

МЕТАЛУРГІЯ ПЕРВИННОГО МАГНІЮ

1 Властивості магнію

Магній – хімічний елемент другої групи Періодичної системи елементів ім. Д.І. Менделєєва. Його порядковий номер 12, атомна маса 24,305. Кристалічна ґратка магнію – гексагональна щільного пакування (з параметрами $a=0,3207$ нм; $c=0,5211$ нм; $c/a=1,625$). Алотропічних перетворень не має. У вільному стані (загальна речовина) магній – метал сріблясто-білого кольору.

Атом магнію має конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Тому звичайна валентність, яку має магній, є “2+”, рідше при високих температурах – “1+” (так звані субсполуки).

Найважливіші фізико-хімічні властивості магнію:

густина твердого високої чистоти (20 °С), г/см ³	1,738
густина рідкого (651 °С), г/см ³	1,572
температура плавлення, °С	651
температура кипіння, °С	1107
теплота плавлення, кДж/моль	8,96±0,21
питома теплоємність (20 °С), Дж/(г·°С)	1,04
питомий електричний опір, мкОм·м	0,0445
електрохімічний еквівалент, г/(А·год.)	0,454
нормальний електродний потенціал, В	-2,38

2 Геохімія і мінералогія магнію

Вміст магнію в земній корі складає 2,1%. За даними академіка А.Е. Ферсмана, у природі нараховується близько 200 мінералів магнію. В морській воді міститься близько 3,7% від загальної кількості магнію у земній корі.

У таблиці 3 приведені деякі мінерали магнію, які використовуються для виробництва магнію.

3 Способи одержання магнію

Металевий магній одержують двома способами: електролітичним і термічним.

Таблиця 3 – Магнійвмісні мінерали

Мінерал	Хімічна формула
Магнезит	$MgCO_3$
Доломіт	$MgCO_3 \cdot CaCO_3$
Бішофіт	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Карналіт	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$
Кізерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Каїніт	$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$
Лангбейніт	$2MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$
Серпентиніт	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
Брусит	$Mg(OH)_2$

Електролітичний спосіб виробництва магнію є складним і шкідливим внаслідок участі у процесі газоподібного хлору. Технологічно простіше й безпечніше одержувати металевий магній прямим відновленням його оксиду (що утворюється під час розкладання магнезитових або доломітових руд) більш активним металом (металотермія) або вуглецем (карбо- або вуглетермія). Як відновник можна використовувати кремній, феросиліцій, алюміній, силікоалюміній, карбіди кальцію, алюмінію й інших металів, а також вуглецеві відновники.

Електролітичний спосіб одержання магнію є основним. Цей метод передбачає одержання магнію в декілька стадій, основними з яких є одержання чистого зневодненого хлориду магнію, електроліз розплавленого хлориду магнію та рафінування магнію. В залежності від типу сировини, що переробляється, та способу одержання хлориду магнію можливі варіанти у головній частині технологічної схеми одержання електролітичного магнію (рис. 6).

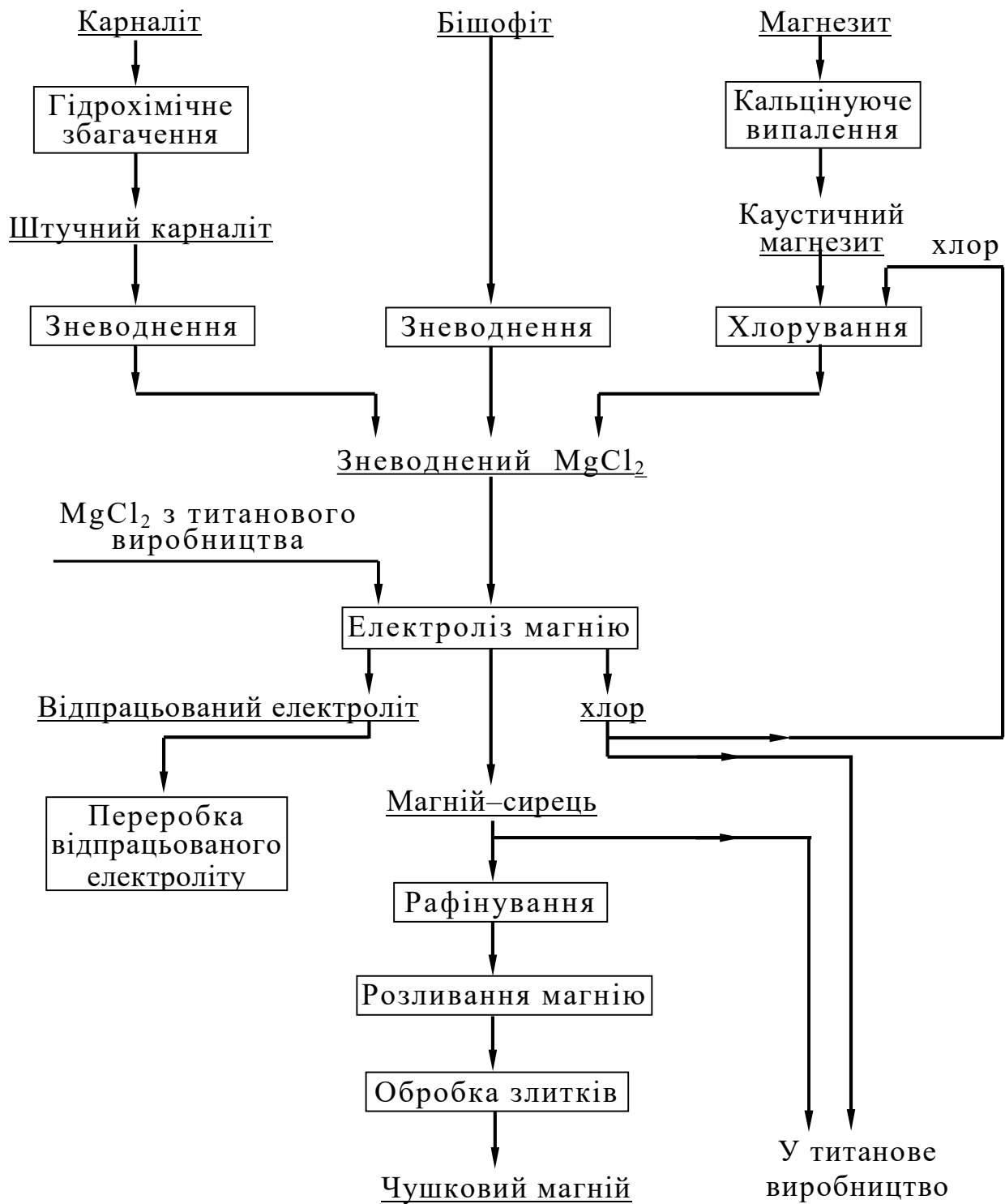


Рисунок 6 – Принципова технологічна схема одержання магнею електролітичним способом

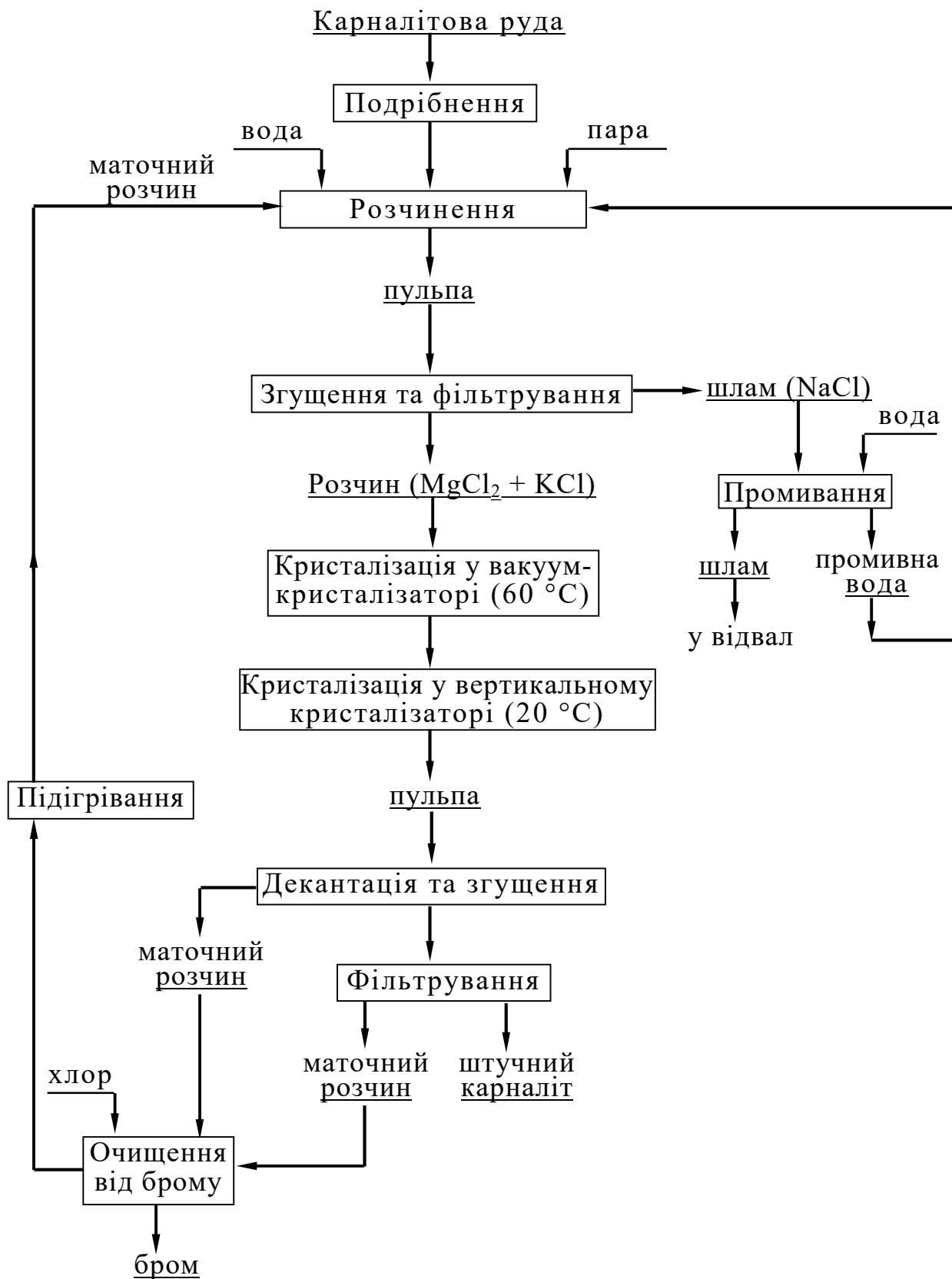


Рисунок 7 – Технологічна схема одержання штучного карналіту

4 Магнієва сировина та її підготовка для одержання магнію електролізом

Сировиною для одержання магнію електролізом є:

- штучний безводний карналіт, одержаний перекристалізацією природного карналіту з наступним двостадійним зневодненням (рис. 7);
- синтетичний карналіт, одержаний конверсією хлормагнієвих лугів, хлориду калію і відпрацьованого електроліту, який піддається зневодненню за тією ж схемою, що і штучний карналіт;

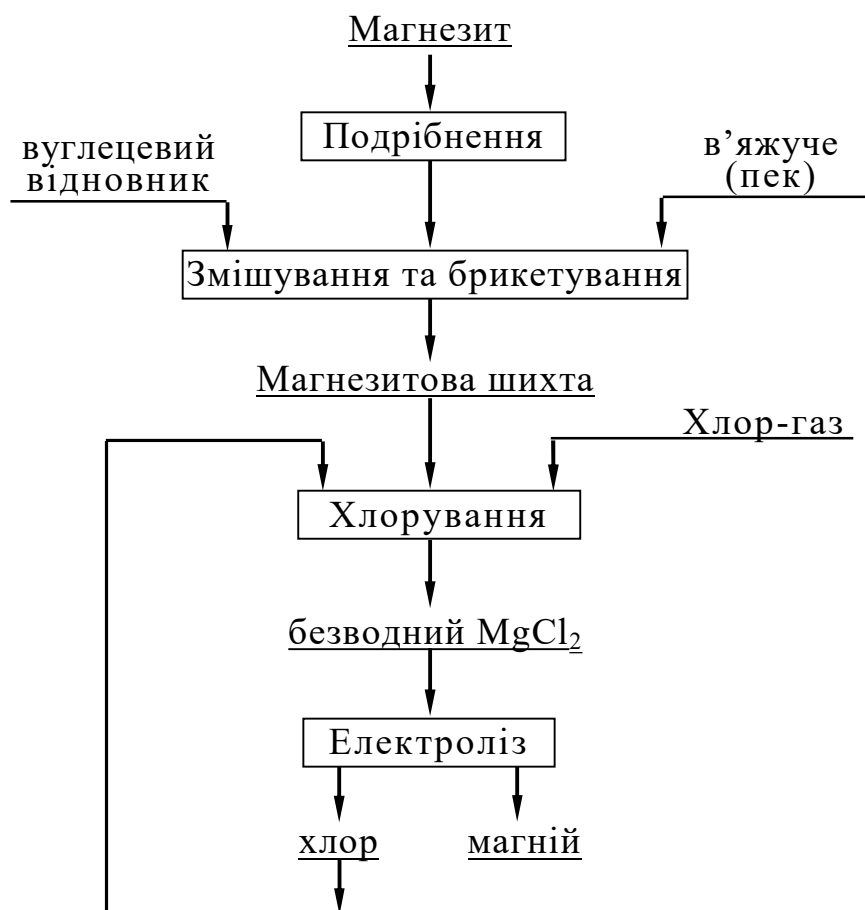


Рисунок 8 – Технологічна схема одержання магнію з магнезиту або оксиду магнію

- безводний розплавлений хлорид магнію, одержаний з морської води і доломіту за способом Norsk Hydro, Норвегія;
- недозневоднений хлорид магнію $MgCl_2 \cdot (1,25-1,5)H_2O$, одержаний з морської води, озерної рапи або хлормагнієвих лугів за способом “Dow Chemical”, США (рис. 9);
- безводний розплавлений хлорид магнію (так званий обіговий хлормагній) – побічний продукт магнієтермічного відновлення тетрахлориду титану.

При електролізі хлоридних розплавів одержують два корисні продукти – магній і хлор.

Існуючі апаратурно-технологічні схеми одержання магнію електролізом передбачають або використання хлору безводний розплавлений хлорид магнію, одержаний хлоруванням оксидної або карбонатної шихти (рис. 8); всередині самої технологічної схеми, або кооперацію магнієвого виробництва з іншими виробництвами, що використовують хлор.

За типом хлормагнієвої сировини, що завантажується в електролізери, способами її підготовки, напрямками використання хлору розрізняють наступні схеми одержання магнію:

- карналітові;
- хлормагнієві;
- змішані.

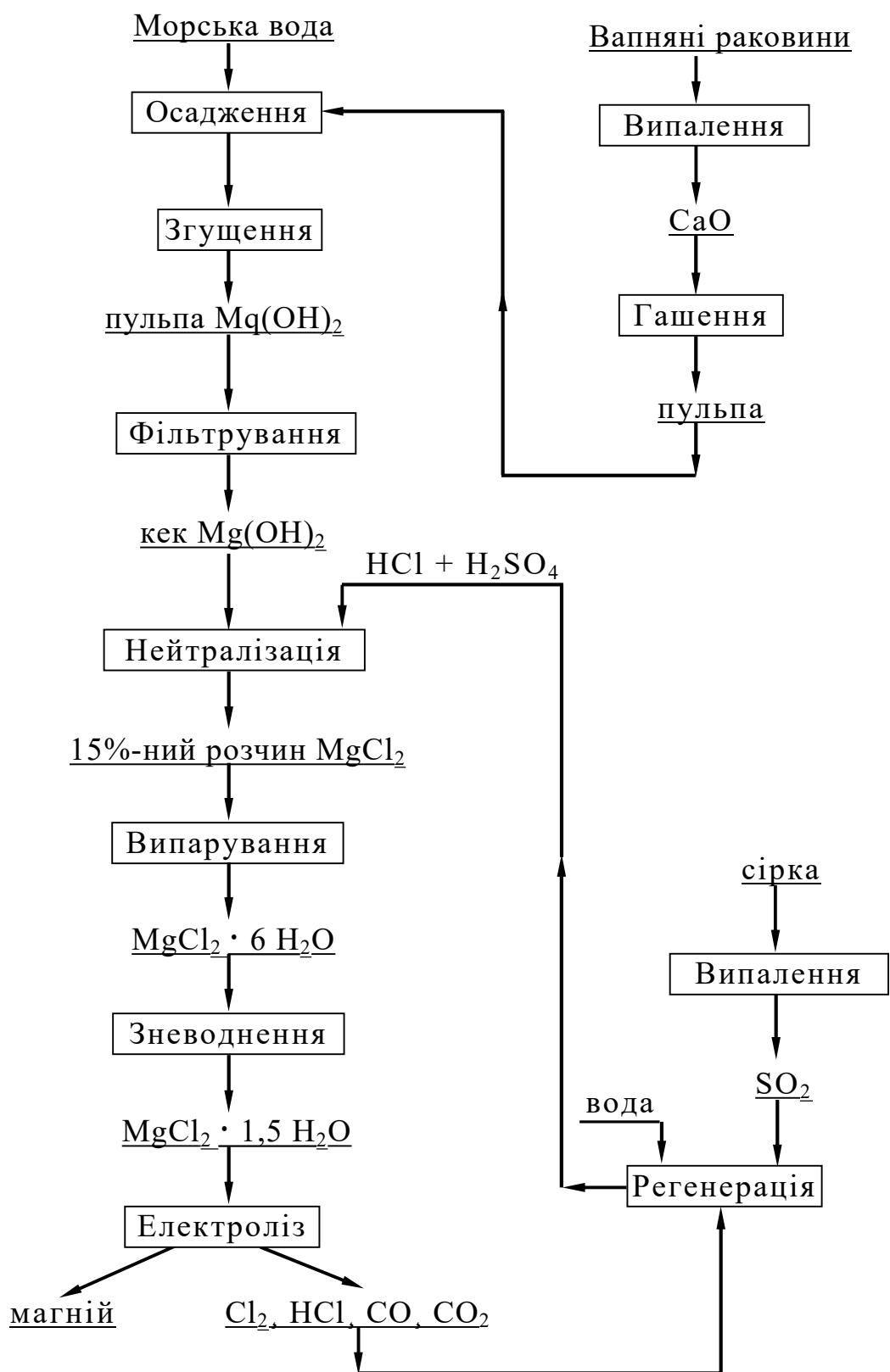
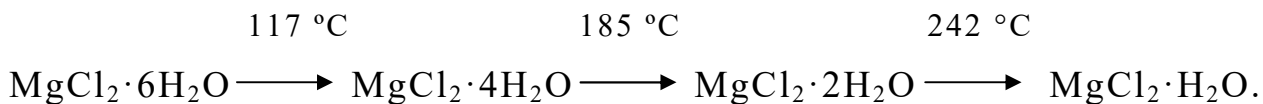


Рисунок 9 – Технологічна схема одержання магнію з морської води (спосіб “Dow Chemical”, США)

Одержаний з водних розчинів хлорид магнію утворює ряд кристалогідратів з різним числом молекул кристалізаційної води. При нагріванні кристалогідрати MgCl_2 переходять з однієї гідратної форми в іншу:



Повного зневоднення MgCl_2 при нагріванні на повітрі досягти неможливо, тому що процес дегідратації супроводжується гідролізом хлориду магнію за реакцією:



При $554\text{ }^\circ\text{C}$ починається термічне розкладання гідроксохлориду магнію:



Для запобігання гідратації MgCl_2 необхідна наявність у газовій фазі хлористого водню (об'ємна концентрація HCl 10–12%).

Одержати безводний MgCl_2 безпосередньо з $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ технічно складно через сильну корозію апаратури, великі втрати MgCl_2 при гідролізі. Тому зневоднення карналітів проводять у дві стадії. На першій стадії карналіт зневоднюють у печах киплячого шару на 94–95% при ступені гідролізу MgCl_2 7–8%. Другу стадію зневоднення проводять у хлораторі. У хлораторі сполучені процеси розплавлення карналіту і його хлорування. Хлорування розплавленого карналіту проводять при $750\text{--}820\text{ }^\circ\text{C}$ у присутності відновника – вуглецю. При цьому забезпечується остаточне зневоднення і перетворення MgO у MgCl_2 за реакцією:



Одержаний безводний карналіт, що містить 49–52% MgCl_2 і 0,65–0,80% Mg , надходить на електроліз.

5 Електролітична виплавка магнію

Сутність способу. Властивості електроліту.

Електролітичний магній одержують електролізом розплавленої суміші хлоридів магнію, калію, натрію і кальцію. У хлоридному розплаві в результаті електролітичної дисоціації утворюються катіони металів Mg^{2+} , Na^+ , K^+ і аніони хлору Cl^- .

Під впливом постійного струму на катоді розряджаються тільки катіони Mg^{2+} за реакцією:



Анодний процес зводиться до розряду іонів хлору:



Склад електроліту при електролізі магнію вибирають в залежності від типу сировини. Якщо вихідною сировиною є зневоднений карналіт, що містить хлориди магнію, калію і натрію, то електроліт, як правило, складається в основному з тих же хлоридів. Після процесу електролізу залишається велика кількість відпрацьованого електроліту.

При електролізі хлориду магнію технічного (90–95% MgCl_2) або більш чистого (отриманого при відновленні тетрахлориду титану) в електроліт, крім зазначених компонентів, додають CaCl_2 і BaCl_2 . Ці добавки збільшують густину електроліту і сприяють кращому відокремленню магнію.

Продуктами електролізу є рідкий магній і газоподібний хлор, що збираються у верхній частині електролізера. Ці специфічні особливості процесу обумовлюють необхідність герметизації робочого простору електролізерів з метою запобігання викидів хлору в атмосферу цеху і можливого загоряння магнію при контакті з киснем повітря. Крім того, щоб уникнути зворотного хлорування магнію верхні зони електролізерів, де збираються продукти електролізу, необхідно просторово розділити.

Класифікація магнієвих електролізерів.

Для одержання магнію застосовують два типи електролізерів – діафрагмові і бездіафрагмові.

Сучасний діафрагмовий електролізер складається з окремих електрохімічних комірок, під якими мають на увазі частини об'єму ванни з одним вугільним або графітованим анодом, заповнені електролітом і обмежені з двох сторін сталевими катодами.

Кількість комірок у промислових електролізерах може бути різною і визначається їх одиничною потужністю. Діафрагмові електролізери бувають з бічним, верхнім і нижнім введенням анодів.

Кожна комірка у діафрагмовому електролізері обладнана у верхній частині діафрагмою ковпачкового типу, яка роз'єднує пухирки хлору і краплі магнію і герметизує електролізер. Для запобігання викидів хлору в атмосферу цеху проводять примусове відсмоктування анодного газу.

В бездіафрагмових електролізерах аноди і католи чергуються в загальному об'ємі електроліту. У міжелектродному просторі таких електролізерів виникає спрямована циркуляція електроліту, крапель магнію і пухирків хлору. Переміщаючись нагору цей потік виносить краплі магнію в збірну комірку, відділену від робочих комірок ванни гідравлічним затвором. Гідравлічний затвор утворюється зануреною в розплав електроліту

перегородкою (шторою), що виконує ту ж роль, що і діафрагма в діафрагмових електролізерах.

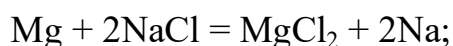
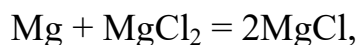
У бездіафрагмових електролізерах робочий простір більш насичений електродами, ніж у діафрагмових. З цієї причини їхня продуктивність у розрахунку на 1 м^3 об'єму електроліту в 1,4–1,5 рази. Перехід на бездіафрагмові електролізери дозволив підвищити струмове навантаження на електролізер до 150 кА і більше, знизити енергетичні витрати, поліпшити умови праці обслуговуючого персоналу і закласти основи для створення безперервного автоматизованого процесу.

Електроліз магнію проводять при температурі 680–720 °С и анодній густині струму 0,4–0,8 А/см². Магній, що утворюється при цьому, спливає на поверхню електроліту і видаляється з ванни 1 раз за добу вакуум-ковшем.

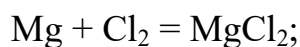
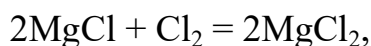
Механізми втрат магнію при електролізі.

Основною причиною втрат магнію є взаємодія магнію, що виділився, з хлором. Схеми взаємодії можуть бути різними:

– розчинення магнію в електроліті:



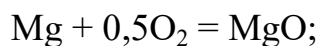
– взаємодія розчиненого і металевого магнію з анодним хлором:



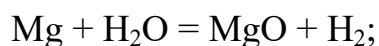
– тимчасова відсутність катодного потенціалу на металі – магній, що плаває на поверхні електроліту, втрачає зв'язок з катодом, що полегшує розчинення магнію.

Істотний внесок у загальну суму втрат вносить окислення магнію киснем:

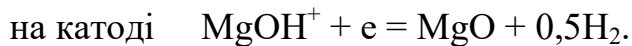
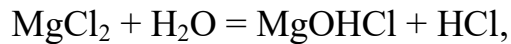
– пряма взаємодія магнію з киснем:



– взаємодія Mg з парами води, що є в атмосфері:

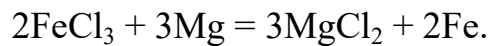


– взаємодія магнію з водою, розчиненою в електроліті:

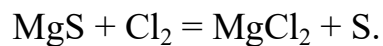
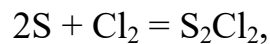
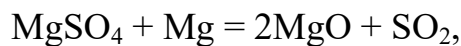
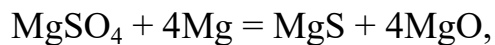
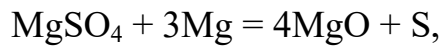


Катод покривається плівкою оксиду магнію. Краплі магнію, що зважені оксидом магнію, тонуть і приєднуються до шламу.

Домішки заліза і марганцю в електроліті також збільшують втрати магнію:



При наявності в електроліті сульфату магній відновлює його за реакціями:



Хід всіх цих реакцій спричиняє пасивацію катода й утворення «піни». Відбувається поляризація катода, напруга на електролізері підвищується і знижується вихід магнію за струмом. Всі ці процеси припиняються при зменшенні вмісту сульфат-іонів до 0,05–0,01%.

Основні техніко-економічні показники роботи сучасних магнієвих електролізерів:

напруга на електролізері, В	4,4–6,4
витрата електроенергії, кВт·год./кг магнію	15,0–16,5
вихід за струмом, %	82–86
одержання магнію з 1 м ² площі череня печі, кг/добу	60–120