

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра металургії
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

групі металургій
(рівень вищої освіти)

на тему "Аналіз технології електрометалургійного виробництва мартену"

Виконав: студент II курсу, групи 8.1369-МКМЗ
спеціальності 8.136 металургій
(код і назва спеціальності)

спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

освітньої програми металургій
(назва освітньої програми)

Колькович металургій
(ініціали та прізвище)

Керівник К.Т.Н. доц. Волер Р.М.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.т.н. проф. Труцьков Д.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут _____
Кафедра металургії
Рівень вищої освіти Другий магістерський
Спеціальність 8.436 металургія
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)
Освітня програма металургія кольорових металів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

« 01 » 09 2020 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Бухковському Артуру Станіславовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проєкту) „Аналіз технології електричного виробництва міді“

керівник роботи к.т.н. доц. каф. металургії Волер Р.М.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 9 » 10 2020 року № 1568-С

2 Строк подання студентом роботи 01.12.2020

3 Вихідні дані до роботи метод виробництва електричного металу, періодичні видання, монографії.

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ Загальна частина Технічна частина
Додаткова частина Охорона праці

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
Мета роботи, завдання, схема аналізу електричного металу, промисловий електролизер, схема катоду, схема катоду, верньєрні заміри температур

6 Консультанти розділів роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|--------|---|----------------|------------------|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| 1 | Григорук Валер Р.М. | | |
| 2 | Григорук Валер Р.М. | | |
| 3 | Григорук Валер Р.М. | | |
| 4 | Григорук Валер Р.М. | | |
| | | | |
| | | | |

7 Дата видачі завдання 01.09.2020

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітка |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------|----------|
| 1 | Аналітична частина | 01.10.20 | вик. |
| 2 | Теоретична частина | 01.11.20 | вик. |
| 3 | Дослідницька частина | 01.12.20 | вик. |
| 4 | Оформлення праці | 15.11.20 | вик. |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Студент А.С. Бутковський
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту) Р.М. Валер
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер Р.М. Валер та _____
(підпис) (ініціали) прізвищ

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 78 с., 8 табл., 20 рис., 26 джерел.

ЕЛЕКТРОЛІЗЕР, ХЛОРИД МАГНІЮ, ЕЛЕКТРОД, КАРНАЛІТ,
МАГНІЙ.

Тема кваліфікаційна робота: Аналіз технології електролітичного виробництва магнію.

Мета роботи - збільшення продуктивності електролізера і продовження терміну служби анодів.

Методи досліджень - інтенсифікація виробництва магнію за рахунок примусового охолодження анодних головок водою. Використанні сучасні методи статистичної обробки експериментальних даних з використанням прикладних комп'ютерних програм.

У першому розділі розглянуто методи виробництва, використання та основні властивості магнію. Показано технологічні особливості виробництва магнію електролітичним способом.

У другому розділі наведено основні матеріали що використовували під час досліджень та вимоги до них.

У третьому розділі наведено дослідження інтенсифікації процесу електролізу магнію за рахунок примусового охолодження анодних головок.

У розділі “Охорона праці та техногенна безпека ” розглянуто основні шкідливі та потенційно небезпечні чинники при проведенні досліджень, а також розроблені заходи що до їх усунення.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ВСТУП | 7 |
| 1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА | 10 |
| 1.1 Властивості магнію та його сплавів..... | 10 |
| 1.2 Виробництво магнію | 12 |
| 1.3 Домішки при отриманні магнію..... | 13 |
| 1.4 Магній в металургії..... | 14 |
| 2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА | 17 |
| 2.1 Характеристика сировини і матеріалів | 17 |
| 2.2 Підтримка електролізера сировиною та сольовими добавками..... | 19 |
| 3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА | 25 |
| 3.1 Підвищення продуктивності та терміну служби електролізера. | 25 |
| 3.2 Залежність температури анодних головок від режиму охолодження анода | 38 |
| 3.2.1 Залежність теплотіопом теплоносієм від режиму охолодження анода | 41 |
| 3.2.2 Динаміка зміни температури електроліту в залежності від зміни параметрів відводу тепла теплоносієм | 44 |
| 3.2.3 Результати експлуатації електролізерів з водяним охолодженням анодів..... | 47 |
| 3.3 Термодинамічний аналіз процесів, що протікають при завантаженні сировини в електроліт | 50 |
| 3.4 Склад електроліту..... | 55 |
| 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА..... | 67 |
| 4.1 Охорона праці при проведенні досліджень на виробництві магнію ... | 67 |
| 4.2 Санітарія й гігієна | 68 |
| 4.2.1 Перелік основних шкідливих факторів і речовин..... | 68 |

| | |
|---|----|
| 4.2.2 Спецодяг, що видається робітникам | 71 |
| 4.3 Вентиляція | 72 |
| 4.4 Електробезпека..... | 72 |
| ВИСНОВКИ..... | 74 |
| ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ..... | 76 |

ВСТУП

Актуальність теми. Інтерес до магнієвої промисловості, викликаний постійним збільшенням обсягу світового споживання магнію, обумовлений тим, що легкі магнієві сплави знаходять все більш широке застосування в авіації, автомобілі та приладобудуванні та інших областях техніки. Основним способом виробництва магнію в світі довгий час залишається електролітичний. На думку аналітиків попит на магній в наступному десятилітті буде зростати на 4 - 10% в рік. Для того щоб електролітична технологія виробництва магнію залишалася конкурентоспроможною, необхідно значне зниження експлуатаційних витрат. Інтенсифікація процесу електролізу магнію, тобто збільшення питомої продуктивності електролізера, дозволить не тільки помітно знизити капітальні вкладення, але і витрати на обслуговування і капітальний ремонт електролізерів.

– **Мета і задачі роботи.** Аналіз різних технологічних і конструктивних заходів, спрямованих на інтенсифікацію електролізерів.

– Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

– визначення параметрів роботи електролізера - температури анодних пластин, теплотістої теплоносієм і меж регулювання теплового балансу - в залежності від режиму охолодження анодів;

– визначення оптимальних умов отримання магнію на катоді.

– Підвищення продуктивності та терміну служби електролізера

Об'єкт дослідження – електролітичне отримання магнію в біполярних електролізерах із хлоридних розплавів.

Об'єкт дослідження – електролітичне отримання магнію з оборотного хлористого магнію титанового виробництва і карналіту безводного

Предмет досліджень – фізико-хімічні властивості ведення процесу електролізу розплавленої хлормагнієвої сировини (оборотного хлористого

магнію титанового виробництва і карналіту безводного), основною складовою якого є хлорид магнію.

Методи досліджень – експлуатація електролізерів з водяним охолодженням анодних пластин, регулювання теплового режиму електролізера за допомогою зміни теплотіпому теплоносієм.

Новизна одержаних результатів. Основні висновки і положення, що характеризують наукову новизну роботи полягають у наступному.

1. Встановлено межі теплового регулювання електролізерів за допомогою зміни режиму водяного охолодження і визначена динаміка зміни температури електроліту в залежності від зміни параметрів відводу тепла теплоносієм.

2. Отримано залежність теплотіпому з анодів електролізера від середньої температури води в кесонах в межах, характерних для роботи промислових електролізерів.

3. Розроблено електрохімічний метод оцінки якості глибоко зневодненого карналіту, що дозволяє визначити термін служби анодів за складом анодного газу в залежності від концентрації кисневмісних домішок в сировині для різних типів електролізерів.

4. Визначено оптимальні умови отримання магнію електролізом хлоридних розплавів на біполярних електродах. Визначено взаємозв'язок між щільністю струму, температурою, складом електроліту і виходом по току магнію при виділенні магнію на графітовому катоді.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Встановлено, що застосування системи водяного охолодження анодних пластин дозволяє підвищити питому продуктивність електролізера на 60%, знизити тепловиділення в цех з анодних пластин більш ніж в 7 разів, знизити питомі витрати графіту в 4 рази, підвищити вихід по струму на 2,4%;

2. Запропоновано технологію з використанням системи індивідуального водяного охолодження електролізерів, що дозволяє ефективно регулювати температурний режим електролізера;

Особистий внесок дослідника. У магістерській роботі безпосередньо автором роботи сформульовано постановку завдань дослідження та вибрано наукові підходи до їх вирішення. Виконано аналіз економічного ефекту від впровадження водяного охолодження анодних головок. Встановлено, що для ефективного регулювання температурного режиму електролізу недостатньо регулювання режиму охолодження за допомогою зміни тільки витрати води на охолодження, а потрібна зміна температури охолоджуючої води на вході в кесони, що дозволяє при створенні нових і реконструкції існуючих виробничих потужностей розраховувати нові більш потужні електролізери з системою водяного охолодження. Запропоновано схема системи індивідуального водяного охолодження електролізерів, що дозволяє ефективно регулювати температурний режим електролізера.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Властивості магнію та його сплавів

Сучасна техніка пред'являє великий попит на такі метали, які полегшили б вагу машин, верстатів, літаків, автомобілів, залізничних вагонів, не знижуючи їх міцності. Технічна думка невпинно працює над тим, щоб ширше використовувати метали, що володіють невеликим питому вагу. Магній є одним з найважливіших легких металів, який, поряд з алюмінієм, все більш широко використовується сучасною технікою, особливо військової.

До кінця минулого століття промислове отримання магнію знаходилося в зародковому стані. Він використовувався головним чином для піротехнічних цілей у вигляді порошку або вузької стрічки. Великий вплив на розвиток магнієвої промисловості зробило винахід сплавів на магнієвої основі. Найголовніше перевага магнію мала питома вага ($1,74 \text{ г/см}^3$). Він в чотири з гаком рази легше заліза і на одну третину легше алюмінію. Магній в чистому вигляді як матеріал для конструкцій не застосовується через свою недостатню міцність.

Сплави магнію, зберігаючи малу питому вагу (близько $1,8 \text{ г/см}^3$, при середньому питомій вазі алюмінієвих сплавів $2,8 \text{ г/см}^3$, цинку $7,1 \text{ г/см}^3$, міді $8,9 \text{ г/см}^3$), мають у порівнянні з магнієм нову перевагу - високі механічні якості і по питомій міцності (відношення тимчасового опору на розрив до питомої ваги) наближаються до основного, широко поширеній алюмінієвому сплаву - дюралюмінію.

Магнієві сплави можуть бути доцільно використані всюди, де важливо полегшення ваги конструкцій і особливо в транспорті і машинобудуванні.

Магній-метал сріблясто-білого кольору. Він не має поліморфних перетворень і кристалізується в щільноупакованої гексагональної решітці з періодами $a = 0,3202 \text{ нм}$, $c = 0,5199 \text{ нм}$.

Магній і його сплави відрізняються низькою щільністю, хорошою оброблюваністю різанням і здатністю сприймати ударні і гасити вібраційні навантаження. Теплопровідність магнію в 1,5, а електропровідність - в 2 рази нижче, ніж у алюмінію. Приблизно в 1,5 рази менше, ніж у алюмінію, і його модуль нормальної пружності. Однак вони близькі за питомою жорсткості. Залежно від змісту домішок встановлені наступні марки магнію (ДСТУ 804-72): Мг96 (99,96 % Mg), Мг95 (99,95 % Mg), Мг90 (99,90 % Mg). Домішки Fe, Si, Ni, Cu знижують і без того низькі пластичність і корозійну стійкість.

При нагріванні магній активно окислюється і при температурі вище 623 °С на повітрі запалюється. Це ускладнює плавку і розливання магнію і його сплавів. Порошок, тонка стрічка, дрібна стружка магнію становлять велику небезпеку, так як само займаються на повітрі при звичайних температурах, горять з виділенням великої кількості теплоти і випромінюванням сліпуче яскравого світла. Литий магній має крупнокристалічну структуру і низькі механічні властивості: $\sigma_{\text{в}} = 110 \dots 120$ МПа; $\sigma_{0,2} = 20 \dots 30$ МПа; $\delta = 6 \dots 8$ %.

Модифікування цирконієм і пластична деформація, що призводять до подрібнення структури, кілька покращують механічні властивості: $\sigma_{\text{в}} = 120$ МПа; $\delta = 9$ % (холоднокатаний лист). Відпал для зняття наклепу проводять при температурі 330...350 °С, в результаті чого магній має такі властивості: $\sigma_{\text{в}} = 190$ МПа; $\sigma_{0,2} = 98$ МПа; $\delta = 15 \dots 17$ %.

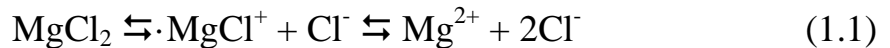
Наклеп для зміцнення магнію застосовують рідко, так як він викликає виникнення розвиненої текстури деформації і анізотропії властивостей. Низька пластичність магнію при температурі 20...25 °С пояснюється тим, що в металах з гексагональної кристалічною решіткою ковзання відбувається тільки по базисних площинах. Підвищення температури призводить до появи нових площин ковзання та двійникування і, як наслідок, до збільшення пластичності. У зв'язку з цим обробку тиском магнію проводять при температурі 350...450 °С в стані найбільшої пластичності.

1.2 Виробництво магнію

Магній-сирець отримують електролізом розплавленого хлормагнієвого сировини (поворотного хлористого магнію титанового виробництва і карналіту безводного ділянки плавлення карналіту), основною складовою якого є хлорид магнію.

При температурах близької до точки плавлення хлорид магнію дисоціює згідно зі схемами:

- для поворотного хлористого магнію титанового виробництва:



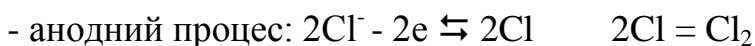
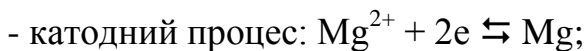
- для карналіту безводного:



Тобто, в розплавленому стані хлорид магнію може перебувати в вигляді іонів MgCl^+ , MgCl_3^- , Mg^{2+} , Cl^- .

При електролізі позитивно заряджені іони (катіони) магнію рухаються до негативного полюса джерела постійного струму - катода, де віддають свої заряди і виділяються у вигляді металевого магнію, а негативно заряджені іони (аніони) хлору рухаються до позитивного полюса – анода, розряджаються і виділяються у вигляді молекулярного хлору.

Процеси, які відбуваються на електродах і в прилеглому до них шарі описуються рівняннями:



Таким чином, в основі електролітичного отримання магнію з хлоридних розплавів, що містять хлорид магнію, лежить хімічна ланцюг освіти $\text{Mg} / \text{MgCl}_2 / \text{Cl}_2$, а основна реакція, що протікає при електролізі: $\text{MgCl}_2 \pm 2e = \text{Mg} + \text{Cl}_2$

При електролітичному отриманні магнію з поворотного хлористого магнію титанового виробництва і карналіту безводного застосовують електроліт потрібної системи $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ з наступним складом

основних компонентів: $MgCl_2$ – (9...13) %, $NaCl$ – (25...35) %, KCl – (50...55) %. У електроліті також міститься (1...3) % хлориду кальцію, який утворюється в результаті процесів, що протікають при електролізі.

При електролізі на катоді виділяється металевий магній, а на аноді - газоподібний хлор. Бульбашки газоподібного хлору, піднімаючись вгору вздовж поверхні анода, створюють висхідний потік, що захоплює за собою розплав, що викликано різницею в об'ємній масі розплаву, насиченого бульбашками і щільною частини розплаву (ефект аероліфтом). Магній під дією підйомної сили аероліфтом зривається з катода, захоплюється газонаповненим потоком електроліту і виноситься на поверхню розплаву.

З метою поділу продуктів електролізу апаратурне оформлення процесу електролізу передбачає поділ обсягу електроліту на дві зони: електрохімічний і збірну. В електрохімічній зоні відбувається електроліз з утворенням і виділенням хлору над розплавом, звідки він безперервно віддаляється, і магнію в обсязі і на поверхні розплаву. Рівень розплаву в електрохімічній зоні, внаслідок насичення його хлором, вище, ніж у збірній. Різниця рівнів і щільності викликає горизонтальне переміщення верхнього шару розплаву з магнієм з електрохімічної зони в збірну, де магній накопичується і звідки витягується.

Разом з циркулюючим потоком електроліту в збірну зону потрапляє деяка кількість хлору, який сепарується над електролітом і збирається над розплавом; там же збирається і хлорид водню, що утворюється при гідролізі хлориду магнію. Газоповітряна суміш складається, в основному, з повітря, хлору і хлориду водню у вигляді сантехнічних газів безперервно віддаляється.

1.3 Домішки при виробництві магнію

Домішки, поступаєтья в електроліт, як металеві, так і неметалеві, забруднюють рідкий магній, негативно впливаючи на його властивості. Тому

вміст домішок в сировині, що вводяться матеріалах і електроліті повинні бути в межах, які не впливають (або впливають незначно) на показники процесу електролізу.

Оксид магнію надає істотний вплив на втрати магнію. Оксид магнію надходить із сировиною, в якому знаходиться в підвішеному стані, і утворюється при електролізі внаслідок реакцій гідролізу хлориду магнію, термічної дисоціації гідроксохлориду магнію, взаємодії магнію з водовод вмісною іонами MgOH^+ , іонами SO_4^{2-} і іншими домішками в електроліті.

Невелика кількість оксиду магнію в електроліті виявляється корисним, тому що він переводить розчинені залізо (FeCl_3), титан (TiCl_3), кремній (SiCl_4) та інші речовини в неактивну форму (Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2), легко осідає з електроліту, а також адсорбується краплями магнію і знижує швидкість його хлорування.

Однак в цілому оксид магнію є шкідливою домішкою. Крупнокристалічний оксид магнію, осідаючи на подину захоплює в шлам краплі магнію, утворюючи щільну фазу шламу і збільшуючи його кількість. Дрібнодисперсний оксид магнію, який погано осідає в шлам, переноситься до катода і покриває його фізична хімія плівкою, погіршуючи тим самим умови виділення магнію та знижуючи вихід за струмом. Для руйнування оксидних, а також металевих плівок в електроліт вводять поверхнево неактивну добавку CaF_2 .

Вміст оксиду магнію в сировині, при якому він не робить негативного впливу на хід процесу електролізу, не повинно перевищувати 0,6%.

волога у вигляді водомістких катіонів $\text{Mg}(\text{OH})^+$, що надходять із сировиною, сприяє утворенню оксиду магнію. Попадання вологи можливо з атмосфери внаслідок контакту електроліту з повітрям. У нормальних умовах утримання H_2O пов'язаної становить (0,022 - 0,0005) % і залежить, за інших рівних умов, від парціального тиску водяної пари в атмосфері.

сірка надходить з розплавом карналіту, в якому знаходиться в вигляді іона SO_4^{2-} . Металевий магній взаємодіє з сульфатом з утворенням MgO , MgS ,

S, SO₂. Оксид і сульфід магнію осідають як в шлам, так і на катод, утворюючи пасивуючі плівки, які призводять до зниження виходу за струмом і підвищенню напруги на електродах. Іони SO₄²⁻ реагують з графітом анода і розплавом електроліту з виділенням оксидів магнію, вуглецю і сірчистого газу, викликаючи руйнування анода.

Виходячи з негативного впливу сірки на хід процесу електролізу зміст іона SO₄²⁻ в карналіті обмежується 0,04%.

Залізо в електроліт надходить з хлормагнієвою сировиною, і при руйнуванні сталевих катодів. Вміст заліза в електроліті не повинно перевищувати 0,06%. Залізо хімічно відновлюється магнієм і його субхлорідом. Відновлене залізо у вигляді кристаликів обволікає краплі магнію і захоплює їх в шлам. На поверхні катода при відновленні іонів Fe³⁺ утворюється металева губка, на поверхні якої осідають частинки дрібнодисперсного оксиду магнію. Усе разом узяте викликає втрати металу, зниження виходу за струмом.

Нікель і хром надходить з поворотним хлористим магнієм внаслідок вимивання хлористим магнієм нікелю і хрому з матеріалу реторт, виготовлених з легованої сталі. Нікель і хром негативно впливають на показники електролізу тільки в разі їх присутності в електроліті в активній формі, тобто в розчиненому стані, наприклад, у вигляді хлоридів.

Хлориди титану і металевий титан, знижують вихід по струму, в результаті освіти металевої плівки на катоді і на краплях магнію на катоді, внаслідок чого вони переходять у шлам, можуть потрапити в розплав електроліту з поворотним хлоридом магнію при порушенні технології на титановому переділі. Додаток в електроліт фториду кальцію сприяє очищенню катода і крапель магнію від частинок титану.

З огляду на негативний вплив домішки титану на процес електролізу зміст його в сировині не повинно перевищувати 0,008 %.

Алюміній надходить в процес з сировиною. Частина алюмінію осідає на катоді, частина осідає в шлам. У хлориді магнію міститься 0,001 % алюмінію, в карналіті від 0,01 % до 0,07 %.

Кремній у вигляді SiO_2 надходить в електроліт з розплавом карналіту, з концентратом плавикошпатовим і з футерування при її руйнуванні. Оксид кремнію взаємодіє з магнієм з утворенням дрібнодисперсних оксиду і силіциду магнію, що викликають пасивацію катода. Силіцид магнію в електроліті розкладається з утворенням силану і оксиду магнію. Силан на повітрі згорає до SiO_2 і води, при цьому SiO_2 частково видаляється з возгонів солей електроліту, а частково переходить в шлам на катода.

Шламоутворення призводить до несприятливих наслідків: пасивації катодних поверхонь, коротких замикань і, як наслідок, сильним місцевим перегрівів електроліту і електродів, витоку струму через шламові настилу, зниження технологічних показників.

Шлам - в'язка маса чорного кольору складається з оксидів магнію, алюмінію, кремнію, заліза, титану, а також металевого заліза, титану і включень металевого магнію, покритого оксидною і металевою плівкою. В шламі також знаходяться не розчиняється в електроліті фторид кальцію, нітриди, сульфіди, карбіди, вуглець і інші речовини.

На процес шламоутворення, крім якості сировини, впливають склад електроліту, його температура, вміст хлориду магнію в електроліті, інтенсивність горіння магнію на поверхні розплаву, величина відсмоктування сантехнічних газів, матеріали футерування електролізерів.

Кількість шламу залежить від вмісту домішок, швидкості гідролізу дихлориду магнію і швидкості хлорування оксиду магнію та інших оксидів в процесі електролізу.

Велика частина шламу зосереджена у поздовжньої стінки електрохімічної зони електролізера, розташованої навпроти збірної осередки, що пов'язано з характером циркуляції електроліту. Рівень шламу

підвищується від центральної частини електрохімічного відділення в напрямку крайніх електродів.

З метою запобігання накопиченню шламу в кількостях, що негативно впливають на електроліз, шлам періодично виводять з процесу зі збірного відділення у вигляді щільної фази шламу і з електрохімічного відділення в вигляді рідкої шламоелектролітної суміші (ШЕС). Щільний шлам направляють у відвал, а ШЕС - на переробку (очищення від оксиду магнію і твердих суспензій - «освітлення»). Освітлену ШЕС повертають в процес для коригування рівня електроліту.

При електролізі особлива увага приділяється температурному режиму процесу. Температура електроліту впливає на швидкість окислення магнію, його розчинність, щільність і летючість розплаву, характер циркуляції, інтенсивність шламоутворення і, в результаті, на вихід магнію по струму.

Від температури електроліту залежить вміст у магнії-сирець домішки заліза, кількість якого суворо регламентується при відновленні титану. Виходячи з впливу температури на процеси, що відбуваються при електролізі, оптимальним температурним режимом для натрієво-калієвого електроліту при спільній схемі живлення поворотним хлоридом магнію і карналіту безводних є діапазон (660...690) °С.

1.4 Магній в металургії

У металургії магній в першу чергу використовують в процесах металотермічних отримання трудновідновлюваних і рідкісних металів (Ti, Be, Zr, Hf, U), а також для розкислення і десульфурзації металів і сплавів.

Металотермічних процеси протікають при досить високій температурі, коли взаємодіючі компоненти знаходяться в рідкому стані і утворюють двофазну систему «рідкий метал - твердий фторид (оксид)» або «рідкий метал - газоподібний гапогенід металу».

Магнієтермія є основним способом отримання титанової губки

шляхом відновлення титану з його тетрахлорида:



Процес відновлення здійснюється в циліндричному реакторі, виготовленому з жароміцної сталі, який поміщається в електропіч.

Після заповнення реактора магнієм і розігріву до 850 °С в захисній атмосфері в нього подається газоподібний TiCl_4 . Відновлення протікає в періодичному режимі з утворенням матеріалу, що містить 55...60 % Ti , 25...35 % Mg , 9...12% MgCl_2 , який направляється на подальший поділ.

Технологія отримання металевих цирконію і гафнію багато в чому схожа з металургією титану і заснована на магнійтермічного відновленні хлоридів з утворенням відповідної губки - пористої і пухкої маси, що спрямовується на подальшу очищення і переробку.

Відновлення фториду берилію магнієм - найпоширеніший спосіб отримання металевого берилію. Процес йде при 1000 °С в індукційній електропечі з графітовим тиглем. реакція взаємодії вихідних компонентів протікає в жужільному розплаві:



Після закінчення відновлення температура піднімається до 1300 °С і металевий берилій спливає наверх. Магнієтермічного відновлення тетрафторида урану є найбільш низькотемпературним процесом і здійснюється в тигельних печах малої ємності. Після досягнення температури початку реакції (760 °С) процес відновлення повинен бути завершений протягом всього лише однієї хвилини.

У чорній металургії магній знайшов широке застосування при раскислення і десульфуризації чавуну і сталі, що пов'язано з великою хімічною активністю розплавленого магнію по відношенню до кисню і сірки.

Магній застосовується і для виробництва чавуну з кулястим графітом, такої чавун отримують, додаючи в розплав невелике, але точно відоме кількість магнію (до 0,12 %); при цьому графіт в чавуні ніяк не пластинчасті лусочки, а сферичні включення, внаслідок чого виливки набувають підвищені міцність і пластичність. Литий чавун з кулястим графітом застосовується для виготовлення залізничних рейок, деталей автомобілів і сільськогосподарської техніки, труб та трубопровідної арматури.

2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Характеристика сировини и матеріалів.

Під час проведення досліджень були використані натрій-калієвий електроліт складу (% мас): $MgCl_2$ - 17; NaCl - 34,0; KCl - 48,7, F - 0,3 %. Температура електролізу 660...665 °С, щільність струму - 1 А/см. Вихід по току магнію в цій серії склав 10...30 %. З підвищенням концентрації хлориду магнію до 29 % мас, вихід по току знизився до 7 %. Як показує практика максимальна концентрація $MgCl_2$ в електроліті не повинна перевищувати 18 % мас.

Надалі при проведенні дослідів використовувався електроліт на основі хлоридів натрію і кальцію з добавкою фторидів. При початковій концентрації $MgCl_2$ в електроліті 15...18 % мас, і 0,5...1,5 % мас, фторидів кальцію, була проведена серія дослідів для виявлення оптимального утримання в ньому хлоридів натрію і кальцію.

У міру протікання процесу електролізу зміст дихлорида магнію в електроліті знижується орієнтовно на 1 % за 1 годину, і, внаслідок видалення продуктів електролізу, знижується рівень електроліту (без вибірки магнію-сирцю на величину від 1,2 до 1,3 поділу за 1 годину, після вибірки магнію-сирцю на величину від 1,6 до 1,7 за 1 годину в залежності від рівня розплаву в електролізері). Для підтримки змісту дихлорида магнію в електроліті електролізера в заданих межах в електролізер 6 разів на добу з періодичністю у 4 годині заливається хлористий магній титанового виробництва.

Маса заливається в електролізер поворотного хлористого магнію титанового виробництва розраховувалася, виходячи з підтримки змісту дихлорида магнію в електроліті в діапазоні від 15 % до 18 %. При розрахунку кількості заливається дихлорида магнію в електролізер враховувати, що кількість дихлорида магнію від 160 до 170 кг збільшує його концентрацію в робочому електроліті на 1 %.

Робота включала в себе дослідження на промислових електролізерах (Рис. 2.1) що дозволяють інтенсифікувати процес електролізу магнію.

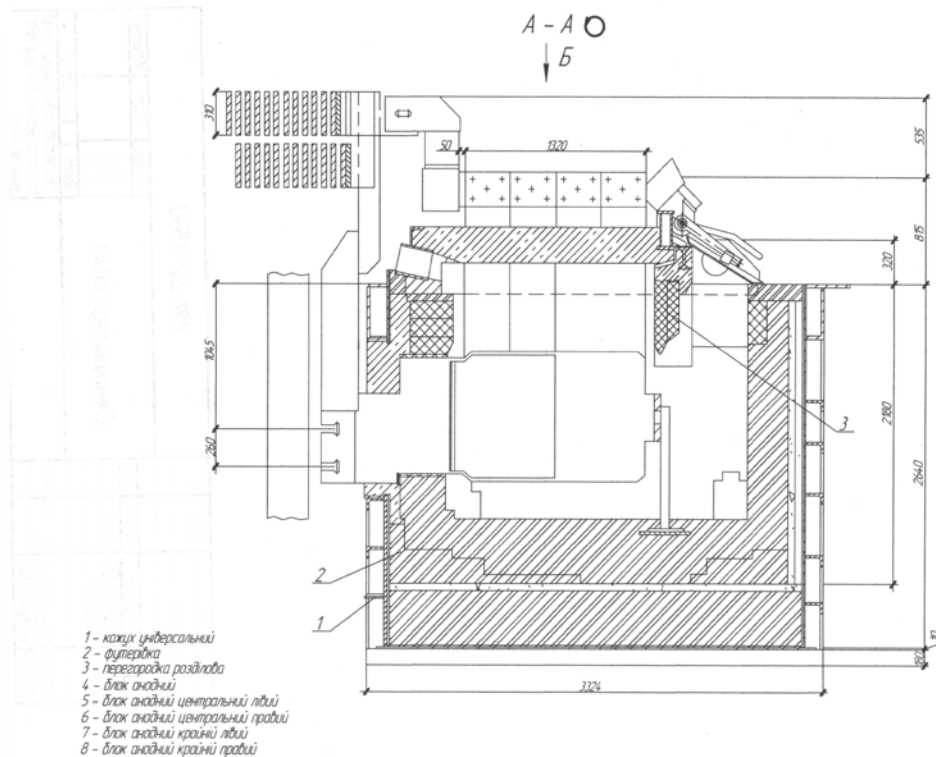


Рисунок 2.1 – Загальна схема електролізера

В якості холодоагенту використовували повітря припливної вентиляції, температура якого становила $2...5^{\circ}\text{C}$, а витрата повітря близько 200 м/год.

Більш перспективним є використання в якості холодоагенту води, що дозволить не тільки більш ефективно охолодити анодні головки і підвищити силу струму на електролізері, а й здійснити теплове регулювання електролізера в більш широкому діапазоні.

Застосування системи водяного охолодження анодів дозволить підвищити питому продуктивність електролізера на 60 %, знизити

тепловиділення в цех з анодних головок більш ніж в 7 разів, знизити питомі витрати графіту в 4 рази, підвищити вихід по струму на 2,4%;

Запропоновано схему системи індивідуального водяного охолодження електролізерів, що дозволяє ефективно регулювати температурний режим електролізера;

2.2 Підтримка електролізерів сировиною та сольовими добавки

Заливка дихлорида магнію титанового виробництва. Для підтримки змісту хлориду магнію в електроліті і рівня електроліту в заданих межах (0 + 15) справ. в електролізер заливають розплавлений хлорид магнію 6 разів на добу з періодичністю 4 години.

Згідно графіка заливки електролізерів відбирають проби робочого електроліту для визначення вмісту хлориду магнію. За результатами аналізу, згідно з розрахунком виробляють заливку електролізера розплавом хлориду магнію, разова заливка становить (300...800) кг. Заливка понад 800 кг не допускається у зв'язку з різким підвищенням температури розплаву в електролізері. При необхідності заливки більше 800 кг хлористий магній заливається порціями до 800 кг з інтервалом не менше 0,5 години. Концентрація хлористого магнію в електроліті повинна бути 9...13 % (8...12 % при нестачі сировини і 10...14 % при надлишку хлористого магнію надходить з пічного ділянки).

Заливка карналіту безводного. Заливку карналіту безводного виробляють у випадках: нестачі основного виду сировини - хлориду магнію; необхідності підтримки рівня розплаву в електролізерах в заданих режимах або для зниження температури електроліту. Під час заливки з кожного третього ковша відбирають пробу карналіту (з струменя при зливі в електролізер) на визначення змісту $MgCl_2$ і MgO .

Також карналит заливають в електролізери для підтримки певного співвідношення хлоридів в електроліті, а саме для підтримки вмісту хлориду

калію в заданих межах. Коригування робочого електроліту по хлористому калію здійснюють за результатами аналізу.

Необхідність заливки карналіту визначається індивідуально для конкретного електролізера.

Заливка освітленої ШЕС. Для коригування рівнів електроліту (після вибірки магнію) до регламентованого межі використовують освітлену ШЕС. У разі нестачі або відсутності карналіту, освітлену ШЕС, збагачену хлоридом калію, використовують для коригування складу робочого електроліту по хлористому калію.

Розплавлений хлористий магній і освітлену ШЕС перевозять і заливають в електролізери за допомогою ковшів, встановлених на візках, що перевозяться тракторами. Заливку розплаву з ковша в збірну осередок електролізера здійснюють за допомогою зливний льотки, яку встановлюють в одну з напівванн.

Завантаження солі (NaCl). З метою оперативної наладки роботи електролізера після відкачування ШЕС в нього завантажують (50...100) кг хлориду натрію в залежності від температурного режиму і змісту хлориду натрію в електроліті.

Завантаження плавікошпатового концентрату. Для зниження втрат фтористого кальцію (в шлам і з пилеунос в колектор сантехотсоса) його завантажують спільно з хлористим натрієм, попередньо перемішавши суміш вручну. Зміст фтор-іона в робочому електроліті підтримують в межах (0,25...0,3) %.

Завантаження фтористого кальцію з хлористим натрієм виробляють за допомогою електронавантажувача рівномірно по всій збірної осередку попередньо обравши з неї магній.

Завантаження калію хлористого. У разі нестачі або відсутності карналіту і необхідності оперативного корегування (у виняткових випадках) складу електроліту по хлориду калію в збірну осередок електролізера виробляють завантаження калію хлористого, розподіляючи його рівномірно

по поверхні розплаву. Кількість калію хлористого визначають розрахунком за результатом аналізу робочого електроліту на вміст KCl. Разові завантаження калію хлористого не повинні перевищувати 200 кг.

Завантаження калію хлористого виробляють за допомогою лопати після вибірки магнію вакуум-ковшем. Допускається завантаження калію хлористого в суміші з хлоридом натрію і фторидом кальцію.

Вибірка магнію-сирцю. Вирізняється в процесі електролізу магній циркулює потоком електроліту виноситься в збірну осередок, де з'єднується в одну компакту масу. Магній-сирець витягають зі збірної осередки електролізера вакуум-ковшем 3 рази на добу відповідно до графіка обслуговування.

Перед вибіркою магнію хвостовик вакуум-ковша прогривають на газовому піддоні. Потім промивають, одночасно прогриваючи вакуум-ківш електролітом з СМТ, спеціально виділеної для промивання устаткування, або електролітом електролізера, який намічений для зупинки на капітальний ремонт. Розрідження в вакуум-ковші, при якому отримують магній-сирець з електролізерів, має бути не менше $0,7 \text{ кгс/см}^2$.

Разом з магнієм в вакуум-ківш захоплюється електроліт, який відокремлюється від магнію відстоюванням протягом (1...2) хвилин. Після чого відокремився від магнію електроліт зливають назад у електролізер.

Магній-сирець, обраний з кількох електролізерів до повного заповнення вакуум-ковша направляють на рафінування.

Видалення ШЕС. ШЕС з електролізера видаляють відцентровим насосом. Відкачування ШЕС з кожного електролізера виробляють (8...9) раз на місяць. Перед видаленням ШЕС виробляють вибірку магнію-сирцю. Рівень електроліту в електролізері піднімають до + 20 поділів мірного штиря шляхом заливання робочого електроліту інших електролізерів або освітленої ШЕС. Вміст хлориду магнію в електроліті перед відкачуванням (10...4) %.

Відцентровий насос з шламозаборним пристроєм за допомогою гака електромостового крана встановлюють в збірну осередок електролізера.

Насос з шламосаборним пристроєм опускають в розплав поступово в міру його прогрівання. Відкачування виробляють з кожної напівванни. Під час відкачування контролюють зниження рівня електроліту мірним штирем і відбирають пробу ШЕС (з струменя при зливі в чаша) на визначення змісту $MgCl_2$ и MgO .

Маса відкочений ШЕС з обох напівванн за один раз складає (1,8...2,0) т. Рівень електроліту після відкачування ШЕС повинен бути - 0 по мірному штиря або рівнемірив, при цьому розділова перегородка повинна бути занурена в розплав не менше ніж на 50 мм.

Після відкачування ШЕС (не пізніше ніж через 15 хвилин) виробляють завантаження суміші: (50...100) кг хлористого натрію з 10 кг фториду кальцію, рівномірно по всій збірної осередку.

ШЕС в тиглі транспортують на ділянку плавлення карналіту для освітлення в міксері печі СКН.

Осветленню ШЕС повертають в електролізери для коригування рівня і складу електроліту.

Ручна вибірка шламу. При механізованому видаленні шламу видаляють тільки зважені частинки шламу (верхній шар шламу). Нижній (твердий) шар шламу видаляють вручну 2 рази в місяць. Перед «ручний» вибіркою шламу зі збірної осередку витягують магній-сирець і виробляють чистку колекторів сантехнічного відсмоктування і верхнього пояса футеровки з боку збірної осередки і перегородки від возгона солей електроліту.

Ручну вибірку шламу виробляють спеціальним інструментом; шлам видаляють в прогріті коробочки. Після охолодження шлам вивозять у відвал.

Після «ручний» вибірки шламу в збірну осередок завантажують (50...100) кг хлористого натрію з 10 кг фториду кальцію, рівномірно по всій осередку.

Відкачування електроліту (ШЕС). Відкачування електроліту виробляють при високому (+14 +15 справ.) Рівні електроліту в електролізері (перед заливкою), що не дозволяє зробити заливку сировини в кількості,

необхідній для підтримки вмісту хлориду магнію в електроліті в регламентованому межі.

У разі відкачування його в короб електроліт збіднюють по хлориду магнію до змісту (6...7) %. Відкачування відпрацьованого електроліту виробляють вакуум-ковшем з забірної трубою, підвішеним на гак електромостового крана. Відпрацьований електроліт відкачують з верхніх шарів. Кількість відкачуваного електроліту визначається наявністю того чи іншого виду сировини і станом електролізерів серії за рівнями і змістом хлориду магнію. Рівень електроліту після відкачування не повинен бути нижче - 13 ділень мірного штиря або рівнеміра.

Відпрацьований електроліт з вакуум-ковша зливають в попередньо прогріті короба і після охолодження вивозять у відвал або споживачеві.

Видалення хлору анодного. Анодний хлор безперервно видаляється з подсводного простору електролізера ротаційним рідинним компресором, який створює розрідження в подсводном просторі електролізера і в системі хлоропроводів. Повний і безперервне видалення анодного хлору - найважливіша вимога, що забезпечує підтримку регламентованого технологічного режиму експлуатації електролізера і нормальних санітарно-гігієнічних умов праці. Нормальні умови для видалення газу створюються при розрідженні на виході стояка колектора в хлоропровід кінцевих електролізерів (2-3) мм вод. ст. Зменшення розрядження призводить до горіння магнію, а збільшення - до зниження вмісту хлору в анодному газі. Анодний хлор після очищення від возгона солей електроліту використовується у виробництві тетрахлориду титану.

Видалення сантехнічних газів. Для запобігання попаданню хлору і хлориду водню в атмосферу зони обслуговування, збірна осередок електролізера підключена до системи санітарно-технічного відсмоктування. Сантехнічні гази через систему підземних лежаків направляють на газоочистку для знешкодження вапняним молоком, після чого гази викидаються в атмосферу. Повне видалення хлору і хлориду водню

досягається при обсязі відсмоктування газів СТО з одного електролізера (600...800) м³/год. Для забезпечення умов евакуації сантехнічних газів кабана, колектора, з'єднувальні труби періодично очищають від возгона солей електроліту.

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Збільшення продуктивності і терміну служби електролізера

Як вказувалося у введенні, примусове відведення тепла від поверхонь електролізера є одним з перспективних шляхів підвищення потужності електролізерів для отримання магнію. Це дозволяє не тільки збільшити питому продуктивність електролізера, а й зменшити тепловиділення в цех електролізу, а також продовжити термін служби охолоджуваних вузлів електролізера за рахунок зниження їх температури.

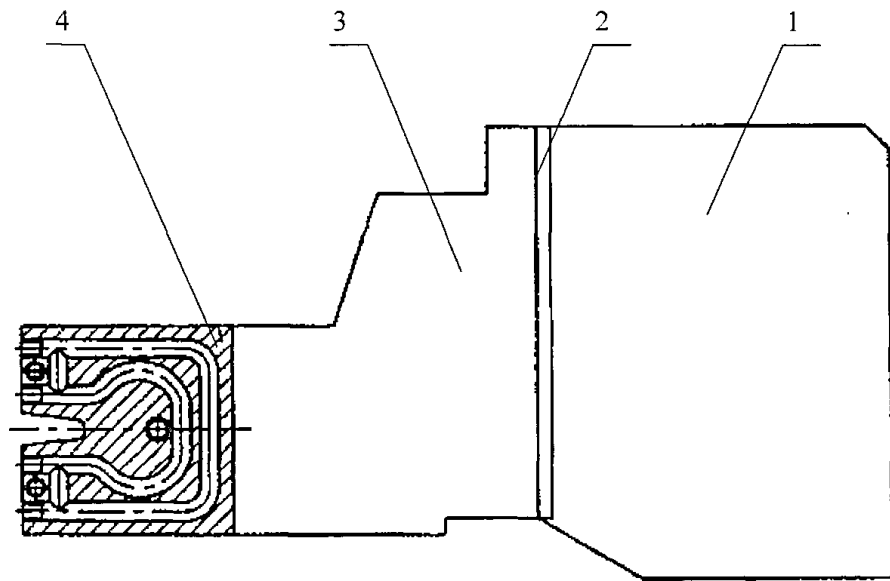
Раніше проводилися дослідження відведення тепла від різних елементів електролізера. В якості теплоносія використовували повітря і воду як найбільш доступні і прості в застосуванні.

Для електролізерів з нижнім введенням анодів найбільш придатними для охолодження є катодні штанги і днище електролізера, так як на них припадають основні тепловтрати.

Так для охолодження катодних штанг [13] використовували воду, що пропускається через трубки діаметром 32...45 мм (рис. 3.1). З однієї штанги відводилося 1...3 кВт тепла. Однак інтенсивність примусового відводу тепла обмежена утворенням гарнісажу на катодних екранах, що погіршує гідродинаміку електроліту в робочих відділеннях і перешкоджає виділенню магнію на екранах, що супроводжується зростанням напруги на електролізері.

На електролізерах з нижнім введенням анодів проводилися випробування системи повітряного охолодження чавунних анодних токопідводів [13]. Повітря подавався по спеціальних каналах в футеровці поду електролізера. В результаті вдалося збільшити питому знімання з подини з 3,1 кВт/м² до 5,1кВт/м², що забезпечило збільшення щільності струму і продуктивності електролізера на 9...10 %. При цьому

спостерігалось зростання виходу по струму в порівнянні з неохолоджуваними електролізерами аналогічної конструкції на 2 %.



1 - робочий лист катода; 2 - екран; 3 - штанга; 4 - водоохолоджуваний елемент.

Рисунок 3.1 - Схема катода з водоохолоджуваними штангами

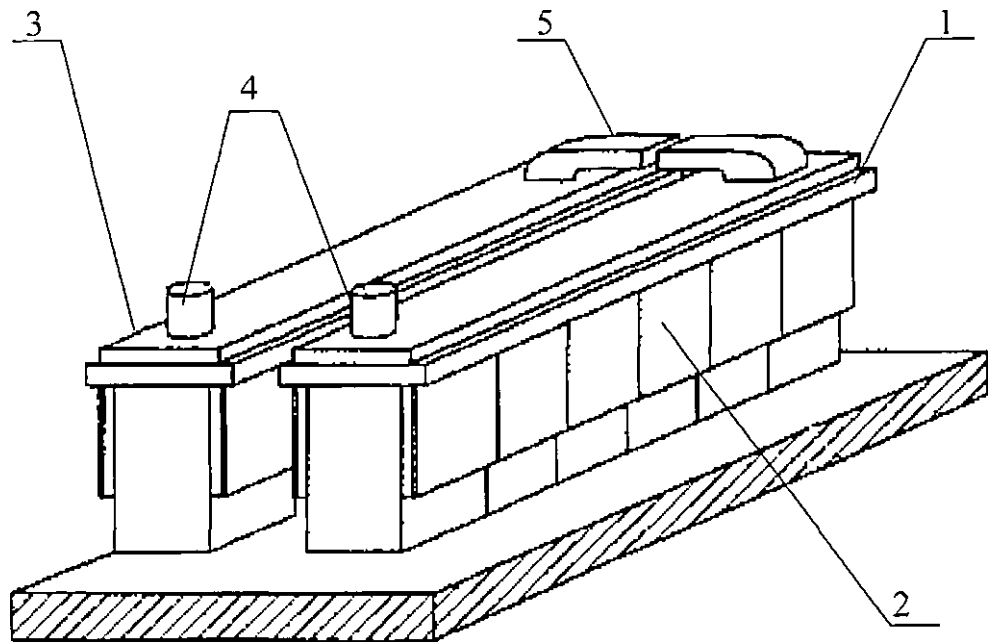
На електролізерах з верхнім введенням анодів найбільш ефективних результатів можна досягти шляхом охолодження анодних головок, на які припадає до 60% тепловтрат поверхнями електролізера.

На ЗТМК проводилися випробування повітряного охолоджувального пристрою на анодах промислового електролізера [10].

Охолоджувальний пристрій, розміщене на двох анодах бездіафрагменних електролізера, представлено на рис. 3.2. В якості холодоагенту використовували повітря припливної вентиляції, температура якого становила 2...5 °С, а витрата повітря близько 200 м³/год. Температура графіту анодної головки знизилася на 25...60 °С, а сила струму піднялася на 3...5 %. Таке зниження температури анодної головки мало для того, що б помітно продовжити термін служби анодів.

Інститутом Титана проводилися випробування моделей пристрою для охолодження анодів з використанням в якості холодоагенту води [9]. Випробування показали, що тепловтрати з анода збільшуються більш ніж в 2 рази при цьому значно (більш ніж на 100 °С) знижується температура поверхні анода. В результаті значно підвищиться потужність електролізера і термін служби анодів, також зменшаться тепловиділення в цех, що призведе до поліпшення умов праці.

На ЗТМК спільно з Інститутом Титана були проведені дослідження на двох електролізерах з однорядним розташуванням електродів в промислових умовах [14].



1 - жолоб прямокутного перетину; 2 - сталеві накладки на анодні головки; 3 - знімна кришка; 4 - патрубок для подачі холодного або виведення нагрітого повітря; 5 - перехідник для перетікання повітря на сусідній анод.

Рисунок 3.2 – Охолоджувальний пристрій

На голівках всіх анодів були встановлені по два коробчатих кесона. Обв'язка кесонів виконана таким чином, що вода з магістрального трубопроводу поступала паралельно в кесон і поверталася з іншого кесона кожного анода.

Були проведені дві компанії випробувань електролізерів. В першу компанію електролізери відчували протягом 30 міс. в режимі випарного охолодження анодів, в другу компанію електролізери відчували в режимі водяного охолодження.

На електролізерах з примусовим охолодженням анодів в порівнянні з неохолоджуваними електролізерами отримані наступні результати:

- збільшення виходу по току магнію на 2 %;
- збільшення питомої продуктивності електролізера на 23 %;
- збільшення терміну служби анодів в 1,7 рази
- зниження сумарного витрати графіту на 1 т магнію на 65...70 %
- збільшення терміну служби електролізера понад 3 міс.

Температура верху анодної головки в режимі випарного охолодження знизилася з 325 °С до 165 °С, а в режимі водяного охолодження до 110 °С. При охолодженні анодів знизилася також і температура перекриття між анодами з 380 до 265 °С. Все це позитивно позначилося на збільшенні терміну служби електролізерів, який склав більше 30 міс.

Випробування електролізерів з примусовим охолодженням анодів показали, що:

- діапазон зняття тепла з анодів і, відповідно, діапазон регулювання теплового режиму електролізера в режимі водяного охолодження вище в порівнянні з режимом випарного охолодження анодів, що спрощує регулювання теплового режиму;
- система водяного охолодження анодних головок простіше в експлуатації і дешевше у виготовленні в порівнянні з системою випарного охолодження, де обладнання працює під надлишковим тиском 0,6 МПа і вище;
- охолодження анодів водою дозволяє знімати з анодів більшу кількість тепла, в результаті чого температура анодів знижується в більшому ступені, ніж при режимі випарного охолодження, що позитивно

позначиться на терміні служби анодів і електролізера, а також на питомій зніманні магнію з площі пода.

Зі сказаного вище можна зробити висновок, що для електролізерів з верхнім введенням анодів найбільш ефективною є система водяного охолодження анодів, яка має низку переваг перед іншими способами охолодження електролізера. Однак, оптимальні режими охолодження не розроблені, оскільки відсутні дані про вплив температури теплоносія на температуру анодних головок і на знімання з анодів електролізера. Так само не визначені межі регулювання теплового режиму електролізера за допомогою зміни режиму охолодження анодних головок, які необхідні для ефективної експлуатації електролізерів з водяним охолодженням анодних головок.

Для вирішення цих завдань проведені дослідження на групі промислових бездіафрагменних електролізерів з верхнім введенням анодів.

Дослідження залежності зазначених вище технологічних параметрів від режиму водяного охолодження анодних головок електролізера проводилися на групі бездіафрагменних електролізерів з верхнім введенням анодів на ВАТ ЗТМК. Типова конструкція електролізера представлена на рис. 3.3 (а-в). Ванна електролізера розділена перегородкою арочного типу з перетічними каналами U-подібної форми на дві частини: електролітичне відділення і збірну осередок. У електролітичному відділенні встановлено 17 анодів шириною 1650 мм і 16 катодів.

Анодні блоки зібрані з графітірованих брусів з коефіцієнтом електроопору $6 \dots 8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$, розміром 150 x 330 x 2070 мм.

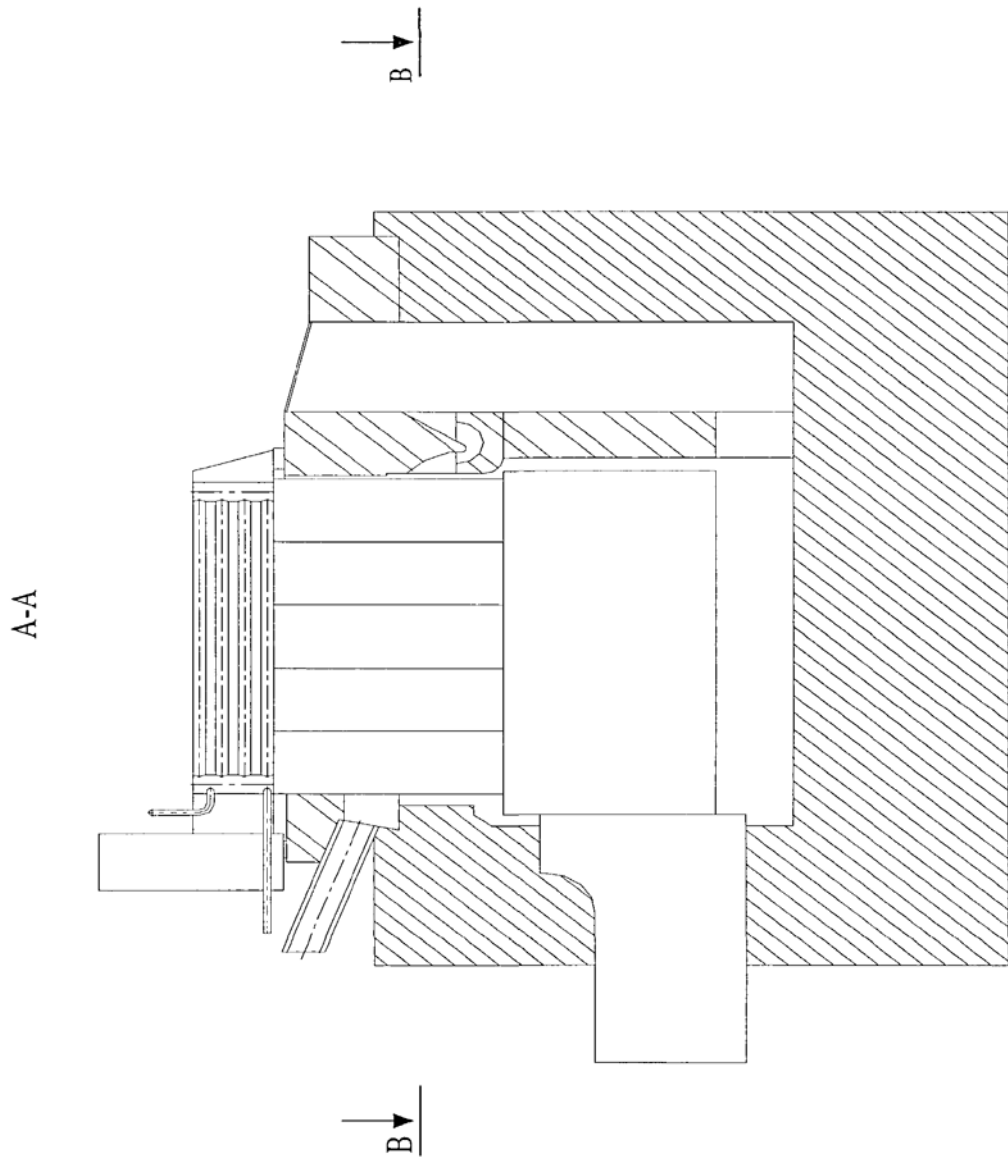
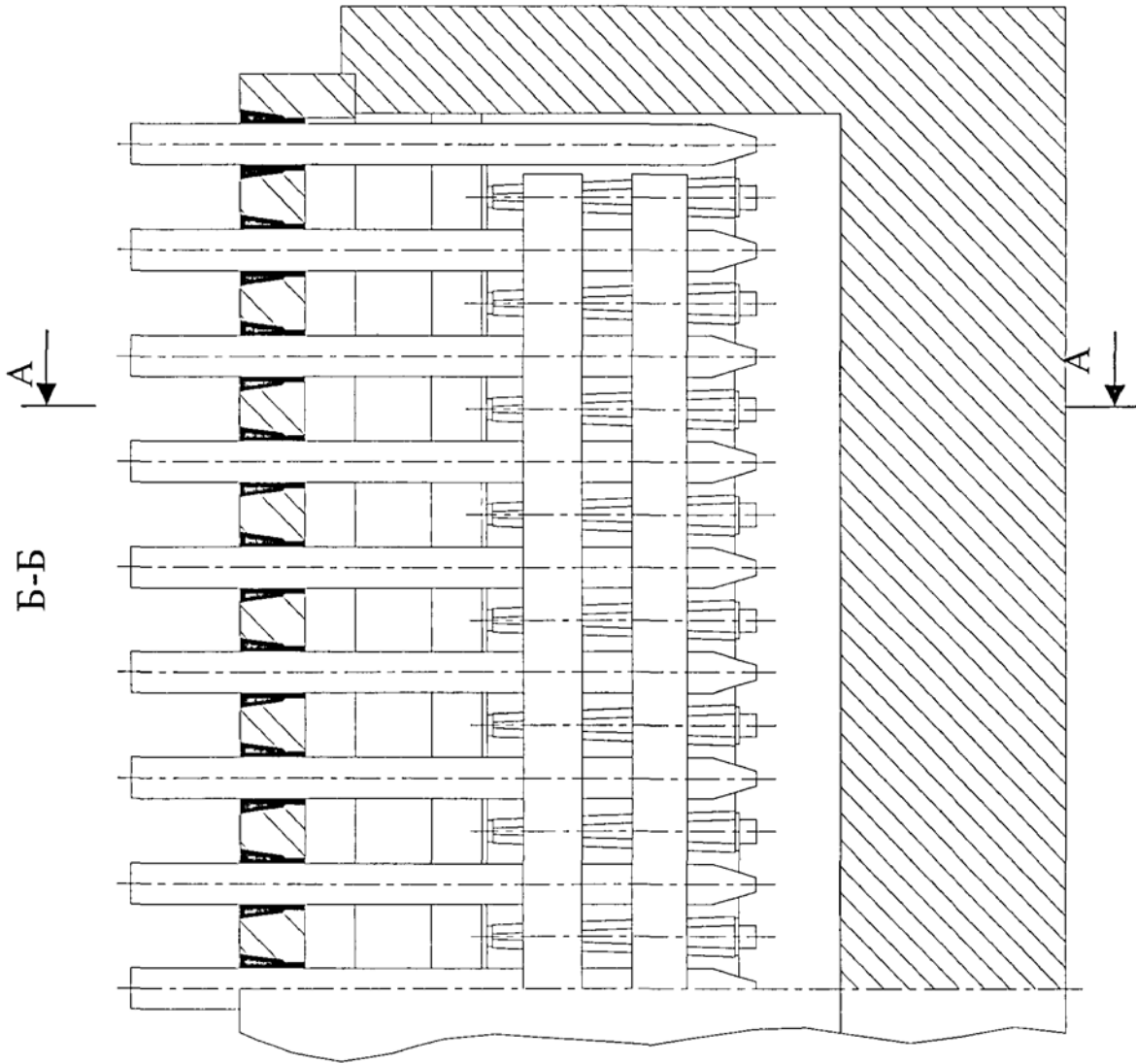


Рисунок 3.3 - Типова конструкція електролізера

Рисунок 2.2(б) Типова конструкція електролізера



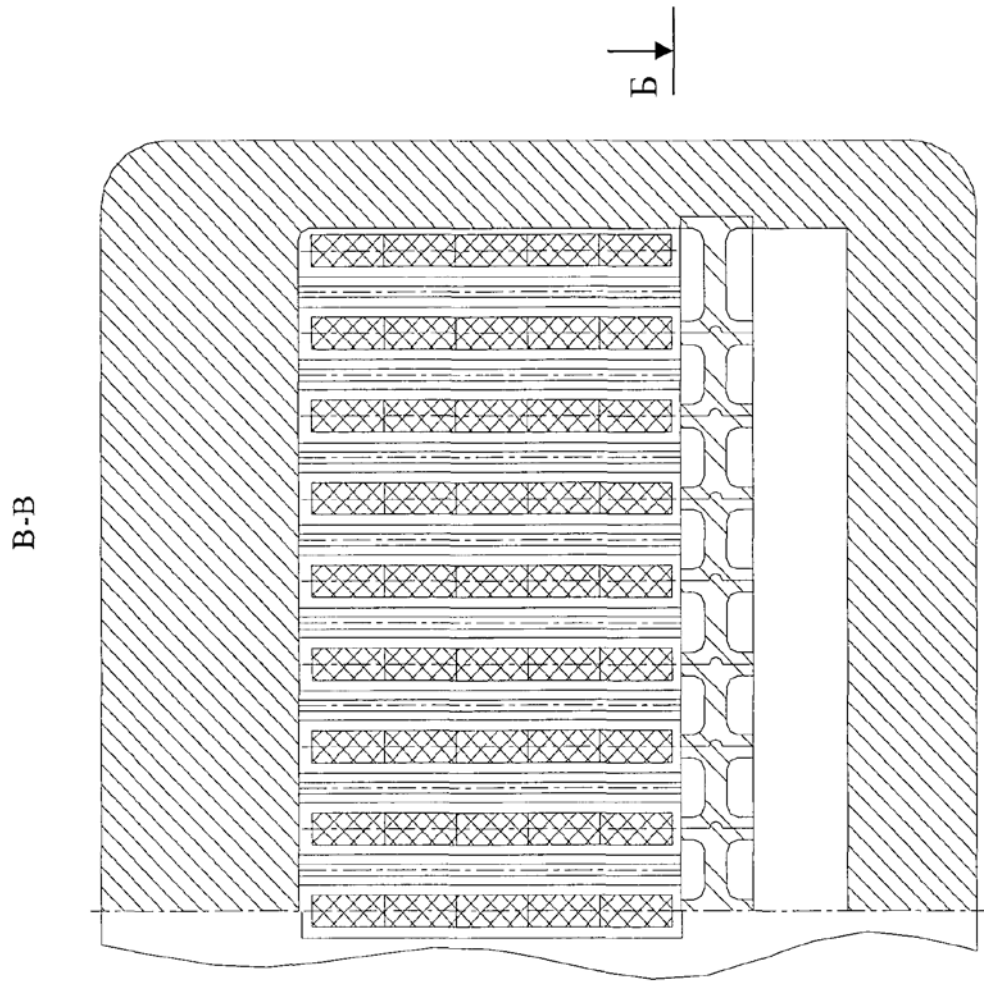


Рисунок 3.3(в) - Типова конструкція електролізера

Анодні головки електролізерів обладнані кесонами для примусового охолодження. В якості холодоагенту використовується хімічно очищена Деаерірована вода. Кесон являє собою сталеву плиту з привареними до неї напівтруби (рис. 3.4), в які з розширювального бака насосами подається холодна вода. Гаряча вода після кесонів подається на теплообмінні апарати для охолодження до потрібної температури, після чого повертається назад в розширювальний бак. Принципова схема системи водяного охолодження представлена на рис. 3.5. [15].

Для визначення впливу введення водяного охолодження анодних головок на термін служби анодів і для визначення теплос'єма з анодів необхідно знати температури анодних головок. З цією метою були проведені дослідження для визначення залежності температури анодної головки від режиму охолодження анода.

Температура води на вході в кесони регулювалася за допомогою зміни режиму охолодження теплоносія на теплообмінних апаратах, температура води на виході з кесонів - зміною витрати теплоносія на охолодження електролізера. Після зміни температури теплоносія даний режим охолодження витримувався протягом 12 годин з метою стабілізації температури анодів, після чого проводилися виміри температур поверхонь анодної головки, паралельно з цим фіксувалася температура навколишнього повітря.

Температури поверхонь анодної головки вимірювалися за допомогою ртутних термометрів і термопар марки ХК, карбованого в елементи конструкції електролізера. Схема розташування термометрів і термопар приведена на рис. 3.6. Температура в точках 1-4 вимірювалася термопарами, в точках 5-7 термометрами.

На підставі результатів вимірювань за формулами для тепловтрат конвекцією і випромінюванням проводився розрахунок втрат тепла поверхнями анодів:

$$Q_k = k \cdot a \cdot S \cdot (t_2 - t_0) \quad (3.1)$$

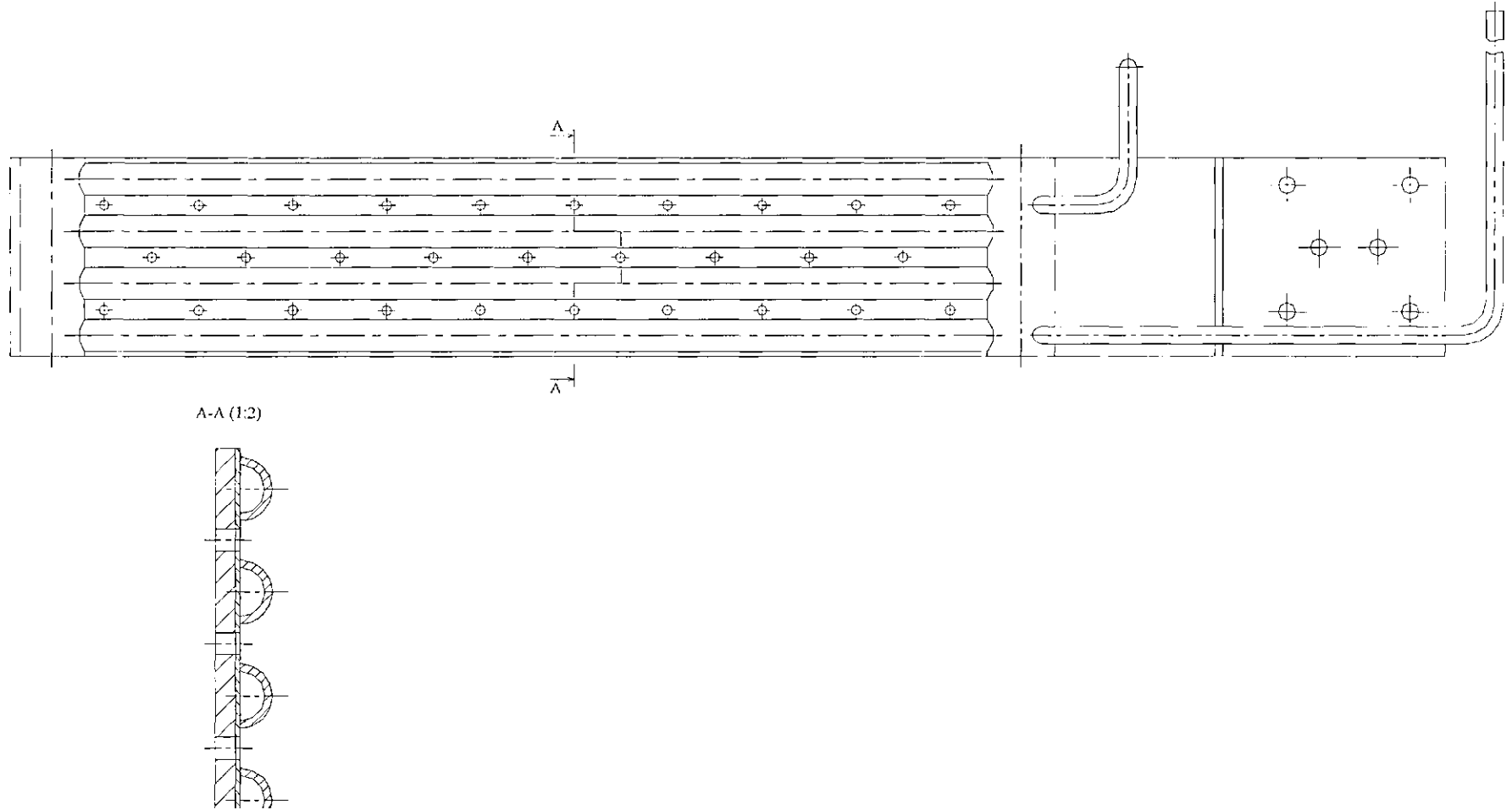
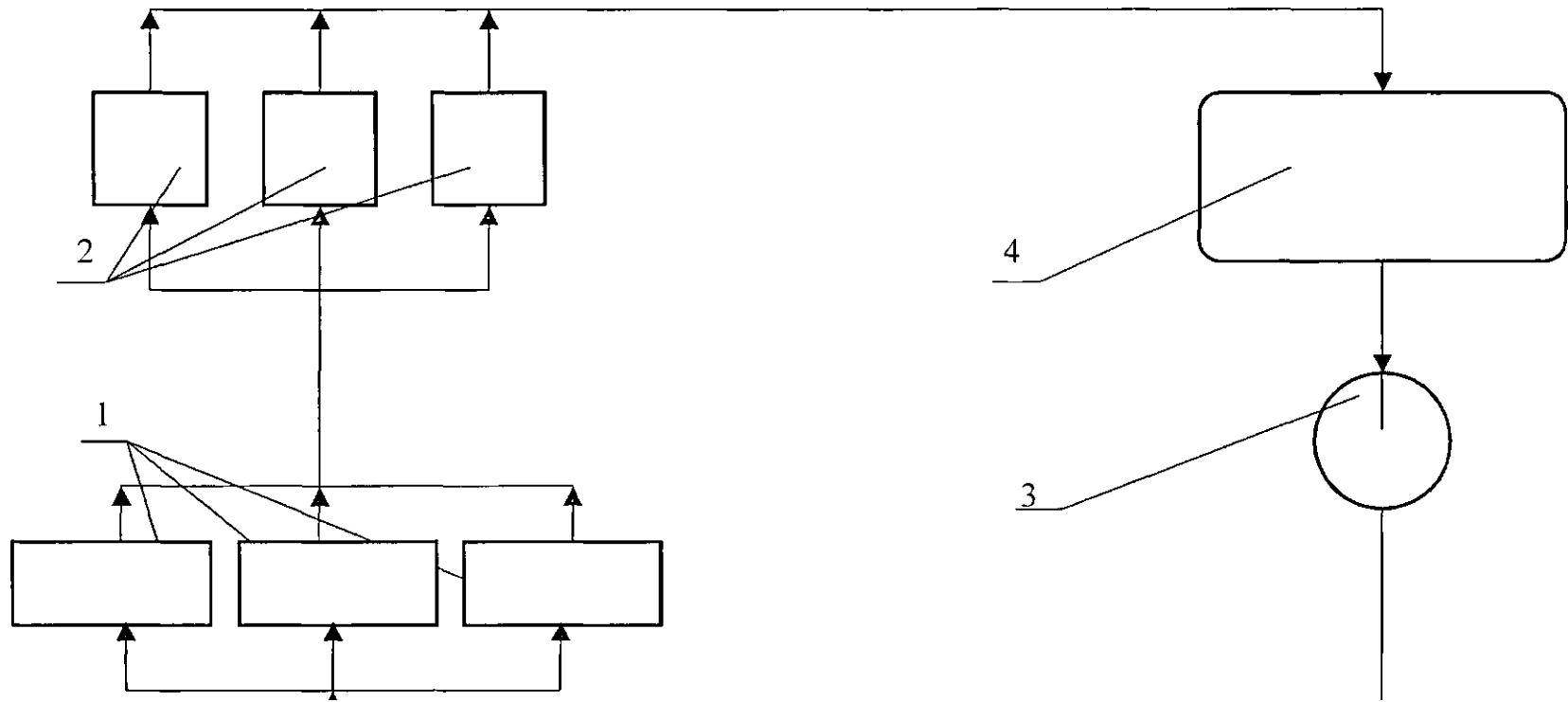


Рисунок 3.4 - Схема кесона.



1 - група електролізерів; 2 - теплообмінні апарати; 3 - насоси; 4 - розширювальний бак;

Рисунок 3.5 - Схема водяного охолодження електролізерів

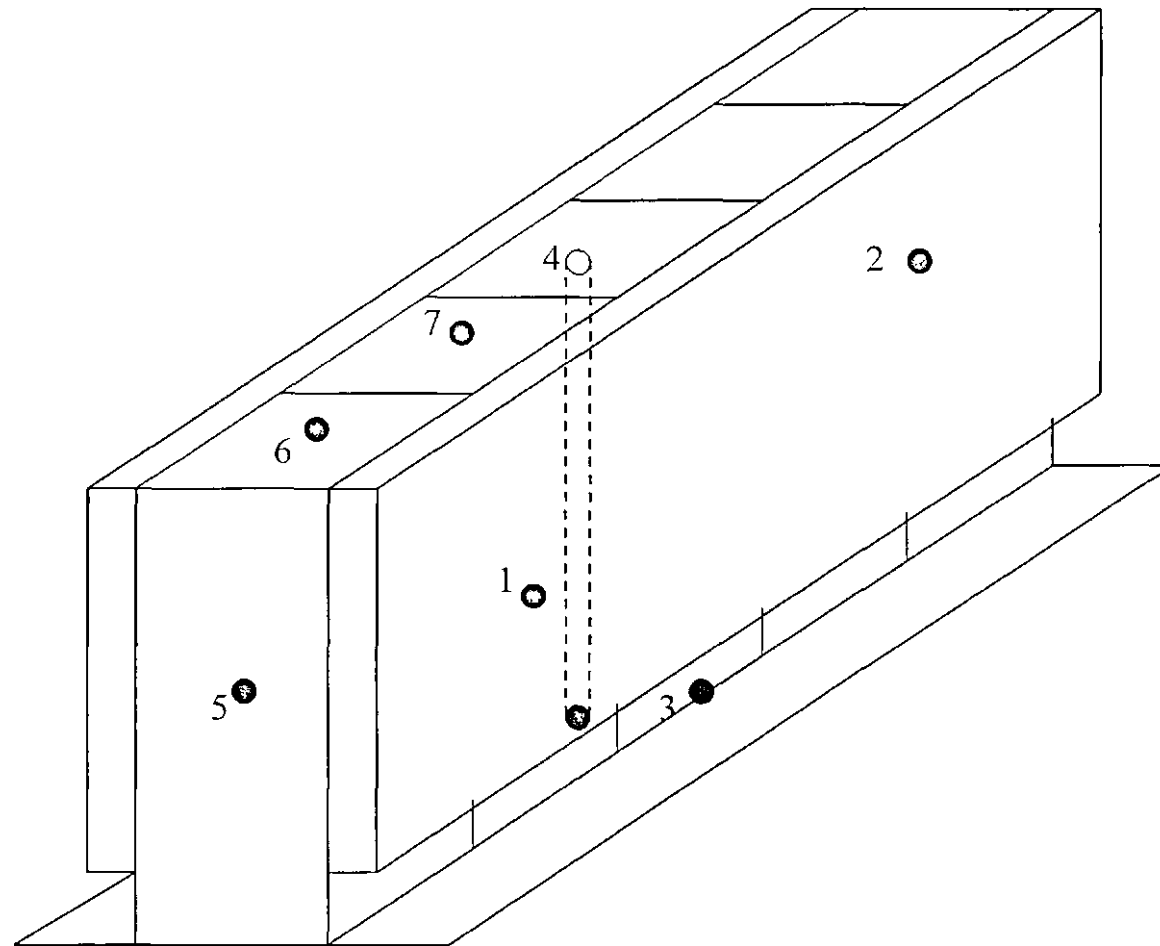


Рис. 3.6 - Схема розташування термопар і термометрів

$$Q_1 = \varepsilon_{\text{пр}} \cdot \psi_{1,2} \cdot S \cdot C \cdot [((273+t_2)/100)^4 - ((t_0+273)/100)^4], \quad (3.2)$$

де: Q_k - конвективні теплові втрати, ккал / год; Q_1 - променеві теплові втрати, ккал / год; α - коефіцієнт тепловіддачі конвекцією, ккал / год.

$$\alpha = 0,135 \cdot \lambda \cdot (9,81 \cdot \beta \cdot \text{Pr} \cdot (t_2 - t_0) / \nu^2)^{1/3}, \quad (3.3)$$

де: λ - коефіцієнт теплопровідності повітря, ккал/(м·год · °С); β - коефіцієнт об'ємного розширення повітря; Pr - критерій Прандтля для повітря; ν - коефіцієнт кінематичної в'язкості повітря м²/сек; t_0 - температура навколишнього повітря, °С; t_2 - температура тепловіддаючої поверхні, °С. Значення α , в залежності від t_2 і t_0 було прийнято за даними [16]. k - коефіцієнт, що враховує положення стінки. Для стінки, розташованої вертикально, $k = 1$, для горизонтальної стінки, зверненої тепловіддаючої поверхнею вгору, $k = 1,3$, для горизонтальної стінки, зверненої теплоотдающей поверхнею вниз $k = 0,7$; $\varepsilon_{\text{пр}}$ - наведена «ступінь чорноти» системи; $\psi_{1,2}$ - середня величина кутового (конфігураційного) коефіцієнта; $Z = 4,96 \cdot 10^{-6}$ ккал / м² · год · град - постійна Стефана-Больцмана; t_0 - температура навколишнього повітря, °С; t_2 - температура тепловіддаючої поверхні, °С; S - площа тепловіддаючої поверхні, м².

Для визначення залежності теплос'єма теплоносієм від режиму охолодження на електролізері фіксувалися температура охолоджуючої води на вході в кесони і на виході з кесонів, а так же витрата води на охолодження.

Кількість тепла, що відводиться охолоджуючою водою розраховувалося за формулою:

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = G \cdot C \cdot (t_{\text{H}_2\text{Oвх}} - t_{\text{H}_2\text{Oвих}}), \quad (3.4)$$

де: G - витрата води, кг/год; C - середня теплоємність води, ккал/кг · град; $t_{\text{H}_2\text{Oвх}}$ и $t_{\text{H}_2\text{Oвих}}$ - температура води на вході в кесони і на виході з кесонів С;

$$G = V \cdot \rho,$$

де: V - об'єм води, що пішла на охолодження електролізера, м³/год; ρ - щільність води т /м³.

Для ефективного регулювання температурного режиму електролізера за допомогою зміни режиму охолодження анодних головок необхідно визначити динаміку зміни температури електроліту в залежності від зміни параметрів відводу тепла теплоносієм.

З цією метою проводилися такі експерименти:

- при постійній температурі води на вході в кесони, рівній 80 °С, змінювали витрата води на охолодження анодів з 8,2 м/ год до 16,5 м/год;
- не зраджуючи витрата води, що дорівнює 12,5 м³/год, знизили температуру води на вході в кесони з 98 °С до 31 °С.

Дані режими охолодження витримувалися не менше 8 годин. Під час експерименту безперервно фіксувалася температура електроліту, температура води на вході і виході з кесонів електролізера і витрата охолоджуючої води.

3.2 Залежність температури анодних головок від режиму охолодження анода

Заміри температур анодних головок проводилися як на крайніх так і середніх анодах, так як умови охолодження на них різні - тепловтрати з поверхонь анодної головки середнього анода нижче ніж з крайнього внаслідок того, що вона екранована сусідніми анодами. Тому, температура анодної головки середнього анода вище, ніж крайнього.

Досвід експлуатації електролізерів з верхнім введенням анодів показав, що анод виходить з ладу в результаті окислення нагрітих частин анода киснем повітря. Характер руйнування анода без охолодження наведено на рис. 3.7.

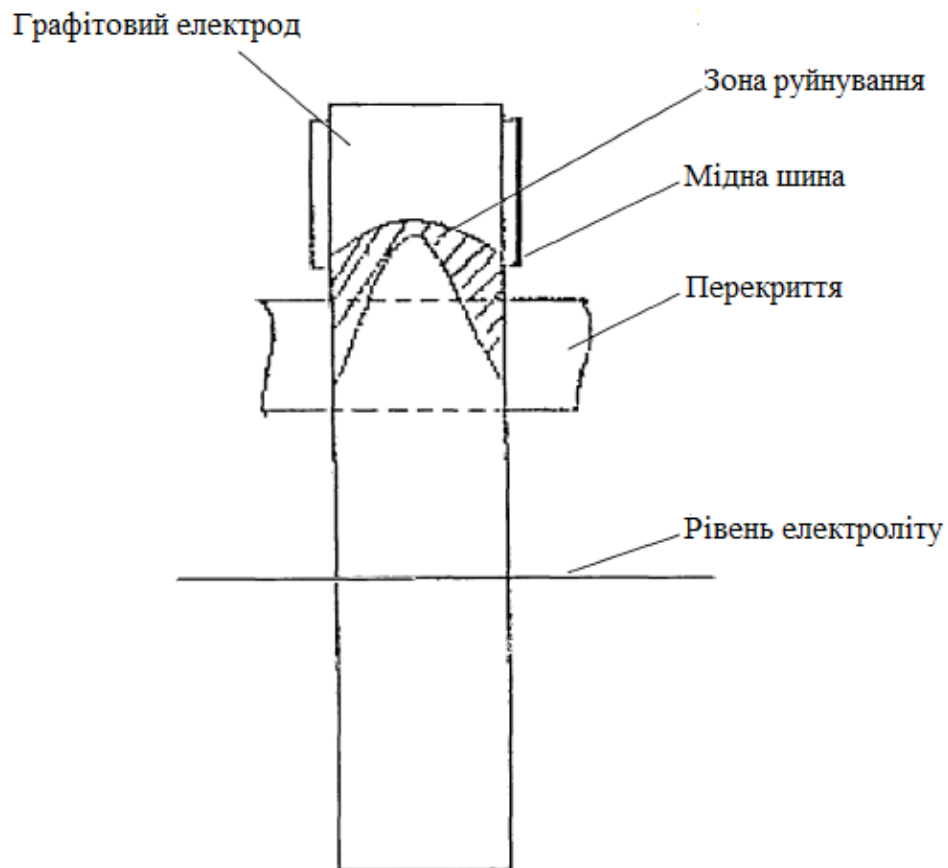


Рисунок 3.7 – Характер руйнування анода без охолодження

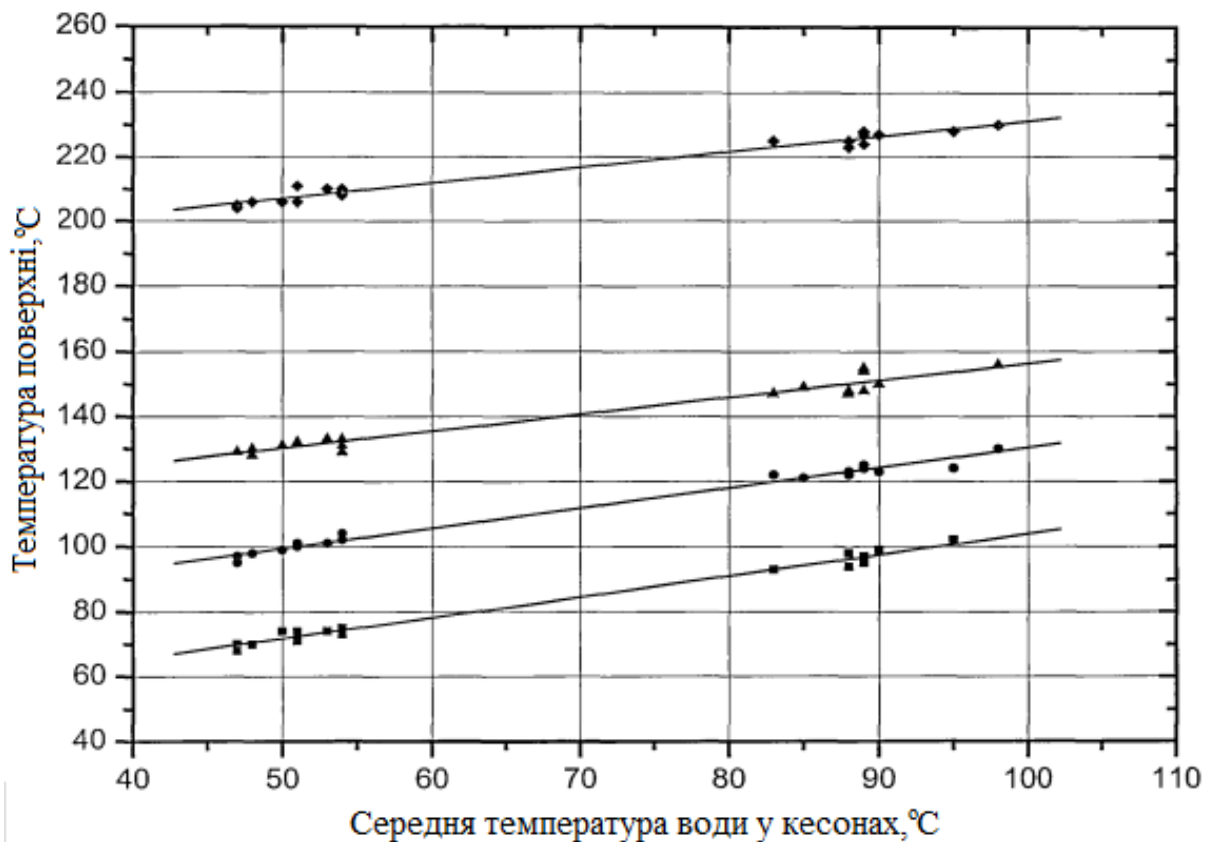
З метою продовження терміну служби анодів практикується просочення їх сумішшю метафосфornoї кислоти і метафосфат натрію. Встановлено [17], що просочений графіт починає помітно окислюватися при 300...400 °С, тобто якщо вдасться охолодити анодні головки до більш низьких температур, це дозволить значно збільшити термін служби анодів.

Результати замірів зміни температури анодних головок крайніх і середніх анодів електролізера наведені на рис. 3.8 і 3.9.

Температура верху анодної головки електролізера аналогічної конструкції, не обладнаного системою примусового охолодження анодів, становить 320 °С, а температура на виході з перекриття 370 °С, при цьому середній термін служби анодів становить 17 місяців.

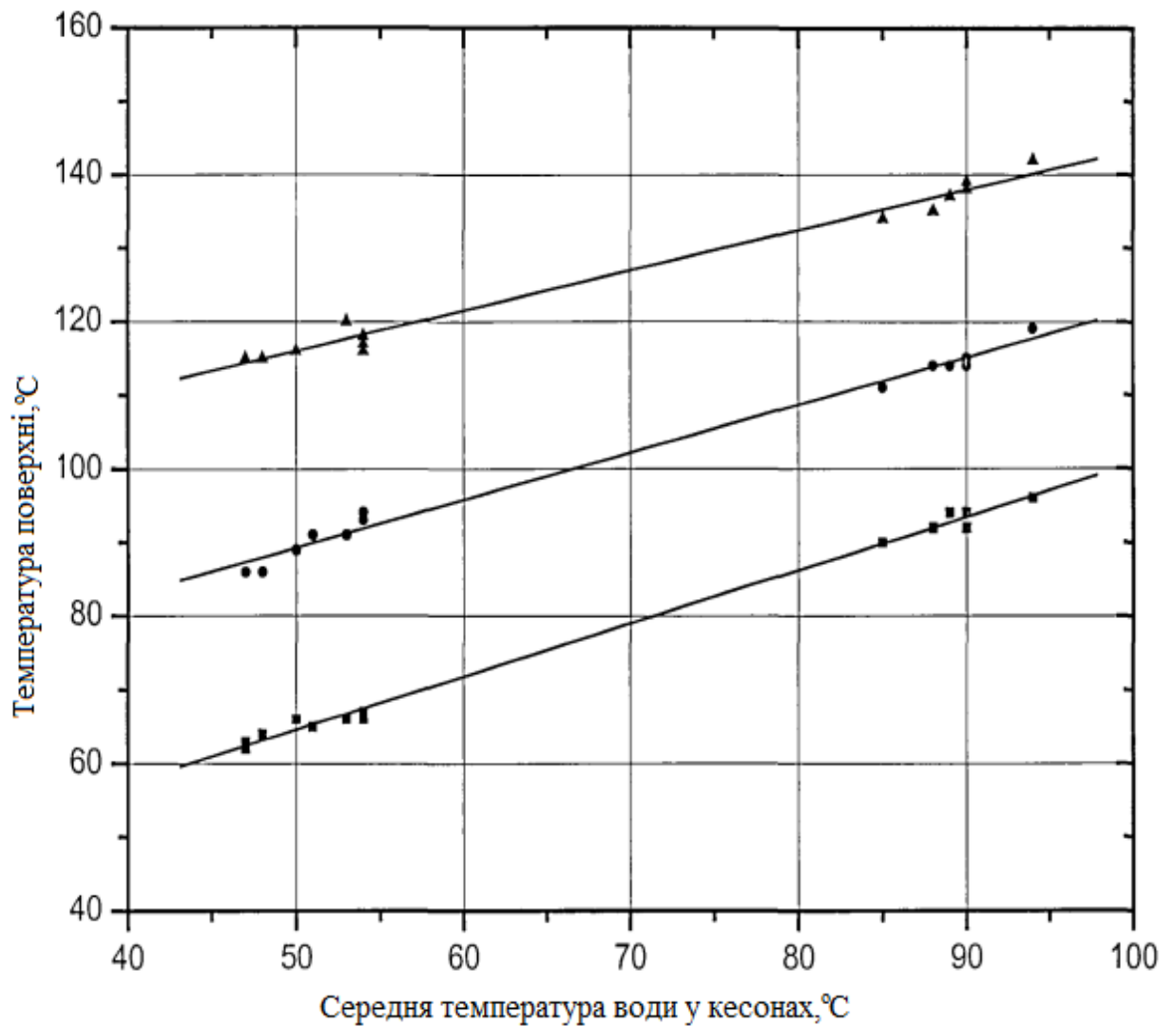
В результаті введення водяного охолодження анодів температуру верху анодної головки вдалося знизити більш ніж на 220 °С при середній температурі води в кесонах 50 °С і на 190 °С при середній температурі води в кесонах 90 °С, а температура анода на виході з перекриття знизилася до 210...230 °С. З урахуванням того, що на електролізерах аналогічної конструкції, обладнаних системою випарного охолодження анодів, термін служби анодів склав 30 міс. при температурі анода на виході з перекриття 280 °С, можна зробити висновок, що термін служби анодів при водяному охолодженні анодних головок складе не менше 40 місяців.

Таке збільшення терміну служби дозволить значно скоротити питому витрату графіту і виключити одну з найважчих операцій - поточну заміну анодів і, отже, знизити трудовитрати на обслуговування електролізерів.



- - температура поверхні кесона; ▲ - температура торцевої поверхні анодної головки; ◆ - температура анода на виході з перекриття; ● - температура верхньої межі анодної головки.

Рисунок 3.8 – Залежність температури поверхні анодної головки середнього анода від середньої температури води в кесонах.



■ – температура поверхні кесона; ▲ – температура торцевої поверхні анодної головки; • - температура верхньої межі анодної головки

Рисунок 3.9 – Залежність температури поверхні анодної головки крайньої анода від середньої температури води в кесонах

3.2.1 Залежність теплотію теплосієм від режиму охолодження анода

Розрахунок теплотію з анодів теплосієм проводився на підставі вимірів температур охолоджуючої води на вході в кесони і на виході з

кесонів, а також витрати води на охолодження електролізера за формулою (3.4).

Результати вимірів наведені в додатку А.

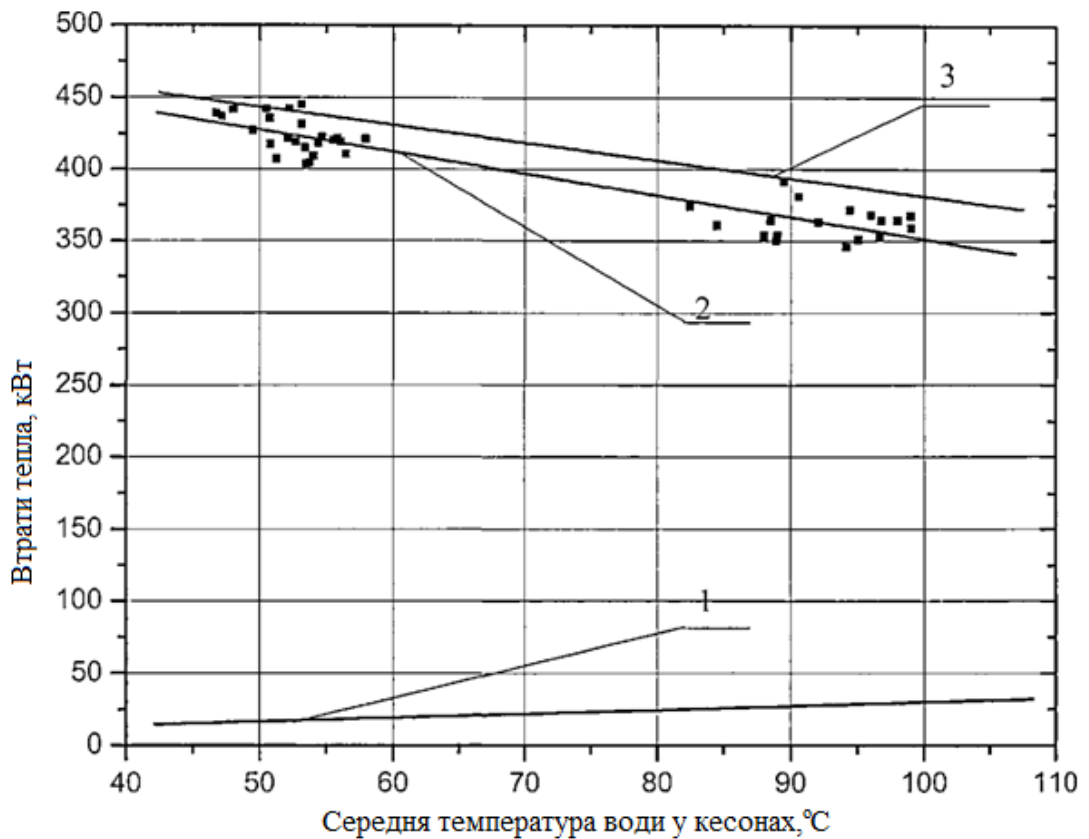
На рис. 10 наведені залежності теплотістою водою, тепловтрат поверхнями анодів, які розраховувалися за формулами (3.1) і (3.2) з використанням наведених на рис. 3.8 і 3.9 даних, а також сумарного теплотістою з анодів електролізера, що є сумою теплотістою водою і тепловтрат поверхнями анодів, від середньої температури охолоджуючої води в кесонах.

Знімання тепла з анодів аналогічного електролізера, не обладнаного системою водяного охолодження анодів, розрахований за формулами (3.1) і (3.2) становить 183,5 кВт.

Тобто, введення водяного охолодження анодів дозволило збільшити знімання з електролізера на 260 кВт при середній температурі води в кесонах 50 °С і на 197,2 кВт при середній температурі води в кесонах 90 °С. При цьому тепловиділення в цех електролізу з анодних головок зменшилися більш ніж в 7 разів і склали 16...28 кВт, що значно поліпшило умови праці в цеху електролізу.

Як видно з наведеного графіка кількість тепла, що знімається з анодних головок електролізера, можна регулювати за допомогою зміни температури охолоджуючої води в кесонах, що дозволяє регулювати тепловий режим електролізера.

Даний спосіб регулювання теплового режиму електролізера кращий в порівнянні з існуючими - відключенням анодів при «холодному» ході електролізера і установкою шунтів при «гарячому» під час, так як при відключенні анодів напруга на електролізері зростає, що призводить до збільшення питомої витрати електроенергії, а при установці шунтів струмовий навантаження на електролізері зменшується, що призводить до зниження продуктивності.



1 - тепловтрати поверхнями анодів електролізера; 2 - знімання водою;
3 - сумарний знімання з анодів.

Рисунок 3.10 - Залежність тепловтрат з поверхонь анодів і теплотіому водою від середньої температури води в кесонах

Для подальших розрахунків теплових балансів нових електролізерів з водяним охолодженням анодів наведено рис. 3.11, на якому показана залежність питомої теплотіому охолоджуючої водою з одного метра квадратного анода під кесоном від середньої температури води в кесонах.

Використовуючи даний графік, а так само залежність температур поверхонь анодів від температури води в кесонах можна розрахувати знімання з анодів з різними геометричними параметрами.

Зокрема, з використанням результатів досліджень виконано технічний проект електролізера для виробництва магнію з водяним охолодженням анодів на силу струму 300 кА.

3.2.2 Динаміка зміни температури електроліту в залежності від зміни параметрів відводу тепла теплоносієм

Для визначення можливості теплового регулювання електролізерів необхідно знати динаміку зміни температури електроліту в залежності від зміни температури теплоносія.

Як було сказано раніше, для визначення динаміки зміни температури електроліту в залежності від зміни температури теплоносія було проведено два експерименти.

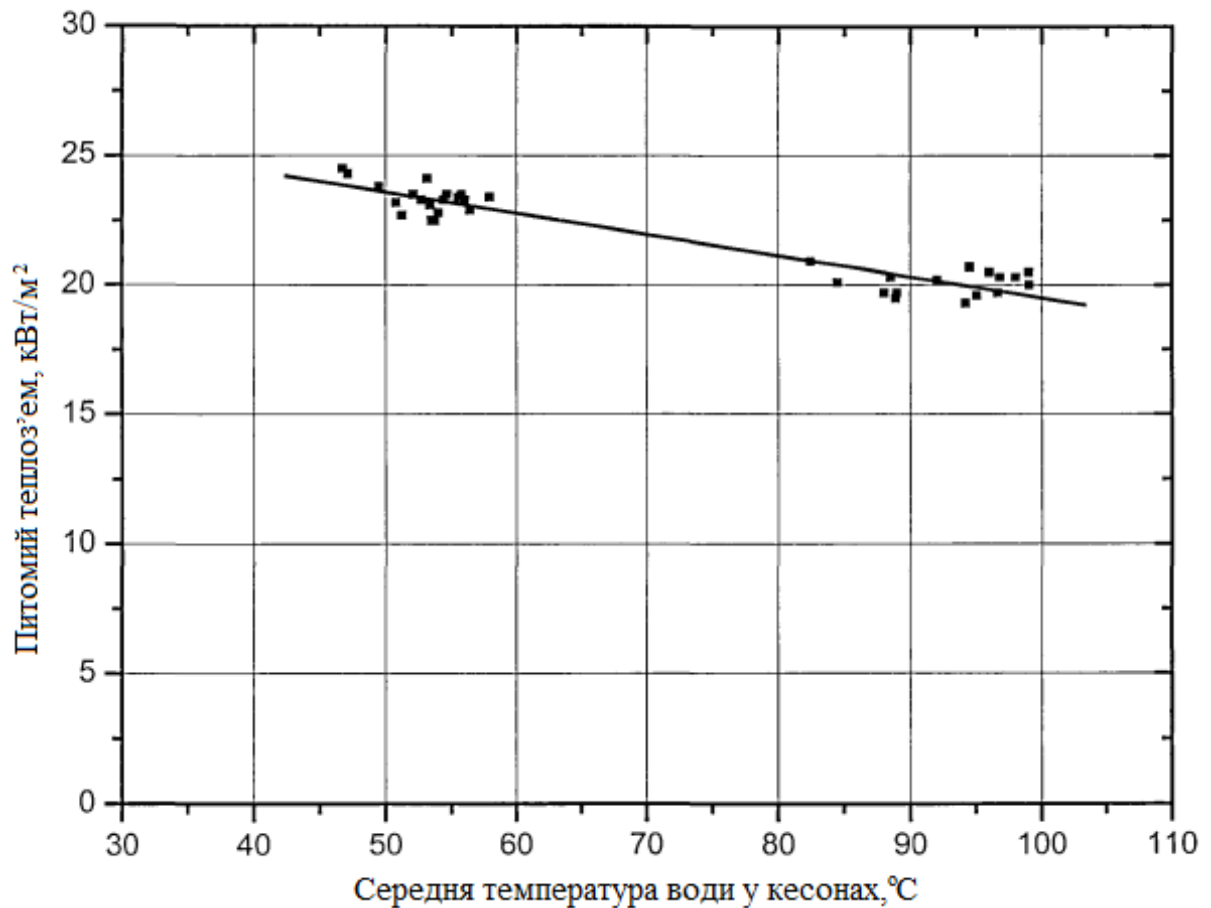


Рисунок 3.11 – Графік залежності питомої теплоты від середньої температури води в кесонах

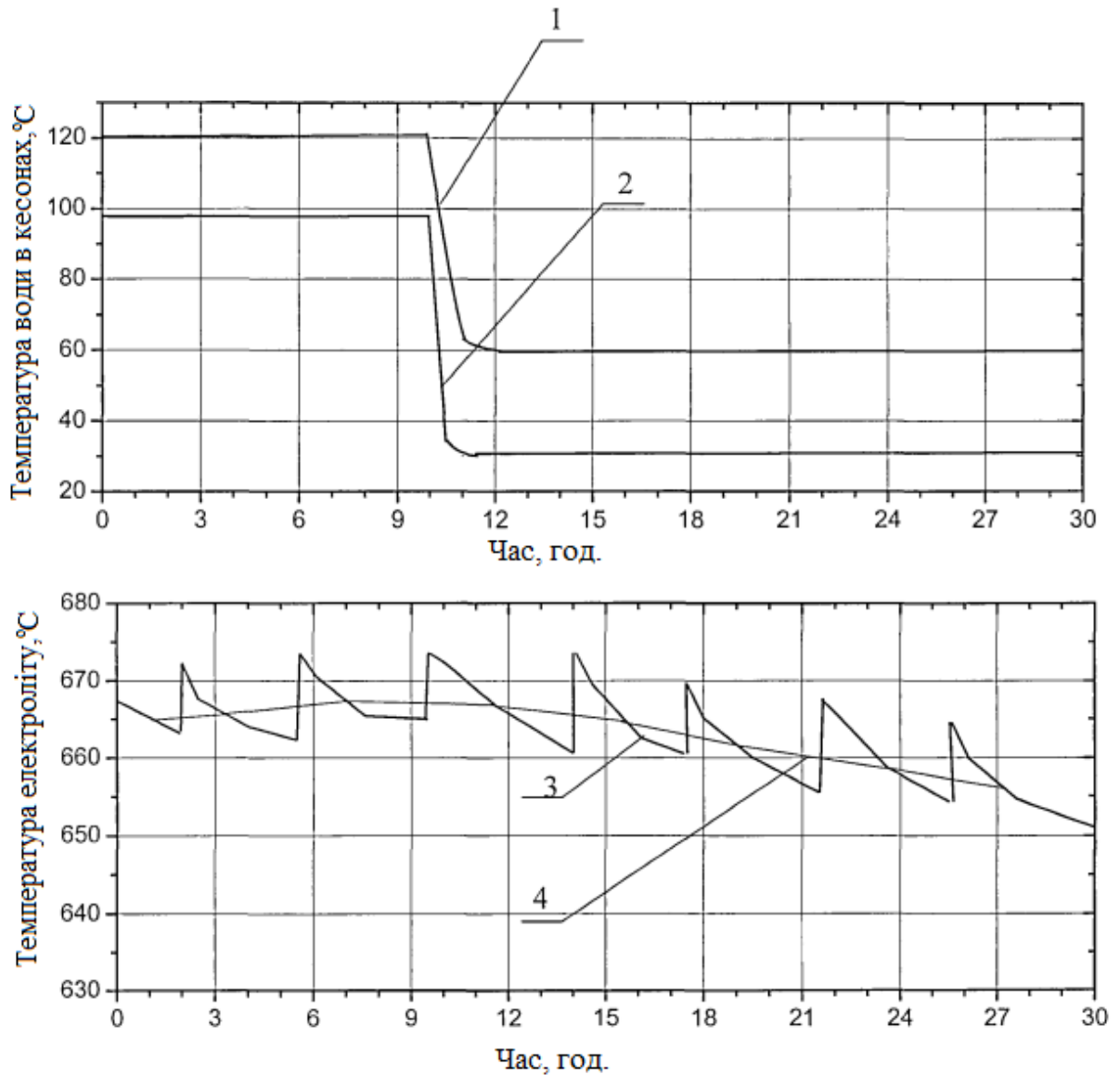
У першому при незмінній температурі охолоджуючої води на вході в кесони, рівній 80 °C температура охолоджуючої води на виході з кесонів

змінювалася за допомогою збільшення витрати води на охолодження анодів з $8,2 \text{ м}^3/\text{год}$ до $16,5 \text{ м}^3/\text{год}$. При цьому температура води на виході з кесонів електролізера знизилася з $117 \text{ }^\circ\text{C}$ до $99 \text{ }^\circ\text{C}$, а сумарний знімання з теплоносієм і з поверхонь анодів електролізера збільшився на 11 кВт , що становить менше 1% загальної витрати тепла електролізером. Такого зміни теплотіма виявилось недостатньо для ефективної і своєчасної регулювання температурного режиму електролізу і зміни середньої температури електроліту під час експерименту зафіксовано не було.

Під час другого експерименту при незмінній витраті води на охолодження анодів електролізера, рівному $12,5 \text{ м}^3/\text{год}$, знизили температуру охолоджуючої води на вході в кесони з $98 \text{ }^\circ\text{C}$ до $31 \text{ }^\circ\text{C}$. В результаті температура охолоджуючої води на виході з кесонів знизилася з $121 \text{ }^\circ\text{C}$ до $60,5 \text{ }^\circ\text{C}$, а знімання з електролізера збільшився на 80 кВт , що становить $6,5 \%$ загальної витрати тепла електролізером. При цьому було зафіксовано зміну середньої температури електроліту, динаміка якого представлена на рис. 3.12.

Піки на графіку температури електроліту припадають на заливку в електролізер хлориду магнію. Підвищення температури відбувається в результаті того, що температура заливається хлориду магнію на $70\dots 80 \text{ }^\circ\text{C}$ вище, ніж температура електроліту, до того ж процес змішування MgCl_2 з електролітом йде з виділенням тепла.

Як впливає з рис. 3.12, при зменшенні середньої температури води в кесонах на $64 \text{ }^\circ\text{C}$, температура електроліту починає зменшуватися вже через 2 години, а через 8 годин середня температура електроліту зменшується на $5 \text{ }^\circ\text{C}$, що є достатнім для ефективного і своєчасного регулювання теплового режиму електролізера. Однак, регулювання теплового режиму електролізера за допомогою зміни температури води на вході в кесони



1 - температура води на виході з кесонів електролізера; 2 - температура води на вході в кесони електролізера; 3 - температура електроліту; 4 - середня температура електроліту.

Рисунок 3.12 – Зміна температури електроліту в залежності від температури теплоносія

Неприйнятно для існуючої схеми охолодження, так як температура охолоджуючої води, яка подається в кесони однакова для всієї групи електролізерів, в той час як тепловий режим кожного електролізера індивідуальний.

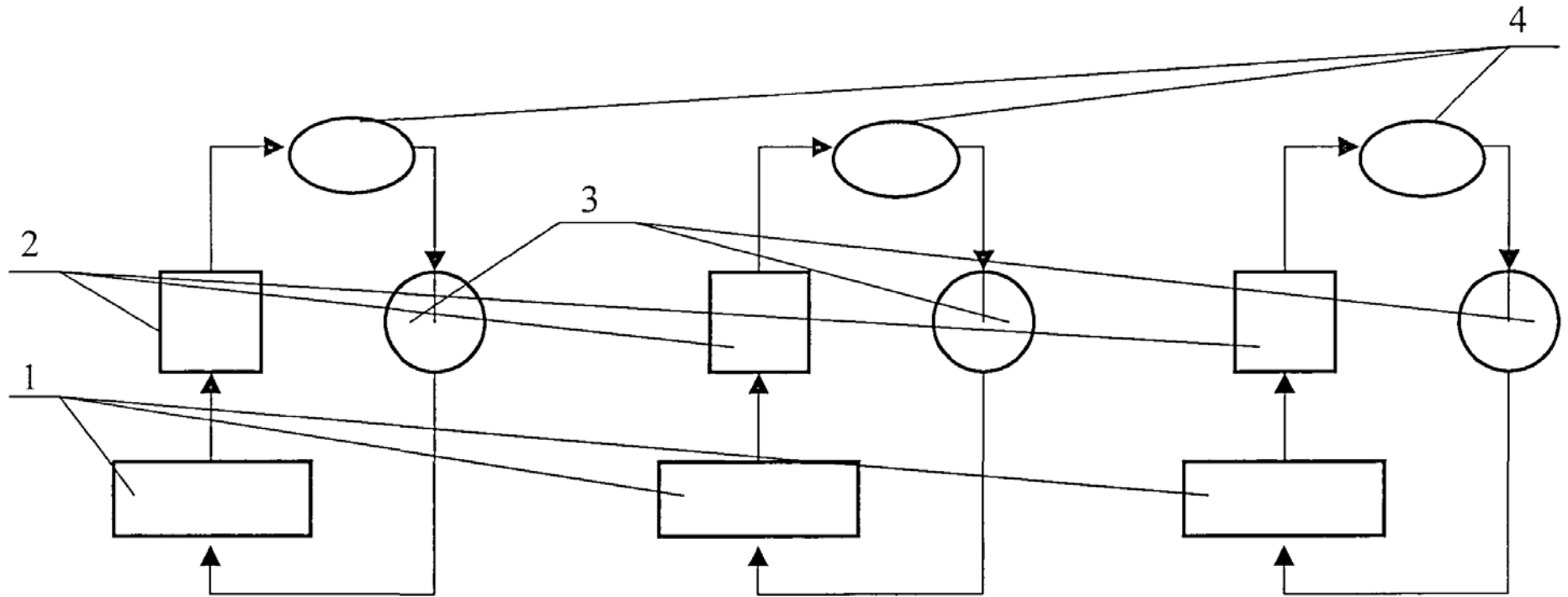
Отже, для ефективного регулювання теплового режиму електролізера за допомогою зміни теплозйом теплоносієм необхідно використовувати індивідуальну систему водяного охолодження для кожного електролізера (рис. 3.13), що дозволяє змінювати режим охолодження не тільки за допомогою зміни кількості теплоносія, а й за допомогою зміни температури теплоносія, що подається на охолодження анодів електролізера.

3.2.3 Результати експлуатації електролізерів з водяним охолодженням анодів

В даний час експлуатуються група електролізерів з водяним охолодженням анодів, їх основні технологічні показники наведені в табл. 3.1. Для порівняння в цій же таблиці наведені показники роботи промислових електролізерів без охолодження анодів.

З даних таблиці випливає, що на електролізерах з водяним охолодженням анодів в порівнянні з неохолоджуваними електролізерами отримані наступні показники:

- збільшення виходу по току магнію на 2,4 %;
- витрата графіту на один електролізер зменшився вдвічі, а питома витрата графіту в чотири рази.
- збільшення питомої витрати електроенергії на 11,7 %.
- збільшення питомої продуктивності електролізера на 37 %



1 - група електролізерів; 2 - теплообмінні апарати; 3 - насоси; 4 - розширювальні ємності;

Рисунок 3.13 - Принципова схема системи індивідуального водяного охолодження електролізерів

Таблиця 3.1 - Основні технологічні показники електролізерів з охолодженням анодів і без охолодження анодів

| Показники | Од. вим. | Електролізери з охолодженням | Електролізери без охолодження |
|--|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Сила струму | кА | 228 | 172 |
| Термін служби електролізерів | міс. | 40 | 27 |
| Термін служби анодів | міс. | 40 | 17 |
| Кількість анодів на поточну заміну за компанію | шт. | - | 13,6 |
| Ширина анода | м | 1,65 | 1,8 |
| Щільність струму, катодний | А / см ² | 0,44 | 0,26 |
| Напруга на шунтах електролізера | В | 5,56 | 4,82 |
| Вихід по току | % | 82,4 | 80,0 |
| Питома витрата електроенергії на шунтах електролізера | кВт · год / тMg | 14860 | 13300 |
| продуктивність електролізера | Кгmg / сут | 2050 | 1500 |
| Випуск магнею-сирцю з одного електролізера за кампанію | т | 2460 | 1215 |
| Витрата графіту за кампанію | т / електролізер кг / тMg | 14,37 5,84 | 28,09 23,12 |

При цьому слід врахувати, що електролізери проектувалися з урахуванням максимального струмового навантаження, яку можна було забезпечити в силу технічних причин. Як випливає з табл. 3.1 щільність струму збільшилася більш ніж на 60 %, тобто на стільки ж можна збільшити і питому продуктивність електролізера.

Зростання виходу по струму на електролізерах з водяним охолодженням анодних головок пояснюється зростанням щільності струму в результаті чого збільшилася циркуляція електроліту, що призвело до поліпшення умов виносу магнію з електролітичної осередку в збірну.

Розрахунок ефективності впровадження потужних бездіафрагменних електролізерів, оснащених системою водяного охолодження анодів, в порівнянні з діючими промисловими електролізерами наведено в додатку Б.

Економічний ефект від впровадження водяного охолодження анодних головок склав близько 5,2 тис. грн / T_{Mg}

3.3 Термодинамічний аналіз процесів, що протікають при завантаженні сировини в електроліт

При введенні в електроліт сировини, що містить оксид і гідрооксіхлорид магнію, ці сполуки частково або повністю розчиняються в електроліті, що підтверджується в роботах різних авторів [25].

Для оцінки послідовності розряду того чи іншого іона на електродах були розраховані енергії Гіббса і напруги розкладання кисневмісних сполук магнію. Термодинамічні дані для індивідуальних сполук були взяті з опублікованих довідкових матеріалів [29].

Напруга розкладу розраховувалося за виразом: $E_T = -\Delta G^\circ_T / nF$.

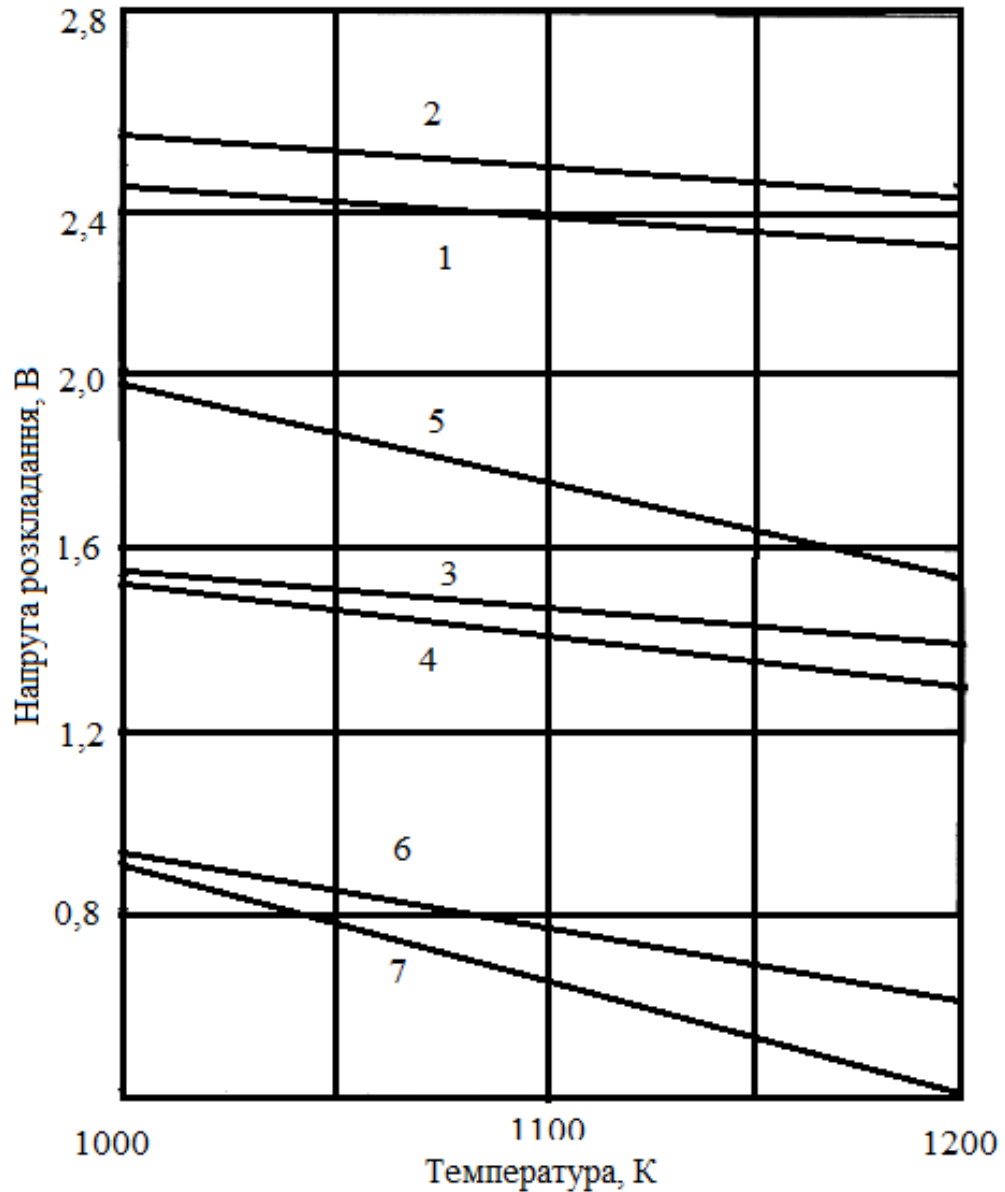
Результати розрахунку представлені в табл. 3.2 і на рис. 3.15.

Таблиця 3.2 - Енергія Гіббса і напруга розкладання хлориду магнію і кисневмісних компонентів

| № пп | Реакція | ΔG°_T (Дж / моль) / - E°_T (В) | | |
|---------|---|--|----------------|----------------|
| | | 1000К | 1100К | 1200К |
| 1 | $MgCl_2 = Mg + Cl_2$ | 476055 / 2,467 | 464855 / 2,408 | 453832 / 2,351 |
| 2 | $MgO = Mg + 0.5O_2$ | 493306 / 2,556 | 481752 / 2,496 | 470192 / 2,436 |
| 3 | $MgO + 0,5C =$ $Mg + 0,5CO_2$ | 295396 / 1,530 | 283784 / 1,470 | 272175 / 1,410 |
| 4 | $MgO + C = Mg + CO$ | 293122 / 1,519 | 272772 / 1,413 | 252475 / 1,308 |
| 5 | $MgOHCl =$ $Mg + 0,5O_2 + HCl$ | 375772 / 1,947 | 336092 / 1,716 | 295910 / 1,533 |
| 6 | $MgOHCl + 0,5C =$ $Mg + 0,5CO_2 + HCl$ | 177868 / 0,922 | 138123 / 0,716 | 97893 / 0,507 |
| 7 | $MgOHCl + C =$ $Mg + CO + HCl$ | 175595 / 0,910 | 127112 / 0,659 | 78192 / 0,405 |

Основна реакція, що протікає в електролізері - реакція (1). З табл. 3. видно, що напруга розкладання оксиду магнію по реакції (2) вище аналогічної величини для хлориду магнію і електрохімічне розкладання MgO не повинно мати місце. При досить високих температурах електролізу виділення кисню на графітовому аноді у вільному вигляді практично неможливо, а відбувається його взаємодія з матеріалом анода (горіння вуглецю). Відповідно до сучасної теорії горіння вуглецю, реакція взаємодія кисню з вуглецем проходить через стадію хемосорбції кисню (активованої сорбції), при якій на поверхні вуглецю і на певну глибину його решітки проникають атоми кисню, що вступають з атомами вуглецю в неміцну хімічний зв'язок. Ці неміцні хемосорбірованніє з'єднання не мають постійного складу і тому позначаються символом C_xO . Потім відбувається розпад нетривких сполук з порушенням зв'язків атомів вуглецю в решітці і

виділенням молекул CO_2 або CO в залежності від умов горіння (реакції (3), (4)). Напруги розкладання цих реакцій мають значно меншу величину, ніж напруга розкладання хлориду магнію і, отже, при електролізі можливе протікання цих реакцій.



1...7 - номери реакцій (див. табл. 3.2).

Рисунок 3.15 - Напруга розкладання хлориду магнію і кисневмісних сполук магнію в залежності від температури

Що стосується реакцій (5) - (7) - розкладання гідрооксидхлориду магнію, то напруги розкладання їх мають ще менші значення і ці реакції повинні проходити в першу чергу.

Всі вищенаведені міркування відносяться до чистих солей. Відомо, що напруга розкладання сполук в їх сумішах з іншими солями може бути обчислено з виразу:

$$E = E_T^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln a \quad (3.6)$$

Отже, при зниженні активності (концентрації) з'єднання в електроліті підвищується його напруга розкладання і порядок протікання електрохімічних реакцій може змінюватися. Однак розчинність оксиду і гідрооксидхлориду магнію в хлоридних розплавах мала. Ці сполуки знаходяться в насиченому стані і, відповідно, їх активність практично дорівнює одиниці.

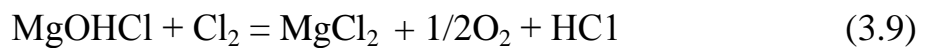
Як уже зазначалося, розряд кисневих іонів на аноді проходить через стадію утворення проміжних оксидів типу C_xO (тобто хемосорбованого кисню). Тому парціальний тиск кисню на аноді буде вищою, ніж тиск дисоціації CO_2 на вуглець і кисень. У цих умовах первинним газом може бути тільки CO_2 . Якби утворювався CO , він негайно окислявся б надмірною хемосорбованим киснем до CO . Тому первинними реакціями, що протікають при електролізі, будуть реакції (3) і (6). CO утворюється в результаті вторинної реакції окислення вуглекислим газом неполяризованого вуглецю ($CO_2 + C = 2CO$).

Відомо, що рівновага останньої реакції при температурі електролізу зрушено вправо. Однак вміст CO не повинно досягати рівноважного через те, що реакція йде тільки з неполяризованим електродом. Первинний CO_2

окисляє анод, проходячи через пори і тріщини в ньому поза зоною поляризації.

Таким чином оксид і гідрооксіхлорид магнію, розчинені в електроліті, беруть участь в електродних реакціях, в результаті чого в газах з'являється хлорид водню, CO і CO₂. Ці компоненти будуть присутні в анодному газі до тих пір, поки в електроліті присутні MgOHCl і MgO.

У електроліті також протікають процеси термічного розкладання гідрооксіхлориду магнію і його хлорування, описувані реакціями:



В результаті останньої реакції в анодному газі може бути присутнім вільний кисень.

Після завантаження карналіту повинні вироблятися все кисень з'єднання магнію, розчинені в електроліті. При зниженні концентрації цих сполук в розплав переходить оксид магнію, що знаходиться переважно у вигляді шлама. Так як розчинність MgO в електроліті незначна, вміст оксидів вуглецю в анодних газах буде визначатися кінетикою розчинення MgO в електроліті. Таким чином, при сталому режимі вмісту CO і CO₂ в анодному газі залишаються постійними. В умовах наших експериментів вони були рівні 0,05 % об. і 0,2 % об. відповідно. Ця концентрація оксидів вуглецю є так званої фонові концентрацією.

Після завантаження карналіту в анодних газах спостерігається поява HCl і зростання вмісту оксидів вуглецю. У міру електролізу концентрації HCl, CO і CO₂ знижуються, знову досягаючи фонових значень. Отже, збільшення вмісту хлориду водню і оксидів вуглецю пов'язано з кислородсодержащими домішками, які надходять із сировиною, і за отриманими значеннями вмісту CO₂ і CO в анодному газі можна отримати вміст кисню, який перейшов в електроліт у вигляді MgO і MgOHCl і

виділився на графіті по реакціях (3) і (6). За цими даними можна судити про якість глибоко зневодненого карналіту і його вплив на спрацювання анодів, а, отже, і на їх термін служби.

3.4 Склад електроліту

Одним з основних показників ефективності електролізу є вихід по току магнію, який визначається величиною втрат металу, що залежить від таких факторів, як розчинність металу в розплавленому електроліті, кінетика переносу розчиненого металу від катода до анода, розчинність в розплаві анодних продуктів і їх дифузія в електроліті.

Магній в хлоридних розплавах, що містять MgCl_2 , розчиняється за рахунок утворення іонів нижчого ступеня окислення:



Зрушення рівноваги в ту чи іншу сторону визначається в першу чергу концентрацією іонів Mg^{2+} і температурою. Підвищення температури і концентрації хлориду магнію призводить до збільшення розчинності магнію. Взаємодія рідкого магнію і газоподібного хлору йде по реакції:



При цьому втрати залежать від багатьох чинників: різниці щільності магнію і електроліту, межелектродного відстані, в'язкості електроліту, розміру крапель магнію, що виділяється на катоді, і ін. Багато з цих факторів в свою чергу залежать від температури.

Таким чином, основними факторами, що впливають на вихід за струмом, є температура електроліту і умови сепарації магнію і хлору. Чим нижче температура електролізу і більше різниця щільності, тим вище вихід

за струмом. В якості ілюстрації на рис. 3.16 представлені дані по залежності виходу по струму від температури в карналлітовій електроліті при щільності струму $0,5 \text{ А/см}^2$ і відстані між електродами 8 см.

Аналіз цих передумов, призводить до висновку, що процес електролізу слід вести при температурі електроліту незначно перевищує температуру плавлення магнію. При цьому необхідно підібрати склад електроліту, що дозволяє зменшити розчинність магнію в електроліті і смачиваемість графіту електролітом, з метою поліпшення обслуговування катода магнієм.

Електроліт для електролізу магнію повинен відповідати таким вимогам:

1) Температура початку кристалізації електроліту повинна бути на $75...100 \text{ }^\circ\text{C}$ нижче точки плавлення магнію. При цьому забезпечується необхідний перегрів розплаву при температурах електролізу і, отже, стає можливим ведення електролізу без виникнення сольових охолодей.

2) Максимальна електропровідність. Чим вище електропровідність розплаву солей, тим нижче втрати напруги в електроліті і, отже, питома витрата електроенергії;

3) Мінімальне утворення шламу, т. Е. Мінімальна схильність розплаву до гідролізу.

4) Невисока вартість основних компонентів електроліту.

Зазначеним вище вимогам найбільш задовольняє натрій-калієвий електроліт.

Відомо, що нітрати лужних металів добре змочують поверхню графіту. У той же час металевий магній змочує графіт погано - крайовий кут $> 90 \text{ }^\circ$. Отже, на графітовому катоді магній виходить у вигляді дрібних крапель. Щільність натрій-калієвого електроліту всього на $0,02...0,03 \text{ г/см}$ перевищує щільність магнію. При цьому останній спливає на поверхню розплаву з малою швидкістю і не збирається в великі маси металу. В результаті дрібнодисперсний магній протягом тривалого періоду часу знаходиться в електроліті в міжелектродному просторі, що сприяє його розчинення в електроліті і взаємодії з хлором по реакціях (3.10), (3.11).

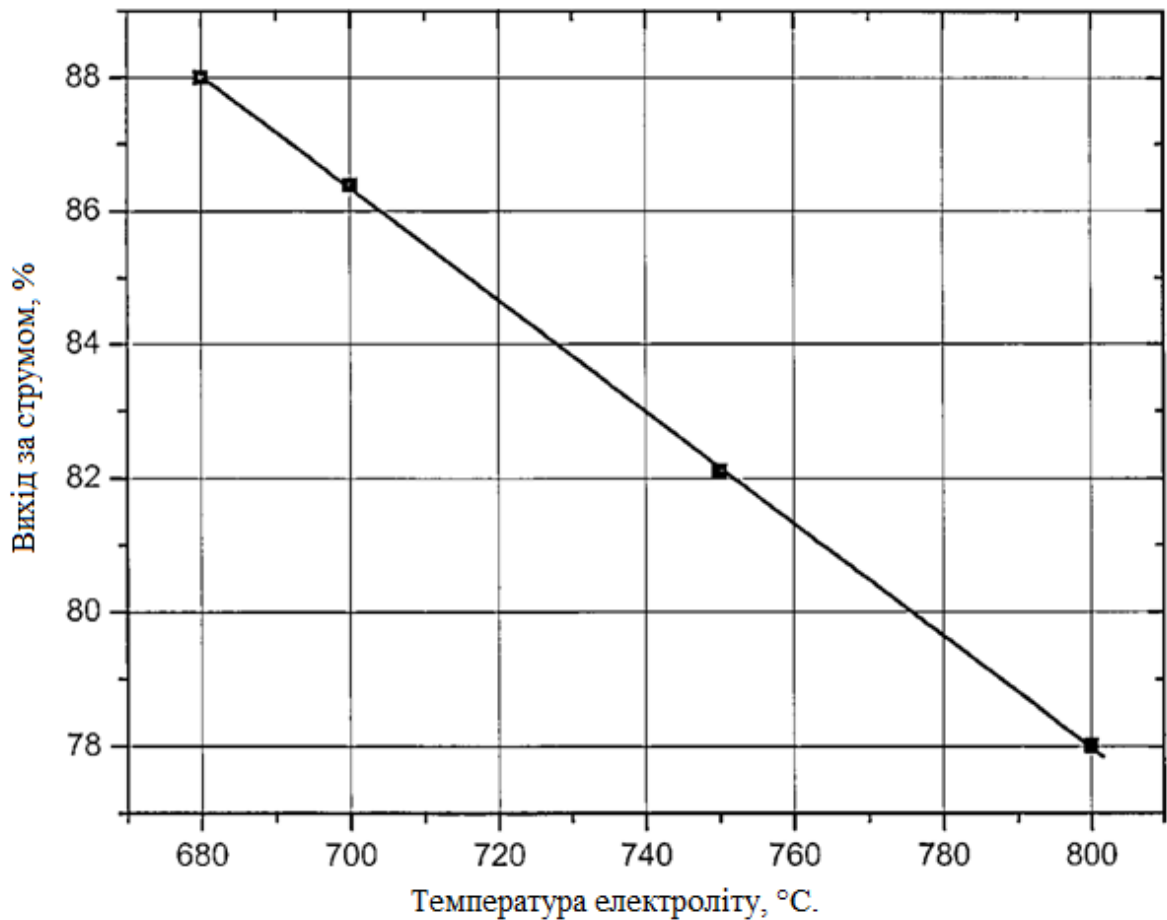


Рисунок 3.16 – Залежність виходу по току магнію від температури

Отже, використання натрієво-калієвого електроліту може не дати позитивного результату.

Для збільшення виходу по току необхідно створити умови для кращої сепарації магнію і хлору. Це можна зробити за допомогою збільшення різниці щільності електроліту і магнію, що призведе до збільшення швидкості спливання магнію і швидкому видаленню його з міжелектродного простору.

Цього можна досягти при використанні натрієво-кальцієвого електроліту, так як добавка в електроліт хлориду кальцію істотно збільшує його щільність. Спливаючи на поверхню електроліту, магній буде зливатися у великі краплі, що призведе до зменшення площі контакту магнію з розплавленим електролітом, а, отже, і до зменшення його розчинності в

електроліті. Так в електроліті, що містить 10...15 % мас. $MgCl_2$; 50...55 % мас. $NaCl_2$ і 35 % мас. $CaCl_2$ перевищення щільності електроліту над щільністю магнію при $700\text{ }^\circ\text{C}$ становить $\sim 0,2\text{ г/см}^3$.

Одночасно зі збільшенням щільності електроліту введення хлориду кальцію погіршує змочуваність електролітом графітової поверхні. Крайовий кут змочування поверхні графіту галогенидами лужноземельних металів більше, ніж лужних металів. Межчастичного взаємодія в хлоридах лужноземельних металів більше, ніж в хлоридах лужних металів і тому поверхневий натяг їх вище, в результаті чого вони гірше змочують тверду поверхню.

Розглянемо випадок освіти Королько магнію на твердій горизонтальній поверхні електрода в присутності розплавленого електроліту (рис. 3.17). Частина магнію, що лежить на кордоні розділу трьох фаз (твердої, електроліту і магнію) схильна до дії трьох сил міжфазного натягу на кордоні електроліт-тверде $\sigma_{\text{ел-тв}}$; магній-тверде $\sigma_{\text{Mg-тв}}$ і магній-електроліт $\sigma_{\text{Mg-ел}}$. Умовою рівноваги магнію буде рівність проекції сил на горизонтальну лінію: $\sigma_{\text{ел-тв}} = \sigma_{\text{Mg-тв}} + \sigma_{\text{Mg-ел}} \cos \theta$, де θ - крайовий кут змочування.

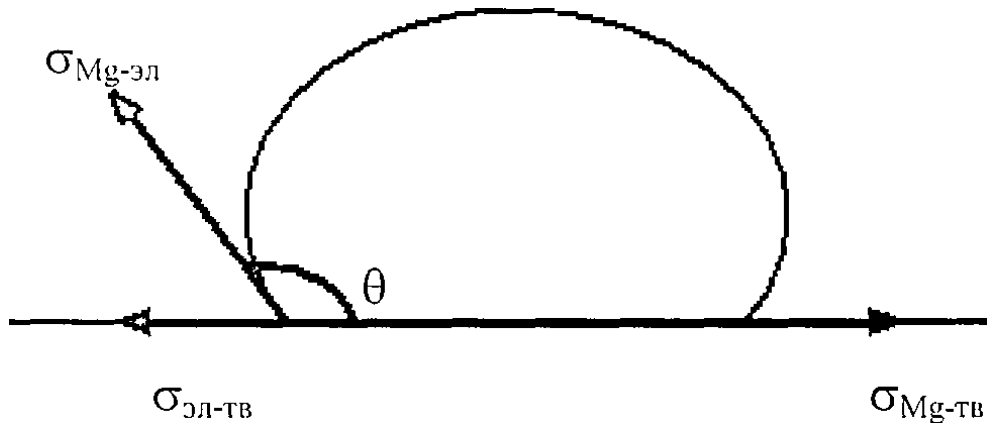


Рисунок 3.17 - Схема сил міжфазного натягу

$$\cos \theta < \frac{\sigma_{\text{ел-тв}} - \sigma_{\text{Mg-тв}}}{\sigma_{\text{Mg-ел}}} \quad (3.14)$$

Отже, при збільшенні поверхневого натягу $\sigma_{\text{ел-тв}}$ при введенні хлориду кальцію в електроліт $\cos \Theta$ збільшується і крайовий кут змочування магнієм поверхні графіту зменшується, тобто змочування магнієм графіту поліпшується, і розміри утворюються при електролізі крапель магнію збільшуються.

Позитивний вплив на вихід за струмом надає також добавка в електроліт фторидів натрію або кальцію.

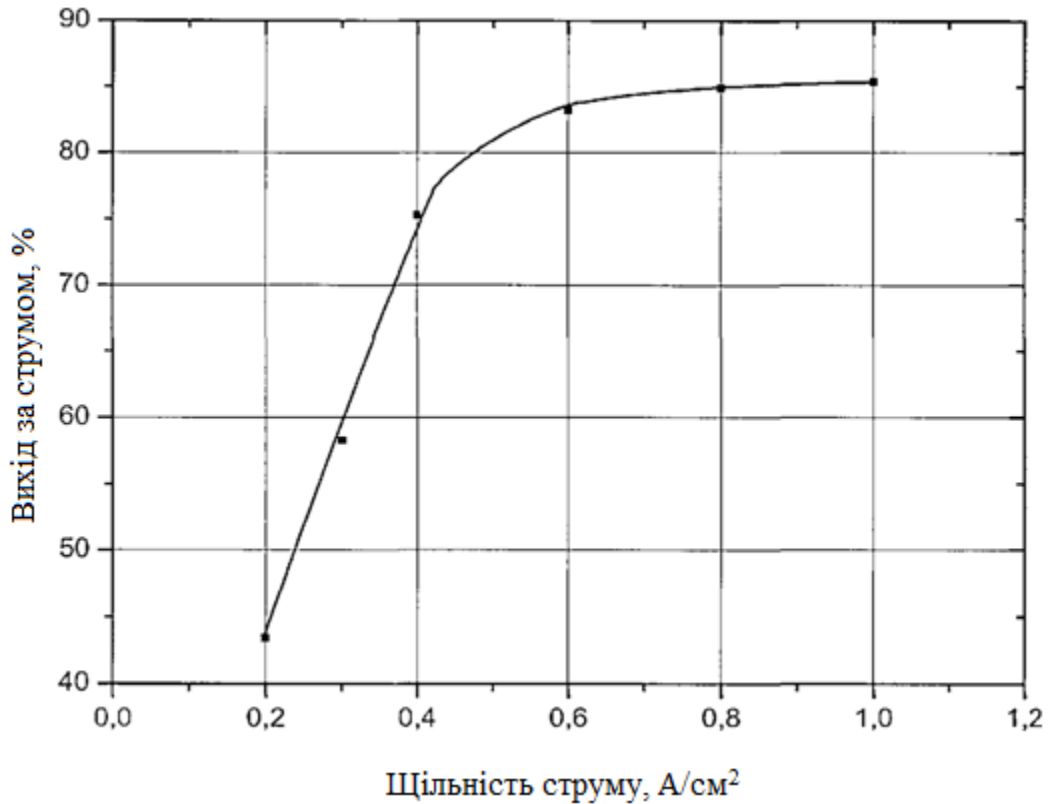
Ефективність добавок фтор-іона в електроліт встановлена давно і підтверджено заводський практикою. Однак природа дії фторидів до сих пір недостатньо з'ясована. Існує теорія, згідно з якою фториди розчиняють утворюється на краплях магнію плівку оксиду магнію, що полегшує їх злиття, крім того, фториди підвищують поверхневий натяг електроліту на кордоні з твердим катодом, що сприяє кращому змочування катода краплями магнію і їх зростання.

Але надмірна кількість фторидів в електроліті чинить негативний вплив через збільшення концентрації оксидів алюмінію і кремнію, що переходять в електроліт внаслідок збільшення корозії футерування електролізера. Заводський практикою встановлено позитивний вплив добавки до 1,0...1,5 % мас, фториду кальцію або натрію.

Таким чином, на підставі вищевикладеного, можна зробити наступні висновки: незважаючи на те, що натрій-калієвий електроліт в порівнянні з натрій-кальцієвих має більш високу електропровідність, низьку схильність до гідролізу і вартість, використання його не дозволить отримати прийнятні значення виходу магнію по струму. Більш кращим, при отриманні магнію на графітовому катоді, є натрій-кальцієвий електроліт, при використанні якого слід очікувати найкращі показники виходу за струмом.

Для оптимального складу електроліту досліджена залежність виходу по току від щільності струму при температурі 660°C .

З даних, наведених в табл. 3.3 і на рис.3.18 випливає, що з ростом щільності струму від 0,2 до 1,0 А/см² вихід по струму зростає з 43,4 до 85,4%.



($T = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_{MgCl_2} 16 - 18% мас., C_{NaCl} 42 - 44% мас., C_{CaCl_2} 38 - 40% мас., C_{CaF_2} 0,5-1,5% мас.)

Рисунок 3.18 - Залежність виходу по току магнію від щільності струму

Таблиця 9 - Залежність виходу по току магнію від щільності струму
($T = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$, C_{MgCl_2} 16 - 18% мас., C_{NaCl} 42 - 44% мас., C_{CaCl_2} 38 - 40% мас., C_{CaF_2} 0,5-1,5% мас.)

| Щільність струму | А/ см ² | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
|------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| Вихід по току | % | 43,4 | 58,3 | 75,3 | 83,2 | 84,9 | 85,4 |

Це пояснюється зниженням частки хімічних втрат магнію, які практично не залежать від щільності струму, в загальній кількості виділився металу, зростаючому пропорційно підвищенню щільності струму.

Підвищення щільності струму в інтервалі $0,5 \dots 1 \text{ A/cm}^2$ не призводить до істотного зростання виходу по струму, тому піднімати щільність струму вище 1 A/cm^2 недоцільно, так як це призведе до зростання напруги, а отже, питомої витрати електроенергії.

Всі попередні спроби були проведені при температурі електроліту $660 \text{ }^\circ\text{C}$. Ця температура була обрана виходячи із загальних уявлень про вплив температури на вихід за струмом для будь-яких електролітів і будь-яких катодних поверхонь. Однак вплив температури на вихід за струмом також становить практичний інтерес.

Результати, отримані в додатковій серії дослідів, представлені в табл. 3.4 і на рис. 3.19.

Таблиця 3.4 - Залежність виходу по току магнію від температури електроліту

(Катодна щільність струму 1 A/cm^2 , C_{MgCl_2} 16 - 18% мас., C_{NaCl} 42 - 44% мас., C_{CaCl_2} 38 - 40% мас., C_{CaF_2} 0,5-1,5% мас.)

| | | | | | | |
|---------------|------------------|------|------|------|------|------|
| температура | $^\circ\text{C}$ | 652 | 655 | 660 | 667 | 678 |
| Вихід по току | % | 88,7 | 86,9 | 85,4 | 76,5 | 69,0 |

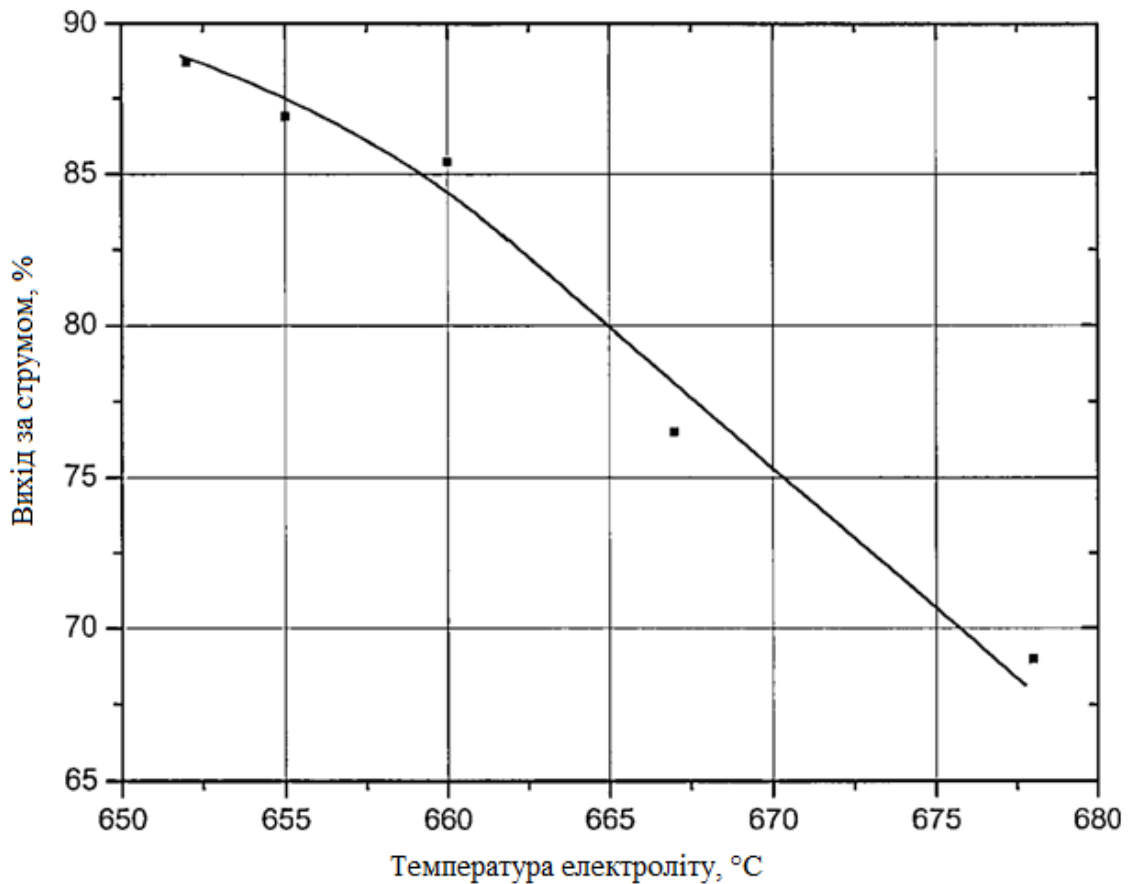


Рисунок 3.19 Залежність виходу по току магнію від температури електроліту

З ростом температури вихід по струму закономірно падає, що пов'язано зі збільшенням втрат виділяється металу. Як зазначалося вище, з ростом температури збільшується активність хлориду магнію і рівновагу реакцій (10...12) зсувається вправо. Крім того, зменшується міжфазне натяг на кордоні електроліт - графіт. Відповідно до виразом (14) при цьому зменшується косинус крайового кута змочування магнієм поверхні катода (зростає величина крайового кута), що призводить до отримання більш дрібних крапель магнію. При цьому збільшується поверхня взаємодії магнію з електролітом, і ростуть його втрати.

При температурі електроліту близької до температури плавлення магнію ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$) на катоді спостерігається утворення дендритів, що може призвести до замикання електродів.

За результатами експериментальних досліджень, що відповідає з теоретичними уявленнями про процес електролізу хлормагнієвих розплавів [1], для виділення магнію на графітовому катоді рекомендовані наступні параметри електролізу: склад електроліту (% мас.): MgCl_2 15...18%, NaCl 42...44%, CaCl_2 38...40%, CaF_2 0,5...1,5%; температура електроліту $652\text{...}660\text{ }^{\circ}\text{C}$; щільність струму $0,5\text{...}1\text{ A/cm}^2$.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Охорони праці при проведенні досліджень електролізу магнію

Досліджуваною технологією є отримання магнію шляхом електролізу. Ділянка електролізу згідно НАПББ.03.002-2007 належить до категорії «Г»: Негорючі речовини й матеріали в гарячому, розпеченому або розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор і полум'я; горючі гази (ГГ), рідини й тверді речовини, які спалюються або утилізуються як паливо (магній, хлорид магнію та хлористий водород).

По електробезпечності, згідно із Правилами обладнання електроустановок (ДНАОП 0.00-1.32-01), досліджувана ділянка електролізу магнію відноситься до приміщень із підвищеною небезпекою, що характеризуються наявністю в них однієї з наступних умов, що створюють підвищену небезпеку:

1. вогкість (вологість більше 75 %);
2. металева струмопровідна підлога;
3. висока температура (вище 30 °С);
4. можливість одночасного дотику людини до металоконструкцій, що мають з'єднання із землею, технологічними апаратами, механізмами з одного боку, і до металевих корпусів електроустаткування – з іншого.

По санітарно-гігієнічних вимогах до повітря робочої зони відповідно ДСТУ 12.1005-88 «Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони» досліджуваний процес відноситься до середньої важкості фізичних робіт (категорія II): види діяльності з витратою енергії в межах (151...250) ккал/год. До цієї категорії належать роботи, пов'язані з ходінням, переміщенням і перенесенням вантажів масою до 10 кг, та супроводжуються

помірною фізичною напругою. За характером зорових робіт освітлення робочої поверхні по СНиП II-4-79 відноситься до 8 розряду.

4.2 Санітарія й гігієна

Для створення нормальних санітарно-гігієнічних умов праці в досліджуваному виробництві згідно із правилами безпеки необхідно передбачати:

1. дотримання й недопущення перевищення шкідливих факторів виробництва, таких як рівень шуму, вібрація, фізичні навантаження (розділ 4.2.1);
2. мікроклімат приміщення, система вентиляції, у відповідності із санітарними нормами проектування промислових підприємств (розділ 4.3);
3. електробезпечність (розділ 4.4);

4.2.1 Перелік основних шкідливих факторів і речовин

Умови праці в досліджуваному виробництві характеризуються виразністю на багатьох робочих місцях таких факторів виробничого середовища, як підвищена температура (процес електролізу проводиться при 600-700 °С), висока напруга (устаткування під напругою 380 В).

Виконання ряду операцій пов'язано з важкою фізичною працею. Розглянемо деякі шкідливі фактори, представлені в таблиці 4.1

Перелік основних шкідливих речовин, використовуваних та одержуваних в технологічних процесах досліджуваного виробництва представлено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.1 – Шкідливі фактор виробництва магнію

| Шкідливий фактор | Припустимий ГДР в робочій зоні | ГДР в робочій зоні | Ознаки впливу | Наслідки тривалого впливу на організм людини | Заходи боротьби із впливом шкідливого фактора |
|---|--------------------------------|------------------------|---|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Підвищений рівень шуму на робочому місці (ДСТУ 12.1.003-83) | 80 дБ | не більше 80 дБ | Поразка органів слуху | Глухота, головний біль | Вкладиші противошумні «беруши» |
| Підвищений рівень вібрації (ДСТУ 12.1.012-90) | 112 дБ | не більше 112 дБ | Порушення фізіологічного й функціонального стану людини | Віброхвороба | Передбачити динамічне гасіння, віброізоляція |
| Освітлення (СНиП II-4-79) | 300-150 лк | 300-150 лк | Стомлення органів зору й організму в цілому | Підвищується потенційна небезпека помилкових дій і нещасних випадків | Введення додаткових штучних джерел освітлення |
| Підвищена температура повітря робочої зони (ДСТУ 12.1.005-88) | не більше 30 °С влітку | не більше 30 °С влітку | Погіршення самопочуття | Тепловий удар, опіки дихальних шляхів | Загальнообмінна приточно-втяжна вентиляція, забезпечення підсоленою газ. водою |
| Напруга в електрично-му колі (ДНАОП 0.00-1.32-01) | 380 В | 380 В | Електричний удар, електротрав-ма, електричний опік | Електрометалізація шкіри, електроофтальмія | Огородження, блокування, що попереджають знаки електробезпечності |
| Фізичні навантаження (ДСТУ 12.1.005-88) | 201-250 ккал/год | 201-250 ккал/год | Порушення фізіологічного й функціонального стану людини | Підвищується потенційна небезпека помилкових дій і нещасних випадків | Дотримання регламентованих перерв у роботі |

Таблиця 4.2 - Основні шкідливі речовини

| Шкідлива речовина | ГДК шкідливих речовин у повітрі робочої зони, мг/м ³ | Вміст у повітрі робочої зони, мг/м ³ | Ознаки отруєння | Наслідки тривалого впливу на організм людини | Заходи боротьби із впливом шкідливого фактора |
|--|---|---|---|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Анодный возгон. MgCl ₂ , KCl, NaCl, CaCl ₂ , SiO ₂ , CaF ₂ и др. Анодный коллектор | 1 - | 1 - | Дратує верхні дихальні шляхи | Викликає хімічні опіки, кашель, першіння в горлі, хрипоту, віддишку. Розвиток бронхіту, набряк легенів | Противогаз с коробкой А2В3Е3Р3Д или аналогичный согласно ДСТУ EN 14387:2006 |
| Дихлорид магнію (MgCl ₂) | 5 (по HCl) | 5 (по HCl) | Шкірний покрив (можливий хімічний опік) | Порушення функцій верхніх дихальних шляхів, слизової оболонки | Необхідно передбачити місцеві відсоси |
| Хлор (Cl ₂) | 1 | 0,03 | Фіброгенно-канцерогенний | Порушення функцій верхніх дихальних шляхів | Загальнообмінна приточно-витяжна вентиляція |
| Сантехнические газы Смесь воздуха с Cl ₂ и HCl. | - | - | Фіброген | Порушення функцій верхніх дихальних шляхів | Противогаз с коробкой А2В3Е3Р3Д или аналогичный согласно ДСТУ EN 14387:2006 |

4.2.2 Спецодяг, що видається робітникам

Робітники: електролізник расплавлених солей, електромонтер з ремонту й обслуговування електроустаткування, слюсар-ремонтник на досліджуваній ділянці забезпечуються засобами індивідуального захисту відповідно до норм, затверджених Наказом Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду від 27.08.2008р. № 187 «Про затвердження Норм безплатної видачі спеціального одягу, спеціального взуття та інших засобів індивідуального захисту працівникам металургійної промисловості», представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 - Спец одяг при виробництві магнію

| Професія, код професії по ДК 003-2005 | Найменування одягу (взуття) | ДСТУ(ТУ) | Строк, на який видається |
|--|---|------------------|-----------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Електролізник расплавлених солей, 8122.2 | Костюм сукняний | ДСТУ12.4.045-87 | 6 міс. |
| | Білизна натільна | ДСТУ20462-87 | 6 міс. |
| | Костюм брезентовий з вогнезахисним просоченням | ДСТУ 12.4.045-87 | 18 міс. |
| | Черевики шкіряні клеюве кріплення | ДСТУ12.4.138-84 | 9 міс. |
| | Вачеги | ДСТУ17-535-75 | 45 днів |
| | Рукавиці сукняні | ДСТУ12.4.010-75 | 45 днів |
| | Рукавички КР (кислотозахисні рукавиці) | ДСТУ12.4.010-75 | 1 міс. |
| | Шолом-маска | ДСТУ12.4.166-85 | 6 міс. |
| | Каска захисна з підшоломником | ДСТУ12.4.128-83 | до зносу |
| | Окуляри захисні | ДСТУ12.4.153-85 | до зносу |
| Респіратор пилегазозахисний | ДСТУ17269-71 | до зносу | |
| Електромонтер з ремонту й обслуговуванню електроустаткув ання, 7241.2 | Костюм х/б з вогнезахисним просоченням | ДСТУ27575-87 | 24 міс. |
| | Костюм сукняний | ДСТУ12.4.045-87 | 24 міс. |
| | Білизна натільна | ДСТУ20462-87 | 6 міс. |
| | Каска захисна з підшоломником | ДСТУ12.4.128-83 | до зносу |
| | Рукавички КР (кислотозахисні рукавиці) | ДСТУ12.4.010-75 | 1 міс. |
| | Окуляри захисні | ДСТУ12.4.153-85 | до зносу |

| | | | |
|--------------------------|--|-----------------|----------|
| | Черевики шкіряні без цвяхового кріплення | ДСТУ5394-89 | 12 міс. |
| | Респіратор пилегазозахисний | ДСТУ17269-71 | до зносу |
| Слюсар-ремонтник, 7233.1 | Костюм сукняний | ДСТУ12.4.045-87 | 24 міс. |
| | Рукавиці брезентові | ДСТУ12.4.010-75 | 15 днів |
| | Рукавички КР (кислотозахисні рукавиці) | ДСТУ12.4.010-75 | 1 міс. |
| | Каска захисна з підшоломником | ДСТУ12.4.128-83 | до зносу |
| | Окуляри захисні | ДСТУ12.4.153-85 | до зносу |
| | Костюм х/б з вогнезахисним просоченням | ДСТУ27575-87 | 24 міс. |
| | Черевики шкіряні із гладким верхом | ДСТУ5394 | 12 міс. |
| | Респіратор пилегазозахисний | ДСТУ17269-71 | до зносу |

4.3 Вентиляція

Завдання вентиляції – забезпечення чистоти повітря й заданих метеорологічних умов (мікроклімат) у виробничих приміщеннях. За допомогою вентиляції видаляється забруднене або нагріте повітря із приміщення й подається свіже.

В основу принципів нормування параметрів мікроклімату покладена оцінка оптимальних допустимих метеорологічних умов в робочій зоні в залежності від категорії робіт за ступенем важкості.

Для ефективної роботи персоналу (пов'язаної з фізичною напругою) у холодну пору року при русі допоміжного транспорту через ворота застосовуються двосторонні повітряні завіси.

4.4 Електробезпека

При експлуатації електрифікованого устаткування персонал зазнає небезпеки поразки електричним струмом і одержанню електричних травм. Небезпека поразки електрострумом на електролизерах, на електроприводах

усіх механізмів ділянки, що запитані електрострумом з напругою 380 В або 220 В, порушення правил технічної експлуатації електроустановок може привести до травмування електрострумом.

Згідно ДНАОП 0.00-1.32-01 на досліджуваній ділянці перебувають приміщення й зовнішні установки які залежно від здатності до утвору вибухонебезпечних сумішей або загоряння матеріалів діляться на вибухонебезпечні (В) і пожежонебезпечні (П).

Приміщення й зовнішні установки по характеру вибухонебезпечності й пожежонебезпеки представлено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Характеристика приміщень

| Найменування об'єкта | Категорія пожежної безпеки | Клас зони приміщення по ПОЕ |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| Ділянка електролізу | Г | В-П а |
| Пічні й трансформаторні підстанції | В | П-І |
| Побутові приміщення | Д | - |
| Кабельні тунелі | В | П-П а |

Розглянуто основні шкідливі та потенційно небезпечні чинники при проведенні досліджень, а також розроблені заходи що до їх усунення. Наведено заходи по протипожежній безпеки, заходи з електробезпеки та виробничої санітарії. Розроблено заходи з поліпшення умов праці.

ВИСНОВКИ

При проведенні досліджень по удосконаленню технології та інтенсифікації електролітичного виробництва магнію за рахунок примусового охолодження анодних головок, завантаження твердого глибоко зневодненого карналіту і використання біполярних електролізерів отримані наступні результати:

Встановлено, що застосування системи водяного охолодження анодів дозволяє підвищити питому продуктивність електролізера на 60 %, знизити тепловиділення з анодних головок більш ніж в 7 разів, знизити питомі витрати графіту в 4 рази, підвищити вихід по струму на 2,4 %.

Встановлено межі теплового регулювання електролізерів за допомогою зміни режиму водяного охолодження.

Визначено динаміку зміни температури електроліту в залежності від зміни параметрів відводу тепла теплоносієм. Встановлено, що для ефективного регулювання температурного режиму електролізу недостатньо регулювання режиму охолодження за допомогою зміни тільки витрати води на охолодження, а потрібна зміна температури охолоджуючої води на вході в кесони.

Запропоновано схему системи індивідуального водяного охолодження електролізерів, що дозволяє ефективно регулювати температурний режим електролізера.

Визначено залежність температур анодних головок і теплоз'єму з теплоносієм від середньої температури води в кесонах, що дозволяє при створенні нових і реконструкції існуючих виробничих потужностей розраховувати нові електролізери з системою водяного охолодження. Зокрема, з використанням результатів досліджень виконано проект електролізера для виробництва магнію на 300 кА

На підставі отриманих залежностей терміну служби анодів від змісту MgO у переданому сировину визначені граничні концентрації MgO в

карналіті, що забезпечують необхідний термін служби анодів, що дозволяє приступити до промислового освоєння нової технології завантаження твердого сировини в електролізери. Так, необхідний термін служби анодів для електролізерів, обладнаних системою водяного охолодження анодної головок, і для електролізерів з нижнім введенням анодів, що становить 40 міс., Забезпечується при використанні карналіту, що містить не більше 0,3 % мас, і 0,38 % мас. відповідно

Встановлено можливість отримання магнію на графітовому катоді з виходом за струмом 82...88%, що порівняно з результатами, одержуваними при використанні сталевого катода

За результатами експериментальних досліджень, що включають дослідження впливу щільності струму, температури і складу електроліту на вихід за струмом магнію рекомендовані наступні параметри електролізу: склад електроліту (% мас.): $MgCl_2$ 15...18 %, $NaCl$ 42...44 %, $CaCl_2$ 38...40 %, CaF_2 0,5...1,5 %; температура електроліту 652...660 °C; щільність струму 0,5...1 А/см².

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Магний. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Магний> (дата звернення: 15.04.2020)
2. Глинка, Н. Л. Общая химия : учеб. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. А. И. Ермакова . - 29-е изд., испр. - М. : Интеграл-Пресс, 2002. - 728 с. - ISBN 5-89602-017-1.
3. Николаев, Г. И. Магний служит человеку [Текст] / Г. И. Николаев. - Москва : Metallurgy, 1978. - 183 с.
4. Беляев, А. И. История магния [Текст] / А. И. Беляев ; АН СССР. - М. : Наука, 1974. - 103 с.
5. Магниеые сплавы [Текст] / отв. ред. М. Б. Альтман, М. Е. Дриц, М. А. Тимонова, М. В. Чухров. - М. : Metallurgy, 1978 - . Ч. 1 : Metallovedenie magния и его сплавов : области применения. - 232 с.
6. Metallurgy кольорових металів [Текст] Ч. 1. Сировинні ресурси і виробництво : підручник для вnz : [затв. М-вом освіти і науки, молоді та спорту України] / В. І. Пожуєв, В. І. Іващенко, І. Ф. Червоний, В. П. Грицай ; ред. І. Ф. Червоний ; ЗДІА. - Запоріжжя : ЗДІА, 2008. - 333 с. : іл. - ISBN 978-966-7101-89-3.
7. Вяткин, И. П. Рафинирование и литье первичного магния [Текст] / И. П. Вяткин. - М. : Metallurgy, 1974. - 191 с.
8. Общая metallurgy (Metallurgy черных и цветных металлов) : [учебник для студентов metallurgических вузов / Е. В. Челищев и др.] ; под ред. Е. В. Челищева. - Москва : Metallurgy, 1971. - 479 с.
9. Уткин, Н. И. Metallurgy цветных металлов : [учебник для техникумов цветной metallurgии] / Н. И. Уткин. - Москва : Metallurgy, 1985. - 438 с.
10. Лебедев, О.А. Производство магния электролизом [Текст] / О.А. Лебедев. - Москва : Metallurgy, 1988. - 285 с. : ил., табл. - ISBN 5-229-00154-2

11. Стефанюк, С. Л. Металлургия магния и других легких металлов [Текст] : учебник / С. Л. Стефанюк. - М. : Metallurgiya, 1984. - 408 с.
12. Иванов, А. И. Производство магния [Текст] : учеб. пособие / А. И. Иванов, М. Б. Ляндерс, О. В. Прокофьев. - М. : Metallurgiya, 1979. - 376 с.
13. Лукошніков, І. Є. Виробництво електролітичних алюмінію і магнію [Текст] : Методичні вказівки до практичних занять та виконання контрольних, розрахунково-графічних, самостійних робіт і тестового контролю для студ. ЗДІА спец. МКМ ден. та заоч. від-нь / І. Є. Лукошніков, І. Ф. Червоний, В. І. Иванов ; ЗДІА. - Запоріжжя : ЗДІА, 2008. - 68 с.
14. Лебедев, В.А. Металлургия магния : [учеб. пособие для вузов по направлению 150100-Металлургия, специальности 150102-Металлургия цв. металлов] / В. А. Лебедев, В. И. Седых ; М-во образования и науки РФ, Федер. агентство по образованию, Иркут. гос. техн. ун-т. - Иркутск : Изд-во Иркут. гос. техн. ун-та, 2010. - 175 с. : ил. - Библиогр.: с. 173. - ISBN 978-5-8038-0645-5
15. Стефанюк, С. Л. Металлургия магния и других легких металлов [Текст] : учебник для техникумов / С. Л. Стефанюк. - М. : Metallurgiya, 1985. - 200 с.
16. Стрелец, Х. Л. Металлургия магния / Х.Л. Стрелец, А.Ю. Тайц, Б.С. Гуляницкий ; Под ред. А.И.Беляева. - М. : Metallurgizdat, 1950. - 491 с.
17. Герасимов, Я. И. Химическая термодинамика в цветной металлургии [Текст]. Т. 4. Термодинамика алюминия, сурьмы, магния, никеля, висмута, кадмия и их важнейших соединений : справочное руководство / Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. - М. : Metallurgiya, 1965. - 427 с.
18. Колачев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов [Текст] : учебник для вузов / Б. А. Колачев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. - 3-е изд. - М. : МИСИС, 2001. - 416 с. : ил. - ISBN 5-87623-027-8

19. Эйдензон, М. А. Металлургия магния и других легких металлов : учеб. пособ. / М.А. Эйдензон. - М. : Metallurgiya, 1964. - 192 с.
20. Иванов, А. И. Производство магния электролизом [Текст] : учеб. пособие для ПТУ / А. И. Иванов, В. В. Криворученко, В. А. Ильичев. - М. : Metallurgizdat, 1962. - 254 с.
21. Запорізький титано-магнієвий комбінат. Технологія виробництва. URL: <http://ztmc.zp.ua/uk/o-kombinate/tekhnologiya-proizvodstva> (дата звернення: 18.04.2020).
22. РИ 07.41.03-2015 Електролізнику розплавлених солей дільниці виробництва магнію цеху № 7. Запорізький титано-магнієвий комбінат. Запоріжжя, 2015. 133 с.
23. ТИ 07.001-2008 Получение магния - сырья электролитическим способом. Запорізький титано-магнієвий комбінат. Запоріжжя, 2008. 95 с.
24. Криворученко, В. В. Тепловые и энергетические балансы алюминиевых и магниевых электролизеров [Текст] / В. В. Криворученко, М. А. Коробов. - М. : Metallurgizdat, 1963. - 320 с : ил. - Библиогр.: с. 317-320.
25. ГОСТ 804-93 Магний первичный в чушках. Технические условия. URL: <https://docplan.ru/Data2/1/4294821/4294821782.pdf> (дата звернення: 16.04.2020).
26. Методы контроля и исследования легких сплавов [Текст] : справ. / Под : Ю. М. Вайнבלата. - М. : Metallurgiya, 1985. - 510 с : ил. - Библиогр.: с.494-507 . - Предм. указ.: с. 508-509