AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ

Metalurgia Metali Nieżelaznych

Wykład 12

Autorzy:
prof. dr hab. inż. Jan Wypartowicz
prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki
dr inż. Paweł Drożdż
dr inż. Ryszard Stachura

Metalurgia magnezu

Srebrzysto-biały metal.
Gęstość 1.738 g/cm^3 w temperaturze pokojowej.
Gęstość ciekłego magnezu w temperaturze topnienia 650 ^{0}C 1.585 g/cm^3.
Temperatura wrzenia 1090 ^{0}C .

Magnez utlenia się łatwo na powietrzu, lecz warstwa tlenku zapobiega dalszemu utlenianiu.
Temperatura zapłonu poniżej 500 °C .
Temperatura płomienia ok. 2200 °C .
W rozdrobnieniu (folia, proszek) jest łatwopalny. Paląc się daje jaskrawobiałe światło.

Reaguje z wodą w temperaturze pokojowej z wydzieleniem wodoru.

Zastosowanie

Magnez jest trzecim (po stali i aluminium) metalem na materiały konstrukcyjne.
Stosowany w konstrukcji samochodów, szczególnie koła i części silników. BMW 325i z 2006 r. - nowe stopy na bazie Mg o podwyższonej odporności na pełzanie.
W stopach dla lotnictwa i astronautyki (niska masa).
Bardzo chętnie stosowany w urządzeniach elektronicznych (korpusy note-booków, tel. komórkowych, aparatów fotograficznych).
Do odtleniania stali.
Jako reduktor w metalurgii tytanu i uranu.
Szereg związków magnezu ma zastosowanie w medycynie i w technologii chemicznej.
Jony magnezowe są bardzo ważne dla funkcjonowania organizmu.

Magnez jest ósmym co do ilości pierwiastkiem w skorupie ziemskiej (2.1 %).

Minerały:

Dolomit – $CaCO_3 \cdot MgCO_3$
Magnezyt – $MgCO_3$
Brucyt – $Mg(OH)_2$

Karnalit – $MgCl_2 \cdot KCl \cdot xH_2O$
Kiseryt – $MgSO_4 \cdot H_2O$
Bischofit – $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$

Krzemiany: oliwin $MgFe(SiO_4)_2$ i forsteryt Mg_2SiO_4 nie są na razie używane do produkcji magnezu.

Woda morska i niektóre wody podziemne.
Woda morska zawiera 0.13 % Mg, woda Morza Martwego 3.4 %, a solanka z kopalni soli potasowych w Niemczech 8.5 %.

Produkcja magnezu w r. 2006 (Mg)

Chiny	**534 000**
Kanada	**50 000**
USA	**50 000 (?)**
Rosja	**50 000**
Izrael	**24 500**
Kazachstan	**21 000**
Brazylia	**6 000**
Ukraina	**2 200**
Razem światowa produkcja	**740 000**

Cena magnezu ok. 1900 USD/Mg

Na skalę przemysłowa magnez jest produkowany przez:
- Elektrolizę stopionego chlorku magnezu,
- Metalotermiczną redukcję krzemem.

Możliwa jest jeszcze elektroliza tlenku magnezu rozpuszczonego w stopionych fluorkach, lecz nie jest stosowana z dwóch powodów:
- niska rozpuszczalność MgO we fluorkach,
- trudności w odbieraniu wydzielonego magnezu.

Elektroliza wodnego roztworu chlorku magnezu daje w wyniku wodór, a nie magnez.

<u>Redukcja węglem</u> również nie jest stosowana przemysłowo z powodu:
- wysokiej temperatury koniecznej do zajścia reakcji (do 2000 ^{0}C)
- konieczności szybkiego chłodzenia par magnezu, by się nie utlenił.

Przygotowanie materiału do elektrolizy

A. Chlorowanie tlenku magnezu i magnezytu $MgCO_3$.

<u>Proces Norsk Hydro</u>

Tlenek magnezu uzyskany przez odparowanie wody morskiej i wyprażenie pozostałości jest mieszany z węglem i solanką $MgCl_2$ na talerzu obrotowym.

Powstają grudki o wymiarach 5 – 10 mm, zawierające po lekkim wysuszeniu 50 % MgO, 15 – 20 % $MgCl_2$, 15 – 20 % H_2O, 10 % węgla oraz nieco chlorków metali alkalicznych.

Grudki chlorowane są w pionowym piecu ogrzewanym oporowo przy użyciu kawałkowatego węgla. Na tej warstwie oporowej znajdują się grudki, które reagują z chlorem w temperaturze 1000 – 1200 ^{0}C.

Główne reakcje:

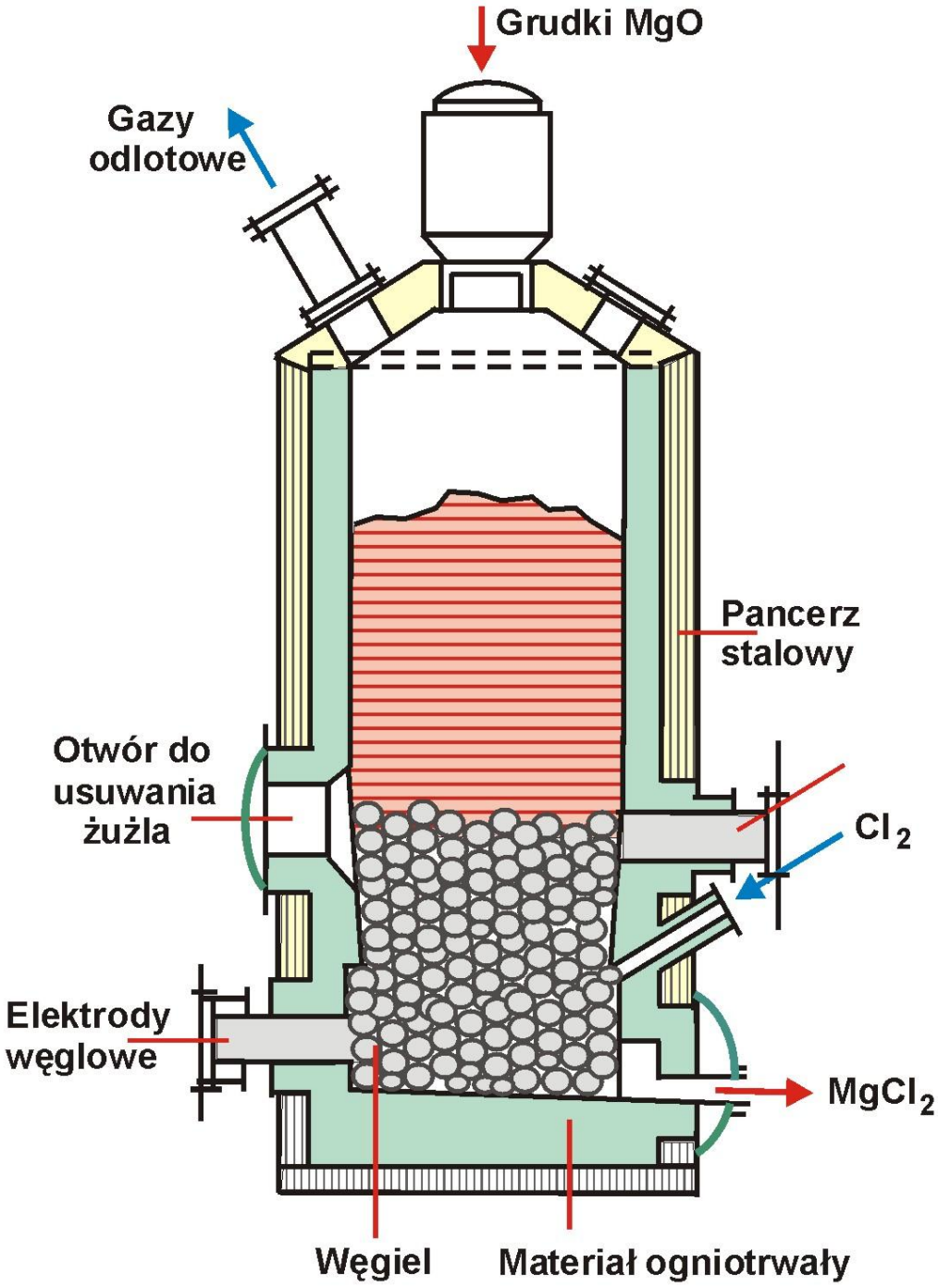
$$2\ MgO + C + 2\ Cl_2 = 2\ MgCl_2 + CO_2$$
$$Cl_2 + C + H_2O = 2\ HCl + CO$$
$$MgO + 2\ HCl = MgCl_2 + H_2O$$

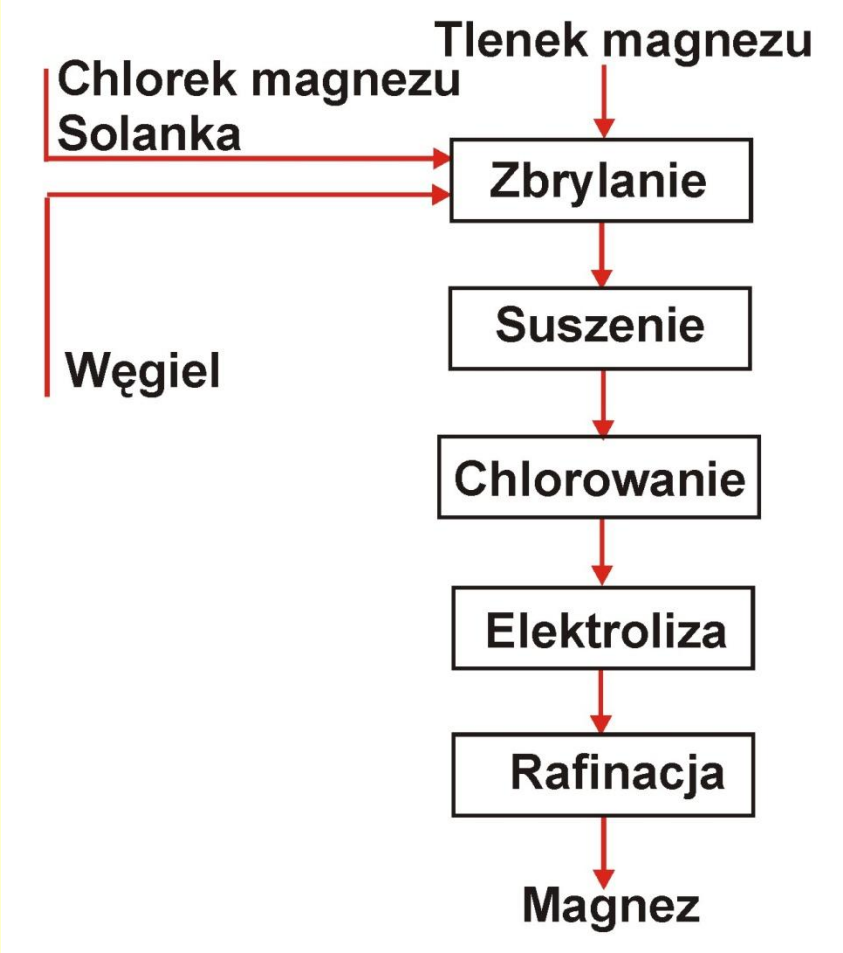
Stopiony chlorek magnezu zbiera się w dolnej części pieca, skąd jest przewożony w zamkniętych pojemnikach do elektrolizy.

Wydajność procesu (liczona dla magnezu) wynosi 90%. Zużycie węgla 0.45 t/t magnezu. Bezwodny $MgCl_2$ zawiera:
- poniżej 0.1 % MgO, 0.1 % C, 0.1 % SiO_2.

Piec produkuje 1800 – 2000 t rocznie w przeliczeniu na magnez.

Proces Norsk Hydro





Proces MagCan

Naturalny gruboziarnisty (> 6 mm) magnezyt z Kolumbii Brytyjskiej ładowany jest do reaktora (podobny do poprzedniego) Chlor z elektrolizy zmieszany ze świeżym chlorem i tlenkiem węgla (z generatora gazowego) jest wprowadzany do reaktora od dołu.

Generator gazu pracuje na koksie naftowym o wielkości ziaren powyżej 6 mm.

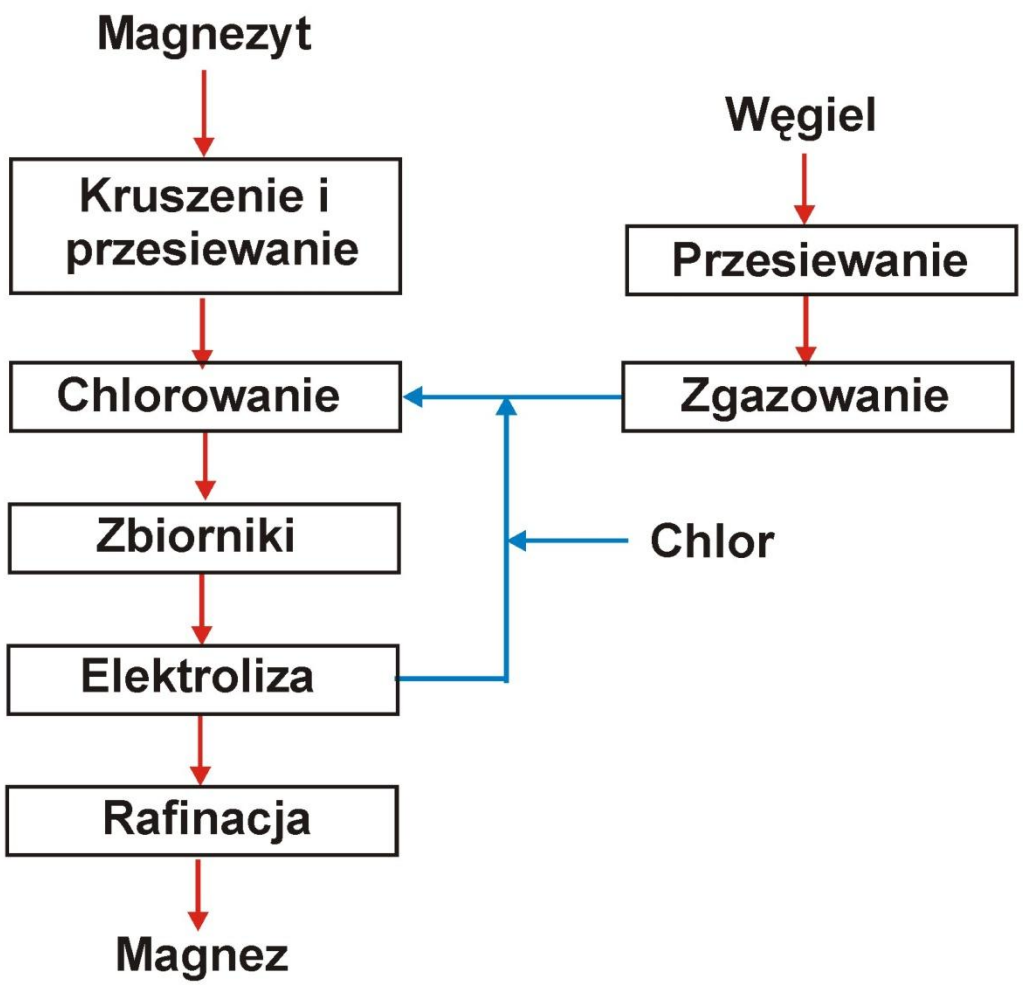
Gazy reagują z podgrzanym magnezytem, tworzącym górną warstwę w piecu. Główne reakcje:

$$MgCO_3(s) + CO(g) + Cl_2(g) = MgCl_2 + 2\ CO_2(g)$$

$$CO_2(g) + O_2(g) + 3\ C(s) = 4\ CO(g)$$

Temperatura w strefie reakcji wynosi 1010 ^{0}C.

Ciekły chlorek magnezu o temp. 800 ^{0}C jest spuszczany z reaktora i przelewany do zbiorników, gdzie dodawane są granulowane chlorki sodu i potasu.



Powstaje w ten sposób surowiec do elektrolizy.

Proces wymaga czystego magnezytu.
Na 1 t wyprodukowanego magnezu zużywa się:
1 t chloru,
0.55 t koksu,
0.5 t tlenu
4.3 t magnezytu.

B. Przerób wodnych roztworów chlorku magnezu

<u>Proces Norsk Hydro</u>

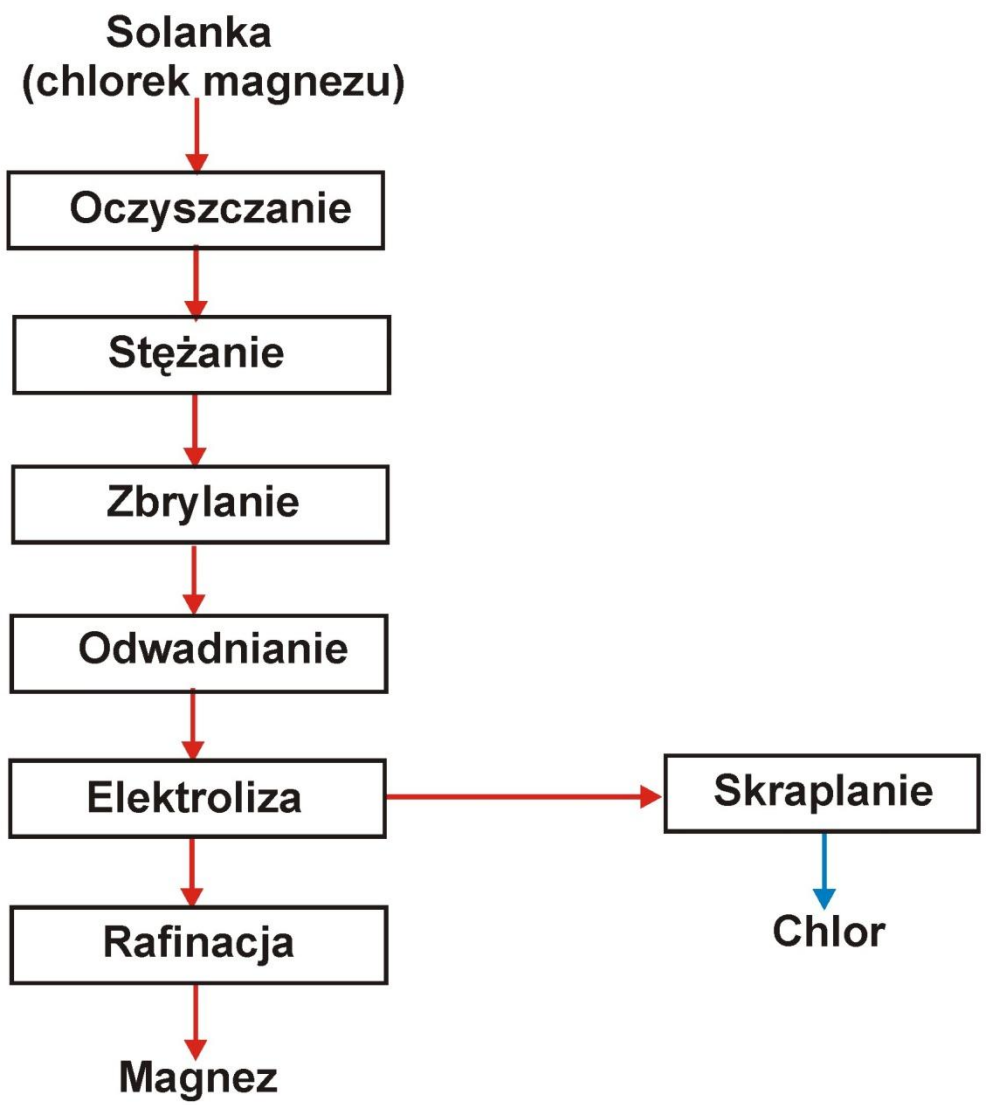
Surowcem jest a) solanka otrzymana jako odpad przy produkcji potasu w Niemczech o średnim składzie: 33 % $MgCl_2$, 1.08 % $MgSO_4$, 0.5 % NaCl i 0.2 % KCl; b) solanka otrzymana przez rozpuszczanie magnezytu w kwasie solnym.

Solanka jest traktowana siarczkiem sodu, chlorkiem wapnia i chlorkiem baru, aby usunąć siarczany i metale ciężkie przez strącanie i filtrację.

Oczyszczony roztwór jest podgrzewany i zagęszczany przez odparowanie wody do ok. 50 % $MgCl_2$, a następnie dalej odparowywany aż do powstania bryłek.

Ostatni etap odwadniania w warstwie fluidyzacyjnej przy pomocy gorącego powietrza w temp. 180 ^{0}C, a następnie gazowego chlorowodoru w 300 – 400 ^{0}C.

Proces Norsk Hydro



Bryłki $MgCl_2$ zawierające do 0.1 % MgO są transportowane pneumatycznie do elektrolizera.

Chlorowodór jest oczyszczany i zawracany do procesu.

Uzysk magnezu w procesie przekracza 97 %.

<u>Proces National Lead Industries</u>

Magnez jest wytwarzany z wody słonego jeziora (Great Salt Lake) w stanie Utah (USA).

Woda zawiera: 0.5 – 1% Mg, 0.8 % SO_4^{2-} , 3 % Na, 0.25 % K.

Używa się też wody morskiej jako surowca.

Odparowywana jest (częściowo) działaniem słońca w odkrytych zbiornikach;

- Osad składa się z KCl, NaCl oraz niewielkiej ilości karnalitu $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$.

- Solanka zawiera 7.5 % Mg, 4 % SO_4^{2-} i poniżej 1 % K i Na.

Jony siarczanowe w solance są wiązane przy pomocy roztworu chlorku wapnia.

Bor usuwa się przez ekstrakcję w nafcie (stężenie obniża się z 500 do 3 ppm).

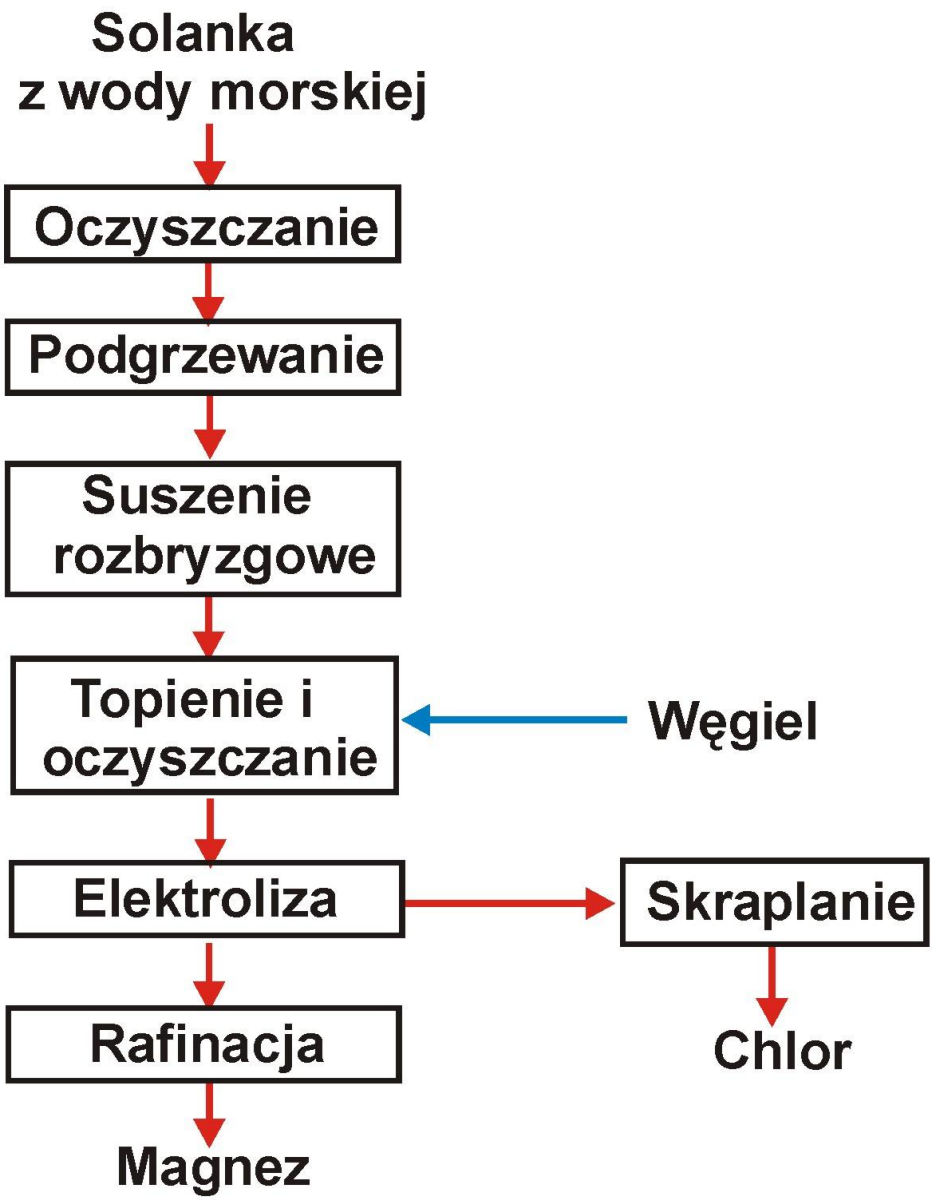
Solanka jest następnie suszona przez rozpylanie w gorących gazach odlotowych.

Wysuszony proszek zawiera jeszcze 4% wody i 4% MgO. Podlega on topieniu w reaktorze ogrzewanym elektrycznie z dodatkiem węgla i gazowego chloru - usuwanie wody, bromu (np. NaBr), siarczanów, glinu i metali ciężkich.

W drugim reaktorze następuje dalsza rafinacja przy pomocy węgla i chloru w temp. 830 °C do zawartości MgO 0.05 %.

Gazy z rafinacji przetwarzane są działaniem mleka wapiennego na chlorek wapnia, służący do usuwania jonów siarczanowych.

Chlorek magnezu (95 % $MgCl_2$, < 0.1 % MgO, < 0.01 % SO_4^{2-}, reszta – chlorki sodu i potasu) poddawany jest elektrolizie.



Proces National Lead Industries

Elektroliza

Stopiony chlorek magnezu rozpuszczony w chlorkach metali I i II grupy podlega elektrolizie.

$MgCl_2(l) = Mg(l) + Cl_2(g)$

Katody są stalowe, a anody grafitowe.
Odległość między elektrodami 3 – 12 cm.
Gęstość prądu 2000 – 8000 A/m^2.
Zawartość $MgCl_2$ w elektrolicie 8 – 20 %.

$BaCl_2$ jest dodawane dla zwiększenia gęstości elektrolitu, który tworzy dolną warstwę.
LiCl podnosi przewodnictwo elektrolitu oraz obniża gęstość.
Elektrolity LiCl-KCl oraz LiCl-NaCl tworzą górną warstwę, a magnez dolną.

Skład i własności elektrolitów

Skład elektrolitu , %	T. topn. ^0C	Gęstość t/m^3	Przewodność S/m
$MgCl_2$ 5 -12, KCl 70 -78, NaCl 12 -16	650	1.6	183
$MgCl_2$ 10, KCl 40, NaCl 50	625	1.625	200
$MgCl_2$ 8 – 16, 0 – 10 KCl, NaCl 35–45, $CaCl_2$ 30-40	575	1.78	200
$MgCl_2$ 10, KCl 20, LiCl 70	550	1.5	420
$MgCl_2$ 10, NaCl 20, LiCl 70	560	1.521	448
$MgCl_2$ 10, KCl 20, NaCl 50, $BaCl_2$ 20	686	1.8	217
Magnez	650	1.58	

Rozpuszczalność magnezu w elektrolitach jest rzędu 0.005 % i rośnie ze wzrostem temperatury. Przy cięższym elektrolicie magnez wydziela się na katodzie w postaci kropelek, które wypływają tworząc warstwę Mg na powierzchni elektrolitu.

Zanieczyszczenia w elektrolicie pasywują katodę oraz utrudniają koalescencję kropelek magnezu i ich wypływanie.

Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń elektrolitu, ppm

MgO	C	H_2O	Mn	Fe	S	Si	P	B
2000	1500	1000	600	200	100	100	50	10

Standardowe napięcia rozkładowe w temp. 750 ^{0}C (V).

$MgCl_2$	NaCl	KCl	LiCl	$CaCl_2$	$BaCl_2$
2.51	3.22	3.27	3.30	3.33	3.40

Magnez i chlorek magnezu łatwo reagują z tlenem. Powstający MgO słabo rozpuszcza się w elektrolicie, ale tworzy warstewkę na katodzie, co podnosi opór elektryczny. Tlenek magnezu tworzy z zaadsorbowanym elektrolitem i kuleczkami magnezu zgary, które opadaja na dno elektrolizera i muszą być okresowo usuwane.

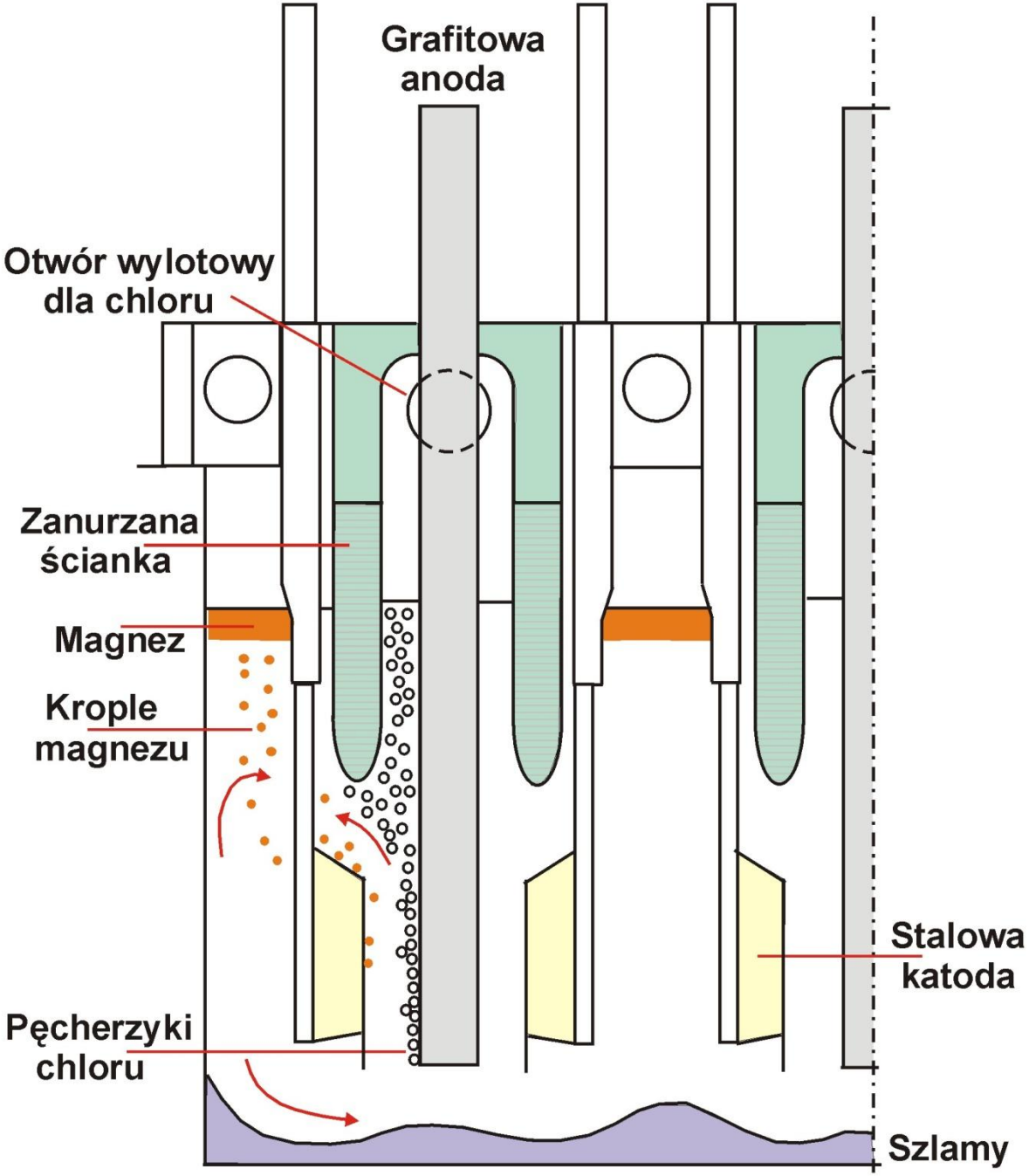
Na 1 t magnezu wydziela się 2.7 – 2.8 t chloru. Elektrolityczny magnez ma czystość powyżej 99.8 %.

Elektrolizer IG Farben (Rosja, Chiny, USA) jest wyłożony cegłą ogniotrwałą i podzielony na 4 – 6 części przy pomocy częściowo zanurzonych przegród. 3 – 5 grafitowych anod jest chłodzonych wodą lub powietrzem.

Katody są stalowe. Chlor zbiera się w przestrzeniach anodowych, a magnez w katodowych.

Zużycie anod 15 – 20 kg/t Mg.
Zużycie energii 16 – 18 MWh na 1 t Mg.

Elektrolizer IG



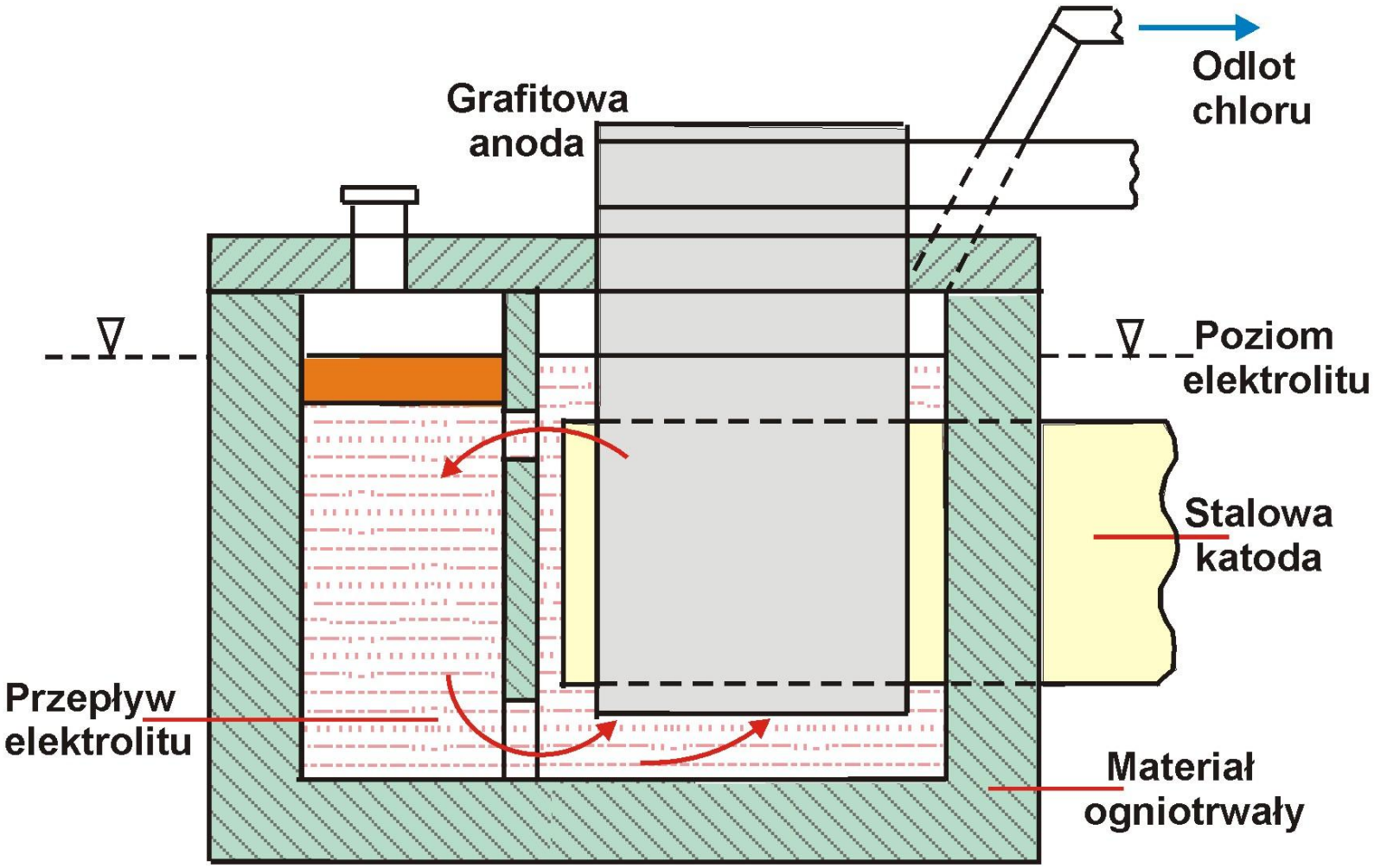
Elektrolizer Norsk Hydro składa się z dwóch komór: w jednej odbywa się elektroliza, a w drugiej zbiera się magnez.

Anody i katody są w postaci płyt. Anody wprowadzone są przez górną pokrywę, a katody przez boczną ścianę.

Elektrolit cyrkuluje w płaszczyźnie równoległej do powierzchni elektrod.

Magnez z komory jest odsysany próżniowo.
Zużycie energii 12 – 14 kWh na 1 t Mg.

Elektrolizer Norsk Hydro



<u>Elektrolizer Dow</u>

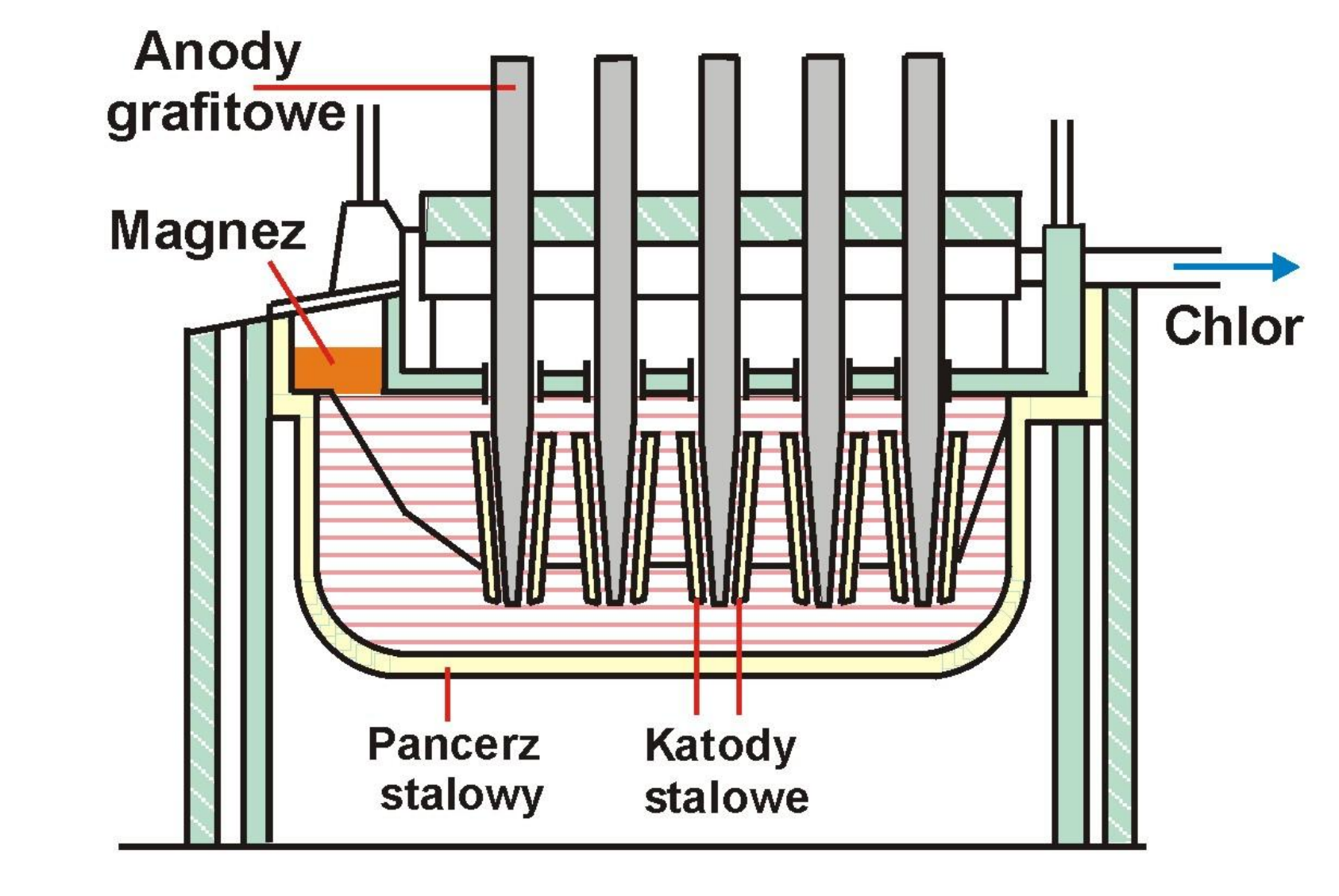
Wsadem jest częściowo uwodniony chlorek magnezu ($MgCl_2 \cdot 1.5H_2O$). Grafitowe cylindryczne anody są obniżane w miarę zużycia.

Stożkowe katody stalowe są przyspawane do stalowej misy elektrolizera.

Woda zawarta we wsadzie częściowo odparowuje, a częściowo reaguje z chlorem tworząc HCl lub z grafitem, tworząc CO lub CO_2.

Zużycie grafitu 60-70 kg/t Mg.
Wysokie zużycie energii elektrycznej (ponad 30 kWh/t Mg).

Elektrolizer Dow



Redukcja metalotermiczna

W warunkach przemysłowych przy pomocy żelazokrzemu.

Surowcem jest prażony dolomit MgO·CaO, czasem wzbogacony prażonym magnezytem MgO.

$$2\ CaO(s) + 2\ MgO(s) + Si(s) = 2\ Mg(g) + CaSiO_4$$

Reakcja jest silnie endotermiczna.
Temperatura wrzenia magnezu pod ciśnieniem 1 atm wynosi 1800 ^{0}C.
Procesy przemysłowe przebiegają w niższych temperaturach 1200 – 1500 ^{0}C (by nie zużywać wyłożenia), za to pod próżnią.

Wszystkie procesy redukcji są prowadzone <u>metodą porcjową</u>.

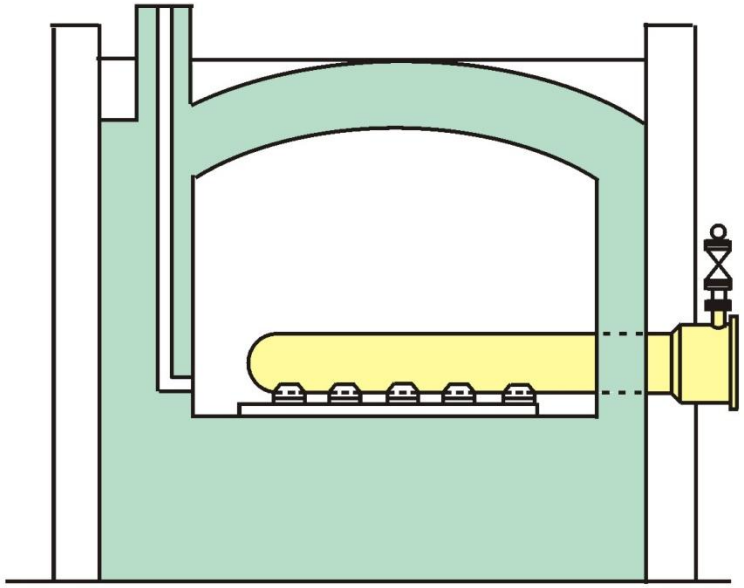
<u>Proces Pidgeon</u> w stalowych retortach (Kanada, Japonia).

Wsad: brykiety z rozdrobnionego wyprażonego dolomitu i drobnokawałkowy żelazokrzem (75 – 90 % Si) w stosunku stechiometrycznym 2:1.
Zewnętrzne ogrzewanie do 1200 ^{0}C, proces pod ciśnieniem ok. 13 Pa (10^{-4} atm).

Retorty mają długość 3 m i średnicę 0.27 m.
Pary magnezu kondensują w chłodnym końcu retorty.

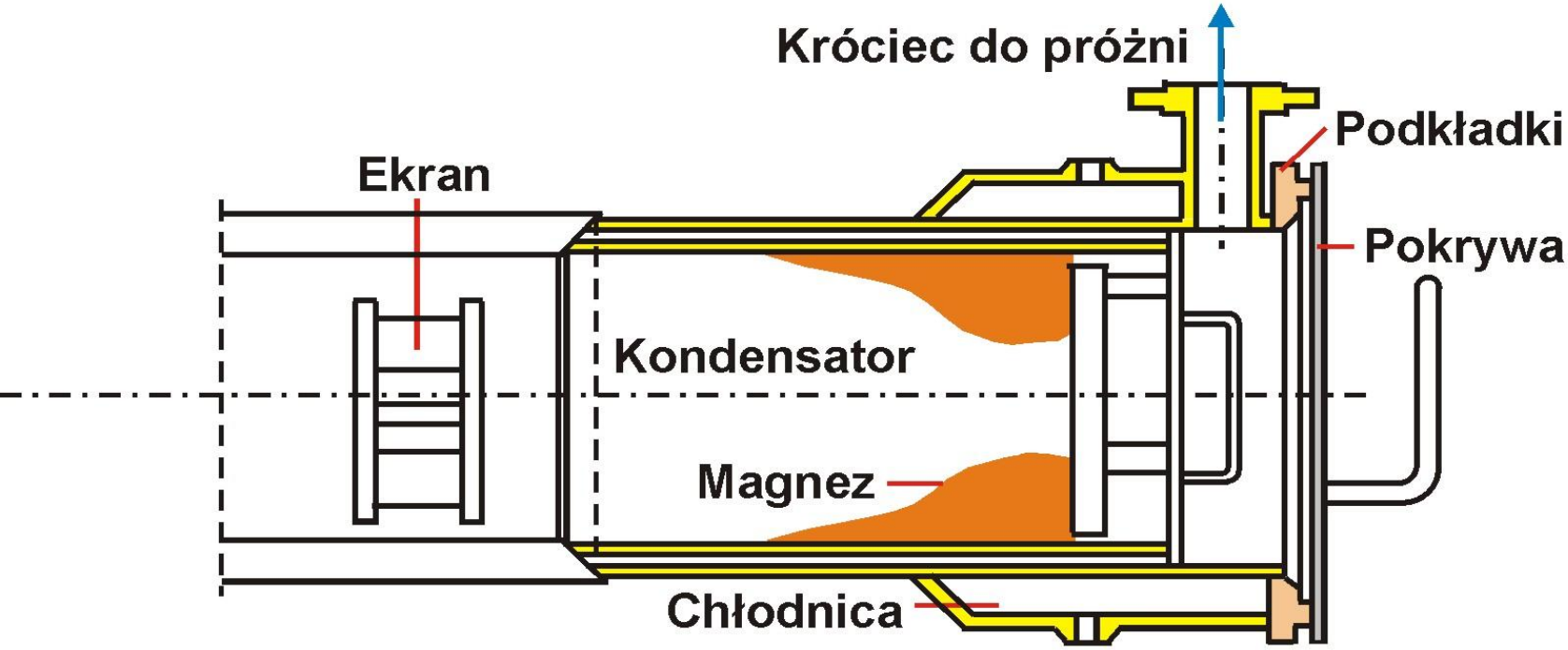
<u>Proces Bolzano</u> (Włochy, Brazylia)

Wsadem są brykiety z prażonego dolomitu oraz żelazokrzemu, ładowane na stelażu, który również posiada obwód elektryczny do wewnętrznego ogrzewania oporowego.

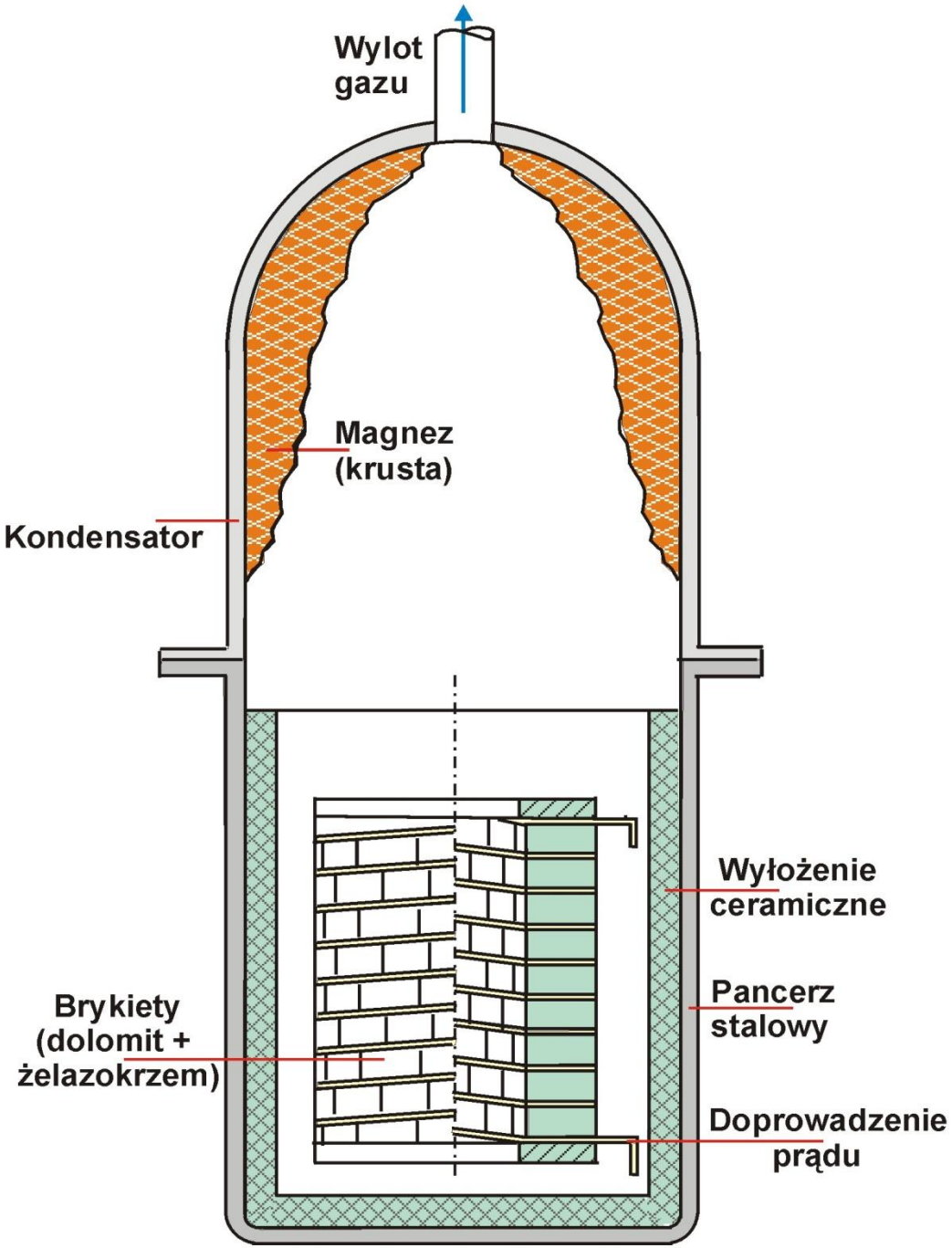


Metalurgia Metali Nieżelaznych
W. 12.

Schemat procesu Pidgeon



Proces Bolzano

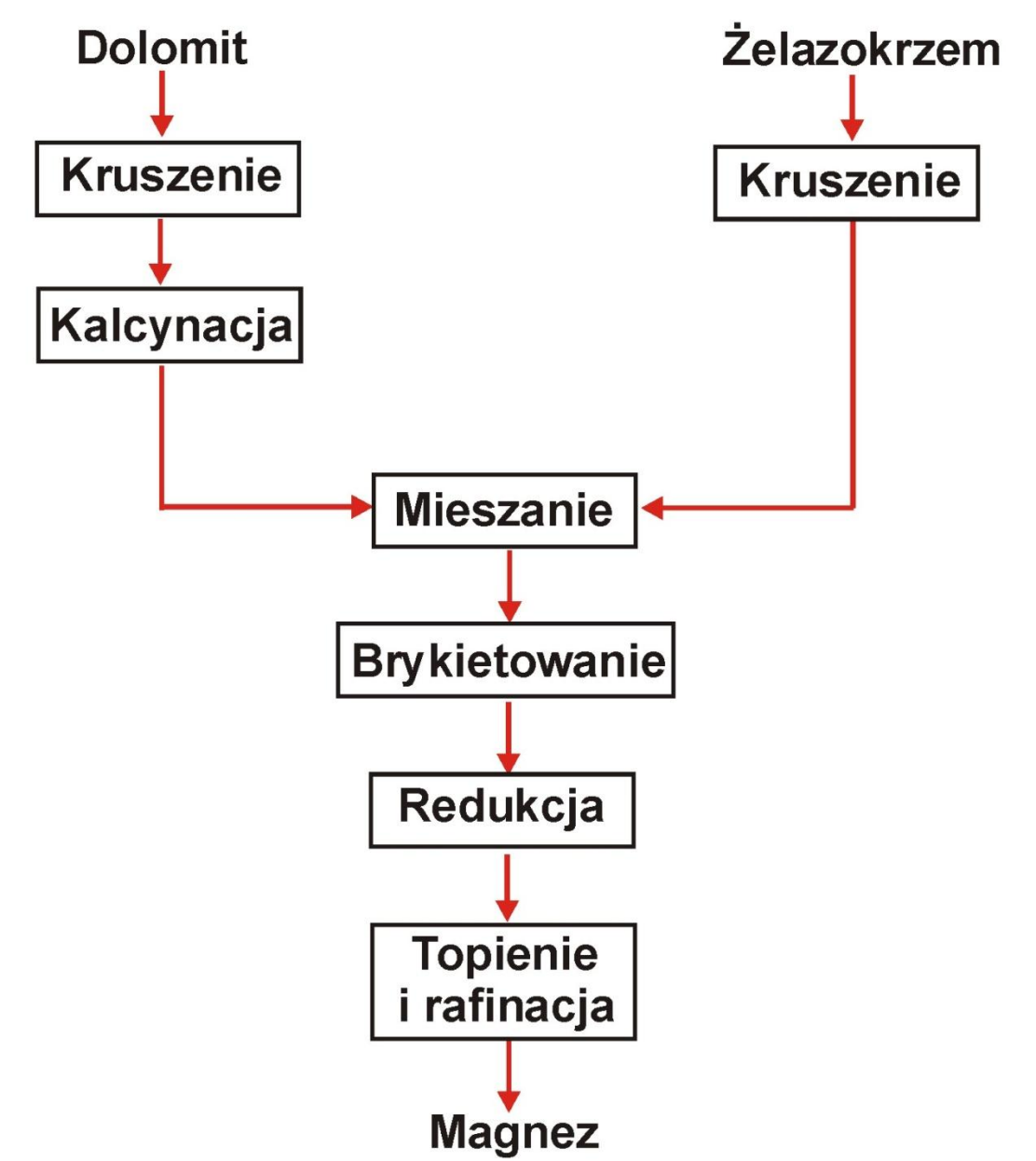


Proces przebiega w temp. 1200 ^{0}C pod ciśnieniem niższym niż 400 Pa. Pary magnezu kondensują w temperaturze 400 – 500 ^{0}C wewnątrz kondensatora chłodzonego wodą.

Reaktor produkuje 2 t Mg/24 h.

Na wyprodukowanie 1 t Mg zużywa się:
5 – 5.2 t prażonego dolomitu,
0.7 t żelazokrzemu (78 % Si),
7 – 7.3 MWh

Otrzymuje się magnez czystości 99.98 – 99.99 %



Proces Pidgeon i Bolzano

<u>Proces Magnetherm</u> (Francja, USA, Japonia).

Podstawowa reakcja (endotermiczna):

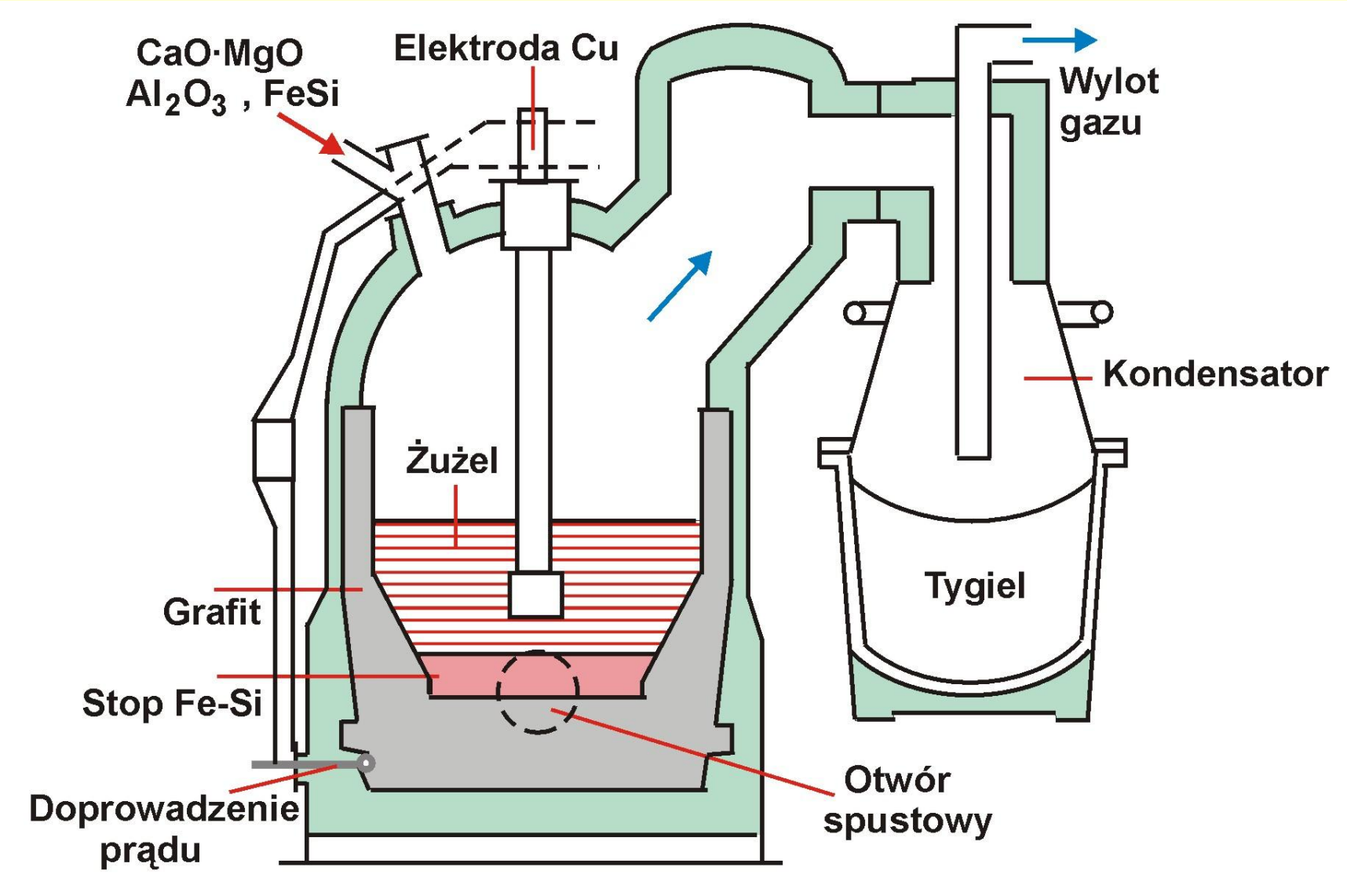
$$2CaO\cdot MgO(s) + Al_2O_3(s) + FeSi(s) = Ca_2SiO_4\cdot Al_2O_3(l) + Fe(l) + Mg(g)$$

Żużel Ca_2SiO_4 tworzący się w procesach Pidgeon i Bolzano ma temperaturę topnienia blisko 2000 °C i jest stały w temperaturze procesu (1200 °C).

Dodatek Al_2O_3 powoduje obniżenie temperatury topnienia żużla, która wynosi 1550 – 1600 °C. Żużel w procesie jest częściowo ciekły (zawiera ok. 40 % stałego Ca_2SiO_4).

Reaktor ogrzewany jest elektrycznie.
Reakcja powstawania Mg przebiega w górnej warstwie żużla, który zawiera 50 % Ca_2SiO_4, 18 % Al_2O_3, 14 % MgO i 18 % CaO. W niższych warstwach żużla reakcja jest hamowana ciśnieniem hydrostatycznym

Proces Magnatherm



Ciśnienie w agregacie wynosi 0.4 – 0.67 kPa.

Zużyty żużel (o obniżonej zawartości Mg) oraz zużyty żelazokrzem (20 % Si) spuszczany jest z pieca dwa razy na dobę.

Głównymi zanieczyszczeniami magnezu są: Mn – 0.04 %, Si – 0.03 %, Fe - 0.01 %, Zn – 0.007 %, Cu – 0.005 %.

Produkcja 1 t magnezu wymaga:

5.7 t prażonego dolomitu,
0.75 t boksytu,
0.65 t żelazokrzemu (77 % Si)

poniżej 9 MWh energii.

Rafinacja magnezu

Szczególnie szkodliwe są cząstki wtrąceń niemetalicznych: tlenków, azotków, węglików i chlorków.

Obniżają one odporność na korozję oraz własności mechaniczne.

Przy topieniu oraz w celu rafinacji stosuje się stopione sole:

$CaCl_2$, NaCl, KCl, $MgCl_2$, CaF_2, a także MgO, które pomaga wiązać wtrącenia niemetaliczne.

Rafinację prowadzi się w piecach o wyłożeniu ceramicznym lub zbiornikach ze stali o pojemności 2 – 25 t.

Podczas odlewania powierzchnia magnezu musi być chroniona, najczęściej przy pomocy helu lub argonu.