

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет  
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні  
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки  
(повна назва кафедри)

**Пояснювальна записка**  
до кваліфікаційної роботи магістра

*До закінчення*  
*01.12.23р.*

рівень вищої освіти другий (магістерський) рівень  
(другий (магістерський) рівень)

на тему Аналіз сучасного стану та напрями вдосконалення рафінування магнію в печі безперервного рафінування

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1362-мкм

Чалов Д.В.  
(ПІБ)

*Чалов*  
(підпис)

спеціальності

136 Металургія  
(шифр і назва)

спеціалізація

(шифр і назва)

освітньо-професійна програма

Металургія кольорових металів  
(шифр і назва)

Керівник Нестеренко Т.М.  
(прізвище та ініціали)

*Нестеренко*  
(підпис)

Рецензент

Белоконь Ю.О.  
(прізвище та ініціали)

*Белоконь*  
(підпис)

Запоріжжя - 2023 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ  
ім Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рівень вищої освіти другий (магістерський) рівень  
другий (магістерський) рівень

Спеціальність 136 Металургія  
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма Металургія кольорових металів  
(шифр і назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри МТЕТБ  
Ю.О. Белоконь

“ 07 ” 05 2023 року

**ЗАВДАННЯ**  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ

Чалов Денис Володимирович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Аналіз сучасного стану та напрями вдосконалення рафінування магнію в печі безперервного рафінування

керівник роботи (проекту) Нестеренко Тетяна Миколаївна, к.т.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “01” 05 2023 року № 632-с

2. Строк подання студентом роботи (проекту) 01.12.2023 р.

3. Вихідні дані до роботи (проекту) Піч безперервного рафінування магнію кільцевого типу; науково-технічна література, періодичні видання за фахом, патентний пошук.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Зміст. Вступ. 1 Аналітична частина. 2 Методика дослідження. 3 Дослідницька частина. 4 Охорона праці та техногенна безпека. Висновки. Перелік джерел посилання. Додатки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)  
Презентаційний матеріал на 15 слайдах (на 15 сторінках)

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
Аналітична частина	Нестеренко Т.М., доцент	<i>Мещ</i> 01.12.2023
Методика дослідження	Нестеренко Т.М., доцент	<i>Мещ</i> 01.12.2023
Дослідницька частина	Нестеренко Т.М., доцент	<i>Мещ</i> 01.12.2023
Охорона праці та техногенна безпека	Нестеренко Т.М., доцент	<i>Мещ</i> 01.12.2023
Нормоконтроль	Белоконь Ю.О., завідувач кафедри	<i>Мещ</i> 01.12.2023

7. Дата видачі завдання 01.05.2023

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітки
1	Вступ	до 30.11.2023	Виконан
2	Реферат	до 30.11.2023	Виконан
3	Аналітична частина	до 30.06.2023	Виконан
4	Методика дослідження	до 19.11.2023	Виконан
5	Дослідницька частина	до 19.11.2023	Виконан
6	Охорона праці та техногенна безпека	до 26.11.2023	Виконан
7	Висновки	до 26.11.2023	Виконан
8	Графічна частина	до 30.11.2023	Виконан

Студент

*Мещ*  
(підпис)

Д.В. Чалов

(прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи)

*Мещ*  
(підпис)

Т.М. Нестеренко

(прізвище та ініціали)

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна магістерська робота: 111 с., 32 табл., 20 рис., 22 джерел, 1 додаток, 1 публікація.

ДОМШКИ, КОРОЗІЯ, МАГНІЙ, ПІЧ БЕЗПЕРЕРВНОГО РАФІНУВАННЯ, СОЛЬОВИЙ РОЗПЛАВ, ШВИДКІСТЬ, ТЕРМІН ЕКСПЛУАТАЦІЇ, ЦЕНТРАЛЬНА ШАХТА.

Об'єкт дослідження – процес рафінування магнію-сирцю в печі безперервного рафінування.

Предмет дослідження – вплив складу електроліту печі безперервного рафінування магнію на термін експлуатації її центральної сольової шахти.

Мета роботи – проаналізувати технологію рафінування магнію-сирцю та печі безперервного рафінування для підвищення терміну експлуатації печі.

Методи дослідження – аналітичний аналіз, хімічний аналіз для визначення концентрації HCl та HBr у газовій фазі над сольовим розплавом; пікнометричний метод виміру щільності сольових розплавів; ваговий метод визначення швидкості корозії; математичної обробки результатів дослідження.

Одержані наслідки та їх новизна – експериментальними дослідженнями підтверджено доцільність та економічність заміни вуглецевої сталі та чавуна, з яких виготовлено деякі вузли центральної шахти печі безперервного рафінування магнію, на алітовану сталь для підвищення терміну експлуатації печі. Як конструкційний матеріал для виготовлення деяких вузлів печі рекомендується алітована сталь із товщиною покриття 0,5 мм. Експериментально встановлено, що заміна вуглецевої сталі, з якої виготовлена шахта у печі безперервного рафінування, на алітовану сталь дозволить підвищити термін експлуатації печі на десять місяців. Заміна вуглецевої сталі, з якої виготовлено термопарні чохла, на алітировану сталь дозволить підвищити термін експлуатації чохла на двадцять шість днів.

Результати досліджень можна застосувати для підвищення терміну експлуатації печі безперервного рафінування магнію.

## СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

ДСТУ – державний стандарт України;

ГПР – гранично припустимий рівень;

МС – магній-сирець;

ПБЕ – правила безпеки електрообладнання;

ПБР – піч безперервного рафінування;

ТУ – технічні умови;

ЦШ – центральна шахта;

$273 \text{ K} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

$1 \text{ кгс/см}^2 = 98066,5 \text{ Па}$ ;

$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па}$ .

## ЗМІСТ

Вступ.....	9
1 Аналітична частина.....	12
1.1 Домішки в магнії-сирці.....	12
1.1.1 Властивості та використання магнію.....	12
1.1.2 Домішки в магнію-сирці.....	14
1.2 Рафінування магнію-сирцю. Методи очищення магнію.....	17
1.2.1 Очищення магнію флюсами і відстоюванням.....	17
1.2.2 Рафінування присадками тугоплавких металів.....	20
1.2.3 Вакуумна сублімація.....	22
1.2.4 Тришарове електролітичне рафінування.....	23
1.2.5 Рафінування зонною плавкою.....	26
1.3 Типи печей для рафінування магнію.....	26
1.3.1 Тигельні печі.....	27
1.3.2 Безтигельні печі.....	29
1.3.3 Печі безперервного рафінування магнію.....	30
1.4 Технологія рафінування магнію в печі безперервного рафінування.....	34
Висновки.....	38
2 Методика дослідження.....	39
2.1 Характеристика печі безперервного рафінування кільцевого типу .....	39
2.2 Характеристика вихідних матеріалів.....	42
2.3 Методика визначення концентрації HCl та HBr у газовій фазі над сольовими розплавами.....	44
2.4 Методика визначення швидкості корозії зразків конструкційних матеріалів.....	48
Висновки.....	50
3 Дослідницька частина.....	51
3.1 Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів у хлоридно-фторидних сольових розплавах і в атмосфері повітря з	

добавкою хлористого водню.....	51
3.2 Дослідження властивостей сольових розплавів для печі ПБР.....	53
3.2.1 Плавкість системи $MgCl_2-CaCl_2-NaCl-KCl$ .....	53
3.2.2 Щільність розплавлених сольових сумішей.....	53
3.3 Дослідження корозійної стійкості зразків вуглецевої сталі і чавуну.....	59
3.4 Дослідження корозійної стійкості зразків вуглецевої сталі із захисним покриттям і без покриття в газовій фазі печі ПБР.....	66
3.4.1 Дослідження корозійної стійкості алітированих зразків у газовій фазі підсклепінному простору печі ПБР.....	66
3.4.2 Результаті досліджень корозійної стійкості зразків сталі у газовій фазі шахти печі ПБР.....	71
3.5 Організація виконання науково-дослідницької роботи.....	74
3.5.1 Планування етапів науково-дослідницької роботи.....	74
3.5.1.1 Визначення трудомісткості виконання НДР.....	74
3.5.1.2 Визначення числа виконавців НДР.....	76
3.5.1.3 Розрахунок тривалості етапів НДР.....	76
3.5.1.4 Побудова стрічкового графіка проведення науково-дослідницької роботи.....	77
3.5.2 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження....	77
3.5.2.1 Розрахунок витрат на основні матеріали.....	79
3.5.2.2 Розрахунок витрат на амортизацію обладнання.....	79
3.5.2.3 Розрахунок витрат на електроенергію.....	80
3.5.2.4 Розрахунок заробітної плати й відрахувань.....	81
3.5.2.5 Накладні витрати.....	84
3.5.2.6 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідницької роботи.....	84
3.5.3 Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження захисту металевих конструкцій печі ПБР від корозії в газовій фазі алытуванням.....	85
3.5.3.1 Складання мережевого графіку виготовлення шахти печі	

безперервного рафінування вуглецевої сталі із захисним покриттям.....	85
3.5.3.2 Розрахунок кошторису на виготовлення підвісної шахти, термопарних чохлів по базовому і вдосконаленому варіанту.....	86
3.5.3.3 Розрахунок терміну експлуатації шахти і термопарних чохлів, виготовлених з вуглецевої сталі із захисним покриттям.....	88
Висновки.....	91
4 Охорона праці та техногенна безпека.....	93
4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на дослідника.....	93
4.2 Виробнича санітарія.....	94
4.3 Електробезпека.....	99
4.4 Пожежна безпека.....	100
4.5 Розрахунок вентиляції .....	102
Висновки.....	104
Загальні висновки.....	105
Перелік джерел посилання.....	107
Додаток. Тези на III Всеукраїнську науково-практичну конференцію за участю молодих науковців «Актуальні питання сталого науково- технічного та соціально-економічного розвитку регіонів України» (17-20 жовтня 2023 року).....	109



## ВСТУП

Основним промисловим способом виробництва магнію є електролітичний спосіб. Магній-сирець, що вилучають з електролізерів, містить близько 99,90 % магнію та понад 25 різних домішок, масова частка яких коливається від  $10^{-6}$  % до 0,04 % [1-3].

Магній технічної чистоти використовують для приготування ливарних і деформівних магнієвих сплавів [4,5]. Використання магнію-сирцю як відновника для отримання Ti, Zr, Вe та деяких інших металів супроводжується забрудненням відновлених металів домішками, що потрапляють з магнію. Тому для виготовлення металів високих марок за чистотою слід використовувати магній високої чистоти. Для використання магнію в комп'ютерній техніці, гаджетах і деяких інших галузях техніки, попит на магній у яких зростає, також потрібний магній високої чистоти. Рафінування магнію сприяє підвищенню його корозійної стійкості, збільшенню напрямів його використання.

У печі безперервного рафінування (ПБР) магнію є дві газові фази, що розрізняються по складу – у підсклепінному просторі над поверхнею розплавленого магнію і в шахті над поверхнею сольового розплаву. Найбільшому корозійному руйнуванню печі безперервного рафінування піддаються частини металевих конструкцій, розташовані на межі поділу магній-повітря, сольовий розплав–повітря. Найкоротшим терміном роботи володіє центральна сольова шахта серед усіх елементів конструкції печі ПБР. Іншими найчастіше замінюваними деталями ПБР є чохла для термопар, що також прогорають на рівні вище за максимальний рівень розплаву. Використання більш корозійностійких матеріалів, в порівнянні з вуглецевою сталлю або чавуном, таких як нержавіюча сталь або кераміка, не прийнятно для деталей ПБР, що контактують з магнієм. Нержавіюча сталь забруднює магній нікелем, а кераміка не прийнятна із-за недостатньої міцності. Тому визначення найбільш корозійностійкого конструкційного матеріалу в умовах роботи печі безперервного рафінування магнію і його розплавівів, а також розробка методів

захисту вуглецевої сталі (або чавуну) від газової корозії є вельми актуальним завданням. Тому підвищення терміну експлуатації печей ПБР умовах безперервного рафінування магнію, а також розробка методів захисту корозійно нестійких елементів конструкції печей від газової корозії є актуальним завданням.

*Мета роботи* – проаналізувати технологію та обладнання для безперервного рафінування магнію-сирцю для підвищення терміну експлуатації печі.

*Завдання дослідження:*

1. Проаналізувати методи рафінування магнію та фактори, що впливають на процес рафінування магнію-сирцю.

2. Проаналізувати конструкції печей безперервного рафінування магнію, що використовуються.

3. Проаналізувати властивості сольового розплаву печі безперервного рафінування магнію.

4. Експериментально дослідити вплив складу електроліту печі безперервного рафінування магнію на термін експлуатації деяких її вузлів.

5. Дослідити доцільність заміни застосованого матеріалу на новий конструкційний корозійно стійкий матеріал у деяких елементах конструкції центральної сольової шахти печі для підвищення тривалості терміну її експлуатації.

*Об'єкт дослідження* – процес рафінування магнію-сирцю в печі безперервного рафінування.

*Предмет дослідження* – вплив складу електроліту печі безперервного рафінування магнію на термін експлуатації її центральної сольової шахти

*Наукова новизна:*

Експериментально досліджено процес корозії вуглецевої сталі, алітованої сталі, чавуну марок ЧХ1, СЧ15 при температурі 700 °С у розплаві хлоридних солей різного складу і в газовій фазі над ними. Для сталі Ст.3, чавуну марок ЧХ1, СЧ15 над розплавами хлоридних солей у газовій фазі при

температурі 700 °С глибинний показник корозії набагато вище (30-260 мм/рік), ніж у вуглецевої сталі із захисним покриттям (3,8-4,9 мм/рік). В сольових розплавах усі досліджені конструкційні матеріали мають задовільний глибинний показник корозії (0,4-27,9 мм/рік).

*Практичне значення:*

1. Експериментальними дослідженнями підтверджено доцільність та економічність заміни вуглецевої сталі або чавуна, з яких виготовлено деякі вузли центральної шахти печі безперервного рафінування магнію, на алітовану сталь для підвищення терміну експлуатації печі.

2. Як конструкційний матеріал для виготовлення деяких вузлів центральної шахти печі безперервного рафінування магнію рекомендується алітована сталь із товщиною покриття 0,5 мм.

3. Експериментально встановлено, що заміна вуглецевої сталі, з якої виготовлена шахта у печі безперервного рафінування, на алітовану сталь дозволить підвищити термін експлуатації печі на десять місяців. Заміна вуглецевої сталі, з якої виготовлено термопарні чохла, на алітовану сталь дозволить підвищити термін експлуатації чохла на двадцять шість днів.

## **1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА**

### **1.1 Домішки в магнії-сирці**

#### **1.1.1 Властивості та використання магнію**

Магній – досить поширений у природі елемент. Кларк магнію становить 2,35 % у земній корі [1-3]. У природі магній зустрічається тільки у вигляді сполук. Він входить до складу багатьох мінералів: карбонатів, силікатів та ін.

Його промислове виробництво почалося у середині ХХ сторіччя. Нині за обсягом виробництва посідає приблизно восьме місце серед кольорових металів.

Чистий магній має сріблясто-білий колір, його щільність у твердому стані за температури 20 °С становить 1738 кг/м<sup>3</sup>, в рідкому стані за температури плавлення (651 °С) становить 1572 кг/м<sup>3</sup> [2].

Вологе середовище помітно знижує корозійну стійкість магнію, особливо за температури понад 380 °С. Магній інтенсивно розчиняється у більшості мінеральних і органічних кислот, нестійкий у водних розчинах солей, але не взаєдії з лугами, плавиковою і хромистою кислотами, фтори дами, дуже стійкий щодо дії мінеральних мастил, бензину, гасу. Однак хімічна активність магнію різко зростає у разі збільшення у ньому вмісту домішок.

Магній технічної чистоти використовують для приготування ливарних і деформівних магнієвих сплавів. Використання магнію-сирцю як відновника для отримання Ti, Zr, Be та деяких інших металів супроводжується забрудненням відновлених металів домішками, що потрапляють з магнію. Тому для виготовлення металів високих марок за чистотою слід використовувати магній високої чистоти. Для використання магнію в комп'ютерній техніці, гаджетах і деяких інших галузях техніки, попит на магній у яких зростає, також потрібний магній високої чистоти.

Магній використовується не тільки для виробництва магнієвих виливків і легування алюмінієвих сплавів, вживаних в різних галузях промисловості (будівництво, авіабудування, харчова тощо). Він є основним відновником при рафінуванні циркону і титану, застосовується для десульфурзації при виробництві сталі (рис. 1.1).

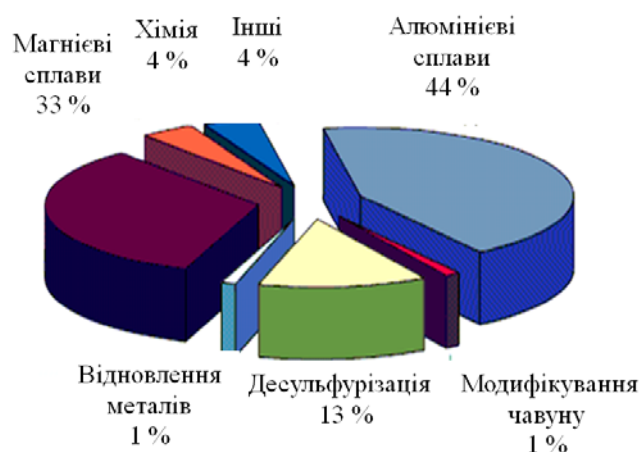


Рисунок 1.1 – Области застосування магнію [4]

Магній технічної чистоти за стандартом виготовляють трьох марок Мг90, Мг95, Мг96 (табл.1.1), у яких міститься відповідно 99,90 %; 99,95 %; 99,96 % магнію та решта неметалеві (хлориди магнію, натрію, калію та кальцію, оксид магнію, нітриди і силіциди магнію тощо) і металеві (залізо, натрій, калій, алюміній та кальцій) домішки [1]. Основними домішками, що погіршують властивості і спричиняють корозію магнієвих сплавів є залізо та натрій.

Таблиця 1.1 – Вимоги ДСТУ804 до чистоти магнію

Марка	Масова частка елемента, %											
	Fe	Si	Al	Ni	Cu	Mn	Cl	Na	K	Ti	сума	Mg
Мг90	0,04	0,01	0,02	0,001	0,005	0,04	0,005	<0,01	<0,005	<0,014	0,10	99,90
Мг95	0,004	0,005	0,007	0,0007	0,003	0,01	0,005	<0,01	<0,005	<0,014	0,035	99,95
Мг96	0,004	0,005	0,006	0,002	0,002	0,004	0,003	<0,01	<0,005	–	0,03	99,96

Магній марки Мг90, що отримують безпосередньо електролізом, використовують для приготування більшості стандартних деформівних і ливарних магнієвих сплавів. Марки Мг95 і Мг96 отримують додатковим

очищенням переплавою із флюсами, металотермічним відновленням, фільтрацією або електролітичним рафінуванням. Для виробництва жорстких дисків пам'яті в комп'ютерно-інформаційних приладах використовують магній високої чистоти й алюмінієво-магнієвий сплав із сумарною масовою часткою домішок до 0,01 %. Для виробництва магнію підвищеної чистоти використовують вакуумну перегонку, зонну плавку, комплексне очищення комбінуванням обробки флюсами з фракційною кристалізацією та ін. Очищення магнію-сирцю від домішок розширює напрямки його використання.

Магній виготовляють електролітичним і термічними способами у різних країнах світу (рис.1.2), в тому числі електролітичним способом на потужних магнієвих підприємствах у Канаді, Україні, Ізраїлі, Росії, США та ін. [5,6].

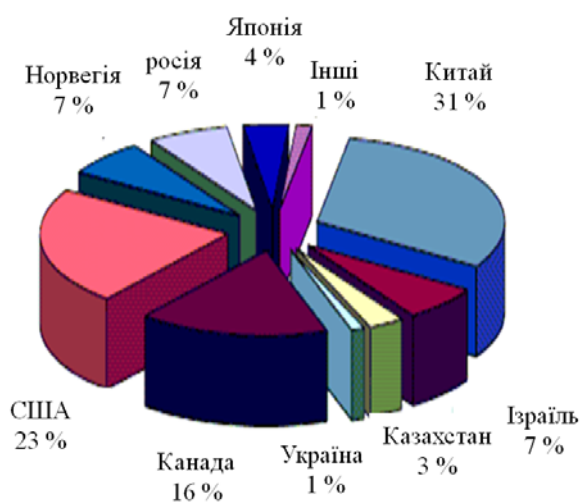


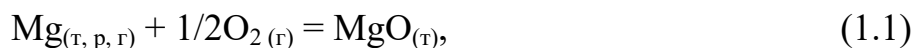
Рисунок 1.2 – Виробництво магнію по різних країнах світу [5]

### 1.1.2 Домішки в магнію сирці

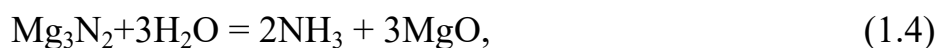
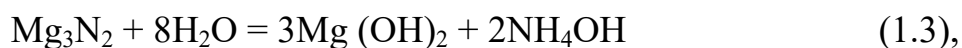
Магній-сирець, що вилучають з електролізерів, містить близько 99,90 % магнію та понад 25 різних домішок, масова частка яких коливається від  $10^{-6}$  % до 0,04 % [1-3]. Магній легко забруднюється металевими і неметалевими домішками при існуючій високотемпературній технології його виробництва. До неметалевих домішок належать оксид, нітрид і силіцид магнію, хлоридний

електроліт, що захоплюється при вакуумному вибиранні магнію (1-2 %) з електролізерів.

Оксид магнію потрапляє в магній при інтенсивному окисленні його на повітрі, а також частково переходить в метал з електроліту. При згорянні магнію на повітрі разом з оксидом утворюється нітрид за реакціями:



Включення нітриду піддаються на поверхні злитка гідролізу за реакціями:



що приводить до корозії і руйнування магнію [1,2].

Головним джерелом забруднення магнію домішкою кремнію є шамотне футерування. За рахунок реакції утворення силіциду  $\text{Mg}_2\text{Si}$  масова частка кремнію в магнії може підвищуватися до 0,06 %. Просочення електролітом футерування приводить до поступового механічного руйнування її і до вилуговування складових, що хлоруються і забруднюють магній.

Металевими домішками в магнії є залізо, алюміній, нікель, мідь, марганець, титан, хром, можливо також наявність натрію, калію і кальцію, іони яких можуть частково відновлюватися на катоді. Приблизно 85-95 % Fe, що надходить з сировиною, переходить у шлам і катодний осад. Масова частка заліза в магнії зумовлена не стільки електрохімічним розкладанням хлоридів заліза, скільки температурою електролізу, тобто пов'язана із зміною розчинності заліза в магнії, що збільшується з підвищенням температури. Проведення електролізу за температур 670-690 °C забезпечує отримання високих технологічних показників і одночасно призводить до зниження концентрації заліза в магнії.

Головне джерело забруднення магнію алюмінієм – шамотне футерування:



і частково – початкова сировина.

Манган, нікел, титан, хром потрапляють у магній з початкової сировини. Хлориди вказаних домішок можуть відновлюватися магнієм в електроліті до металів, а також піддаватися електрохімічному розкладанню. Домішка вуглецю в магнії є результатом руйнування анодів електролізера. Кисень і водень потрапляють в магній з сировини, зокрема, водень переходить в метал при електролізі недостатньо зневодненого карналіту, а також при контакті з атмосферою. Чим герметичніше електролізер, тим менше в магнії розчинено кисню, азоту і водню. Водень є основною складовою газів, що розчиняються в магнії: при температурі 700 °С в 100 г магнію розчиняється до 26 см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>. Надмірний водень виділяється з магнію при застиганні, утворюючи пори у виливках і погіршуючи їх механічні і антикорозійні властивості.

Магній хлор-магнієвих електролізерів характеризується нижчим вмістом кисню, азоту і заліза і вищим вмістом нікелю порівняно з магнієм карналлітових електролізерів. За вмістом більшості інших домішок немає значних розбіжностей.

Згідно з промисловими даними, в магнії-сирці може міститися, %: 0,03-0,05 Fe; 0,002-0,006 Si; 0,005-0,01 Al; 0,0005-0,001 Ni; 0,0001-0,002 Cu; 0,006-0,01 Mn; 0,003-0,015 Cl; 0,001-0,02 O<sub>2</sub>; 0,001-0,005 N. Як правило, масова частка домішок нікелю, міді, кремнію, марганцю і алюмінію в магнії-сирці значно нижча за вимоги стандарту на магній первинний в чушках. Проте масова частка заліза і хлоридних солей перевищує вимоги стандартів, причому нерідко вельми значно. Крім вказаних домішок, магній, за даними В. А. Зінченко і С. І. Рудіної, може також містити, %: 0,005 Zn, Pb < 0,002; 0,002 Ca; (0,5-1,3) 10<sup>-4</sup> Cr; (1-8) 10<sup>-4</sup> Ti; (7-9) 10<sup>-6</sup> Sb; (0,5-1,2) 10<sup>-5</sup> Cd; (1-4) 10<sup>-3</sup> P; As (0,15-0,3) 10<sup>-3</sup>; C (1-4) 10<sup>-3</sup>.

Чи можливе отримання магнію, що значно перевершує за якістю первинний магній, безпосередньо на ділянці електролізу? Реалізація низки заходів (попереднє очищення сировини, суворе дотримання температурного



режиму, накопичення магнію в збірних комірках та ін.) дозволила отримувати магній, що практично відповідає за вмістом всіх домішок вимогам стандарту на первинний метал, але не більше. На одному з американських заводів за рахунок ряду конструктивних і технологічних заходів вдалося отримати первинний магній з 0,003 % Fe, проте масова частка інших металевих домішок знизилася трохи. Отже, безпосередньо в самому електролізері поки неможливо отримати магній з пониженою масовою часткою домішок. Магній-сирець, який витягають з електролізерів, підлягає очищенню від домішок до норм, що встановлюються стандартом на первинний магній.

## **1.2 Рафінування магнію-сирцю. Методи очищення магнію**

Існуючі такі методи очищення магнію:

- 1) рафінування магнію-сирцю переплавленням з флюсами і відстоюванням; при цьому видаляються неметалеві домішки і часткове залізо;
- 2) рафінування магнію присадками тугоплавких металів або їх хлоридів; при цьому магній добре очищується від домішок заліза, кремнію і частково – від мангану, алюмінію, кисню і азоту;
- 3) глибоке очищення магнію методами вакуумної сублімації, тришарового електролітичного рафінування, зонної плавки; при цьому виходить магній високої чистоти, вільний практично від всіх домішок.

Вимоги до ступеня чистоти магнію визначають вибір способу його рафінування.

### **1.2.1 Очищення магнію флюсами і відстоюванням**

До кінця 50-х років ХХ сторіччя магній-сирець вибирали з електролізерів уручну в чавунні виливниці, потім переплавляли в електричних печах СМТ-1 у чушки магнію, обробляючи магній флюсами. Перехід на вакуумну вибірку магнію, передача його в рідкому стані на ливарну ділянку і висока чистота

електролітичного магнію привели до того, що необхідність в обробленні рідкого магнію флюсами відпала. Виявилось можливим обмежитися операцією відстоювання і підігрівання магнію до необхідної температури. Тепер рафінування з флюсами проводиться лише при переплавленні твердого металу, а також в деяких випадках при приготуванні магнієвих сплавів.

Флюси є в основному сумішами хлоридів і фторидів лужних, лужноземельних металів і магнію. Іноді до них додають оксид магнію і такі компоненти, як борна кислота, борний ангідрид та ін. Відомі і чисто фторидні флюси.

У промисловості при плавленні і литті магнієвих сплавів останнім часом застосовують також флюси ВІ2, ВІ32, ФЛ5, ФЛ1 та ін., які отримують змішуванням плавеного карналіту і деяких стандартних флюсів з  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$  та ін. Флюси готують на різних підприємствах, як правило, в індивідуальному порядку. Флюс ВІ2, що містить 38-46%  $MgCl_2$ ; 32-40%  $KCl$ ; 3-5%  $CaF_2$ ; 5-8%  $BaCl_2$  [7], використовують для переплавлення магнію, виплавлення магнієвих сплавів у індукційних печах і стаціонарних тигельних печах. Такий флюс володіє доброю рафінувальною здатністю і плавиться за температури 420 °С. Флюс ВІ3 містить 34-40%  $MgCl_2$ ; 25-36%  $KCl$ ; 15-20%  $CaF_2$ ; 7-10%  $MgO$  [7], є універсальним флюсом для виплавлення магнієвих сплавів у виймальних тиглях.

Основними вимогами до флюсів є: флюс не повинен вступати в хімічну взаємодію з матеріалом тигля, магнієм і компонентами магнієвих сплавів; температура плавлення флюсу повинна бути нижча за температуру плавлення магнію (або сплаву); щільність флюсу при 700-800 °С повинна бути більша щільності магнію – для кращого розшарування; флюс має добре змочувати рідкий магній, створюючи на його поверхні міцну і щільну плівку, що захищає від окислення повітрям.

Рафінувальна (або промивна) дія флюсу зводиться до осадження неметалевих домішок, що містяться в магнії, – оксидів і нітриду на дно посудини. Вилучення  $MgO$  зумовлене утворенням оксихлоридів, а також

змочуванням частинок MgO флюсом, що витісняє з їх поверхні магній, внаслідок чого вони агломеруються і осідають на дно. Домішки натрію і калію взаємодіють з хлоридом магнію, що входить до складу флюсу, і переходять в сольову фазу. За допомогою покривних флюсів на поверхні магнію створюється суцільна кірка, що захищає метал від окислення киснем повітря. Відповідно до вказаних дій на магній флюси і підрозділяються на тих, що рафінують і покривні.

Як вже згадувалося вище, очищення магнію по вимогах стандарту може бути здійснена як переплавленням твердого металу з рафінуючим флюсом, так і простим відстоюванням при 670-690 °С рідкого магнію під кіркою покривного флюсу. При відстоюванні виділяється надлишок розчиненого заліза. Рівноважний вміст заліза при 710 °С складає близько 0,04 %, значно знижуючись при охолодженні до 670-680 °С; при 800 °С в магнії розчиняється ~ 0,1 % Fe.

При переплавленні чушкового металу в печах СМТ-1 в заздалегідь підігрітій сталевий тигель завантажують флюс і чушки магнію-сирцю; після розплавлення метал нагрівають до 700-750 °С і протягом 0,5 год. перемішують з флюсом, далі охолоджують до 670-690 °С, витримують при цій температурі і розливають на конвеєрі в чушки.

При вакуумному витяганні рідкий магній, доставлений в ливарний цех, підігрівають в тиглях до 710-720 °С, захистивши поверхню магнію покривним флюсом або борною кислотою, охолоджують до 670-690 °С і відстоюють протягом 0,5 год., після чого подають тигель до конвеєра. Ці операції як і раніше називають рафінуванням, хоча суть їх безумовно інша, ніж при переплавленні чушкового магнію. У дослідженнях А.Е.Андрєєва показано, що при вакуумному витяганні магнію-сирцю роль рафінуювального агента грає засмоктувана в ковші кількість електроліту, який по змочувальній здатності не поступається флюсам. Процес рафінування відбувається у вакуумному ковші, і магній-сирець подальшим відстоюванням може бути очищений від неметалічних домішок.

У промисловості розроблена і випробувана конструкція вакуум-ковша з двома льотками. За час транспортування магнію в цьому ковші з цеху електролізу в цех відновлення або в ливарний цех електроліт надає рафінувальний ефект. При розливанні на конвеєрі був отриманий магній, що відповідає по всіх домішках вимогам стандартів. Угар металу знизився в 2-3 рази, а витрата електроенергії – в 1,5-2 рази порівняно з переплавленням в печах СМТ-1. Проте, із-за труднощів підтримки постійної швидкості закінчення магнію вакуум-ковші з двома льотками може бути застосований тільки для розливання невеликих партій металу.

### **1.2.2 Рафінування присадками тугоплавких металів**

Суть методів рафінування присадками тугоплавких металів полягає у використанні різного ступеня хімічної спорідненості магнію і домішок в ньому до тугоплавких металів, які за певних умов утворюють нерозчинні в магнії сполуки, що осідають на дні рафінувальної ємкості.

Як присадки можуть бути використані марганець, цирконій, берилій, титан, а також їх галогеніди. Вказані присадки мають різну ефективність і застосовність в конкретних умовах. Основні домішки, які вдається видалити з рідкого магнію цими присадками – залізо і кремній, а також частково марганець, алюміній, кисень, азот.

Очищення магнію тугоплавкими металами визначається в основному їх розчинністю в рідкому магнії. Розчинність в магнії при 700-720 °С складає: марганцю – близько 3 %; цирконію 0,6 %; берилію 0,3-0,5 %; титану 0,02-0,025 % [7,8]. З порівняння розчинності видно, що марганець і цирконій можуть бути придатні лише для очищення сплавів магнію, а берилій і титан – для отримання магнію підвищеної і високої чистоти. Залишковий вміст берилію і титану в магнії після проведення очищення всього 0,01 % і 0,005-0,02 % відповідно.

Загальними елементами технології рафінування магнію тугоплавкими присадками є наступні: магній нагрівають в тиглі до 710-720 °С, встановлюють в тигель механічну мішалку, вводять, що рафінує присадку і перемішують метал протягом необхідного часу (залежно від виду присадки). Після закінчення перемішування мішалку витягують з тигля, відстоюють метал в течію 15-30 хв. і беруть пробу. В ході відстоювання температуру знижують до 700-710 °С [9]. Після отримання необхідних результатів аналізу метал розливають в чушки або використовують по іншому призначенню.

Найбільш простим, дешевим і ефективним методом отримання магнію підвищеної і високої чистоти є рафінування титаном і хлоридами титану. Значними перевагами методу є відносна доступність цього виду присадок, не токсичність, незначна розчинність титану в магнії, висока ефективність. В даний час цей метод знайшов широке застосування в промисловості.

Для здійснення процесу розплав, що складається з 40-70 % хлоридів калію, 20-50 % хлоридів натрію та до 10 % хлоридів магнію нагрівається і поступово в нього засипають відсів губчастого титану. Хлоридні солі добре змочують частинки титану, чим запобігають його окисленню. Після цього заливають рідкий магній в тигель, встановлюють в нього механічну мішалку і проводять процес. Хлориди складають 10-20 % від маси магнію.

Температура процесу очищення магнію титаном і його сполук складає 700-720 °С, тривалість процесу при використанні твердих присадок (час перемішування) 5-15 хв. Витрата титану залежно від виду присадки складає від 1 % до 0,2 % від маси шихти. Залишковий вміст в магнії після очищення: заліза і кремнію – менше 0,002 %, кисню і азоту – відповідно 0,001-0,004 % і 0,001-0,002 %; від міді і нікелю магній цим методом практично не очищується.

Дуже ефективно використання при рафінуванні магнію титаном сольових сплавів нижчих хлоридів титану. Склад сплаву, %: 30-60 KCl; 20-50 NaCl;  $Ti_{заг}$  (у вигляді ді- і трихлориду титану) 5-15 (дво- і тривалентний титан можуть знаходитися в будь-якому співвідношенні). Сплав дроблять на шматки

розміром 10-30 мм, завантажують на поверхню рідкого металу і перемішують розплав 5-10 хв.

Масова частка заліза в магнії після очищення 0,001-0,002 %, кремнію сліди. Витрата реагенту на рафінування магнію (у перерахунку на титан) складає 0,2-0,3 % від маси магнію. Вартість переділу отримання магнію високої чистоти з використанням титановмісних присадок невелика – не більш 10 % від вартості початкового магнію-сирцю.

### **1.2.3 Вакуумна сублімація**

Ряду галузей промисловості потрібний магній, що пройшов глибоке очищення. Наприклад, магній, що застосовується як аноди хімічних джерел струму, повинен бути ретельно очищений від домішок свинцю і цинку; магній, використовуваний для синтезу напівпровідникових сполук, повинен бути підданий очищенню методом зонної кристалізації; для отримання цирконію, гафнію, урану відновленням їх сполук магній повинен бути очищений практично від всіх домішок. Глибоке очищення необхідне і для магнію, що йде на приготування конструкційних сплавів, використовуваних в спеціальних областях машинобудування і приладобудування, і так далі.

Вакуумна сублімація магнію заснована на відмінності в тиску насиченої пари магнію і домішок. Зменшення тиску знижує температуру кипіння металів і солей. Найважче видаляються при вакуумній сублімації магнію натрій, калій, цинк, кальцій, а також хлориди.

При нагріванні у вакуумі магній випаровується, пари його потрапляють в охолоджуваний конденсатор, де і осідають на стінках у вигляді щільних зрощених кристалів – друз. Технологія і апаратура вакуумної сублімації магнію розроблені у ВАМІ В.М. Гуськовим із співробітниками. Процес здійснюється в сталевій реторті із зовнішнім обігрівом при залишковому тиску 1,33-13,3 Па і температурах в зоні сублімації 685 °С, 660 °С і 575 °С (три області від низу до верху); температура в конденсаторі 300-380 °С [9,10]. Найбільш чистою є

середня частина кристалів магнію в конденсаторі; верхні зони конденсату забруднені лужними, лужноземельними металами і цинком, а також солями; нижні шари містять домішки важких металів унаслідок механічного захоплення їх і віднесення парами магнію. Готовою продукцією являється середня частина конденсату, верхні і нижні зони піддаються повторній сублімації.

Початкове завантаження в реторту складало 240-250 кг магнію, питома швидкість сублімації  $\sim 1$  г/год на  $1 \text{ см}^2$  нагрівної поверхні. Собівартість сублімаційного магнію, отриманого в напівпромислових умовах, в два рази перевищувала собівартість початкового металу. Висока собівартість пояснюється періодичністю процесу, складністю устаткування (вакуум, печі з контр-вакуумом та ін.) і великими витратами часу на непродуктивну роботу основного обладнання – збірку реторти, створення вакууму, нагрів, охолодження, чищення реторти і тому подібне (із загального часу процесу 40 год. безпосередньо сублімація займає тільки 20 год.).

Контроль процесу сублімації може бути легко автоматизований, але досить скрутно механізувати операції завантаження і вивантаження (враховуючи досвід магнієтермії титану). Вихід конденсату від завантаження не перевищує 70-80 %; витрата енергії складає 3,7-3,9 кВт·год. на 1 кг конденсату, а з урахуванням його вакуумного переплавлення 5,2-6,2 кВт·год [10]. Пароподібний магній відрізняється підвищеною корозійною стійкістю і використовується для приготування конструкційних сплавів спеціального призначення, а також в лабораторній практиці для дослідницьких цілей.

#### **1.2.4 Тришарове електролітичне рафінування**

У промисловості реалізовано тришарове електролітичне рафінування алюмінію. Як обважнювач анодного сплаву застосовується мідь (до 35 %); електроліт має склад, %: 23AlF<sub>3</sub>; 17 NaF; 60 BaCl<sub>2</sub>. Температура процесу становить 700-750 °С.

Спосіб тришарового електролітичного рафінування магнію і лужноземельних металів відомий з 1930 р. (запропонував А.К. Жесуп). За цим способом анодним сплавом є сплав Mg–Pb, а електролітом – хлорид барію. Відомий також спосіб електролітичного отримання магнію в дві стадії через сплави, причому друга стадія еквівалентна по своєму здійсненню тришаровому електролітичному рафінуванню. Анодному розчиненню піддають сплав Mg–Sn–Ві при температурі 700 °С у безводному карналіті (П.Ф. Антипін). Запропонований спосіб електрохімічного вилучення магнію з брухту та відходів магнієвих сплавів є також способом тришарового електролітичного рафінування: метал-обважнювач – цинк або мідь, електроліт системи  $\text{MgCl}_2\text{--NaCl--KCl--BaCl}_2$  [2,10].

Розглянутими раніше способами рафінування неможливо очистити магній в рівній мірі від усіх домішок. В цьому відношенні метод тришарового електролітичного рафінування вигідно від них відрізняється. Якщо при сучасному стані справ із застосуванням магнію і сплавів на його основі достатньо поки очищення відстоюванням, рафінуванням з флюсами і присадкою титанової губки, то розширення областей застосування магнію різко підвищить вимоги до його чистоти.

До переваг електролітичного рафінування магнію відносяться безперервність процесу, простота вживаного устаткування і виконання технологічних операцій. Знесортовий брухт і відходи, які не можна підшихтувати для отримання стандартних магнієвих сплавів, можуть бути також перероблені методом тришарового електролітичного рафінування із застосуванням цинку як метал-обважнювач. А. І. Беляєвим зі співробітниками запропонований спосіб рафінування чорнових алюмінієвих сплавів, однією із стадій якого є видалення надмірного магнію електролітичним методом. Повідомляється також про виділення магнію із сплавів Mg–Al у електролізері з біполярним електродом.

При тришаровому електролітичному рафінуванні магній-сирець, що сплавляється з металом-обважнювачем, розміщується на аноді-черені



електролізера, над анодним сплавом знаходиться шар електроліту, на якому плаває катодний (рафінований) магній. На аноді при проходженні струму відбувається розчинення магнію із сплаву, оскільки потенціал магнію більш електронегативний, ніж потенціали легуючих компонентів, забруднюючих домішок і металу-обважнювача. На катоді йде процес відновлення  $Mg^{2+}$  як найбільш електропозитивного з іонів металів, присутніх в електроліті. Оскільки в розплавлених солях струм іонного обміну зазвичай складає –  $0,1-10 \text{ A/cm}^2$  проти  $10^{-3}-10^{-12} \text{ A/cm}^2$  у водних розчинах, головнішу роль при електролізі розплавів повинна грати концентраційна поляризація [1-3,9].

Технологія тришарового електролітичного рафінування магнію розроблялася одночасно з технологією електрохімічної переробки магнієвого брухту і відходів. На підставі лабораторних дослідів до напівпромислового випробування рекомендовано два склади електроліту, %: 1) 10  $MgCl_2$ ; 30-40  $BaCl_2$ ; 10  $KCl$ ; 50-40  $NaCl$ ; 2) 10  $MgCl_2$ ; 10  $BaCl_2$ ; 40  $KCl$ ; 40  $NaCl$ . У дослідях з різними металами-обважнювачами встановлено, що в інтервалі анодної щільності струму  $0,4-1,3 \text{ A/cm}^2$  отримуваний на катоді магній містить: а) десятки долі відсотка цинку при витяганні магнію із сплаву 60-90 %, соті долі – при вилученні 30-60 %; б) соті долі відсотка міді при витяганні 40-60 %; в) соті і тисячні долі відсотка свинцю при вилученні 60-80 %. До напівпромислового випробування як метали-обважнювачі рекомендовані цинк, мідь і свинець. Робоча температура процесу електролізу становить  $700-720 \text{ }^\circ\text{C}$  [3,9].

Встановлено, що при катодній щільності струму  $0,4-0,5 \text{ A/cm}^2$  не спостерігається скільки-небудь помітного забруднення магнію лужними металами унаслідок сумісного розряду; джерело такого забруднення – лише електроліт. Наявність нікелю, алюмінію, кремнію або марганцю в анодному сплаві  $Mg-Zn-Me$  не приводить до яких-небудь ускладнень при протіканні процесу: якість катодного магнію відповідає вимогам стандарту при високих значеннях катодного виходу по струму. При електрохімічній переробці багатоконпонентних сплавів  $Mg-Al-Cu-Zn-Si-Mn-Ni$  отримані аналогічні

залежності. Після досягнення певного змісту домішок необхідно відкачувати анодний сплав і замінювати його свіжим.

### **1.2.5 Рафінування зонною плавкою**

При проведенні зонної плавки навішування магнію марки Mg95 або Mg96 знаходиться в графітовому човнику, переміщуваному за допомогою штовхача в кварцовій трубі. Навколо труби розташовано шість (або більш) нагрівачів-індукторів; усередині труби створена захисна атмосфера сірчистого газу, сприяюча виникненню захисної плівки на поверхні магнієвого злитка. Шестиразове переміщення розплавленої зони уздовж злитка забезпечує отримання магнію, сумарний вміст домішок в якому менше 0,001 % [3,9].

Магній, очищений методом зонної плавки, незвичайно пластичний унаслідок значного зниження вмісту в ньому включень оксидів і розчинених газів. Продукт зонної плавки використовується для приготування надчистих реактивів, вживаних в прецизійних дослідницьких роботах, для синтезу бінарних і потрійних напівпровідникових сполук, для синтезу металоорганічних сполук.

Зонна плавка будь-якого матеріалу (у тому числі і магнію) відрізняється великою витратою енергії і, як наслідок, дорожнечою продукту, що виходить. Тривалість і вартість зонної плавки знаходяться в прямій залежності від вмісту домішок в початковому матеріалі.

### **1.4 Типи печей для рафінування магнію**

Існують два основні типи плавильних печей – тигельні і безтигельні. За способом обігріву тигельних печей підрозділяють на електропечі опору, газові і індукційні. Безтигельні печі можуть бути з газовим, нафтовим (мазутним) і електричним сольовим обігрівом. Різновидом безтигельних печей є печі безперервного рафінування, які можуть бути з електричним сольовим обігрівом

і з сольовими трубчастими нагрівачами. Вони застосовуються на магнієвих підприємствах для переробки рідкого магнію-сирцю.

#### 1.4.1 Тигельні печі

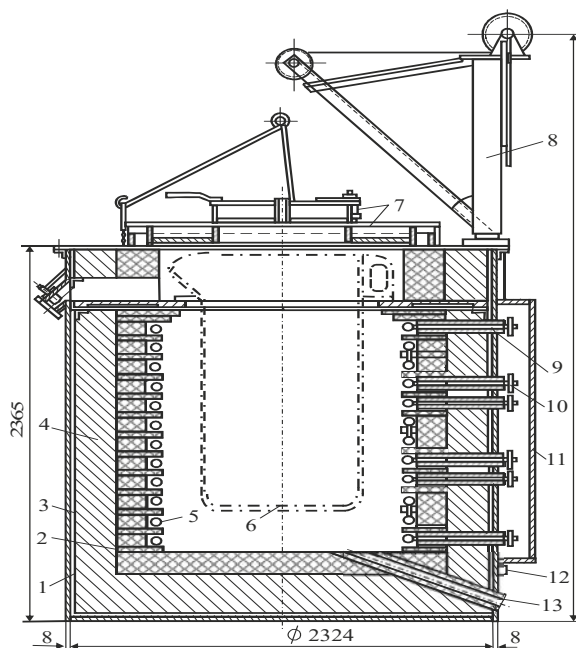
Для плавлення магнію та його сплавів застосовуються тигельні електропечі опору СМТ (стаціонарні магнієві тигельні печі). Виготовляються печі місткістю від 1 т до 3 т [2-4,11]. Схема такої печі приведена на рис. 1.3. Піч складається із сталевого кожуха, футерованого усередині шамотною цеглиною. У печі встановлюють сталевий зварний тигель із стінками завтовшки до 20 мм. Для електробезпеки тигель надійно заземляють. Піч обігрівается змінним струмом, що пропускається через ніхромові нагрівачі. На поворотній стійці у кожній печі змонтована знімна кришка, якою закривають піч. Гази відводяться з печі зверху через патрубок бортового відсмоктування. Внизу шахти печі влаштована похила металева труба, виведена в аварійний приямок. Потужність обігріву тигельних електропечей місткістю 1-3 т становить від 140 кВт до 180 кВт. Напруга живлення печей 380 В [3].

У печі СМТ можна завантажувати твердий (чушковий) магній і сплави, а також рідкий магній-сирець. На твердій шихті піч СМТ видає 3-4 плавки на добу, на рідкій шихті близько 10-12 плавок. Питома витрата електроенергії відповідно складає 1000-1200 кВт·год/т та 250-350 кВт·год/т. Угар магнію при плавленні на твердій шихті складає 3-4 %, на рідкій – до 1,5 %; коефіцієнт корисної дії (ККД) печі невисокий – в середньому 30 % [3,8,9].

Основним недоліком тигельних електропечей є велика інерційність і пов'язана з цим значна тривалість розігрівання. Цього недоліку позбавлені печі з газовим, нафтовим або мазутним обігрівом. Вони зазвичай експлуатуються із стаціонарним тиглем, який для безпеки частіше роблять литим.

У практиці виробництва сплавів магнію, що деформуються, застосовують газові печі місткістю 1-2 т, тривалість плавлення складає 4-6 год. Угар магнію при плавленні твердої шихти становить 3-4 % і 1-1,5 % рідкої шихти. Проте

ККД печі дуже невисокий – близько 10-15 %, витрата газу складає 1,9-2,1 м<sup>3</sup>/т сплаву [1-3].



- 1 – кожух печі; 2 – кладка з фасонної шамотного цеглини;  
 3 – прокладка азбестова; 4 – шамотна футеровка;  
 5 – ніхромові нагрівачі; 6 – тигель; 7 – кришка; 8 – механізм підйому і поворот кришки; 9 – відводи нагрівачів в шамотних трубках; 10 – клеми, що підводять струм;  
 11 – захисна коробка; 12 – заземлення кожуха печі;  
 13 – жолоб для аварійного стоку металу

Рисунок 1.3 – Тигельна однотонна електропіч СМТ-1

У промисловості для виробництва магнієвих сплавів знайшли застосування індукційні тигельні печі з повітряним охолодженням індуктора. Основні елементи печі – індуктор, шар футерування, що захищає його від нагріву, і каркас. Всередину футерованої шахти вставлено тигель, який може бути зварним тонкостінним (10-20 мм) або литим товстостінним (40-60 мм), а за характером роботи – знімним і стаціонарним. Зверху піч закривають знімною кришкою. Для екранування магнітного поля індуктора від деталей корпусу і навколишнього простору навколо індуктора розташовують магнітопровід.

Через індуктор пропускають змінний струм промислової частоти. Унаслідок перемагнічування тигля в змінному полі в стінках тигля збуджуються вихрові електричні струми, енергія яких переходить в теплоту. Від стінок тигля теплота переходить до шихти, що нагрівається. Виготовляються такі печі місткістю від 0,1 т до 1,6 т [11]. Індукційні печі володіють високими ККД (до 60 %), чим вигідно відрізняються від печей інших типів, а також високою продуктивністю і низькою витратою енергії (400-700 кВт·год/т). Великою перевагою таких печей є інтенсивне перемішування металу, що особливо важливе при введенні в магнієві сплави важко засвоєних присадок, наприклад металевого мангану. Угар металу при плавлі на твердій шихті складає 2-3 %.

Проте для магнієвої промисловості індукційні печі порівняно дорогі, а також незручні тим, що з них неможливо відливати чушки шляхом плавного нахилу тигля.

#### **1.4.2 Безтигельні печі**

Безтигельні печі довгий час не знаходили застосування для плавлення магнію та його сплавів через малий об'єм виробництва магнію, його високу хімічну активність і сильну взаємодію з більшістю відомих промислових вогнетривів. Лише магнезит і графіт достатньо стійкі як матеріал внутрішнього футерування безтигельних печей, але графіт можна розташовувати лише, нижче за рівень розплаву щоб уникнути його вигорання.

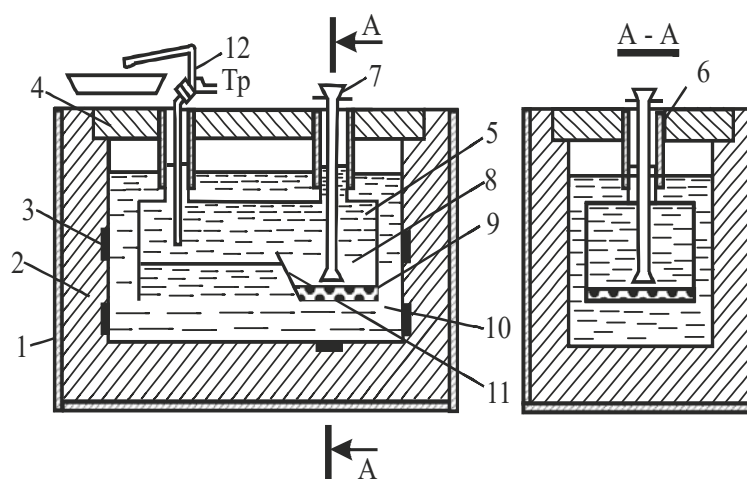
Безтигельні печі з газовим і нафтовим (мазутним) обігрівом називаються відбивними, тому що значна частина теплоти, що підводиться, акумулюється склепінням печі, яке випромінює його на ванну металу, що розплавляється. Місткість відбивних печей складає 3-12 т. Поряд з піччю встановлюють міксер-відстійник для готового сплаву. Витягання шламу і подача флюсу в піч проводяться уручну.

Перевагами відбивних печей є висока продуктивність і велика ємкість. Проте при плавленні в них відбувається великий угар магнію, при плавленні твердої шихти 10-12 % для нафтової (мазотною) печі і 5-6 % для газової [12].

### 1.3.3 Печі безперервного рафінування магнію

Зі збільшенням потужності електролізерів і обсягів магнію-сирцю виникла потреба збільшити місткість рафінувальних тигельних печей, запровадити безперервний процес рафінування. Для очищення магнію відстоюванням та флюсовим рафінуванням тепер в промисловості використовуються печі безперервного рафінування (ПБР) «дзвонкового» типу та камерні з понад двома камерами. Останні печі дозволяють підвищувати продуктивність процесу рафінування.

Одній з перших печей, прийнятих до промислової експлуатації, була піч так званого «дзвоникового» типу, схема конструкції якої приведена на рис. 1.4.



- 1 – кожух; 2 – футерування; 3 – електроди; 4 – кришка;  
 5 – «дзвоник»; 6 – патрубок для заливання магнію;  
 7 – заливальна труба; 8 – магній; 9 – шлам і електроліт;  
 10 – сольовий розплав; 11 – «козилок» рафінувальної камери; 12 – патрубок для відкачки магнію

Рисунок 1.4 – Піч «дзвоникового» типу для безперервного рафінування магнію

Всередину «дзвоника» подають рідкий магній-сирець, а решту всього простору заповнюють електролітом, щільність якого вища за щільність рідкого магнію.

Заливання магнію-сирцю в піч здійснюють вакуум-ковшем, витягання – електромагнітним насосом. Періодично з «дзвоника» вибирають за допомогою вакуум-ковша шлам і електроліт, що надходить з магнієм-сирцем. Термін роботи «дзвоника» – від 6 місяців до 12 місяців, футерування печі – не менше трьох років, робоча температура печі становить 700-720 °С, місткість «дзвоника» – до 8 т магнію. Рафінований магній містить не більше 0,003 % іона хлору.

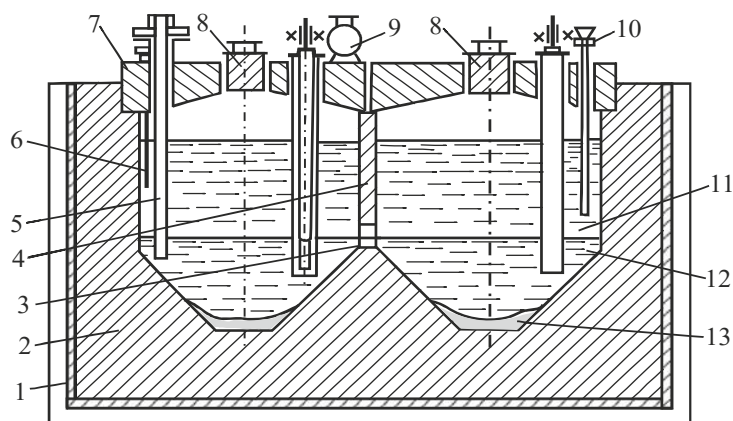
У «дзвониковій» печі дзеркало рідкого металу щільно укрито і не стикається з повітрям, завдяки чому окислення магнію в печі незначне.

Печі безперервного рафінування магнію іншої конструкції називаються камерними (рис. 1.5). Моделювання процесу відстоювання магнію-сирцю щодо печей безперервного рафінування дозволило ще раз підтвердити відомий для електролізерів факт стікання шламу в рідкому магнієво-сольовому розплаві по похилих поверхнях. Кут сповзання шламу в системі магнію і електроліту опинився декілька великим – близько 38 градусів. Було скорочено число камер в печі безперервного рафінування до двох, між камерами встановлена одна вертикальна перегородка з перетечійним вікном у черені, черинь печі виконано з похилим укосом 45 ° до центру кожної із камер.

Обігрівання печей здійснюється трубчастими сольовими нагрівачами діаметром 219-273 мм. Нагрівачі підключені попарно до трансформаторів ОСЗ-250, число нагрівачів становить 4 або 6, напруга живлення – 7,5-35 В, сила струму близько 1,50-3,50 кА. Магній заливають через сталеву трубу, що доходить майже до дна череню, а витягують з печі через трубу, занурену в шар металу, електромагнітним насосом (при литті на конвеєр) або вакуум-ківшом (при передачі магнію на титанове виробництво).

Метал захищається від окислення шляхом розпилюванням в просторі над рідким металом флюсу ВІ-2 за допомогою стислого аргону або повітря. Флюс

завантажують в спеціальні бачки на кришці печі.



1 – кожух; 2 – багатошарова футеровка; 3 – переточне вікно; 4 – магнезитова перегородка; 5 – труба для заливання магнію; 6 – термопара; 7 – футерований дах; 8 – люк для вибірки шламу; 9 – бачок для флюсу; 10 – труба для вибірки магнію; 11 – магній; 12 – сольовий робочий розплав; 13 – шлам

Рисунок 1.5 – Піч камерного типу для безперервного рафінування магнію

Вибірку шламу з камерних печей здійснюють за допомогою пристрою грейфера, підвішеного на крані. Обслуговують пристрій дві люди; частота вибірки – один раз на тиждень з кожної камери.

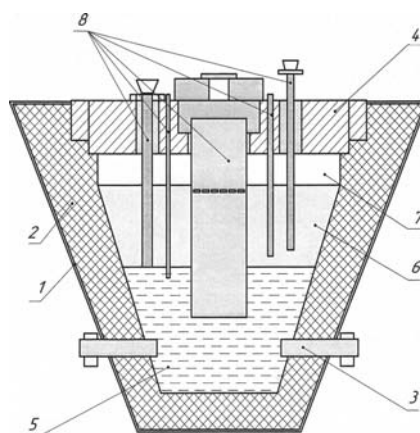
У печах безперервної дії забезпечується хороше очищення магнію від оксидних включень, хлор-іона і електроліту. Масова частка хлору в рафінованому магнії не перевищує 0,003 %, масова частка заліза в середньому 0,030-0,035 %. Робоча температура в камерах підтримується в інтервалі 700-720 °С. Термін експлуатації трубчастих нагрівачів печі становить від 15 днів до 45 днів, термін роботи футерування печі – близько двох років; витрата флюсу на 1 т магнію близько 1-2 кг, аргону – до 1,0 м<sup>3</sup>; втрати магнію в камерній печі на угар та зі шламом становить 0,25-0,35 % [13-17].

Місткість камерних печей безперервної дії значно більша печей «дзвоникового» типу і складає 10-25 т магнію. Добова продуктивність 25-40 т,



але при необхідності може бути підвищена до 50-60 т; питома витрата електроенергії залежно від продуктивності становить 150-80 кВт·год/т магнію, що в 2-3 рази нижче, ніж у печах СМТ [3,8,14].

Електрична сольова піч безперервного рафінування магнію кільцевого типу складається з кожуха конічної форми, футерованого зсередини вогнетривкими і теплозахисними матеріалами (рис.1.6). Нижня частина (на 1/3) робочого простору печі заповнена нагрівним сольовим розплавом (суміш солей). Підведення електричного струму до сольового розплаву здійснюється через електроди.



- 1 – кожух; 2 – футерування; 3 – електрод; 4 – перекриття;  
5 – сольовий розплав; 6 – розплав магнію; 7 – газова фаза над розплавом; 8 – допоміжні металеві конструкції

Рисунок 1.6 – Загальний вид конструкції печі кільцевого типу

У печі безперервного рафінування магнію є дві газові фази, що розрізняються по складу – у підсклепінному просторі над поверхнею розплавленого магнію і в шахті над поверхнею сольового розплаву.

Найбільшому корозійному руйнуванню піддаються частини металевих конструкцій, розташовані на межі розділу розплав–газова фаза (магній-повітря, сольовий розплав–повітря). Межа розділу розплав–газова фаза в ПБР переміщається у міру наповнення печі або видачі магнію з неї. Найкоротшим терміном роботи володіє центральна сольова шахта серед усіх елементів конструкції печі ПБР. Термін роботи підвісної (знімної) шахти, яка

використовується в промисловій печі ПБР, при виконанні з листової вуглецевої сталі Ст.20 завтовшки 40 мм склав три місяці, а при виконанні з листової неіржавіючої сталі X18H10T завтовшки 16 мм складав два місяці. Іншими вельми часто замінюваними деталями ПБР є чохла для термопар, що також прогорають на рівні вище за максимальний рівень розплаву.

Використання більш корозійностійких матеріалів, в порівнянні з вуглецевою сталлю або чавуном, таких як неіржавіюча сталь або кераміка, не прийнятно для деталей ПБР, що контактують з магнієм. Нержавіюча сталь забруднює магній нікелем, а кераміка не прийнятна із-за недостатньої міцності. Тому визначення найбільш корозійностійкого конструкційного матеріалу в умовах печі безперервного рафінування магнію і його розплавів, а також розробка методів захисту вуглецевої сталі (або чавуну) від газової корозії є вельми актуальним завданням.

#### **1.4 Технологія рафінування магнію в печі безперервного рафінування**

Магній-сирець з електролізної ділянки транспортують у вакуумних ковшах і через заливальну трубу, розташовану на перекритті, зливають в піч безперервного рафінування (рис. 1.7). Завдяки наявності перегородки, що поділяє зону заливання і вибірання металу, початковий магній-сирець не змішується з рафінованим магнієм, а в процесі переміщення до місця його відбираємої проби з ПБР, очищається від домішок.

Рафінування магнію здійснюється методом відстоювання, тобто природного осадження неметалічних домішок за рахунок різниці в щільності домішок, рідкого металу і робочого сольового розплаву.

Різниця щільності робочого сольового розплаву, розташованого в нижній частині ПБР і рідкого металу дозволяє магнію утримуватися на поверхні сольового розплаву протягом всього періоду рафінування.

В процесі рафінування магнію оксид магнію, нітрид і інтерметаліди (магній утворює хімічні сполуки з багатьма металами), що утворюється,

осідають на черені печі ПБР. Надмірний вміст заліза також осідають на черені в процесі відстоювання металу в печі безперервного рафінування.



Рисунок 1.7 – Технологічна схема рафінування магнію-сирцю

Хлориди (електроліт електролізних ванн), що містяться в магнії-сирці, в процесі осадження з магнію в сольовий розплав адсорбують частинки нітриду і оксиду магнію, які потім осідають на черені печі. Цей же ефект досягається при сливі магнію через заливальну трубу, занурену під шар сольового розплаву.

Для забезпечення високої якості рафінованого магнію і зниження кількості шламу, що утворюється, співвідношення маси магнію і маси робочого сольового розплаву в ПБР повинне підтримуватися близьким або меншим одиниці, а концентрація оксиду магнію в робочому сольовому розплаві не повинна перевищувати 0,3 %. При такій концентрації оксиду робочий сольовий розплав повністю зберігає рафінувальні властивості, тоді як при концентрації оксиду більше 0,3 % може збільшуватися концентрація кисню і азоту в рафінованому металі. Недостатня висота шару робочого сольового розплаву призводить до локального перевантаження металу, розташованого над електродами, збільшенню його рідкоплинності і внаслідок цього – до втрати

магнію у вигляді окремих крапель, що осідають в шлам на черені ПБР. При недостатній масі робочого сольового розплаву в ПБР може мати місце зворотний перехід домішок з розплаву солей в магній.

Збільшення маси робочого сольового розплаву, більше ніж 1-1,5 по відношенню до маси металу, знижує коефіцієнт корисного використання об'єму печі ПНР, збільшуються енергетичні витрати і втрати магнію.

У ПБР магній, переміщаючись по кільцевому простору ванни печі, звільняється від нерозчинних домішок і частково від заліза.

Таким чином, при рафінуванні магнію в печі безперервного рафінування:

- магній-сирець очищується від включень хлоридів, оксидів, нітриду і надмірного заліза;
- в процесі рафінування магній не забруднюється іншими домішками;
- рідкий магній розігрівається до температури лиття і підтримується при цій температурі найбільш економічним способом впродовж тривалого часу;
- рівномірне розташування електродів, що знаходяться в сольовому розплаві, забезпечує рівномірний обігрів всієї маси магнію в печі;
- забезпечується усереднювання магнію за хімічним складом;
- виключається забруднення магнію шламом при чищенні череню ПБР грейфером через центральну сольову шахту;
- поверхня металу захищається від горіння аргонном, що подається в підсклепенні простори (рекомендується для підвищення ефективності захисної атмосфери до аргону додавати невеликі кількості шестифтористої сірки.)

Одноразово в печі ПБР може знаходитися 8 т магнію. Після зливання магнію-сирцю в печі відбувається його відстоювання і нагрівання до температури лиття. Після розігріву рафінованого металу до температури (700-710 °С) за допомогою насоса здійснюють його розливання в злитки на ливарному конвеєрі або на установці для безперервного розливання.

Заливка магнію-сирцю в ПБР і відбираємо проби рафінованого металу для розливання в злитки проводиться незалежно, проте, необхідно контролювати рівні (верхній і нижній) магнію в печі, відповідно до прийнятої

схеми контролю, своєчасно видаляти з ПБР надмірний сольовий розплав, що поступає з магнієм-сирцем, і проводити коректування робочого сольового розплаву шляхом відкачування забрудненої його частини (збагаченою оксидом магнію) і додавання свіжого електроліту і фториду кальцію.

Відбір проб аналізу складу магнію проводять 1 раз в зміну. Метал з ПБР відбирають пробовідбірником і заливають в кокіль для відливання проб. Охолоджені проби передають в лабораторію.

Чищення ПБР від шламу і коректування складу робочого сольового розплаву. Чищення ПБР від шламу здійснюють періодично (приблизно 1 раз на тиждень). Перед операцією чищення температуру робочого сольового розплаву піднімають до 740 °С. Знімають навантаження з електродів печі і заздалегідь прогрітими шкрябаннями крізь технологічні патрубки, розташовані в перекритті, здійснюють чищення ПБР в міжелектродному просторі. Після закінчення згрібання шламу із стінок печі, технологічні патрубки закривають кришками, відкривають кришку центральної сольової шахти, відбирають проби і після прогрівання грейфера над розплавом сольової шахти, здійснюють чищення черені ПБР грейфером.

Витягувальний шлам завантажують в заздалегідь прогрітий короб для шламу, що встановлюється біля ПБР. Потім, при необхідності, проводять операцію коректування складу робочого сольового розплаву.

Коректування робочого сольового розплаву необхідне із-за поступового забруднення сольового розплаву домішками, перехідними з магнію-сирцю і накопичення відпрацьованого електроліту. Корегування складу робочого сольового розплаву проводять в наступному порядку:

- вакуум-ковшом відкачати 5-6 т забрудненого сольового розплаву;
- залити в ПБР вакуум-ковшом крізь сольову шахту чистий відпрацьований електроліт електролізних ванн у необхідній кількості для досягнення мінімального рівня сольового розплаву в ПБР;
- засипати в ПБР 50-60 кг меленого фтористого кальцію;
- розігріти робочий розплав в ПБР до температури 720-740 °С;

– почати зливання магнію-сирцю з вакуум-ковша в піч ПБР для його рафінування, розігрівання і подальшої подачі на розливний конвеєр.

Видалення шламу з печі ПБР і коректування робочого сольового розплаву проводять 1 раз на тиждень. Під час здійснення операцій щодо чищення печі від шламу і коректуванню складу сольового розплаву заливка в піч ПБР і зливання з ПБР магнію не проводиться.

Впровадження в практику роботи ливарних цехів магнієвих підприємств печей безперервного рафінування магнію, дозволило поліпшити показники переділу рафінування, підвищити культуру виробництва і продуктивність праці.

### **Висновки**

1. Проаналізовано ситуацію з чистотою металевого магнію та джерела потрапляння домішок в магній-сирець. Встановлено, що вимоги до ступеня чистоти магнію визначають вибір способу його рафінування.

2. Проаналізовано способи рафінування магнію технічної чистоти. Промисловими способами очищення магнію є флюсовий, відстоювання, металотермічний і фільтрування. Відомими способами також є електролітичне рафінування, зонне плавлення, вакуумна перегонка, що дозволяють очистити магній майже від всіх домішок. Встановлено, що вимоги до ступеня чистоти магнію визначають вибір способу його рафінування.

3. Проаналізовано типи рафінувальних печей і особливості конструкції печей для безперервного рафінування магнію. Встановлено, що безтигельні печі з сольовим обігрівом використовуються протягом тривалого часу на багатьох потужних магнієвих підприємствах з електролітичним способом отримання магнію у Канаді, Україні, Ізраїлі, Росії, США та ін. За технічними і патентними джерелами інформації виявлено, що такі печі сольовим обігрівом мають різні варіанти конструкції залежно від призначення та обсягів виробництва магнію.

## 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

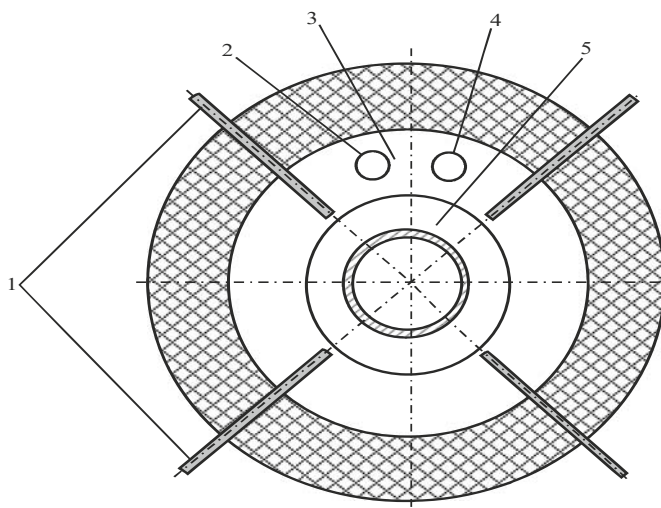
### 2.1 Характеристика печі безперервного рафінування кільцевого типу

Піч безперервного рафінування магнію (ПБР) є одним з основних апаратів магнієвої промисловості. У конструкції ПБР використовуються металеві деталі з вуглецевої сталі і (або) чавуну, що контактують з розплавленим магнієм, розплавленими хлоридами магнію, калію, натрію, кальцію, барію, що містять 0,1-0,8 % іона фтору, а також з газовим середовищем, що містить азот, кисень, аргон, хлор, хлорид водню, пари хлоридів лужних і лужноземельних металів при температурі 300-750 °С. У конструкції ПБР використовуються наступні сталеві деталі: кожух, електроди, що несуть конструкції перекриття і такі допоміжні металеві конструкції як шахта, чохли термопар, труби для зливу і вибірки магнію і сольового розплаву, а також кришки люків [10-14].

Електрична сольова піч безперервного рафінування магнію кільцевого типу (рис.2.1) складається з кожуха конічної форми, футерованого зсередини вогнетривкими і теплозахисними матеріалами. На рис.1.6 показано вертикальний розріз електропечі, вигляд зверху – на рис. 2.1. Нижня частина (на 1/3) робочого простору печі заповнена нагрітним сольовим розплавом (суміш солей). Підведення електричного струму до сольового розплаву здійснюється через електроди, що охолоджуються за допомогою водяних сорочок. У перекритті є патрубки для заливки магнію і виливки його після рафінування, а також інші отвори для чищення електродів, установки термопар, рівнеміра і тощо.

В центрі печі встановлена шахта, що має дві радіальні вертикальні перегородки. Шахта може переміщатися вертикальному напрямі. Одна з перегородок отвору не має, що виключає перемішування нерафінованого і рафінованого металу. Верхня частина шахти забезпечена фланцем, за допомогою якого центральна шахта закріплюється на зведенні печі.

Центральна сольова шахта і радіальні вертикальні перегородки занурені в сольовий розплав на глибину достатню, щоб виключити перетікання металу з периферійних камер в середину центральної шахти, заповненої сольовим розплавом. При цьому нижні торці шахти і вертикальних перегородок повинні бути розташовані вище за верхні кромки електродів для зменшення електротермічного навантаження на ці елементи конструкції.



- 1 – електроди; 2 – патрубок для виливки магнію;  
 3 – патрубок для заливки магнію; 4 – вертикальна перегородка; 5 – центральна шахта

Рисунок 2.1 – Піч безперервного рафінування (вигляд зверху)

Центральна шахта і вертикальні перегородки зверху укриті кришкою. Для створення нейтральної або захисної атмосфери над поверхнею розплавленого металу в печі передбачений патрубок, що сполучається з джерелом інертного або захисного газу (умовно не показаний).

Центральна шахта і вертикальні перегородки можуть бути монолітною конструкцією, відлитою з одного матеріалу (жаростійкого чавуну або сталі), або з окремих елементів, що сполучаються між собою в єдине ціле зваркою перед установкою в печі або під час монтажу печі.

Вертикальні перегородки є найслабкішим елементом конструкції печі, що визначає термін її повної зупинки на капітальний ремонт.

У печі знімна центральна шахта виконана з одного матеріалу (з чавуну



або сталі), а вертикальні перегородки з іншого матеріалу (вогнетривка цеглина або жаростійкий бетон), тому без зупинки печі на капітальний ремонт неможливо проводити заміну вертикальних перегородок, що руйнуються.

Термін експлуатації печі зазвичай не перевищує одного року із-за руйнування вертикальних перегородок і деформації нижньої частини центральної шахти, розташованої в зоні дії електродів. Заміна шахти і перегородок можлива тільки при повній зупинці печі і її демонтажі.

*Піч працює таким чином.* Після сушки і розігрівання футеровки через центральну сольову шахту печі заповнюють розплавом солей (суміш хлоридів лужних, лужноземельних металів і натрію), що мають велику щільність, чим розплавлений метал. Потім подають напругу на гріючі електроди.

При проходженні електричного струму через сольовий розплав в міжелектродному просторі виділяється теплова енергія, за рахунок якої відбувається нагрів сольового розплаву в печі до заданої температури. Після розігрівання сольового розплаву печі до 700-710 °С на поверхню сольового розплаву через зливний отвір в склепінні печі заливають той, що підлягає очищенню магній, який очищається від нерозчинних домішок (оксиди, нітрид, хлориди, інтерметаліди) у міру його відстоювання при послідовному перетіканні з камери в камеру через отвори в перегородці (рис. 2.1). Очищений (рафінований) метал через зливний отвір виводиться з печі за допомогою вакуум-ковша для розливання в злитки.

Домішки, які мають щільність більшу, ніж у розплавленого металу і сольового розплаву, осідають на подину печі у формі шламу і скупчуються переважно в її центральній частині, завдяки конічній формі нижньої частини футерування печі (рис. 1.6). Шлам витягують з печі через певні інтервали у міру його накопичення через центральну шахту, для чого знімають кришку з отвору шахти, і проникають спеціальним інструментом через шар сольового розплаву в шахті до шару шламу, що накопичився на подині печі. При цьому периферійні камери залишаються герметично ізольованими і в них продовжується процес рафінування металу.

## 2.2 Характеристика вихідних матеріалів

У печі безперервного рафінування магнію є дві газові фази, що розрізняються по складу – у підсклепінному просторі над поверхнею розплавленого магнію і в шахті над поверхнею сольового розплаву.

Найбільшому корозійному руйнуванню піддаються частини металевих конструкцій, розташовані на межі розділу розплав–газова фаза (магній-повітря, сольовий розплав–повітря). Межа розділу розплав–газова фаза в ПБР переміщається у міру наповнення печі або видачі магнію з неї.

Найкоротшим терміном експлуатації володіє центральна сольова шахта серед усіх елементів конструкції печі ПБР. Термін роботи підвісної (знімної) шахти, яка використовується в промисловій печі ПБР, при виконанні з листової вуглецевої сталі Ст. 20 завтовшки 40 мм склав три місяці, а при виконанні з листової неіржавіючої сталі Х18Н10Т завтовшки 16 мм складав два місяці. Іншими вельми часто замінюваними деталями ПБР є чохла для термопар, що також прогорають на рівні вище за максимальний рівень розплаву.

Використання більш корозійностійких матеріалів, в порівнянні з вуглецевою сталлю або чавуном, таких як нержавіюча сталь або кераміка, не прийнятно для деталей ПБР, що контактують з магнієм. Нержавіюча сталь забруднює магній нікелем, а кераміка не прийнятна із-за недостатньої міцності. Тому для визначення найбільш корозійностійкого конструкційного матеріалу в умовах роботи печі безперервного рафінування магнію і його розплавів, а також розробки методів захисту вуглецевої сталі або чавуну від газової корозії досліджуються зразки маловуглецевої сталі та чавуну різних марок.

Вибраний матеріал повинен володіти достатньою механічною міцністю при температурі 700-750 °С, щоб витримати ударне навантаження грейфера масою 1 т при механізованому чищенні печі від шламу, а також не містити нікелю в хімічному складі. Хімічний склад і механічні властивості маловуглецевої сталі та чавуну різних марок наведені в табл.2.1.

Таблиця 2.1 – Склад і механічні властивості зразків сталі та чавуну

Матеріал	Механічні властивості				Хімічний склад, %				
	Межа міцності		НВ, МПа	Подовження, $\delta$ , %	C	Mn	Si	P	S
	при розтягненні, МПа	при вигині, МПа							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ст.3	435	–	–	24,5	0,18	0,57	0,11	0,04	0,05
Чавун СЧ15	147	314	2290	–					
Чавун ЧХ1	170	350	2800	–					

Продовження табл. 2.1

Матеріал	Механічні властивості				Хімічний склад, %				
	Межа міцності		НВ, МПа	Подовження, $\delta$ , %	Cr	Ni	Cu	As	Fe, ост.
	при розтягненні, МПа	при вигині, МПа							
1	2	3	4	5	11	12	13	14	15
Ст.3	435	-		24,5	0,30	0,30	0,30	0,08	98,07
Чавун СЧ15	147	314	2290						
Чавун ЧХ1	170	350	2800						

Найважливіші вимоги до властивостей сольового розплаву для печей безперервного рафінування магнію і сплавів на основі магнію є такими: 1) компоненти сольового розплаву не повинні взаємодіяти з компонентами магнієвого розплаву; 2) температура початку твердіння сольового розплаву (електроліту) має бути меншою за температуру нижньої межі температурного інтервалу розплаву ПБР в робочому режимі; 3) щільність сольового розплаву має бути більшою за щільність розплавленого металу при однаковій температурі; 4) в'язкість сольового розплаву має бути мінімальною для швидкого осадження зважених в розплаві частинок оксидів і кращого відділення металу від солей; 5) електропровідність сольового розплаву має

відповідати тій величині, яка враховувалася при розробці конструкції ПБР; б) концентрація компонентів сольового розплаву, що володіють підвищеною гігроскопічністю і схильністю до термогідролізу, має бути мінімальною, оскільки від цього показника залежить термін роботи печі і втрати металу.

Визначення складу газової фази проводиться над сольовими розплавами, хімічний склад яких приведений в табл. 2.2. Визначення складу газової фази проводиться по нижченаведеній методиці.

Таблиця 2.2 – Склад сольових розплавів, що досліджуються

Номер розплаву	Масова частка компонентів розплаву, %				
	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	NaBr
1	10	0	30	60	0
2	10	25	35	30	0
3	10	40	50	0	0
4	15	35	25	25	0
5	10	0	20	45	25

Для дослідів використовуються суміші солей MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, NaBr, KCl, що сплавлені у співвідношеннях, вказаних в таблиці 2.2. Для приготування сольових сумішей використовуються наступні реактиви: хлорид натрію NaCl кваліфікації «хч»; хлорид калію KCl кваліфікації «хч»; бромід натрію NaBr, зміст NaBr більш 99,5 %; хлорид кальцію безводний CaCl<sub>2</sub> кваліфікації «хч»; хлорид магнію MgCl<sub>2</sub> титанового виробництва, переплавлений при барботажі HCl протягом 40 хвилин.

### **2.3 Методика визначення концентрації HCl та HBr у газовій фазі над сольовими розплавами**

Визначення складу газової фази над сольовими розплавами різних складів і оцінка впливу складу газової фази на швидкість корозії конструкційних матеріалів проводиться для вибору найменш агресивного складу нагрівного сольового розплаву в печі безперервного рафінування магнію і вибору найбільш стійкого конструкційного матеріалу для деяких вузлів печі.

Визначення складу газової фази проводиться над сольовими розплавами, хімічний склад яких приведений в табл.2.2. Визначення складу газової фази проводиться по нижченаведеній методиці.

Проводиться плавлення і нагрів розплаву до 700 °С у тиглі, поміщеному в кварцовий стакан, закритий гумовою пробкою з введеними через неї термопарним чохлом, трубками для введення повітря з постійною вологістю і виведення повітря з продуктами гідролізу. Проводиться продування повітря певний час з однаковою витратою (контрольованим ротаметром) через кварцовий стакан з розплавом і далі через поглиначі з лужним розчином, що титрує. Проба поглинаючого розчину титрує кислотою і визначається кількість поглиненого хлориду і броміду водню. Схема установки приведена на рис. 2.2.

Розрахунок кількості HCl і HBr, що виділяється в газову фазу над розплавами, проводиться таким чином:

– розраховується кількість того, що прореагував КОН у поглиначях з поглинаючим розчином:

$$K = (C_1 - C_2) \cdot V_p, \quad (2.1)$$

де K – кількість КОН, що прореагував, г;

$C_1$  – концентрація КОН в поглинаючому розчині до досвіду, г/дм<sup>3</sup>;

$C_2$  – концентрація КОН в поглинаючому розчині після досвіду, г/дм<sup>3</sup>;

$V_p$  – об'єм поглинаючого розчину, що заливається в поглиначі, дм<sup>3</sup>.

– розраховується кількість поглиненого HCl по стехіометричному рівнянню:



де 56,1; 36,5; 74,5; 18 – молекулярні маси речовин, що беруть участь у реакції, г;

K – кількість КОН, що прореагував, г;

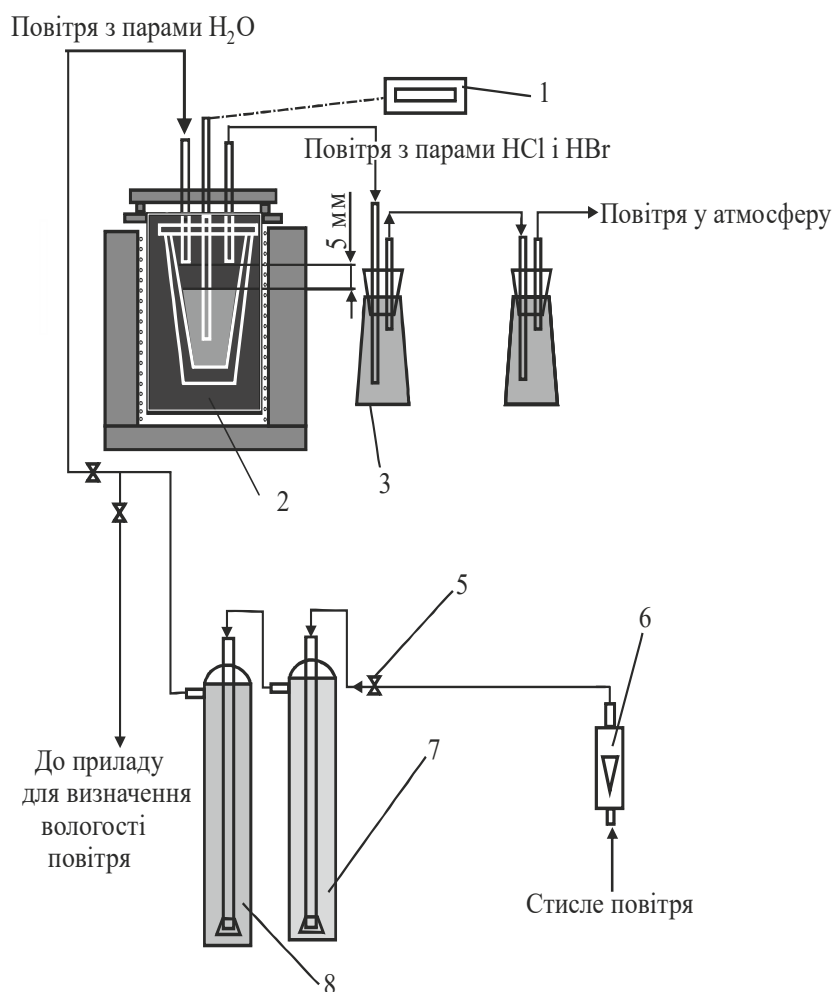
H – кількість поглиненого HCl за час досвіду, г.

Вміст HCl у газовій фазі над розплавами розраховують по формулі:

$$C_{\text{HCl}} = H/V, \quad (2.3)$$

де H – кількість поглиненого HCl за час досвіду, г;

V – об'єм повітря, пропушеного через кварцовий стакан і поглиначі, дм<sup>3</sup>.



1 – потенціометр; 2 – тигель з розплавом; 3 – поглинач пари HCl і HBr; 4 – поглинач контрольний; 5 – вентиль голчатий; 6 – ротаметр; 7 – розчин сірчаної кислоти; 8 – краплевловлювач

Рисунок 2.2 – Принципова схема установки для визначення швидкості утворення HCl і HBr залежно від складу сольового розплаву

При виборі складів розплавів для досліджень ставиться завдання визначити вплив добавки різних солей обважнювачів до розплаву на основі відпрацьованого електроліту магнієвого електролізера карналітової схеми живлення, а також оцінити порівняльну корозійну активність газової фази над розплавами і розплавів на основі відпрацьованого кальцієвого електроліту (з добавкою і без добавки KCl) і відпрацьованого електроліту магнієвого електролізера карналітової схеми живлення.

Навіжка сольової суміші, відповідно вибраному складу, плавиться в

кварцовому стакані при температурі 750 °С. Після розплавлення солей проводиться барботаж розплаву хлористим воднем протягом 40 хвилин і розплав зливається в кварцові човники для кристалізації. Розплав (плав солей), що остигнув, упаковується в герметичні поліетиленові банки і зберігається до проведення дослідів.

У дослідах за визначенням швидкості корозії вибраних конструкційних матеріалів використовується повітря з постійною вологістю. Повітря з постійною вологістю виходить в установці, показаної на рис. 2.2. Установа складається з ротаметра РС-3А, барботера з насиченим розчином хлориду калію із зануреним в розчин ртутним термометром і краплевловлювачі з аналогічним ртутним термометром. Температура в барботері підтримується постійною протягом всіх дослідів, температура в краплевловлювачі підтримується постійною.

Вологість отриманого в установці повітря визначалася ваговим методом по збільшенню маси поглиначів, заповнених безводним хлористим кальцієм. До виходу з краплевловлювача приєднуються послідовно п'ять поглиначів з безводним хлоридом кальцію. Перед дослідом поглиначі зважуються з точністю до 0,0001 г. Після продування повітря з певною витратою протягом двох годин через установку зволоження з приєднаними поглиначами проводиться зважування поглиначів з тією ж точністю. Збільшення ваги останнього (п'ятого по дорозі руху зволоженого повітря через поглиначі) не повинно перевищувати 0,001 г в порівнянні з його вагою до опиту. При дотриманні цієї умови приймається, що всі пари води, що містяться в повітрі, що продувається через поглиначі, поглинаються хлоридом кальцію в поглиначах. По сумарному збільшенню ваги поглиначів розраховують вологість повітря за формулою:

$$W = M / V, \quad (2.4)$$

де  $W$  – вологість повітря, г/дм<sup>3</sup>;

$M$  – збільшення ваги поглиначів, г;

$V$  – об'єм повітря, пропущеного через поглиначі, дм<sup>3</sup>.

Об'єм повітря, пропущеного через поглиначі, розраховують за формулою:

$$V = P \cdot \tau, \quad (2.5)$$

де  $P$  – витрата повітря,  $\text{дм}^3/\text{хв}$ ;

$\tau$  – час дослід, хв.

Витрата повітря, що подається в установку зволоження, контролювалася ротаметром РС-3А і регулювалася голчатим вентиляем, що є на ротаметрі.

Для зважування поглиначів і зразків конструкційних матеріалів до і після дослідів використовуються ваги лабораторні ВЛА-200, 2 класу точності з ціною ділення шкали 0,1 мг (0,0001 г), помилка вимірювання 0,1 мг.

Температуру розплаву вимірюється потенціометром КСП4 у комплекті з термопарою ХА. Діапазон вимірювання температур 0-1100 °С, клас точності 0,5, основна погрішність приладу  $\pm 0,5$  %.

#### **2.4 Методика визначення швидкості корозії зразків конструкційних матеріалів**

Прямокутні зразки для корозійних досліджень виготовляються однакового розміру з одного аркуша сталевий смуги товщиною 1,5 мм і шириною 40 мм, висота зразків 80 мм. Для підвішування зразків (випробовування в газовій фазі), на одному краї зразка просвердлюють два отвори діаметром 1,5 мм. Підвішування зразка проводиться за допомогою ніхромового дроту діаметром 1,0 мм. Зразки перед кожним досвідом шліфуються шліфувальним папером (спочатку грубої, потім дрібної) для одержання гладкої поверхні. Очищені зразки промивають спочатку гарячим содовим розчином, потім промивають гарячою водою й обполіскують дистильованою водою. Промиті зразки висушують при температурі 80 °С и, після охолодження, зважують на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г.

Вимір геометричних розмірів зразків проводиться штангенциркулем (ціна розподілу 0,05 мм). Кожний розмір вимірюється в трьох різних крапках з точністю до 0,05 мм. Середній результат по трьом вимірам записують. За



результатами вимірів геометричних розмірів для кожного зразка розраховують площа поверхні. Обчислюють також обсяг кожного зразка, і використовуючи результат зважування зразка, розраховують його щільність. За результатами обчислень щільності всіх зразків кожного матеріалу розраховують його середню щільність, прийняту в розрахунках глибинного показника швидкості корозії. Зберігання підготовлених і зважених зразків до початку дослідження здійснюється в ексикаторі з осушувачем (безводний  $\text{CaCl}_2$ ), час зберігання – не більш 2 годин. Якщо необхідно більш тривале зберігання, то зважування проводиться безпосередньо перед проведенням дослідження.

Після проведення випробувань зразки витягають із розплаву й охолоджують до температури не більше  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Охолоджені зразки промивають спочатку проточною водопровідною водою, потім дистильованою водою. Далі поверхня кожного зразка очищається від продуктів корозії за допомогою гумки (ластику) під струменем холодної води. Зразок обполіскується дистильованою водою й висушується при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Підготовка поверхні зразків після випробування проводиться за ДСТУ 6130. Висушені й охолоджені зразки також зважуються на аналітичних вагах. Визначення швидкості газової корозії проводиться по зміні маси використовуюваного зразка (ваговий метод). Якщо в результаті корозії виходить окалина, що добре тримається на його поверхні, тоді визначають збільшення ваги зразка, якщо продукти окислення не вдається зберегти повністю, то окалину видаляють і визначають втрату ваги зразка. Збільшення і зменшення ваги відносять до одиниці поверхні зразка і певного інтервалу часу досліджень.

Швидкість корозії зразків обчислюється за зміною ваги зразків до і після випробувань за формулою:

$$K = (m_0 - m_1) / (S \cdot \tau) \quad (2.6)$$

де  $K$  – швидкість корозії,  $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$ ;

$m_0$ ,  $m_1$  – маса зразка до та після випробування відповідно,  $\text{г}$ ;

$S$  – площа поверхні зразка до випробування,  $\text{см}^2$ ;

$\tau$  – час, години.

**Висновки.**

Завдання для експериментального дослідження:

1. Експериментально дослідити вплив складу електроліту печі безперервного рафінування магнію на термін експлуатації її центральної сольової шахти.
2. Дослідити доцільність заміни застосованого матеріалу на новий конструкційний корозійно стійкий матеріал у деяких елементів конструкції центральної сольової шахти печі для підвищення тривалості терміну їх роботи до ремонту.

### 3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

#### 3.1 Дослідження корозійної стійкості конструкційних матеріалів у хлоридно-фторидних сольових розплавах та в атмосфері повітря з добавкою хлористого водню

Широке промислове використання розплавів хлоридів лужних і лужноземельних металів зв'язане з виробництвом магнію, натрію й кальцію. З вуглецевих і легованих сталей як з конструкційного матеріалу виготовляють електроди, трубопроводи, насоси для розплавів, ковпаки для міксерів і печей безперервного рафінування, інструменти для обслуговування апаратів. У всіх випадках корозійна стійкість сталі, відіграє вирішальну роль у визначенні терміну експлуатації окремих вузлів і апаратів у цілому.

Вивчення механізму й кінетики корозії вуглецевої сталі, чавуну – одних з найбільш стійких металів у розплавах хлоридів, є важливим для металургійної практики. Відомості про корозію вуглецевої сталі, чавунів нікелю в розплавах хлоридів обмежені [11,12].

Швидкість корозії в індивідуальних хлоридах калію й натрію, визначена ваговим методом, зростає в ряді: сталь X18H9T – жароміцна сталь (типу Fe–O–Al) – нікель – сталь Ст.2. Присутність вологи в розплавлених хлоридах збільшує корозійні втрати. Загартовані зразки металу й сталі, мають підвищену корозійну стійкість. Корозія сталі Ст.2, Ст.3 і нікелю під атмосферою повітря індивідуальних хлоридах калію, натрію, магнію і їх сумішах сильно знижується плин перших годин. Найбільш значне падіння швидкості корозії спостерігається в хлориді магнію.

У розплавлених хлоридах магнію й калію під атмосферою повітря корозії вуглецевих сталей викликають іони водню, що виходять у процесі реакції гідролізу солей. У цих умовах не було помічене що деполяризує дія іонів магнію. Збільшення вмісту вуглецю в сталях впливає на швидкість і корозії й величину стаціонарних потенціалів у розплавлених LiCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, що

перебувають у контакті з інертною атмосферою. Стаціонарний потенціал вуглецевої сталі з появою аустенітної складової зміщається у бік електронегативних значень, що свідчить про знижену корозійну стійкість цих сталей [12].

У роботі [14] вивчався вплив умов роботи окремих вузлів печі, в основному «дзвони» і чохлів термопар, на тривалість роботи. Випробування печі проводили в три компанії, тривалістю відповідно 43, 62, 30 днів. Перша компанія характерна найвищим вмістом хлориду магнію в електроліті (пусковий період – 42,2 % Mg; робочий період – 23,2 % Mg). У наступних випробуваннях вміст хлористого магнію в соєвій ванні було знижено до 19 % у пусковий період і до 13 % у робочий. У результаті проведення компаній зроблено висновки про те, що стійкість металевих деталей печі, що працюють у зоні електроліт–газ, дуже сильно залежить від вмісту хлориду магнію. «Дзвін» печі, що перебуває в зоні електроліту в процесі експлуатації, інтенсивної корозії не зазнає й може бути виготовлено зі сталі Ст.3.

Робота [13] присвячена вивченню при температурах 700-900 °С корозійної стійкості нержавіючих сталей типу 18–10 і 17–13–2, що мають змінити дорогу сталь X18H10T у апаратах, що використовують у магністермічному виробництві та у хлориді магнію. Встановлено, що в ряду Mo–W–Ni–Fe–Cr–Ti–Mn величини стаціонарних потенціалів зміщаються у бік електронегативних значень, а корозійна стійкість знижується (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Стаціонарні потенціали й середні швидкості корозії металів у хлориді магнію при 900 °С [13]

Метали	Середня швидкість корозії, г/(м <sup>2</sup> годин)	Стаціонарний потенціал, В
Mo	0,6	–0,814
W	1,1	–0,991
Ni	3,0	–1,152
Fe	9,0	–1,266
Cr	–	–1,521
Ti	65,0	–1,653
Mn	–	–1,824

Отже, марганцевисті сталі не можуть застосовані в апаратурі, що контактує з розплавленим хлористим магнієм. З досліджених матеріалів найбільш стійкими є молібден, нікель, сплав НМЖМЦ і сталь Х18Н10Т з не дефіцитних матеріалів по корозійній стійкості найбільш близькі до ст. Х18Н10Т стали Х22Н5Т и Х25Т.

### **3.2 Дослідження властивостей сольових розплавів для печі ПБР**

#### **3.2.1 Плавкість системи $MgCl_2-CaCl_2-NaCl-KCl$**

Для готування розплаву для печі безперервного рафінування магнію найбільше раціонально використовувати відпрацьований електроліт, додаючи до нього сіль-обважнювач. Із солей-обважнювач, що володіють великою розчинністю в розплаві хлоридів на основі карналіту, найбільше широко в промисловій практиці застосовуються хлорид барію та хлорид кальцію. Хлорид барію та суміші на його основі з іншими солями є отруйними. Це викликає необхідність повної утилізації або надійного поховання відходів, що утворюються при рафінуванні магнію.

У випадку відмови від використання хлориду барію для України найбільш доступної й екологічно безпечною сіллю-обважнювачем є хлорид кальцію.

Діаграма плавкості ізоконцентраційного розрізу (10 %  $MgCl_2$ ) системи  $MgCl_2-CaCl_2-NaCl-KCl$  показана на рис. 3.1.

#### **3.2.2 Щільність розплавлених сольових сумішей**

Щільність розплавлених солей і сольових сумішей змінюється з температурою лінійно й може бути виражена рівнянням:

$$d_t = d_0 - \alpha \cdot (t - t_L), \quad (3.1)$$

де  $d_t$  – щільність солі при температурі виміру,  $г/см^3$ ;

$d_0$  – щільність солі при температурі початку затвердіння, г/см<sup>3</sup>;

$\alpha$  – температурний коефіцієнт, г/(см<sup>3</sup>·град);

$t$  та  $t_L$  – температура виміру температура початку затвердіння, °С;

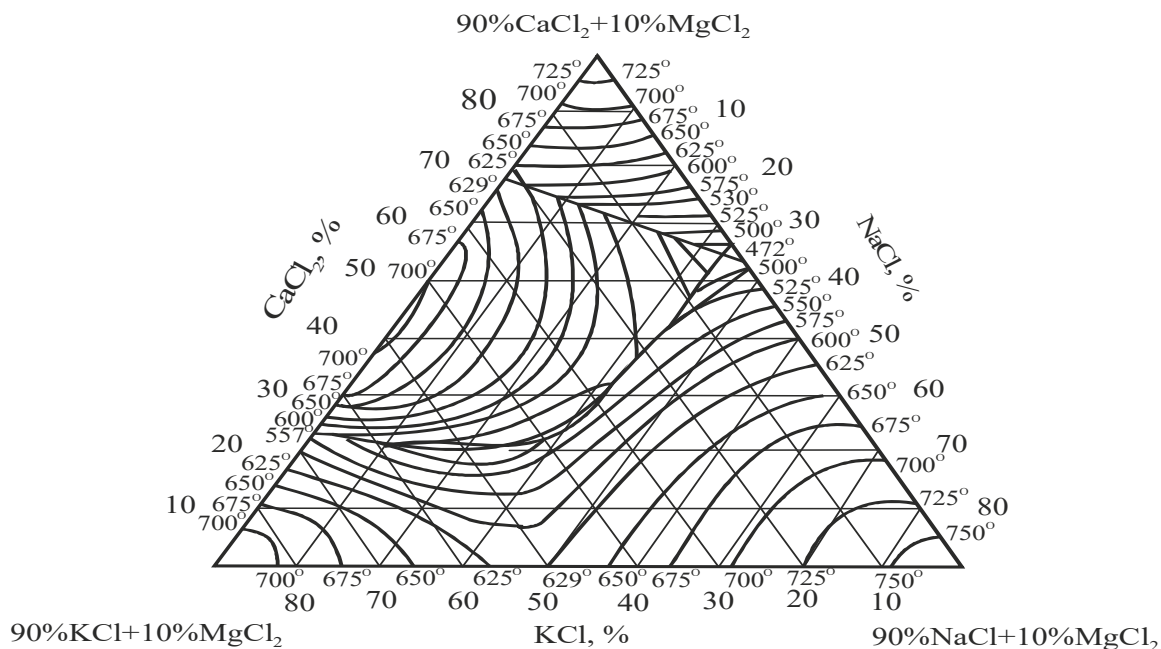


Рисунок 3.1 – Діаграма плавкості системи 10 % MgCl<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl

Рівняння (3.1) справедливо тільки при температурі вище температури початку затвердіння розплавленої солі або суміші солей. При температурі початку затвердіння щільності змінюється для простих речовин стрибкоподібно, а для сумішей солей в інтервалі температур від температури початку затвердіння до температури початку плавлення (закінчення затвердіння) – криволінійно.

Для багатокомпонентних сольових сумішей температурний інтервал між температурою початку затвердіння й температурою закінчення затвердіння може досягати 300 °С і більш, залежно від складу. У цьому інтервалі зміна щільності розплаву багатокомпонентних сумішей солей при зміні температури носить криволінійний характер.

Щільність розплавлених сумішей солей при зміні концентрації компонентів може змінюватися з відхиленнями від аддитивності. Відхилення

від аддитивності викликано взаємодією компонентів розплаву з утворенням комплексних сполук ( $\text{KCaCl}_3$ ,  $\text{KMgCl}_3$ ,  $\text{NaMgCl}_3$ ,  $2\text{NaCl}\cdot\text{MgCl}_2$ ).

Результати виміру щільності сольових розплавів пікнометричним методом наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Щільність сольових розплавів

№	Склад суміші, %				Щільність, г/см <sup>3</sup>			$\alpha \cdot 10^3$ , г/(см <sup>3</sup> ·град)
	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	700	750	800	
1	10	0	30	60	1,585	1,556	1,528	0,58
2	10	0	40	50	1,592	1,563	1,534	0,58
3	10	10	20	60	1,624	1,595	1,566	0,58
4	10	20	10	60	1,662	1,636	1,609	0,5
5	10	20	35	35	1,682	1,655	1,628	0,54
6	10	30	40	20	1,736	1,712	1,684	0,53
7	10	30	30	30	1,726	1,699	1,673	0,53
8	10	30	20	40	1,724	1,698	1,672	0,52
9	10	30	15	45	1,714	1,687	1,661	0,53
10	10	30	10	50	1,713	1,687	1,661	0,52
11	10	40	10	40	1,763	1,736	1,710	0,54

Результати виміру щільності сольових розплавів, що втримуються як обтяжувач бромід натрію, наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Щільність сольових розплавів для ПБР

Номер суміші	Склад розплаву, %				Щільність, г/см <sup>3</sup> , при температурі		$\alpha$ , г/(см <sup>3</sup> ·град)
	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	NaBr	700 °C	750 °C	
1	10	60	20	10	1,635	1,605	0,00060
2	10	55	20	15	1,662	1,638	0,00048
3	10	50	20	20	1,686	1,656	0,00060
4	10	45	20	25	1,726	1,691	0,00069

Тому, що магній–сирець, що зливається в піч має температуру 670-690 °C, а температура сольового розплаву в печі звичайно підтримується в інтервалі 720-740 °C, то для забезпечення плавучості магнію щільність сольового розплаву повинна перевищувати щільність сплавів приблизно на 0,03-0,08 г/см<sup>3</sup>. Отже, для забезпечення необхідної щільності розплаву системи 10 % MgCl<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub>–NaCl–KCl, вміст хлориду кальцію повинне становити 8-12 % (у

середньому 10 %) з метою зменшення гідролізу розплаву, що супроводжується утвором пар HCl.

Крім цього, добавка кальцію в електроліт підвищує його в'язкість. Більш висока в'язкість сольового розплаву в печі ПБРС зменшує швидкість осадження зважених домішок у розплаві (часток MgO) і вимагає збільшення часу відстою магнієвого сплаву.

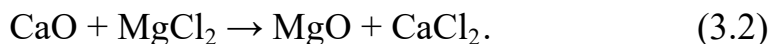
Залежно від концентрації обважнювача в сольовому розплаві міняється тепловіддача від солі до металу. Причому рівень металу (кількість його в печі) при постійному рівні сольового розплаву практично не впливає на різницю температур сольового розплаву й магнієвого сплаву. При підвищенні щільності сольового розплаву над щільністю магнієвого сплаву більш ніж на  $0,1 \text{ г/см}^3$  можливо стабілізація магнієвої емульсії (дрібних крапель магнієвого сплаву, зважених у сольовому розплаві). З досвіду експлуатації печей безперервного рафінування магнію відомо, що при більш високій різниці щільності сплаву й сольового розплаву краплі магнієвого сплаву, покриті плівкою MgO, здобувають нульову плавучість (однакову щільність із сольовим розплавом) і плавають під шаром магнієвого сплаву [12]. Шар магнієвої емульсії погіршує теплопередачу від розплавленої солі (електроліт) до шару магнієвого сплаву.

Для забезпечення високої якості магнію і рафінованого сплаву, зниження кількості, що утворюється сплаву, співвідношення маси металу й маси робочого сольового розплаву в печі ПБР повинне підтримуватися близьким або меншим одиниці, а концентрація оксиду магнію в робочому сольовому розплаві не повинна перевищувати 0,5 часток %.

Основними недоліками хлоридних сольових розплавів, що містять  $\text{MgCl}_2$  і  $\text{CaCl}_2$ , є: 1) більша гигроскопічність і термогідроліз при великому вмісті  $\text{MgCl}_2$  і  $\text{CaCl}_2$ ; 2) висока в'язкість при високому вмісті  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ ; 3) – недостатня змочувальна здатність окису магнію при малих концентраціях  $\text{MgCl}_2$ ; 4) висока температура плавлення при малих концентраціях  $\text{MgCl}_2$  (більше 10 %); 5) виділення пар HCl при взаємодії з вологою повітря, що викликає посилену корозію конструкційних елементів печі, виготовлених зі сталі або чавуну.



CaO, що утворюється при гідролізі хлориду кальцію, реагує  $MgCl_2$ , утворюючи MgO:



Оксид магнію, що утворюється, додатково забруднює магній і збільшує масу шламу, що утворюється. Швидкість утворення MgO у сольових розплавах системи  $MgCl_2$ – $CaCl_2$ – $NaCl$ – $KCl$  при постійній концентрації 10 %  $MgCl_2$  при 750 °C при барботажі (1,5 дм<sup>3</sup>/год) розплаву вологим азотом (15 мг/Н<sub>2</sub>O) по даним [23] показана на рис. 3.2 і рис.3.3 залежно від концентрації  $CaCl_2$  і  $KCl$ .

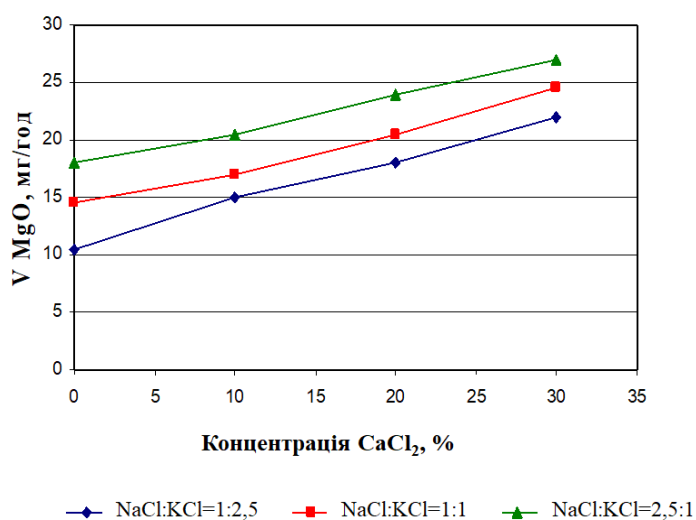


Рисунок 3.2 – Залежність швидкості утворення MgO ( $V_{MgO}$ ) від концентрації  $CaCl_2$  у сольових розплавах системи  $MgCl_2$ – $CaCl_2$ – $NaCl$ – $KCl$

Як видно на (рис. 3.2) збільшення концентрації хлориду кальцію збільшує швидкість утвору MgO у сольових розплавах системи  $MgCl_2$ – $CaCl_2$ – $NaCl$ – $KCl$ , а збільшення концентрації хлориду калію (рис. 3.3) зменшує швидкість утворення MgO. З даних (рис. 3.4) випливає, що збільшення концентрації  $MgCl_2$  від 10 % до 20 % збільшує швидкість утвору MgO у такій же ступені, як і добавка в розплав 35 %  $CaCl_2$  (за рахунок зменшення концентрації  $KCl$ ).

Із-за схильності до гідролізу хлоридів магнію й хлоридів кальцію при високій температурі необхідно прагнути обмежити їх концентрацію в складі сольового розплаву; хлорид магнію додається тільки для забезпечення змочуваності розплавом оксиду магнію й зниження температури початку

затвердіння, хлорид кальцію – для забезпечення необхідної щільності розплаву.

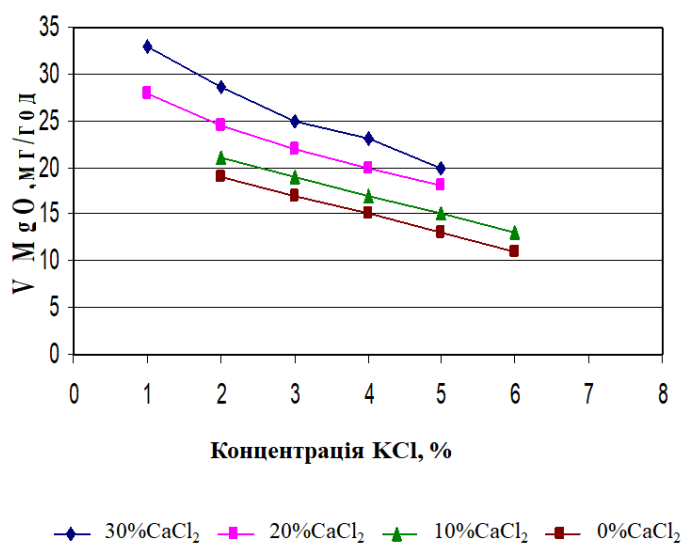


Рисунок 3.3 – Залежність швидкості утворення MgO ( $V_{MgO}$ ) від концентрації KCl у сольових розплавах системи  $MgCl_2-CaCl_2-NaCl-KCl$

Швидкість утворення MgO у сольових розплавах  $MgCl_2-CaCl_2-NaCl-KCl$  при 750 °C при продувці над розплавом вологого повітря (15 мг/л  $H_2O$ ) показана на рис. 3.4.

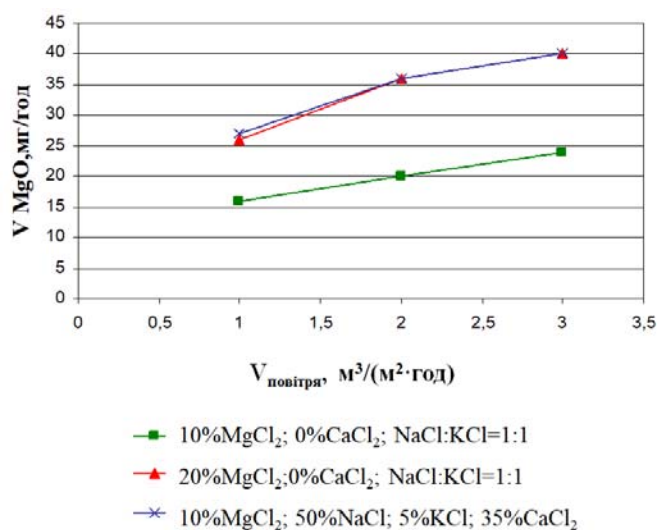
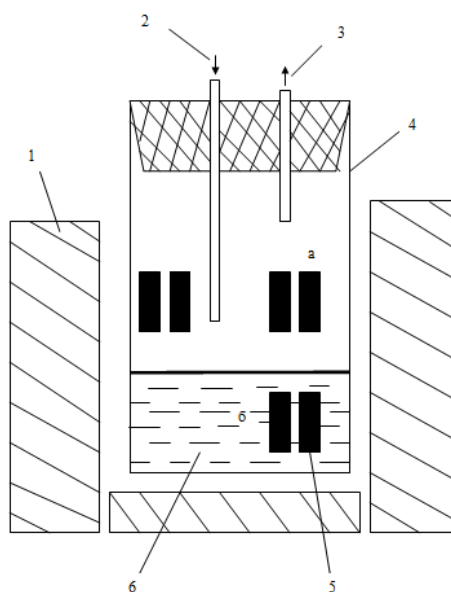


Рисунок 3.4 – Швидкість утворення MgO ( $V_{MgO}$ ) у сольових розплавах системи  $MgCl_2-CaCl_2-NaCl-KCl$  при 750 °C при продувці над розплавом вологого повітря (витрата повітря  $V_{\text{air}}$ )

### 3.3 Дослідження корозійної стійкості зразків вуглецевої сталі і чавуну

Визначення корозійної стійкості матеріалів по зміні маси зразка є простим і найбільш надійним методом у порівнянні з іншими методами, тому що безпосередньо вказує кількість металу, зруйнованого корозією. Схема розміщення зразків при визначенні швидкості корозії сталі й чавуну показано на рис.3.5.



а – розташування зразків у газівій фазі; б – розташування зразків у розплав

1 – піч; 2 – вихідна газова суміш; 3 – газова суміш, що відходить;

4 – кварцова склянка; 5 – зразки; 6 – розплав;

Рисунок 3.5 – Схема розміщення зразків при визначенні швидкості корозії сталі й чавуну

Швидкість корозії визначається в газівій фазі над розплавами та у розплавах, склад яких наведений у табл. 3.4.

Усереднені результати розрахунків змісту  $\text{HCl}$  і  $\text{HBr}$  у газівій фазі над розплавами по двом паралельним дослідом з кожним складом розплаву при проведенні корозійних досліджень наведено в табл. 3.4.

У дослідом з розплавом, що містять  $\text{NaBr}$ , спостерігалось виділення елементарного броду, що конденсується в сполучних трубах між реактором і

поглиначами. Хімічний аналіз конденсату показав наявність у конденсаті елементарного бром у з концентрацією більше 60 %. Розрахунки швидкості утворення HCl зроблено з урахуванням виділення елементарного бром у.

Таблиця 3.4 – Розрахунки змісту HCl і HBr у газовій фазі над розплавами

Найменування	Од. вим.	Зволожено повітря	10 % MgCl <sub>2</sub> , 30 % NaCl, 60 % KCl	10 % MgCl <sub>2</sub> , 20 % NaCl, 45 % KCl, 25 % NaBr
1	2	3	4	5
Температура H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> або KCl у барботері, °C		22	22	
Площа поверхні розплаву, см <sup>2</sup>		72,35	72,35	72,35
Тип поглинального розчину		–	KOH	KOH
Концентрація лугу в поглинальному розчині до дослід у, г/л		–	139,6	139,6
Концентрація лугу в поглинальному розчині після дослід у, г/л		–	118,32	132,70
Витрачено луги в поглинальному розчині після дослід у, г/л		–	21,29	6,90
Температура розплаву в тиглі (при продуванні), °C		700	700	700
Час продування повітря над розплавом, хв		360	360	360
Витрата повітря по ротаметру, дм <sup>3</sup> /хв		2,0614	2,0614	2,0614
Об'єм повітря, що продуто за час дослід у, дм <sup>3</sup>	л	674,1	742,1	674,1
Кількість H <sub>2</sub> O, продутої над розплавом, г		9,531	10,493	9,531
Швидкість утворення HCl і HBr мг/дм <sup>3</sup> повітря		–	3,97	28,61

Продовження таблиці 3.5

Найменування	Од. вим.	10 % MgCl <sub>2</sub> , 32,5 % NaCl, 32,5 % KCl, 25 % CaCl <sub>2</sub>	15 % MgCl <sub>2</sub> , 25 % NaCl, 25 % KCl, 35 % CaCl <sub>2</sub>	10 % MgCl <sub>2</sub> , 50 % NaCl, 0 % KCl, 40 % CaCl <sub>2</sub>
1	2	6	7	8
Температура H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> або KCl у барботері, °C		22	22	22
Площа поверхні розплаву	см <sup>2</sup>	72,35	72,35	72,35
Тип поглинального розчину		КОН	КОН	КОН
Концентрація лугу в поглинальному розчині до досвіду	г/дм <sup>3</sup>	139,6	139,6	139,6
Концентрація лугу в поглинальному розчині після досвіду	г/дм <sup>3</sup>	116,24	136,30	63,94
Витрачено луги в поглинальному розчині після досвіду	г/ дм <sup>3</sup>	23,36	3,30	75,66
Температура розплаву в тиглі (при продуванні)	°C	700	700	700
Час продування повітря над розплавом	хв	360	360	360
Витрата повітря по ротаметру	дм <sup>3</sup> /хв	2,0614	2,0614	2,0614
Об'єм повітря, пропущеного за час досвіду	дм <sup>3</sup>	674,1	742,1	674,1
Кількість продуктої H <sub>2</sub> O над розплавом	г	10,493	10,493	10,493
Швидкість утвору HCl і HBr	мг/дм <sup>3</sup> повітря	2,68	4,03	6,73

З даних табл. 3.4 випливає, що швидкість HCl і HCr у газовій фазі над розплавом складу 10 % MgCl<sub>2</sub>, 30 % NaCl, 60 % KCl мінімальна.

Розташування зразків у кварцовій склянці при проведенні досвідів при дослідженні корозійної стійкості в газовій фазі (а) і в розплаві (б) показано на рис.3.5.

Дослідження корозійної стійкості матеріалів проводяться при температурі розплавів 700 °С протягом 24 годин. У кожний розплав занурюють одночасно 6 зразків (4 зразка в газовій фазі та 2 зразка занурюють у розплав). Після закінчення часу досліджень зразки витягуються, охолоджуються і підготовляються до зважування.

Швидкість корозії зразків вуглецевої сталі й чавуну марок СЧ15 і ЧХ1, визначена ваговим методом по зміні маси зразків до й після корозійних випробувань по формулі (3.3), наведена в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Швидкість корозії зразків у газовій фазі над розплавами та у розплавах

Розташування зразків	Швидкість корозії (г/(см <sup>2</sup> ·годин)) у газовій фазі над розплавами й у розплавах складу		
	Зволене повітря	10 % MgCl <sub>2</sub> , 30 % NaCl, 60 % KCl	10 % MgCl <sub>2</sub> , 20 % NaCl, 45 % KCl, 25 % NaBr
1	2	3	4
Сталь у газовій фазі	0,0017	0,0205	0,0143
Сталь у розплаві	–	0,00211	0,00035
Сталь алітирована в газовій фазі	0,0001	0,00031	0,00027
Сталь алітирована в розплаві	–	0,00271	0,0009
Чавун СЧ15 у газовій фазі	0,0018	0,0010	0,0164
Чавун СЧ15 у розплаві	–	0,00011	0,00076
Чавун ЧХ1 у газовій фазі	0,0011	0,0047	0,0033
Чавун ЧХ1 у розплаві	–	0,000020	0,000018

Величини швидкості корозії вуглецевої сталі й чавуну в газовій фазі над розплавами й у розплавах різних складів при температурі 700 °С наведені на рис. 3.6.

Глибинний показник корозії обчислюється по формулі:

$$P = 8,76 \cdot K/d, \quad (3.3)$$

де  $P$  – глибинний показник корозії, мм/рік;

$8,76 = 8760:1000$  – коефіцієнт перерахування кількість годин у році;

$K$  – швидкість корозії (ваговий показник корозії),  $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$ ;

$d$  – щільність металу,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Продовження таблиці 3.5

Розташування зразків	Швидкість корозії ( $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{годин})$ ) у газовій фазі над розплавами й у розплавах складу		
	10 % $\text{MgCl}_2$ , 32,5 % $\text{NaCl}$ , 32,5 % $\text{KCl}$ , 25 % $\text{CaCl}_2$	15 % $\text{MgCl}_2$ , 25 % $\text{NaCl}$ , 25 % $\text{KCl}$ , 35 % $\text{CaCl}_2$	10 % $\text{MgCl}_2$ , 50 % $\text{NaCl}$ , 0 % $\text{KCl}$ , 40 % $\text{CaCl}_2$
1	5	6	7
Сталь у газовій фазі	0,0024	0,0201	0,0010
Сталь у розплаві	0,00016	0,0022	0,0001
Сталь алітирована в газовій фазі	–	0,00024	0,00040
Сталь алітирована в розплаві	–	–	0,00011
Чавун СЧ15 у газовій фазі	0,00367	0,0138	0,0026
Чавун СЧ15 у розплаві	0,00014	0,0008	0,00003
Чавун ЧХ1 у газовій фазі	–	0,0128	0,0037
Чавун ЧХ1 у розплаві	–	0,0008	0,000020

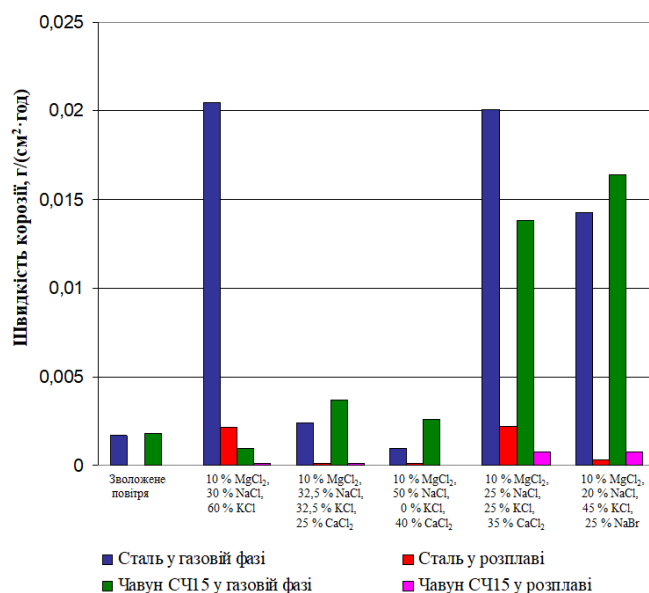


Рисунок 3.6 – Величини швидкості корозії вуглецевої сталі й чавуну в газовій фазі над розплавами й у розплавах при 700 °С

Результати розрахунків глибинного показника корозії наведені в табл.3.6.

Таблиця 3.6 – Глибинний показник корозії в газовій фазі над розплавами й у розплавах

Розташування зразків	Глибинний показник корозії (мм/рік) над розплавами складу		
	Зволожений повітря	10 % MgCl <sub>2</sub> , 30 % NaCl, 60 % KCl	10 % MgCl <sub>2</sub> , 20 % NaCl, 45 % KCl, 25 % NaBr
1	2	3	4
Сталь у газовій фазі	21,6	256,6	181,5
Сталь у розплаві	–	26,8	4,4
Сталь алітирована в газовій фазі	1,2	3,8	–
Сталь алітирована в розплаві	–	33,4	11,1
Чавун СЧ15 у газовій фазі	22,9	12,3	202,3
Чавун СЧ15 у розплаві	–	1,4	9,4
Чавун ЧХ1 у газовій фазі	14,0	58,0	40,7
Чавун ЧХ1 у розплаві	–	0,2	0,2

Продовження табл.3.6

Розташування зразків	Глибинний показник корозії (мм/рік) над розплавами складу		
	10 % MgCl <sub>2</sub> , 32,5 % NaCl, 32,5 % KCl, 25 % CaCl <sub>2</sub>	15 % MgCl <sub>2</sub> , 25 % NaCl, 25 % KCl, 35 % CaCl <sub>2</sub>	10 % MgCl <sub>2</sub> , 50 % NaCl, 0 % KCl, 40 % CaCl <sub>2</sub>
1	5	6	7
Сталь у газовій фазі	30,5	255,2	44,4
Сталь у розплаві	2,0	27,9	1,3
Сталь алітирована в газовій фазі	–	2,9	4,9
Сталь алітирована в розплаві	–	–	1,4
Чавун СЧ15 у газовій фазі	44,4	170,3	43,2
Чавун СЧ15 у розплаві	1,7	9,9	0,4
Чавун ЧХ1 у газовій фазі	–	157,9	45,7
Чавун ЧХ1 у розплаві	–	9,9	0,3

У результаті лабораторних випробувань зразків вуглецевої сталі й чавуну



(табл.3.6 і табл.3.7) установлене, що найбільш агресивною є газове середовище над розплавом складу 10 %  $MgCl_2$ , 30 %  $NaCl$ , 60 %  $KCl$ . Добавка в розплав таких обтяжувачів, як бромід натрію й хлорид кальцію не збільшує швидкість корозії вуглецевої сталі й чавуну. Тому необхідно вибрати для промислових цілей електроліт найменш агресивного складу, приготовлений на основі хлориду кальцію. При цьому обраний електроліт повинен зберігати властивості, необхідні для нормальної роботи печі ПБР.

За результатами лабораторних досліджень (табл. 3.7) у газовій фазі над самим агресивним розплавом глибинний показник корозії зразка алітированої сталі становить 3,8 мм/рік. Таким чином, досліджене захисне покриття з  $Fe-Al$  і  $Al_2O_3$  на вуглецевій сталі забезпечує захисний ефект при експлуатації сталевих деталей, установлених у газовій фазі, що полягає з повітря з домішкою хлористого водню (2,5-8,6 г/м<sup>3</sup>).

Добавка в розплав на основі відпрацьованого електроліту карналітової схеми харчування такого обтяжувача, як бромід натрію приводить до виділення в газову фазу елементарного броду.

Для оцінки швидкості корозії випробовуваних зразків використовується десятибальна шкала корозійної стійкості матеріалів [13]. Оцінка швидкості досліджених зразків вуглецевої сталі й чавуну наведена в табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Швидкість корозії та бал стійкості зразків сталі і чавуну

Найменування зразка	Швидкість корозії, мм/рік	Група стійкості	Бал стійкості
У газовій фазі			
Сталь 3	19,0-256,5	нестійкий	10
Чавун СЧ15	17,3-202,3	нестійкий	10
Чавун ЧХ1	14,0-157,0	нестійкий	10
Алітирована сталь	1,3-3,3	малостійкий	8
У сольових розплавах			
Сталь 3	1,3-49,5	нестійкий – малостійкий	10-8
Чавун СЧ15	1,4-9,4	малостійкий	8
Чавун ЧХ1	0,2-9,9	малостійкий	8
Алітирована сталь	9,0-9,9	малостійкий	10-9

З даних (табл. 3.7) слідує, що максимальний бал стійкості має сталь 3. Очікувана висока корозійна стійкість чавуну марки ЧХ1 у сольових розплавах і над ними, за результатами лабораторних досліджень виявилася такою ж низькою, як і в чавуну марки СЧ15.

Таким чином, досліджений процес корозії вуглецевої сталі, алітированої сталі (вуглецевої сталі із захисним покриттям), чавуну марок ЧХ1, СЧ15 у розплаві хлористих солей різних складів і в газовій фазі над ними при температурі 700 °С. Для сталі 3, чавуну марок ЧХ1, СЧ15 над розплавами хлористих солей у газовій фазі при температурі 700 °С глибинний показник корозії набагато вище (30-260 мм/рік), ніж у вуглецевої сталі із захисним покриттям (3,8-4,9 мм/рік), а в сольових розплавах усі конструкційні матеріали мають задовільний глибинний показник корозії (0,4-27,9 мм/рік).

### **3.4 Дослідження корозійної стійкості зразків вуглецевої сталі із захисним покриттям і без покриття в газовій фазі печі ПБР**

#### **3.4.1 Дослідження корозійної стійкості алітированих зразків у газовій фазі підсклепінного простору печі ПБР**

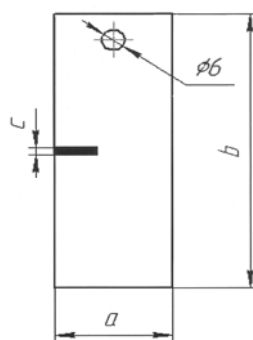
Для проведення досліджень були підготовлені зразки з нанесеним покриттям за технологією алітування.

Такі покриття виконуються шляхом нанесення спеціально складеної суміші сталевого й алюмінієвого порошку на сталевий елемент із наступної високотемпературною обробкою. Така обробка дозволяє одержати щільний дифузійний шар  $Fe-FeAl-Al_2O_3$  на зовнішній поверхні сталевого елемента. Цей дифузійний шар, зокрема, його частина, що полягає з  $FeAl-Al_2O_3$ , є інертним, міцним і рівномірним, забезпечує відмінний захист сталевих елементів від корозії при підвищених температурах і при значному змісті хлористого водню в атмосфері. Ця технологія покриття запатентована й відома, як «Процес колоризації». У науково-технічній літературі такий метод одержання захисного

покриття називається алітуванням [10].

Підготовлені для проведення випробувань зразки являли собою пластини прямокутної форми. У зразках були висвердлені отвори діаметром 6 мм для підвішування їх на дроті. У наслідок цього випробування зразки мали ділянки незахищеної покриттям поверхні складеної 2,5 – 3,9 % від усієї площі поверхні випробувального зразка. Для одержання даних про швидкість корозії вуглецевої сталі без захисного покриття в таких же умовах, як при проведенні корозійних випробувань зразків сталі із захисним покриттям були підготовлені зразки порівняння виготовлення з листової вуглецевої сталі ст. 3 товщиною 3 мм і піддані корозійним випробуванням одночасно й поруч зі зразками захисного покриття.

Зразки перед випробуваннями зважувалися з точністю до 0,0001 г і вимірювались. Вимір геометричних розмірів проводився штангенциркулем, клас точності 2, ціна розподілу 0,05 мм. Кожний розмір вимірявся в трьох різних крапках з точністю до 0,05 мм. Середній результат по трьом вимірам записувався в таблицю. Результати виміру й зважування зразків наведені в таблицях 3.8 і 3.9. Умовні позначки в таблицях 3.8 і 3.9 (а, в, с) відповідають розмірам, позначеному на рисунку 3.7. Найменування зразків у таблицях (3.8 і 3.9) відповідає наступним зразкам: Ст.3, без покриття – контрольні зразки з вуглецевої сталі без покриття; 0,2 мм, 0,5 мм, 1,0 мм – зразки з вуглецевої сталі, покриті захисним шаром з FeAl і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з товщиною покриття відповідно 0,2 мм, 0,5 мм і 0,1 мм.



а – ширина зразка; b – довжина зразка; с – товщина зразка

Рисунок 3.7 – Умовні позначки розмірів зразків

Таблиця 3.8 – Геометричні розміри й вага зразків до випробування в підсклепінному просторі ПБР

Номер зразка	Товщина покриття (напис на зразках), мм	Розміри зразка, мм			Загальна площа поверхні, см <sup>2</sup>	Площа поверхні без покриття		Вага до випробування, г
		a	b	c		см <sup>2</sup>	%	
4	Ст.3, без покриття	65,0	100,7	3,15	141,35	141,35	100,0	147,20
2	0,2	69,5	102,5	3,15	153,31	3,82	2,5	172,12
3	0,5	69,0	101,0	3,25	150,43	3,88	2,6	166,9
5	1,0	70,4 верх	101,2	3,35	153,99	4,00	2,6	173,00

Одне ребро (поверхнею b x c) зразків № 3, 2, 5 (зразки з покриттям) не мало покриття. Покриття відсутнє також на поверхні зразка в отворі Ø 6 мм.

Таблиця 3.9 – Розміри й вага зразків до випробування в газовій фазі шахти ПБР

Номер зразка	Товщина покриття (напис на зразках), мм	Розміри зразка, мм			Загальна площа поверхні, см <sup>2</sup>	Площа поверхні без покриття		Вага до випробування, г
		a	b	c		см <sup>2</sup>	%	
1	Ст.3, без покриття	55	99,5	2,95	118,6	118,6	100	125,50
2	Ст.3, без покриття	44,5	99,5	2,95	97,1	97,1	100	101,52
3	0,2	37	101,0	3,2	83,6	3,2	3,87	89,10
4	0,5	41,45	100,8	3,2	92,7	3,2	3,48	102,12
5	1,0	40,0	101,0	3,2	89,8	3,2	3,60	98,85

Зразки для випробування в газовій фазі шахти ПБР були виготовлені без отворів.

Одне ребро (поверхнею b x c) зразків № 3, 4, 5 (зразки із захисним

покриттям) не мало покриття.

Після проведення випробувань зразки відмивалися від хлоридних солей спочатку водою, а потім у слабкому розчині соди (3 % розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) і очищалися від продуктів корозії за допомогою ластика під струменем холодної водопровідної води. Після очищення, зразки обполіскувалися дистильованою водою й висушувалися в сушильній шафі при 80 °С. Висушені зразки зважувалися й вимірялися на тому ж обладнанні, що й зразки до випробувань. По зміні ваги зразків обчислили середню швидкість корозії покритої й непокритої частини поверхні зразків.

Для визначення швидкості корозії захищеної покриттям частини поверхні зразка, швидкість корозії його непокритої частини прийняли рівної швидкості корозії, певної для зразка порівняння (зразка зі сталі 3 без покриття). Із загального зменшення ваги зразків, певного зважування, віднімали збиток ваги зразків за рахунок корозії незахищеної частини поверхні й обчислювали швидкість корозії покритої частини поверхні зразків. Тому що:

$$\Delta G = v_n \cdot S_n \cdot \tau + v_p \cdot S_p \cdot \tau, \quad (3.4)$$

$$v_p = (\Delta G - v_n \cdot S_n \cdot \tau) / (S_p \cdot \tau), \quad (3.5)$$

де  $\Delta G$  – загальне зменшення ваги зразка за час випробувань, г;

$v_n$  – швидкість корозії непокритої частини зразка, г/(см<sup>2</sup>·год);

$S_n$  – площа незахищеної покриттям частини поверхні зразка, см<sup>2</sup>;

$\tau$  – час випробувань, год.;

$v_p$  – швидкість корозії покритої частини зразка, г/(см<sup>2</sup>·час);

$S_p$  – площа покритої поверхні зразка, см<sup>2</sup>.

Результати обчислень швидкості корозії поверхні зразків покритої захисним покриттям наведені в табл. 3.10. В табл. 3.10 наведені геометричні розміри й вага зразків після корозійних досліджень у газовій фазі підсводового простору печі ПБР.

Таблиця 3.10 – Характеристика й швидкість корозії зразків алітированої сталі в газовій фазі підклепінного простору печі ПБР

Номер зразка	Товщина покриття (напис на зразках), мм	Розміри зразка, мм			Вага після випробування, г	Швидкість корозії, г/(см <sup>2</sup> ·год)
		a	b	c		
4	Ст.3, без покриття	64,3	100,4	2,7	120,2	0,002851
2	0,2	69,2	101,5	3,35	169,5	0,000255
3	0,5	68,55	100,95	3,2	164,82	0,000206
5	1,0	69,5	102,2	3,2	168,7	0,000417

Швидкість корозії поверхні зразків, певна по зменшенню ваги зразків за час витримки в підсводовому просторі ПБР, наведено на гістограмі рис. 3.8.

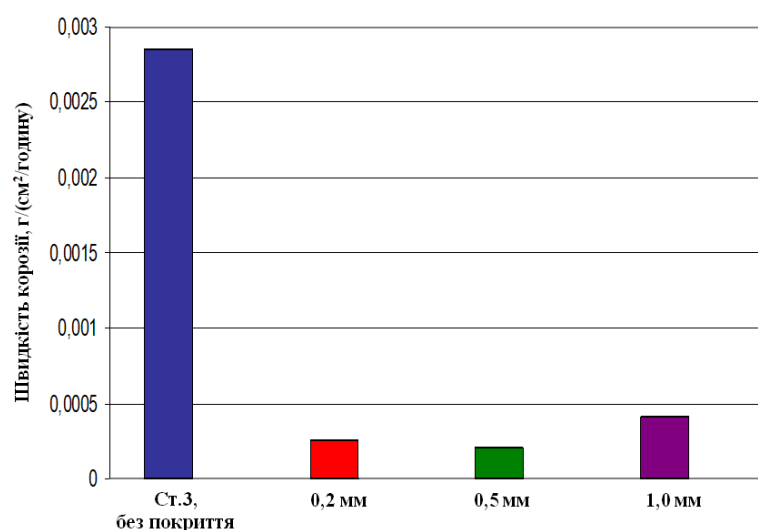


Рисунок 3.8 – Швидкість корозії зразків алітированої сталі в газовій фазі підсклепінного простору печі ПБР

По розташуванню продуктів корозії на зразках до їх очищення з поверхні зразків, найбільшому корозійному руйнуванню зазнають ділянки поверхні, на яких відсутнє захисне покриття (у районі отворів і на бічній грані, по якій були відрубані зразки). Після випробувань зовнішній вигляд покритої частини поверхні зразків змінився, колір покриття став темно-коричневим (був

сріблясто-сірим) зі слідами в деяких місцях зразка іржі коричневого кольору. Шорсткості поверхні також збільшилися.

### 3.4.2 Результати досліджень корозійної стійкості зразків сталі у газовій фазі шахти печі ПБР

Зразки вуглецевої сталі із захисним покриттям (товщиною 0,2; 0,5 і 1,0 мм) і без покриття після корозійних досліджень у газовій фазі шахти печі ПБР (розташовані на 100 мм над максимальним рівнем розплаву) були очищені від продуктів корозії, промиті в дистильованій воді, висушені, зважені. Результати зважування й виміру розмірів зразків наведені в табл. 3.11.

Таблиця 3.11 – Характеристика й швидкість корозії зразків алітированої сталі після дослідження в шахті печі ПБР

№ зразка (клеймо)	Товщина покриття (напис на зразках), мм	Розміри зразка, мм			Вага після випробу- вань, г	Швидкість корозії, г/см <sup>2</sup> ·годину
		a	b	c		
1	Ст.3, без покриття	55	99	2,5	109,9	0,000807
2	Ст.3, без покриття	44	99	2,45	85,7	0,00100
3	0,2	37	101	3,2	84,8	0,000316
4	0,5	41,45	100,8	3,3	100,0	0,00014
5	1,0	40,0	101,0	3,1	96,9	0,000133

Швидкість корозії зразків, певна по зменшенню ваги зразків за час витримки в шахті печі ПБР наведена на гістограмі (рис. 3.9).

Зовнішній вигляд зразків з вуглецевої сталі без захисного покриття й з покриттям (товщиною 0,2; 0,5 і 1,0 мм) і із титану після корозійних досліджень у газовій фазі шахти печі ПБР протягом 7 доби (100 мм над максимальним рівнем розплаву), до очищення від продуктів корозії, наведений на рис. 3.14.

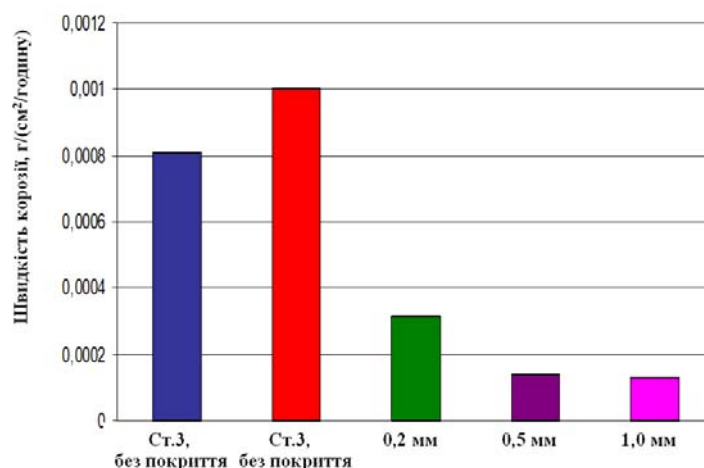


Рисунок 3.9 – Швидкість корозії зразків у шахті печі ПБР

Плівки флюсу на зразках були відсутні, на відміну від зразків, випробуваних у підсклепінному просторі печі ПБР.

Зовнішній вигляд зразків (із захисним покриттям і контрольних) до корозійних досліджень не приводиться, тому що стан поверхні зразків був таким же, відрізнялися тільки геометричні розміри зразків. Отримані результати корозійних випробувань зразків вуглецевої сталі із захисним покриттям і без покриття в газовій фазі печі безперервного рафінування показують, що випробуване захисне покриття зменшує швидкість корозії в газовій фазі в 6-10 раз у порівнянні з незахищеними зразками ( без покриття). Зважаючи на те, що зразки із захисним покриттям мали частину поверхні незахищену покриттям, то швидкість корозії вуглецевої сталі повністю покритої захисним покриттям повинна бути ще менше.

При порівнянні певної експериментальної швидкості корозії зразків сталі в газових фазах підсклепінного простору та у шахті (табл. 3.12) можна зробити висновок, що в підсклепінному просторі печі ПБР швидкість корозії зразків (з покриттям і без покриття) вище, ніж у шахті. Це викликане, мабуть, тим, що в підсклепінному просторі проводиться розпилення порошкоподібного флюсу, що впливає на склад газової фази.

При розпиленні порошкоподібного флюсу, що полягає з карналіту з добавкою до 8-10 % хлориду барію, відбувається виділення в газову фазу хлоро-



Таблиця 3.12 – Швидкість корозії зразків сталі у підсклепінному просторі й у шахті ПБР

Товщина покриття, мм	Швидкість корозії у підсклепінному просторі (час витримки 67 годин), г/(м <sup>2</sup> ·год)	Швидкість корозії в шахті (час витримки 163 години), г/(м <sup>2</sup> ·год)
Ст.3, без покриття	–	8,07
Ст.3, без покриття	28,51	10,00
0,2	2,55	3,16
0,5	2,06	1,40
1,0	4,17	1,33
Середня швидкість корозії зразків з покриттям	2,9	2,0

водню, що утворюється при гідролізі зволоженого карналіту, який міститься у флюсі. Зволоження карналіту завжди відбувається при дробленні флюсу й при його зберіганні на повітрі. Барієвий флюс, що використовується, містить до 2 % вологи.

Таблиця 3.13 – Розрахункова швидкість корозії поверхні зразка, покритої захисним покриттям

Товщина покриття (напис на зразках), мм	Швидкість корозії в підсклепінному просторі (час витримки 67 годин), г/(м <sup>2</sup> ·год)	Швидкість корозії в шахті (час витримки 163 годин), г/(м <sup>2</sup> ·год)
Ст.3, без покриття	–	8,07
Ст.3, без покриття	28,5	10,00
0,2	1,9	2,92
0,5	1,4	1,13
1,0	3,5	1,05
Титан	–	8,71

Певна експериментально швидкість газової корозії зразків із захисним покриттям 2,0-2,9 г/(м<sup>2</sup>·год), що мають ділянку незахищеної поверхні, нижче швидкості корозії зразків з нержавіючої сталі в атмосфері печі відновлення при температурі 850 °С – 6,0 г/(м<sup>2</sup>·год), певна в роботі [14]. Розрахункова швидкість корозії поверхні, покритої захисним покриттям, при допущенні швидкості

корозії непокритої поверхні зразка (рівної швидкості корозії, певної для зразків порівняння тієї ж сталі) становить ще меншу величину (табл. 3.13).

Величини швидкості корозії захищеної і незахищеної поверхні в газових фазах печі ПБР наведені на рис. 3.10.

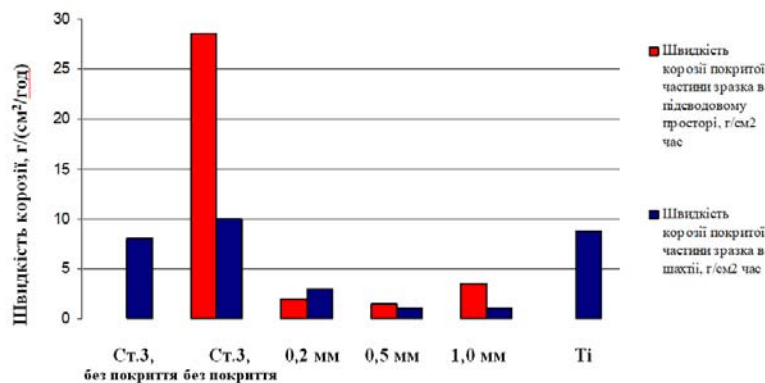


Рисунок 3.10 – Розрахункова швидкість корозії покритої й непокритої поверхні вуглецевої сталі

### 3.5 Організація виконання науково-дослідницької роботи

#### 3.5.1 Планування етапів науково-дослідницької роботи

Планування науково-дослідницької роботи (НДР) включає визначення складу та послідовності виконання етапів і робіт, їх трудомісткості, тривалості і календарних строків виконання [15,16]. У проведенні дослідження властивостей конструкційних матеріалів в умовах роботи печі безперервного рафінування (ПБР) магнію, можна виділити наступні етапи, наведені в таблиці 3.14.

##### 3.5.1.1 Визначення трудомісткості виконання НДР

Для визначення трудомісткості запланованих робіт найбільш часто застосовується метод імовірних оцінок. Його суть полягає в тому, що безпосередній виконавець робіт оцінює максимальну  $T_{\max i}$  і мінімальну  $T_{\min i}$  трудомісткість роботи. На основі цих оцінок визначається очікувана трудомісткість

Таблиця 3.14 – Етапи НДР по дослідженню властивостей конструкційних матеріалів в умовах роботи ПБР магнію

Номер етапу	Етап НДР	Зміст етапу
1	Літературний огляд і постановка завдання	1.1 Видача завдання. 1.2 Збір, вивчення, аналіз інформації з вітчизняних та іноземних джерел. 1.3 Узгодження й твердження мети й завдання дослідження. 1.4 Виявлення можливих напрямків дослідження. 1.5 Затвердження програми дослідження. 1.6 Вибір состава виконавців.
2	Теоретичні дослідження	Розробка методики дослідження
3	Експериментальні дослідження	Проведення досліджень властивостей конструкційних матеріалів в умовах роботи ПБР магнію.
4	Узагальнення й оцінка результатів дослідження	4.1 Аналіз й обробка експериментальних даних 4.2 Виконання графічної частини
5	Завершальний	5.1 Приймання дослідницької роботи 5.2 Захист дослідницької роботи

$T_{очi}$  (чол·днів) робіт з формули:

$$T_{очi} = \frac{3T_{min i} + 2T_{max i}}{5}. \quad (3.6)$$

Визначаємо трудомісткість першого етапу:

$$T_{оч1} = \frac{3 \cdot 6 + 2 \cdot 10}{5} = 8 \text{ чол.·днів.}$$

Визначаємо трудомісткість другого етапу:

$$T_{оч2} = \frac{3 \cdot 8 + 2 \cdot 13}{5} = 10 \text{ чол.·днів.}$$

Визначаємо трудомісткість третього етапу:

$$T_{оч3} = \frac{3 \cdot 24 + 2 \cdot 30}{5} = 26 \text{ чол.·днів.}$$

Визначаємо трудомісткість четвертого етапу:

$$T_{\text{оч4}} = \frac{3 \cdot 9 + 2 \cdot 16}{5} = 12 \text{ чол} \cdot \text{днів.}$$

Визначаємо трудомісткість п'ятого етапу:

$$T_{\text{оч5}} = \frac{3 \cdot 3 + 2 \cdot 6}{5} = 4 \text{ чол} \cdot \text{днів.}$$

### 3.5.1.2 Визначення числа виконавців НДР

У таблиці 3.15 наведена кількість виконавців необхідних для виконання НДР.

Таблиця 3.15 – Кількість виконавців НДР

Номер етапу	Виконавець НДР	Кількість виконавців
1	Дослідник	1
2	Дослідник, провідний інженер	2
3	Дослідник, старший науковий співробітник, лаборант, плавильник розплавлених солей	4
4	Дослідник, провідний інженер, старший науковий співробітник	3
5	Дослідник	1

### 3.5.1.3 Розрахунок тривалості етапів НДР

Тривалість етапів дослідження  $t_{\text{очi}}$  розраховується по формулі:

$$t_{\text{очi}} = \frac{T_{\text{очi}}}{P_i \cdot K_{\text{вн}}}, \quad (3.7)$$

де  $T_{\text{очi}}$  – очікувана трудомісткість виконання даної роботи, чол-днів;

$P_i$  – кількість виконавців, чіл;

$K_{\text{вн}}$  – коефіцієнт виконання норми,  $K_{\text{вн}} = 0,95$ .

Тривалість 1 етапу:

$$t_{\text{оч1}} = \frac{8}{1 \cdot 0,95} = 8,42 \approx 8 \text{ дн.}$$

Тривалість 2 етапу:

$$t_{\text{оч}2} = \frac{10}{2 \cdot 0,95} = 5,26 \approx 5 \text{ дн.}$$

Тривалість 3 етапу:

$$t_{\text{оч}3} = \frac{26}{4 \cdot 0,95} = 6,84 \approx 7 \text{ дн.}$$

Тривалість 4 етапу:

$$t_{\text{оч}4} = \frac{12}{3 \cdot 0,95} = 4,21 \approx 4 \text{ дн.}$$

Тривалість 5 етапу:

$$t_{\text{оч}5} = \frac{4}{1 \cdot 0,95} = 4,21 \approx 4 \text{ дн.}$$

#### **3.5.1.4 Побудова стрічкового графіка проведення науково-дослідної роботи**

При невеликій кількості робіт з етапів і виконавців, основним документом планування виконання НДР є стрічковий графік.

Відрізком горизонтальної прямої показується тривалість етапу роботи від першого до останнього дня роботи. За розрахованими даними будемо стрічковий графік, що наведений у таблиці 3.16.

Загальна тривалість робіт склала 28 днів.

#### **3.5.2 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження**

Кошторисну калькуляцію складають на весь обсяг робіт по темі. Для визначення витрат для проведення дослідження необхідно розрахувати:

- витрати на основні матеріали;
- витрати на заробітну плату;
- витрати на амортизацію використаного обладнання;
- витрати на електроенергію;
- накладні витрати.

Таблиця 3.16 - Стрічковий графік проведення науково-дослідної роботи

Етапи	Трудомісткість, чол.днів	Кількість виконавців, чол.	Тривалість етапів, днів	Виконання робіт у робочі дні																												
1	8	1	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
2	10	2	5																													
3	26	4	7																													
4	12	3	4																													
5	4	1	4																													

### 3.5.2.1 Розрахунок витрат на основні матеріали

У дану статтю включаються всі витрати на придбання матеріалів, покупних виробів і напівфабрикатів, необхідних для безпосереднього виконання роботи з теми з урахуванням транспортно-заготівельних витрат [15].

Транспортно-заготівельні витрати  $S_{ТЗ}$  становлять 2 % від суми основних матеріалів і розраховуються по формулі:

$$S_{ТЗ} = \frac{\sum S_M \cdot 2}{100}, \quad (3.8)$$

де  $S_M$  – витрати на основні матеріали.

$$S_{ТЗ} = \frac{5280 \cdot 2}{100} = 101,6 \approx 100 \text{ грн.},$$

де 5280 – сума витрат на основні матеріали

Витрати на основні матеріали при виконанні НДР показані в табл. 3.17.

Таблиця 3.17 – Розрахунок вартості матеріалів по НДР

Найменування матеріалів	Одиниця виміру	Кількість	Ціна за одиницю, грн	Усього витрат, грн
Сірчана кислота	кг	1	23,00	23,00
Бромід натрію	кг	1	8,75	8,75
Хлорид кальцію	кг	1	9,50	9,50
Хлорид натрію	кг	1	2,22	2,22
Хлорид калію	кг	1	10,50	10,50
Хлорид магнію	кг	1	3,20	3,20
Гідроксид калію	кг	1	133	133
Кварцовий стакан	шт.	5	152	760
Поглиначі	шт.	5	79	395
Дріт ніхромовий	кг	1	2300	2300
Транспортно-заготівельні витрати				70
Разом				3715,17

### 3.5.2.2 Розрахунок витрат на амортизацію обладнання

Витрати на амортизацію  $S_{ам}$  використаного при дослідженнях обладнання визначаються по формулі :

$$S_{\text{ам}} = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_{\text{ам}i}}{100} \cdot K_i \cdot \frac{T_{\text{др}}}{T_p}, \quad (3.9)$$

де  $\alpha_{\text{ам}i}$  – норма амортизаційних відрахувань для даного виду обладнання або приладу приймаємо 15 %;

$K_i$  – вартість обладнання або приладу  $i$ -го виду, грн;

$T_{\text{др}}$  – тривалість використання даного  $i$ -го виду обладнання або приладу в дослідницькій роботі, год;

$T_p$  – можливе число годин використання обладнання або приладів на протязі року.

При однозмінній роботі  $T_p$  приймається 2000 годин.

Розрахунок витрат на амортизацію обладнання й приладів наведений в таблиці 3.18.

Таблиця 3.18 – Витрати на амортизацію обладнання

Найменування обладнання	Кількість одиниць	Ціна за одиницю, грн.	Норма амортизації, %	Тривалість використання, год.	Усього, грн.
Персональний комп'ютер	1	25000	15	28	24
Електропіч	1	185000	15	21	210
Насос	1	12950	15	21	5
Аналітичні ваги	1	18723	15	16	129
Разом					369

### 3.5.2.3 Розрахунок витрат на електроенергію

Вартість електроенергії  $S_e$  витраченої на проведення дослідження визначають по формулі:

$$S_e = \sum_{i=1}^N T_e \cdot N_{ci} \cdot T_{vi} \cdot m_i, \quad (3.10)$$

де  $T_e$  – тариф за кожен споживаний кВт/годину, грн;

$N_{ci}$  – середня споживана потужність  $i$ -го виду обладнання, кВт;



$T_{vi}$  – час використання і-го виду обладнання або приладу, година/цикл;

$m_i$  – кількість обладнання і-го виду, шт.

Тариф за 1 кВт електроенергії з урахуванням ПДВ становить 2,70 грн.

Розрахунок витрат на електроенергію наведений у таблиці 3.19.

Таблиця 3.19 – Витрати на електроенергію

Найменування обладнання	Кіл-ть одиниць	Потужність, кВт	Число годин використання, година	Тариф за 1кВт-год., грн.	Усього витрат, грн.
Персональний комп'ютер	1	0,8	21	2,70	36,86
Електропіч ПБР	1	1800	21	2,70	27216
Насос	1	2,2	21	2,70	22,18
Разом					27275,04

#### 3.5.2.4 Розрахунок заробітної плати й відрахувань

У розрахунок заробітної плати входять наступні статті: основна заробітна плата наукових, інженерно-технічних і допоміжних працівників, зайнятих виконанням робіт з теми; додаткова заробітна плата, що включає виплати по оплаті чергових і додаткових відпусток, на виконання державних і суспільних доручень, винагороди.

Величина заробітної плати по темі може бути розрахована за формою представленої в таблиці 3.20.

Таблиця 3.20 – Величина заробітної плати

Виконавець	Кількість, чол.	Оклад, грн.	Тривалість, дні	Оплата праці, грн.
Провідний інженер	1	12200	7	1131,43
Лаборант	1	7840	7	736
Старший науковий співробітник	1	15300	11	1571,42
Плавильник розплавлених солей	1	16800	7	940
Разом				4378,85

Заробітна плата виконавців НДР  $Z_{оч}$  розраховується по формулі:

$$Z_{\text{осн}} = \frac{Z_{\text{окл}}}{T_{\text{міс}}} \cdot T_{\text{ет}}, \quad (3.11)$$

де  $Z_{\text{окл}}$  – посадовий оклад, грн;

$T_{\text{міс}}$  – кількість робочих днів у місяці, днів;

$T_{\text{ет}}$  – тривалість певного етапу, днів.

Заробітна плата провідного інженера  $Z_{\text{осн}}^{\text{і-к}}$ :

$$Z_{\text{осн}}^{\text{п-і}} = \frac{2200}{21} \cdot 9 = 942,86 \text{ грн.}$$

Заробітна плата лаборанта  $Z_{\text{осн}}^{\text{л-в}}$ :

$$Z_{\text{осн}}^{\text{л-т}} = \frac{1840}{21} \cdot 7 = 613,33 \text{ грн.}$$

Заробітна плата старшого наукового співробітника  $Z_{\text{осн}}^{\text{пл.}}$ :

$$Z_{\text{осн}}^{\text{с.н.с.}} = \frac{2500}{21} \cdot 11 = 1309,52 \text{ грн.}$$

Заробітна плата електролізника розплавлених солей  $Z_{\text{осн}}^{\text{пл.}}$ :

$$Z_{\text{осн}}^{\text{е.р.с.}} = \frac{2350}{21} \cdot 7 = 783,33 \text{ грн.}$$

Премія  $Z_{\text{пр}}$  становить 20 % від основної заробітної плати і розраховується за формулою:

$$Z_{\text{пр}} = \frac{Z_{\text{осн}} \cdot 20}{100} \quad (3.12)$$

Премія виконавців НДР:

$$Z_{\text{пр}}^{\text{п-і}} = \frac{942,86 \cdot 20}{100} = 188,57 \text{ грн.};$$

$$Z_{\text{пр}}^{\text{л-т}} = \frac{613,33 \cdot 20}{100} = 122,67 \text{ грн.};$$

$$Z_{\text{пр}}^{\text{с.н.с.}} = \frac{1309,52 \cdot 20}{100} = 261,9 \text{ грн.};$$

$$Z_{\text{пр}}^{\text{е.р.с.}} = \frac{783,33 \cdot 20}{100} = 156,67 \text{ грн.}$$

Загальна заробітна плата виконавців НДР розраховується по формулі:

$$Z_{\text{заг}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{пр}} + Z_{\text{дод}}, \quad (3.13)$$

де  $Z_{\text{дод}}$  – додаткова заробітна плата виконавців (10 % від  $(Z_{\text{осн}} + Z_{\text{пр}})$ ).

$$Z_{\text{заг}} = 4378,85 + 437,89 = 4816,74 \text{ грн.}$$

Нарахування на фонд оплати праці  $Z_{\text{нар}}^{\text{ФОП}}$  становить 37,5 %:

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ФОП}} = \frac{Z_{\text{заг}} \cdot 37,5}{100} \quad (3.14)$$

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ФОП}} = \frac{4816,74 \cdot 37,5}{100} = 1806,28 \text{ грн.}$$

– у фонд державного соціального страхування  $Z_{\text{нар}}^{\text{ФДСС}}$  становить 2,5 %:

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ФДСС}} = \frac{Z_{\text{заг}} \cdot 2,5}{100} \quad (3.15)$$

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ФДСС}} = \frac{4816,74 \cdot 2,5}{100} = 120,42 \text{ грн.};$$

– у пенсійний фонд  $Z_{\text{нар}}^{\text{ПФ}}$  становить 32 %:

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ПФ}} = \frac{Z_{\text{заг}} \cdot 32,0}{100} \quad (3.16)$$

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ПФ}} = \frac{4816,74 \cdot 32,0}{100} = 1541,36 \text{ грн.};$$

– у фонд безробіття  $Z_{\text{нар}}^{\text{ФБ}}$  становить 1,5 %:

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ФБ}} = \frac{Z_{\text{заг}} \cdot 1,5}{100} \quad (3.17)$$

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ФБ}} = \frac{4816,74 \cdot 1,5}{100} = 72,25 \text{ грн.};$$

– у фонд соціального страхування від нещасного випадку  $Z_{\text{нар}}^{\text{ФНВ}}$  становить 1,5 %:

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ФНВ}} = \frac{Z_{\text{заг}} \cdot 1,5}{100} \quad (3.18)$$

$$Z_{\text{нар}}^{\text{ФНВ}} = \frac{4816,74 \cdot 1,5}{100} = 72,25 \text{ грн.}$$

### 3.5.2.5 Накладні витрати

Накладні витрати  $H_B$  становлять 40 % від фонду оплати праці:

$$H_B = \frac{Z_{\text{заг}} \cdot 40}{100} \quad (3.19)$$

$$H_B = \frac{4816,74 \cdot 40}{100} = 1926,7 \text{ грн.}$$

### 3.5.2.6 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Кошторис витрат на науково-дослідну роботу визначається на весь обсяг виконаних робіт.

Кошторис витрат наведений у таблиці 3.21.

Таблиця 3.21 – Схема витрат на проведення науково-дослідної роботи

Статті витрат	Усього витрат	
	грн.	%
1. Витрати на матеріали	3715,17	8,39
2. Основна заробітна плата	4378,85	9,89
3. Додаткова заробітна плата	4816,74	10,88
4. Нарахування на фонд оплати праці (37,5 %):	1806,28	4,08
– на держ. соцстрах (2,5 %)	120,42	
– пенсійний фонд (32 %)	1541,36	
– у фонд безробіття (1,5 %)	72,25	
– у фонд соц. страхування від нещасного випадку (1,5 %)	72,25	
5. Амортизаційні відрахування	369,00	0,83
6. Витрати на електроенергію	27275,04	61,58
7. Накладні витрати	1926,7	4,35
Разом	44287,78	100,00

### 3.5.3 Розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження захисту металевих конструкцій печі ПБР від корозії в газовій фазі алітуванням

#### 3.5.3.1 Складання мережевого графіку виготовлення шахти печі безперервного рафінування з вуглецевої сталі із захисним покриттям

Початкові дані для складання мережевого графіка виготовлення шахти представлені в таблиці 3.22.

Таблиця 3.22 – Початкові дані для складання мережевого графіка виготовлення шахти з вуглецевої сталі із захисним покриттям

№	Найменування заходів	Тривалість заходів чоловіко-дні	Код
1	Обґрунтування мети виготовлення шахти з нового конструкційного матеріалу	20	0–1
2	Розробка технічних умов	3	1–2
3	Вибір постачальників ресурсів	5	1–3
4	Фіктивна робота Продовження табл.5.9	1	2–7
5	Технічне проектування	3	1–4
6	Розрахунок потреби ресурсів	1	3–6
7	Робоче проектування	2	4–5
8	Закупівля виробничих ресурсів	3	6–7
9	Виготовлення шахти	2	5–7
10	Сертифікація шахти	2	6–9
11	Узгодження термінів постачання	1-3	5–9
12	Розробка технологічної збірки	1	7–8
13	Монтаж шахти	1,5	8–9
14	Підписання актів про ухвалення в експлуатацію готової шахти	0,5	9–10

Мережевий графік виготовлення шахти з вуглецевої сталі із захисним покриттям показаний на рис. 3.11.

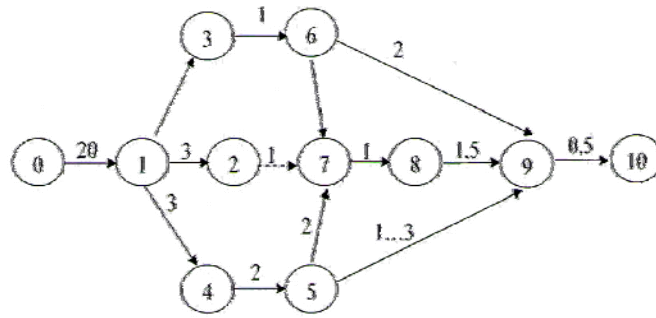


Рисунок 3.11 – Мережевий графік виготовлення шахти з вуглецевої сталі із захисним покриттям

На рисунку 3.11 подія позначається кружком з вказівкою його номера, а робота – стрілкою. Над стрілкою розташовується тривалість роботи.

Тривалість виготовлення шахти з нового конструкційного матеріалу складає 32 дні.

### 3.5.3.2 Розрахунок кошторису витрат на виготовлення підвісної шахти, термпарних чохлів по базовому і вдосконаленому варіанту

Кошторис витрат на виготовлення підвісної шахти ПБР по базовому варіанту та вдосконаленому варіанту представлений в таблицях 3.23 і 3.24.

Таблиця 3.23 – Кошторис витрат на виготовлення шахти з вуглецевої сталі по базовому варіанту

№ п/п	Статті витрат	Од. вим.	Витрата, од./шт.	Ціна, грн/од.	Величина витрат, грн.	Частка, %
1	2	3	4	5	6	7
1	Матеріальні витрати					
	Сталь листова	т	2,21235	6917,9	15304,8	52,2
	Електроенергія	кВт·год	250	2,40	664,7	2,3
2	Витрати на оплату праці	грн.	–	–	5745,6	19,6
3	Відрахування на соціальні заходи (39,55 %)	грн.	–	–	2272,4	7,7

Продовження таблиці 3.23

4	Амортизаційні відрахування (15 % від вартості устаткування)	грн.	–	–	3837,6	13,1
5	Інші витрати (10 % від суми попередніх витрат)	грн.	–	–	1596,0	5,4
	Разом витрат	грн.	–	–	29421,1	100,0

Таблиця 3.24 – Кошторис витрат на виготовлення шахти з вуглецевої сталі з захисним покриттям, по вдосконаленому варіанту

№ п/п	Статті витрат	Од. вим.	Витрата, од./шт.	Ціна, грн/од.	Величина витрат, грн.	Частка, %
1	2	3	4	5	6	7
1	Матеріальні витрати					
	Сталь листова	т	1,4175	6917,9	9805,8	23,5
	Брухт алюмінію	т	0,2	26599,7	5320,3	12,7
	Електроенергія	кВт·г	2150	2,40	5719,3	13,7
2	Витрати на оплату праці	грн.	–	–	9576,0	22,9
3	Відрахування на соціальні заходи (39,55 %)	грн.	–	–	378,73	9,1
4	Амортизаційні відрахування (15 % від вартості устаткування)	грн.	–	–	5444,0	13,0
5	Інші витрати (10 % від суми попередніх витрат)	грн.	–	–	2082,8	5,0
	Разом	грн.	–	–	41735,5	100,0

Вартість виготовлення термопарних чохлаів ПБР приведена в таблиці 3.25 і таблиці 3.26.

Таблиця 3.25 – Кошторис витрат на виготовлення термопарних чохлаів, виготовлених з вуглецевої сталі по базовому варіанту

№ п/п	Статті витрат	Од.вим.	Витрата од./шт.	Ціна грн/од.	Величина витрат, грн.	Частка, %
1	Матеріальні витрати					
	Труба сталева	т	0,011	9576,	105,3	9,4
	Сталь листова	т	0,002	6917,9	13,8	1,2
	Електроенергія	кВт·год	26	2,40	62,2	5,6
2	Витрати на оплату праці	грн.	–	–	502,7	45,0
3	Відрахування на соціальні заходи (39,55 %)	грн.	–	–	198,9	17,8
4	Амортизаційні відрахування (15 % від вартості устаткування)	грн.	–	–	146,0	13,0
5	Інші витрати (10 % від суми попередніх витрат)	грн.	–	–	88,6	7,9
	Разом	грн.	–	–	1117,5	100,0

Визначений за наслідками промислової експлуатації термін служби сталевій шахти (з товщиною стінки 40 мм) склав 2 місяці.

### 3.5.3.3 Розрахунок терміну роботи шахти і термопарних чохлаів, виготовлених з вуглецевої сталі із захисним покриттям

Глибинний показник корозії зразків вуглецевої сталі без покриття складає 256 мм/рік. Глибинний показник корозії зразків вуглецевої сталі із захисним, покриттям визначений за наслідками лабораторних випробувань, складає 3,8 мм/рік, а за наслідками випробувань у промисловій печі (ПБР) – 3,1 мм/рік.

У конструкції шахти із захисним покриттям зменшена товщина стінки до 20 мм.



Таблиця 3.26 – Кошторис витрат на виготовлення термодарних чохлаів, виготовлених з вуглецевої сталі із захисним покриттям, по вдосконаленому варіанту

№ п/п	Статті витрат	Од.вим.	Витрата, од./шт.	Ціна, грн/одициу	Величина витрат, грн.	Частка, %
1	2	3	4	5	6	7
1	Матеріальні витрати					
	Труба сталева	т	0,007	9576,	67,0	3,4
	Сталь листова	т	0,002	6917,9	13,8	0,7
	Брухт алюмінію	т	0,002	26599,7	53,1	2,7
	Електроенергія	кВт·год	0,03	2,40	418,9	21,0
2	Витрати на оплату праці	грн.	–	–	782,0	39,2
3	Відрахування на соціальні заходи (39,55 %)	грн.	–	–	309,3	15,5
4	Амортизаційні відрахування (15 % від вартості устаткування)	грн.	–	–	260,1	13,0
5	Інші витрати (10 % від суми попередніх витрат)	грн.	–	–	158,0	7,9
	Разом витрат	грн.	–	–	2062,2	100,0

Час прогару стінки шахти виготовленою з вуглецевої сталі із захисним покриттям складає:

$$T = L_1 / K = 20 / 3,8 = 5,26, \quad (3.20)$$

де  $T$  – час прогару стінки, рік;

$L_1$  – товщина стінки, мм;

$K$  – глибинний показник корозії, мм/рік.

Враховуючи невелику тривалість корозійних випробувань і нерівномірний характер корозійного руйнування зразків, час прогару стінки шахти прийнятий рівним 1 року.

Розрахункова тривалість терміну роботи термопарних чохлаів, виготовлених з вуглецевої сталі із захисним покриттям, визначена аналогічним розрахунком по формулі:

$$T = L_2 / K = 5 / 3,8 = 1,3 \quad (3.21)$$

де  $T$  – час прогару стінки, рік;

$L_2$  – товщина стінки, мм;

$K$  – глибинний показник корозії, мм/рік.

Враховуючи невелику тривалість корозійних випробувань і нерівномірний характер корозійного руйнування поверхні металу, час прогару стінки чохла прийнятий рівним 1 місяцю.

Розрахунок річного економічного ефекту від використання центральної підвісної шахти і термопарних чохлаів із захисним покриттям, отриманим методом колоритизації в ПБР, виконаний по формулі:

$$E = (V_{шБ} \cdot K + V_{чБ} \cdot K_1) - (V_{шУ} + V_{чУ} \cdot K_3), \quad (3.22)$$

де  $E$  – річний економічний ефект, грн.;

$V_{шБ}$  – вартість шахти по базовому варіанту, грн.;

$V_{чБ}$  – вартість термопарних чохлаів по базовому варіанту, грн.;

$K$  – кількість замін матеріалу шахти по базовому варіанту, раз/рік;

$K_1$  – кількість замін матеріалу термопарних чохлаів по базовому варіанту, раз/рік;

$V_{шУ}$  – вартість шахти по вдосконаленому варіанту, грн.;

$V_{чУ}$  – вартість термопарних чохлаів по вдосконаленому варіанту, грн.;

$K_3$  – кількість замін матеріалу термопарних чохлаів по вдосконаленому варіанту раз/рік.

Результати розрахунку річного економічного ефекту приведені в таблиці 3.27.

Таблиця 3.27 – Річний економічний ефект від використання центральної підвісної шахти і термопарних чохлаів з захисним покриттям, отриманих методом колоритізації в ПБР

№ п/п	Удосконалення ПБР	Ед, вим.	По базовому варіанту	По вдосконаленому варіанту
1	Заміна матеріалу шахти із Ст.3 на алітовану сталь			
	Вартість виготовлення підвісної шахти ПБР	грн.	29421,1	41735,5
	Термін роботи шахти в ПБР	міс.	2	12
2	Заміна матеріалу термопарних чохлаів із Ст.3 на алітовану сталь			
	Вартість виготовлення термопарних чохлаів ПБР (3 шт.)	грн.	1117,5	2062,2
	Термін служби термопарних чохлаів ПБР	міс.	0,167	1
3	Річний економічний ефект	грн.	–	191296,6

Таким чином, заміна шахти, виготовленої із сталі 3, в печі безперервного рафінування на алітировану сталь підвищить термін роботи печі на десять місяців. Заміна термопарних чохлаів, виготовлених із сталі Ст.3, на алітировану сталь підвищить термін роботи на двадцять шість днів.

Очікуваний ефект від впровадження нового конструкційного матеріалу (вуглецева сталь із захисним покриттям) складе 191296,6 грн/рік.

Термін окупності виконаних досліджень складатиме:

$$44287,78 / 191296,6 = 0,43 \text{ року.}$$

### **Висновки.**

1. На підставі виконаних досліджень для печі ПБР, що перебуває в контакт з розплавленими хлоридами лужних і лужноземельних металів, а в газовій середовищі з повітрям, що містять домішки хлору, хлороводню, із твердими й рідкими продуктами гідролізу гігроскопічних солей, зволженими хлоридами лужних і лужноземельних металів, рекомендується

які конструкційний матеріал алітовану сталь із товщиною покриття 0,5 мм.

2. В результаті проведення науково-дослідної роботи побудовано стрічковий календарний план. Загальна тривалість виконання науково-дослідної роботи склала 28 днів. Розраховано зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідницької роботи. Загальні витрати на проведення роботи склали 44287,78 грн.

3. Очікуваний річний економічний ефект від впровадження нового конструкційного матеріалу (вуглецева сталь із захисним покриттям) складатиме 191296,6 грн/рік. Термін окупності виконаних досліджень становитиме 0,43 року.

## 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

### 4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на дослідника

При рафінуванні магнію електролітичним способом основними шкідливими факторами є світлове і теплове випромінювання, газо- і пиловидалення, а також шум і вібрація. Ступінь пожежної безпеки виробництва відноситься до категорії “Г” (негорючі речовини й матеріали в гарячому, розжареному і розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор і полум'я; горючі гази, рідини й тверді речовини, які спалюються або утилізуються як паливо) [17-22]. Ступінь вогнестійкості будівель I (будівлі з конструкціями, що несуть і захищають від дії вогню і високих температур штукатуркою або іншими листовими або плитковими матеріалами. До елементів покриттів не пред'являються вимоги по межах вогнестійкості і межах розповсюдження вогню) [17]. По електробезпеці приміщення відноситься до II класу – особливо небезпечні приміщення – при наявності однієї з умов: а) особлива вогкість (вологість близька до 100%, при цьому стеля, стіни, підлога й предмети покриті вологою); б) хімічно активне середовище (тобто агресивні пари, гази, рідини) або органічне середовище, що утворює відкладання й цвіль, що руйнують ізоляцію й струмоведучі частини електроустаткування; в) одночасно два й більш умови підвищеної безпеки [21].

Найбільшому тепловому опромінюванню піддається робітник знаходячись на робочому майданчику у момент знаходження на близькій відстані від печі під час занурення хоботу ковша для зливання магнію з печі. Інтенсивність теплової радіації при цьому коливається від 28,5 до 37 Дж/(см<sup>2</sup>·хв.). Проведені дослідження були направлені на вдосконалення технології виробництва магнію електролізом карналітових високотемпературних розплавів. Цех складається з корпусів, в яких встановлені печі безперервного

рафінування, розміщені шинопроводи, що підводять постійний струм, трубопроводи для транспортування анодних і катодних газів з цеху, внутрішньо цеховий транспорт і інше необхідне устаткування. При цеху є допоміжні служби: ремонтно-механічна майстерня, електроремонтна служба, відділення для обробки футерувальних матеріалів і анодних блоків, цехова лабораторія.

В процесі роботи цех електролізу пов'язаний з сировинними цехами, звідки він отримує розплавлену сировину для живлення електролізерів; з ливарним відділенням цеху, куди систематично передає розплавлений метал; з перетворювальною підстанцією, від якої отримує постійний струм для електролізу; з хлорною компресорною станцією, яка забезпечує нормальне відсмоктування анодних газів; з відділенням, що переробляє відпрацьований електроліт; з вентиляційними установками і з іншими службами цеху і заводу.

У підвалі розташовані канали припливної вентиляції, а також трубопроводи для стислого повітря і вакууму, від яких відведені вгору труби з вентилями через кожні два електролізери. Шини або кабелі для підведення змінного струму на розігрівання змонтовані в каналах припливної вентиляції.

При рафінуванні магнію, в навколишнє середовище поступають шкідливі сполуки (табл. 4.1). За наявності шкідливих сполук в повітрі цеху повинна приділятися велика увага газоочищенню і вентиляції цеху, щоб концентрація цих речовин не перевищувала гранично дозволених концентрацій (ГДК) нешкідливих для організму людини [18,20]. У табл.4.1 наведено перелік ГДК шкідливих речовин в повітрі цеху і основні ознаки отруєння цими речовинами.

## **4.2 Виробнича санітарія**

Для запобігання отруєнню працівників цеху плануються застосування засобів індивідуального захисту (ЗІЗ).

Засоби індивідуального захисту видаються працівникам цеху безкоштовно, згідно встановленим нормам. У таблиці 4.2 наведено перелік

Таблиця 4.1 – Перелік основних шкідливих речовин і небезпек [20]

Шкідливі речовини	ГДК, мг/м <sup>3</sup> ГДР	Вміст в повітрі робочої зони, мг/м <sup>3</sup>	Ознаки отруєння	Наслідки тривалої дії на організм людини	Заходи боротьби з дією шкідливого чинника
1	2	3	4	5	6
Хлор (Cl <sub>2</sub> )	1,0	0,03	Сильний кашель, спазм голосової щілини, нудота, блювота, сльозотеча	Набряк легенів	Добре вентилявані місця
Хлорид водню (HCl) і пари соляної кислоти	5,0	3,8	Сильно дратує верхні дихальні шляхи, слизотечу; викликає нежить і кашель	Набряк легенів	Добре вентилявані місця, протигазі з коробкою БКФ (М або В)
Фторид магнію (MgF <sub>2</sub> )	1,0	1,1	Болі в нижній порожнині живота, нудота, блювота.	Виразка шлунку.	протигазі з коробкою БКФ (М або В)
Хлорид магнію (MgCl <sub>2</sub> )	1,0	1,1	Роздратування шкіри	Дерматит	Добре вентилявані місця, користуватися спецодягом, респіраторами.
Сірчаний ангідрид (SO <sub>2</sub> )	20,0	7,8	Дратує верхні дихальні шляхи	Веде до охриплості, болів, бронхіту	Добре вентилявані місця, користуватися додатковими коробками до протигазів.

Продовження табл. 4.1

Сірчана кислота (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,0	1,2	Дратує і припікає слизисті оболонки верхніх дихальних шляхів, при попаданні на шкіру викликає важкі опіки	Захворювання слизовою оболонкою рота, гастрити, виразкова хвороба, руйнування зубів, захворювання печінки	Добре вентильовані місця, користуватися спецодягом, додатковими коробками до протигазів
Хлорид барію (BaCl <sub>2</sub> )	4,0	2,8	Слиноотеча, блювота, коліки, сильний пронос, безперервний пульс, судоми	Запальні захворювання головного мозку з крововиливом, смерть від паралічу серця	Добре вентильовані місця, протигаз
Шум	85дБА	76дБА	–	Підвищує стомлення	Звукопоглинальне облицювання обладнання, навушники протишумові

засобів індивідуального захисту працівників цеху, терміни їх експлуатації визначається згідно ДСТУ.

Для збереження здоров'я працівників цеху велике значення має чистота повітря, відсутність в нім шкідливих сполук. У число заходів щодо оздоровлення умов праці у виробництві магнію провідне місце належить вентиляції.

Для зниження температури повітря і забезпечення нормальної роботи персоналу цеху проводиться вентиляція виробничого приміщення [18].

Надходження повітря в робочу зону цеху відбувається через підлогові



Таблиця 4.2 - Спецодяг, який видається основним робітникам цеху

Професія	Найменування одягу (взуття)	ДСТУ (ТУ)	Термін, на який видається, міс.
Дослідник	Костюм бавовно–паперовий з вогнестійким просоченням	ГОСТ 27574-87	12
	Костюм суконний	ГОСТ 12.4.045-87	12
	Фартух брезентовий	ГОСТ 12.04.029-76	6
	Окуляри захисні ЗП1-80 або окуляри захисні О2-76У або щиток захисний тип НБТ-1	ГОСТ 12.4.013-85 ГОСТ 12.4.013-85 ГОСТ 12.4.023-84	До зносу
	Валянки з гумовою підошвою	ГОСТ 12.4.050-78	12
	Рукавиці суконні	ГОСТ 12.4.010-75	1
	Каска захисна	ГОСТ 12.4.128-83	До зносу
Електролізник розплавлених солей	Костюм бавовно–паперовий з вогнестійким просоченням	ГОСТ 27574-87	12
	Костюм суконний	ГОСТ 12.4.045-87	12
	Фартух брезентовий	ГОСТ 12.04.029-76	6
	Окуляри захисні ЗП1-80 або окуляри захисні О2-76У або щиток захисний тип НБТ-1	ГОСТ 12.4.013-85 ГОСТ 12.4.013-85 ГОСТ 12.4.023-84	До зносу
	Валянки з гумовою підошвою	ГОСТ 12.4.050-78	12
	Рукавиці суконні	ГОСТ 12.4.010-75	1
	Каска захисна	ГОСТ 12.4.128-83	До зносу
Ливарник	Костюм бавовно–паперовий з вогнестійким просоченням	ГОСТ 27574-87	12
	Фартух брезентовий	ГОСТ 12.04.029-76	6
	Шолом захисний	ГОСТ 12.4.128-83	До зносу
	Рукавиці брезентові	ГОСТ 12.4.050-78	1
	Валянки з гумовою підошвою	ГОСТ 12.4.029-76	12
	Каска	ГОСТ 12.4.128-83	До зносу

Продовження табл. 4.2

Крановий машиніст	Костюм бавовно–паперовий	ГОСТ 27574-87	12
	Рукавички гумові діелектричні	ТУ 38.106359-79	дежурн.
	Черевики шкіряні литі	ГОСТ 28507-99	12
	Рукавиці комбіновані	ГОСТ 12.4.010-75	3
	Каска захисна	ГОСТ 12.4.128-83	до зносу
	Респіратор «Пелюстка»	ГОСТ 12.4.028-76	до зносу
	Куртка бавовно–паперова на УП (при зовнішніх роботах зимою доп.)	ГОСТ 29335-92	36
	Штани бавовно–паперові на УП (при зовнішніх роботах зимою доп.)	ГОСТ 29335-92	36
	Валянки (при зовнішніх роботах зимою доп.)	ГОСТ 12.4.050-78	48

грати, а також через аераційні патрубки на тильній і лицьовій сторонах електролізерів. У холодну пору року вентиляція відключається.

У цеху електролізу існує примусова вентиляція, за допомогою якої вдувається повітря і відсисаються гази з катодних і наделектродних просторів.

Передбачається подача чистого повітря в кабінку електромостового крана, оскільки кран знаходиться у верхній частині виробничого приміщення і кранівник працює в зоні забрудненого повітря, а в літній час і високих температур, засоби індивідуального захисту тут мало ефективні. Подача чистого повітря в кабінку машиніста електромостового крана передбачена за допомогою кондиціонера марки КТВ–Е–1: з робочим діапазоном холодопродуктивністю від 2 кВт до 25 кВт; з градацією максимальних температур зовнішнього повітря 50-85 °С; продуктивність по повітрю, не менше 400 м<sup>3</sup>/год; максимально допустима температура повітря на вході в конденсатор 60 °С; споживана потужність при номінальній продуктивності по холоду/теплу не більше 1,5/3,0 кВт; джерело живлення трифазний змінний струм 380 В частотою 50 Гц.

Виробництво магнію відноситься до другої групи, і цим обґрунтована

наявність санітарно-побутових приміщень в цеху [19].

### 4.3 Електробезпека

Поразки електричним струмом класифікують як електричні удари і електротравми. Під електричним ударом мають на увазі поразки внутрішніх органів (серця, органів дихання, нервової системи); під травмами – поразка зовнішніх органів (опіки, пошкодження кінцівок і ін.). Найбільшу небезпеку представляє електричний удар, в результаті якого непритомніє, з'являються судоми, припиняється або сильно ослабляється діяльність органів дихання і кровообігу. У важких випадках або при невчасній і недостатній медичній допомозі цей стан може закінчитися смертю.

У цеху електролізу і інших технологічних цехах магнієвого виробництва унаслідок вогкості, високих температур, постійної наявності гігроскопічних солей і пари кислот існує найбільша небезпека поразки електричним струмом. Тому в таких цехах обов'язкове особливо суворе дотримання правил по техніці безпеки [21].

У цеху електролізу для електричної ізоляції підлоги роблять не електропровідними, вологонепроникними і кислотожаротривкими, міцними, наприклад з асфальту, покритого діабазовими плитками. Стіни і колони цеху електроізолюють керамічними плитками або спеціальною штукатуркою від підлоги на висоту до 3,5 м. Не допускається проникнення підземної або зливової води в Котлован, оскільки від проникнення води ізоляційні властивості полови різко погіршуються.

Мета ізоляції від землі – виключити попадання людей під напругу між землею і потенціалом електролізерів або шинопроводу. Систематична перевірка, стану електроізоляції і усунення виявлених дефектів – основа електробезпечної роботи цеху. Слід звертати увагу на стан електроізоляції крюка мостового крана, оскільки можливе попадання під струм троса крана.

Застосування електроінструментів (електроприладів, електропилососів і т. п.) в цеху неприпустимо тому, що їх електроживлення має заземлену нейтраль.

При розливанні металу застосовують насоси, які працюють за допомогою електродвигунів асинхронних вибухозахищених серії 2ВР 250, 280 призначених для роботи у всіх галузях промисловості, зокрема в шахтах, небезпечних по газу (метан) і вугільному пилю. Електродвигун виконаний закритим у вибухонепроникній оболонці із зовнішнім обдуванням, охолоджується власним вентилятором. Вентиляція здійснюється незалежно від напрямку обертання.

Електродвигуни допускають з'єднання з виконавчим механізмом за допомогою еластичної муфти або прямозубої циліндрової шестерні. Електродвигуни з частотою обертання 3000 про./хв. повинні з'єднуватися тільки за допомогою еластичної муфти.

Коробка виводів розташовується під кутом 30° до горизонтальної осі електродвигуна і забезпечує введення для електродвигунів 2В – броньованих і гнучких кабелів, а також проводів як з мідними, так і алюмінієвими жилами, а для електродвигунів 2ВР – гнучких і броньованих кабелів з мідними жилами.

Хлористі солі гігроскопічні і в сирому стані досить добре проводять струм. Також добре проводять струм поверхні підлоги і інших предметів, покриті шаром соляної кислоти. Тому ефективність електроізоляції можна зберегти, лише систематично ретельно очищаючи елементи конструкцій цеху від забруднення солями і кислотою.

#### **4.4. Пожежна безпека**

Технологічний процес в електролізному цеху пов'язаний з високотемпературними розплавами електроліту, магнію і його сплавів. У багатьох місцях цеху, в літній час температура досягає 70–75 °С. Процес електролізу може супроводжуватися викидом крапель розплаву і полум'я в навколишнє середовище, що може привести до займання деяких речовин що мають температуру спалаху нижче температури розплаву.

Основними причинами виникнення пожеж і вибухів є такі.

Порушення нормальних технологічних режимів електролізерів і неправильне технологічне проведення операцій на них; неправильна експлуатація електроустаткування і електромереж; застосування відкритого вогню для освітлення робочого простору цеху; аварії при експлуатації електролізерів і допоміжного устаткування; порушення вимог пожежної безпеки (необережне поводження з устаткуванням); невчасне прибирання легкозаймистих відходів виробництва; куріння у пожаронебезпечних місцях. Значну небезпеку представляють прориви і викиди розплаву солей і рідкого металу з електролізерів і вибуху їх при зіткненні з водою, вологим повітрям. Ці явища представляють особливу небезпеку для працівників електролізного цеху.

*Профілактичні протипожежні заходи.* До основних заходів щодо профілактики пожежної безпеки повинне бути застосоване строге виконання всіх вимог протипожежної безпеки. При виникненні пожежі необхідно повідомити про нього заводській і міській пожежній службі, перекрити можливі шляхи розповсюдження пожежі, ізолювати від пожежі всі вогнебезпечні матеріали і скористатися засобами гасіння пожежі. Для виключення нещасних випадків прийняти всі заходи для захисту працівників цеху, що беруть участь в пожежегасінні, забезпечити швидку евакуацію людей з даної будівлі. З урахуванням пристрою електролізного цеху конструктивні елементи будівель і приміщень виконані з матеріалів, що не згорають.

На трубах газоочистки розташованих між кожними двома корпусами електролізного цеху встановлені громовідводи стрижньового типу для захисту від прямих ударів блискавки. При категорії виробництва категорії “Г” ступінь вогнестійкості “Г”, відстань до евакуаційного виходу не обмежується, евакуація проводиться через сполучний коридор.

*Засоби гасіння пожеж.* Ефективність гасіння пожеж досягається в першу чергу правильним вибором вогнегасильних засобів. Для гасіння

вогнищ пожеж на території цеху застосовують хімічну піну, порошкоподібні солі вугільної кислоти, глинозем, пісочні матеріали, азбест тощо [22]. Цех оснащений вогнегасниками з легко-механічною піною (піноутворювачі ПО-1 і ПО-6), з хімічною піною, застосовуються при гасінні гарячих і займистих рідин.

#### 4.5 Розрахунок вентиляції приміщення цеху

Системи опалювання і системи кондиціонування слід встановлювати так, щоб ні тепле, ні холодне повітря не прямувало на людей. На виробництві рекомендується створювати динамічний клімат з певними перепадами показників. Температура повітря у поверхні підлоги і на рівні голови не повинна відрізнятись більш ніж на 5 градусів. У виробничих приміщеннях крім природної вентиляції передбачають припливно-витяжну вентиляцію. Основним параметром, що визначає характеристики вентиляційної системи, є кратність обміну, тобто скільки разів на годину зміниться повітря в приміщенні [17].

Вихідні дані:  $B$  – довжина цеху,  $B = 108$  м;  $A$  – ширина цеху,  $A = 24$  м;  $H$  – висота цеху,  $H = 20$  м; питома теплопровідність повітря  $C = 1000$  Дж/(кг · К); щільність повітря  $\gamma = 1,2$  мг/см<sup>3</sup>; температура на робочому місці  $t_{p,m} = 28$  °С; температура повітря, що надходить,  $t_{надх.} = 18$  °С; коефіцієнт втрат електроенергії на тепловідвід ( $E = 0,55$ ); потужність печі,  $p = 1800$  Вт; число печей, прийmemo  $m = 2$ .

Об'єм робочого приміщення розраховуємо по формулі:

$$V_{\text{приміщення}} = A \cdot B \cdot H, \quad (4.1)$$

де  $V_{\text{приміщення}}$  – об'єм робочого приміщення, м<sup>3</sup>.

Відповідно об'єм приміщення рівний:

$$V_{\text{приміщення}} = 108 \cdot 24 \cdot 20 = 51840 \text{ м}^3;$$

Необхідний для обміну об'єм повітря визначимо виходячи з рівняння теплового балансу:

$$V_{\text{вент}} \cdot C \cdot (t_{\text{вих.}} - t_{\text{надх.}}) \cdot Y = 3600 \cdot Q_{\text{надлиш.}}, \quad (4.2)$$

де  $V_{\text{вент}}$  – об'єм повітря, необхідний для обміну, м<sup>3</sup>/год.

Температура повітря, що йде, визначається по формулі:

$$t_{\text{вих.}} = t_{p.m} + (H - 2) \cdot t, \quad (4.3)$$

де  $t_{\text{вих.}}$  – температура повітря, що йде, °С;

$t$  – перевищення на 1 м висоти приміщення,  $t = 1-5$  градусів;

$$t_{\text{вих.}} = 28 + (20 - 2) \cdot 3 = 82 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$Q_{\text{надлиш.}} = Q_{\text{надлиш.1}} + Q_{\text{надлиш.2}}, \quad (4.4)$$

де  $Q_{\text{надлиш.1}}$  – надлишок тепла від електроустановки, Вт.

$Q_{\text{надлиш.2}}$  – теплопостачання від розплаву; Вт · м<sup>2</sup>

$$Q_{\text{надлиш.1}} = E \cdot p, \quad (4.5)$$

$E$  – коефіцієнт втрат електроенергії на тепловідвід ( $E = 0,55$ );

$p$  – потужність, 1800 Вт;

$$Q_{\text{надлиш.1}} = 0,55 \cdot (2 \cdot 1800) = 1980 \text{ Вт},$$

$$Q_{\text{надлиш.2}} = m \cdot S, \quad (4.6)$$

де  $m$  – кількість печей, прийmemo  $m = 2$ ;

$S$  – площа печі, м<sup>2</sup>.

$$S = a \cdot b,$$

де  $a$  – довжина печі;

$b$  – ширина печі.

$$S = 2,365 \cdot 2,324 = 6 \text{ м}^2,$$

$$Q_{\text{надлиш.2}} = 2 \cdot 12 = 24 \text{ Вт} \cdot \text{м}^2,$$

$$Q_{\text{надлиш.}} = 1980 + 24 = 2004 \text{ Вт}.$$

З рівняння теплового балансу виходить:

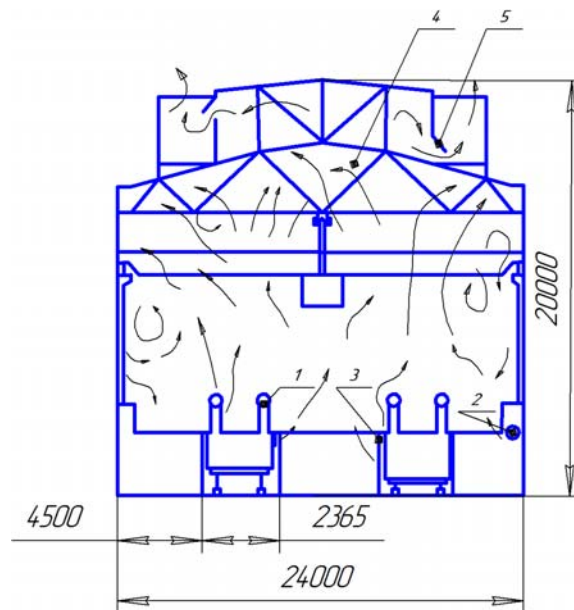
$$V_{\text{вент}} = \frac{3600 \cdot 2004}{1000 \cdot (82 - 18)} = 112,73 \text{ м}^3 / \text{год}.$$

Оптимальним варіантом є використання припливно-витяжної вентиляції. Пристрій вентиляції відповідно до вимог санітарних норм дозволяє забезпечити видалення шкідливості від місця їх утворення і створи-

Таблиця 4.3 – Об'єм повітря, що забезпечує вентиляцією

Об'єм приміщення, м <sup>3</sup>	Температура повітря, що йде, °С	Температура повітря, що надходить, °С	Надлишок теплоти, кВт	Об'єм повітря, що забезпечує вентиляцією, м <sup>3</sup> /год.
51840	82	18	1980	112,73

ти необхідний направлений рух повітря в приміщенні (рис.4.1).



1 – припливні патрубки; 2 – повітророзподільні ґрати;

3 – ґрати в підлозі, через які поступає повітря з підвалу;

4 – аераційний ліхтар; 5 – верхньопідвісні фрамуги ліхтаря

Рисунок 4.1 – Поперечний розріз будівлі цеху з пристроями для надходження і видалення повітря

### Висновки.

Проведений аналіз шкідливих і небезпечних факторів виробничого середовища та запропоновано заходи щодо захисту дослідника процесу рафінування магнію



## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано ситуацію з чистотою металевого магнію та джерела потрапляння домішок в магній-сирець. Встановлено, що магній-сирець містить близько 99,90 % магнію та понад 25 різних домішок, масова частка яких коливається від  $10^{-6}$  % до 0,04 %. Домішки в магній потрапляють з сировиною і електролітом, матеріалами футеровки та електродів, внаслідок взаємодії з киснем і азотом повітря.

2. Проаналізовано способи рафінування магнію технічної чистоти. Встановлено, що вимоги споживачів магнію до його ступеня чистоти визначають вибір способу рафінування магнію.

3. Проаналізовано типи рафінувальних печей і особливості конструкції печей для безперервного рафінування магнію. Встановлено, що безтигельні печі з сольовим обігрівом використовуються протягом тривалого часу на багатьох потужних магнієвих підприємствах світу. Печі безперервного рафінування магнію з сольовим обігрівом мають різні варіанти конструкції залежно від призначення та обсягів виробництва магнію.

4. Досліджено умови експлуатації печі ПБР. Встановлено, що піч перебуває в контакті з розплавленими хлоридами лужних і лужноземельних металів, а в газовому середовищі з повітрям, що містить домішки хлору, хлороводню, з твердими та рідкими продуктами гідролізу гігроскопічних солей, зволженими хлоридами лужних і лужноземельних металів.

5. Експериментально досліджено процес корозії вуглецевої сталі, алітированої сталі, чавуну марок ЧХ1, СЧ15 при температурі 700 °С у розплаві хлоридних солей різного складу і в газовій фазі над ними. Для сталі Ст.3, чавуну марок ЧХ1, СЧ15 над розплавами хлоридних солей у газовій фазі при температурі 700 °С глибинний показник корозії набагато вище (30-260 мм/рік), ніж у вуглецевої сталі із захисним покриттям (3,8-4,9 мм/рік). В сольових розплавах усі досліджені конструкційні матеріали мають задовільний глибинний показник корозії (0,4-27,9 мм/рік). Рекомендується як

конструкційний матеріал алітована сталь із товщиною покриття 0,5 мм.

6. Заміна вуглецевої сталі, з якої виготовлена шахта у печі безперервного рафінування, на алітовану сталь дозволить підвищити термін експлуатації печі на десять місяців. Заміна вуглецевої сталі, з якої виготовлено термопарні чохла, на алітовану сталь дозволить підвищити термін експлуатації чохлів на двадцять шість днів.

7. Проведений аналіз шкідливих і небезпечних факторів виробничого середовища та запропоновано заходи щодо захисту дослідника процесу рафінування магнію.

8. В результаті проведення науково-дослідної роботи побудовано стрічковий календарний план. Загальна тривалість виконання науково-дослідної роботи склала 28 днів. Розраховано зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідницької роботи. Загальні витрати на проведення роботи склали 44287,78 грн. Очікуваний річний економічний ефект від впровадження нового конструкційного матеріалу (вуглецева сталь із захисним покриттям) складе 191296,6 грн/рік. Термін окупності виконаних досліджень становитиме 0,43 року.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / Д. Ф. Чернега та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.
2. Нестеренко Т. М. Металургія легких металів : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 60 с.
3. Любич О.Й., Пчелінцев В.О. Фізичні основи металургії кольорових і рідкоземельних металів : навч. посіб. Суми : Вид-во СумДУ, 2009. 226 с.  
URL: <https://polka-knig.com.ua/article.php?book=365&article=19817>
4. Металургія алюмінію, магнію, титану. URL: <https://obrobka.pp.ua/2786-metalurgya-alyumnyu-magnyu-titanu.html>
5. Верховлюк А. М., Нарівський А. В., Могилатенко В. Г. Технологія одержання металів та сплавів для ливарного виробництва : навч. посіб. Київ : Видавничий дім «Вініченко», 2016. 224 с.
6. Металургія кольорових металів. Ч.2. Збагачення руд кольорових металів : підручник / В. О. Смирнов та ін. ; за заг. ред. д.т.н., проф. І. Ф. Червоного. Запоріжжя : ЗДІА, 2008. 322 с.
7. Нестеренко Т. М., Падалка В. П. Металургія легких металів. Розділ «Печі для плавки вторинної алюмінієвої сировини» : метод. вказівки до практичних занять з дисципліни. Запоріжжя : ЗІІ, 2001. 49 с.
8. Бадулка В. В., Нестеренко Т. М. Про рафінування магнію. *Актуальні питання сталого розвитку науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів регіонів України* : матеріали ІІ Всеукр. наук.-практ. конф. за участю молодих науковців, м.Запоріжжя, 18-20 жовт. 2022 р. Запоріжжя : ЗНУ, 2022. С. 206–207.
9. Нестеренко Т.М., Чалов Д. В. Особливості рафінування магнію та магнієвих сплавів. *Актуальні питання сталого розвитку науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів регіонів України* : матеріали ІІІ Всеукр. наук.-практ. конф. за участю молодих науковців, м.Запоріжжя, 17-20

жовт. 2023 р. Запоріжжя : ЗНУ, 2023. С. 686.

10. Busk R. S. Magnesium product design. New York, 1997. 545 p.
11. Abdellatif M. Southern African Pyrometallurgy 2006. Johannesburg : South African Institute of Mining and Metallurgy, 2006. P. 343–345.
12. Пожуєв В. І., Іващенко В. І., Червоний І. Ф., Грицай В. П. Металургія кольорових металів. Ч.1. Сировинні ресурси і виробництво : підручник / за ред. д.т.н., проф. І. Ф. Червоного. Запоріжжя : ЗДІА, 2008. 334 с.
13. Busk R. S. Magnesium products design. New York, 1987. 545 p.
14. Dag Ove Karlsen. Method and Furnace for Refining of Magnesium. Light Metals. 2004. P. 1017–1023.
15. Тюріна Н. М., Ведерніков М. Д., Капінос Г. І. Економіка промислового підприємства : підручник. Львів : Новий Світ-2000, 2008. 311 с.
16. Іващенко О. М. Методичні рекомендації до виконання організаційно-економічної частини дипломного проекту : метод. вказівки. Запоріжжя : ЗДІА, 2004. 31 с.
17. Охорона праці : навч. посіб. / Я. І. Бедрій та ін. Львів : Афіша , 1997. 258 с.
18. Гандзюк М. П., Желібо Е. П., Халимовський М. О. Основи охорони праці : підручник. Київ : Каравела, 2005. 393 с.
19. Жидецький В. Ц. Основи охорони праці : підручник. Львів : Афіша, 2002. 318 с.
20. Кожемякін Г. Б., Рижков В. Г., Белоконь К. В. Охорона праці та техногенна безпека : метод. вказівки до виконання розділу магістерських робіт. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 48 с.
21. НПАОП 40.1-1.32-01. Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок. Київ : Держгірпромнагляд України, 2001. 17 с.
22. НАПБ Б.03.002-2007. Норми визначення категорії приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою. Київ : Держгірпромнагляд України, 2007. 11 с.

ДОДАТОК А

**ТЕЗИ НА ІІІ ВСЕУКРАЇНСЬКУ НАУКОВО-ПРАКТИЧНУ  
КОНФЕРЕНЦІЮ ЗА УЧАСТЮ МОЛОДИХ НАУКОВЦЕВ  
«АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ СТАЛОГО НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО  
ТА СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ  
РЕГІОНІВ УКРАЇНИ» (17-20 жовтня 2023 року)**

**Міністерство освіти і науки України**  
**Запорізький національний університет**  
**Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні**



**III ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ ЗА  
УЧАСТЮ МОЛОДИХ НАУКОВЦІВ  
«АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ СТАЛОГО НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО ТА  
СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ УКРАЇНИ»**

**17-20 жовтня 2023 року**



УДК 669.721

Нестеренко Т.М., к.т.н., доц., Чалов Д.В., магістрант 2 курсу  
 Науковий керівник – к.т.н., доцент Нестеренко Т.М.

## **ОСОБЛИВОСТІ РАФІНУВАННЯ МАГНІЮ ТА МАГНІЄВИХ СПЛАВІВ**

*Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потєбні Запорізького національного університету, кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки*

Магній технічної чистоти за стандартом виготовляють трьох марок Mg90, Mg95, Mg96, у яких міститься відповідно 99,90 %; 99,95 %; 99,96 % магнію та решта неметалеві (хлориди магнію, натрію, калію та кальцію, оксид магнію, нітриди і силіциди магнію тощо) і металеві (залізо, натрій, калій, алюміній та кальцій) домішки [1]. Основними домішками, що погіршують властивості і спричиняють корозію магнієвих сплавів є залізо та натрій.

Магній марки Mg90, що отримують безпосередньо електролізом, використовують для приготування більшості стандартних деформівних і ливарних магнієвих сплавів. Марки Mg95 і Mg96 отримують додатковим очищенням переплавкою із флюсами, металотермічним відновленням, фільтрацією або електролітичним рафінуванням. Для виробництва жорстких дисків пам'яті в комп'ютерно-інформаційних приладах використовують магній високої чистоти й алюмінієво-магнієвий сплав із сумарною масовою часткою домішок до 0,01 %. Для виробництва магнію підвищеної чистоти використовують вакуумну перегонку, зонну плавку, комплексне очищення комбінуванням обробки флюсами з фракційною кристалізацією та ін.

Очищення магнію-сирцю від домішок для розширення напрямків його використання є актуальним завданням.

Для очищення рідкого магнію-сирцю методом відстоювання та флюсового рафінування призначена піч безперервного рафінування. Протягом рафінування магній-сирець звільнюється від хлоридів, нітридів, оксиду магнію і частково від заліза. Піч складається з кожуха, вогнетривкої футеровки та вкрита залізобетонним склепінням. Робочий простір печі складається не менше ніж з двох камер та обігрівається змінним струмом, що підводиться до сталевих охолоджуваних водою електродів, розташованих у нижній частині печі. На склепінні печі є технологічні люки та патрубки для встановлення датчиків контрольно-вимірювальної апаратури. Будова печі забезпечує механізоване вибирання шламу.

Висновки. Виявлено напрями вдосконалення процесу безперервного рафінування магнію та його сплавів.

### **Список використаних джерел**

1. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / Д. Ф. Чернега та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.