):751-753. (in French).
2. Плиний Старший. Естественная история.
3. Eggert G. Ancient aluminum? Flexible glass? Looking for the real heart of a legend. *Skeptical Inquirer*. 1995;19:37-40.
4. Реми Г. Курс неорганической химии: в 2-х т. Т.1. М.: Изд. Иностранной литературы, 1963. 922 с.
5. Джуа М. История химии. М.: Мир. 1975. 478 с.
6. Миттова И.Я., Самойлов А.М. История химии с древнейших времен до конца XX века. Т.1. Долгопрудный: изд. Дом Интеллект, 2009. 411 с.
7. Kohlmeyer E.J., Lundquist S. On the Thermal Reduction of Alumina. *Z. Anorg. Chem.* 1949;260:208-230. (in German). <https://doi.org/10.1002/zaac.19492600403>
8. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 392 с.
9. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т.Ш. М.: МИСИС, 2003. 440 с.
10. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра. 1975. 520 с.

Об авторах:

Федоров Павел Павлович, доктор химических наук, профессор, зав. отделом Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38). E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Самойлов Александр Михайлович, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем Химического факультета Воронежского государственного университета (394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1).

About the authors:

Pavel P. Fedorov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Department of the Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences (38, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia); E-mail: ppfedorov@yandex.ru

Aleksandr M. Samoylov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Materials Science and Nanosystems Technologies Department, Faculty of Chemistry, Voronezh State University (1, Universitetskaya pl., Voronezh, 394018, Russia).

*Поступила: 21.03.2019; Получена после доработки: 21.11.2019; Принята к опубликованию: 12.12.2019.
Submitted: March 21, 2019; Reviewed: November 21, 2019; Accepted: December 12, 2019.*