

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Сәтбаев университеті

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология

специальных материалов»

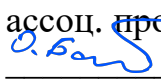
УДК 669.295(043)

На правах рукописи

Аукен Саят Нурланулы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Название диссертации «Влияние влажности окружающей среды на
качество расплава $MgCl_2$ и на выход по току»
Направление подготовки 6М070900 – Металлургия

Научный руководитель
Доктор Ph.D.,
ассоц. проф.
 Байгенженов О.С.
«15» декабря 2020 г.

Научный руководитель от
АО «УК ТМК»
Мастер ОПУ
цеха №1 _____
Байтуманов Е.К.
«15» декабря 2020 г.

Рецензент, доктор PhD
Суримбаев Б.

«15» декабря 2020 г.

Нормоконтроль канд. техн.
наук
 Коныратбекова С.С.
«15» декабря 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующая кафедрой МПТиТСМ
доктор Ph.D., к.т.н., ассоц. проф.

 Чепуштанова Т.А.
«20» декабря 2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Сәтбаев университеті

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология

специальных материалов»

6М070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТиТСМ
доктор Ph.D., к.т.н., ассоц. проф.
Чепуштанова Т.А.


« 28 » февраля 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Аукен Саят Нурланулы

Тема: Влияние влажности окружающей среды на расплав $MgCl_2$ и на выход по току.

Утверждена приказом ректора университета от «28»02. 2019г. № 1784–М

Срок сдачи законченной диссертации: «05» декабря 2020г.

Исходные данные к магистерской диссертации: патенты, литература по изучению влияния влажности окружающей среды на качество расплава хлорида магния и на выход металлического магния по току, данные по напряжениям разложения компонентов магниевого электролита и расходу энергии при электролизе магния

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) современное состояние рассматриваемой проблемы;

б) экспериментальная часть: изучение напряжения разложения компонентов хлормagneвoгo электролита при различных уровнях влажности окружающей среды.

Перечень графического материала, (темы презентационных слайдов): демонстрационный материал с результатами исследований представлен на 12 слайдах.

Рекомендуемая основная литература:

1 Стрелец Х.Л. Электролитическое производство магния. М.: Металлургия, 1972, 336 с.

2 Эйдензон М.А. Магний// Металлургия, М., 1969, 352 с.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю и консультантам	Примечание
Введение	29.11.2020	
Аналитический обзор литературы	20.06.2019	
Экспериментальная часть	22.09.2020	
Заключение	18.11.2020	

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую
диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование раздела	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Ассоциированный профессор, доктор Ph.D., Байгенженов О.С.	29.11.2019	
Аналитический обзор литературы		20.06.2019	
Экспериментальная часть		27.11.2020	
Заключение		02.12.2020	
Нормоконтролер	Қоңыратбекова С.С., канд. техн. наук.	15.15.2020	

Научный руководитель _____ Байгенженов О.С.

Задание принял к исполнению
обучающийся _____ Аукен С.Н.

Дата _____ «28» февраля 2019 г.

АНДАТПА

Берілген диссертациялық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, қорытындыдан, әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 104 беттен тұрады, 11 сурет пен 11 кестені қосады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты магнийдің шығуына қоршаған ортаның тигізер ісерін зерттеу болып табылады.

Зерттеу нысаны: "ӨТМК" АҚ өндірісінің технологиялық өнімдері, №1 цехқа және №2 цехқа түсетін шикізат.

Жұмыста магнийдің электролиз процестері бойынша ток бойынша магнийдің шығуына сыртқы факторлардың әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген, зертханалық жағдайда магний электролиз арқылы алу бойынша эксперименттік зертханалық жұмыстың нәтижелері ұсынылған. Шлам-электролит қоспасын талдау негізінде электролиз параметрлерінің магний хлоридіндегі қоспаларға тәуелділігі, өнімнің стандарттары мен ГОСТ-қа сәйкестігі схемалық түрде көрсетілген, бұл әлемдік нарықтағы өнімнің сапасы мен бәсекеге қабілеттілігін анықтайды.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из задания, введения, аналитического обзора литературы, экспериментальной части, заключения, списка литературы. Диссертационная работа изложена на 104 странице, содержит 11 рисунков и 11 таблиц.

Целью диссертационной работы является изучение влияния влажности окружающей среды на выход магния по току.

Объект исследования: поступающее сырье, технологические продукты производств АО «УКТМК» цех №1 и цех №2.

В работе приведены результаты исследований влияния внешних факторов на выход магния по току по процессам электролиза магния, представлены результаты экспериментальной лабораторной работы по получению магния электролизом в лабораторных условиях. На основе анализов шламоэлектролизной смеси схематически показана зависимость параметров электролиза от содержащихся примесей в хлориде магния, соответствие стандартам и ГОСТам продукции, что определяет качество и конкурентоспособность продукции на мировом рынке.

ANNOTATION

This dissertationwork consists of assignment, introduction, analytical review of literature, experimental part, conclusion, list of literature. The dissertation is presented on 104 pages, contains 11 figures and 11 tables.

The purpose of the dissertation is to study the influence of ambient humidity on the current output of magnesium.

Object of research: incoming raw materials, technological products produced by JSC "UKTMK" shop №1 and shop №2.

The paper presents the results of researches of influence of external factors on the yield of magnesium current by the electrolysis of magnesium, the results of experimental laboratory work for obtaining magnesium by electrolysis in the laboratory. Based on the analysis of the sludge-electrolyte mixture, the dependence of the electrolysis parameters on the impurities contained in magnesium chloride, compliance with the standards and GOST standards of products, which determines the quality and competitiveness of products on the world market, is schematically shown.

СОДЕРЖАНИЕ

	Нормативные ссылки	
	Обозначения и сокращения	
	Введение	12
1	Аналитический обзор литературы	13
1.1	Производство магния	13
1.2	Подготовка магниевых сырья к электролизу	17
1.3	Физико-химические свойства электролита магниевой ванны	19
1.4	Теоретические основы электролитического получения магния	25
1.5	Процессы, протекающие при электролизе расплавов для получения магния.	28
1.5.1	Катодные и анодные процессы	28
1.5.2	Реакции, протекающие в электролите	30
1.5.3	Влияние различных факторов на выход по току	30
1.6	Производство магний-сырца АО «УКТМК»	32
1.6.1	Нормативные ссылки	32
1.6.2	Требование к характеристикам основного оборудования	33
1.6.2.1	Электролизеры	33
1.6.2.2	Вакуум-ковши	42
1.6.3	Описание и требования к режимным параметрам производственного процесса по операциям	42
1.6.3.1	Физико-химические основы процесса	42
1.6.3.2	Описание технологии производства магния-сырца	46
1.6.3.3	Описание режимов работы оборудования	49
1.6.4	Требование безопасности	61
1.6.4.1	Характеристика опасных, вредных веществ и меры защиты	61
1.6.4.2	Основные правила безопасного ведения технологических процессов	64
1.6.4.3	Организационные мероприятия и меры профилактики	65
1.6.4.4	Классификация помещений	65
1.6.4.5	Правила подготовки оборудования и коммуникаций к сдаче в ремонт и прием после ремонта	66
1.6.5	Требование к характеристикам готовой продукции	67
1.6.5.1	Магний-сырец	67
1.6.5.2	Хлор-газ	68
1.6.6	Охрана окружающей среды	68
1.6.6.1	Выбросы в атмосферу	68
1.6.6.2	Сбросы сточных вод	68
1.6.6.3	Отходы	69
1.6.6.4	Возможность возникновения аварийных ситуаций	69
1.6.6.5	Действия в условиях НМУ	71
1.6.7	Метрологическое обеспечение производственного процесса и	71

	качества	
1.6.8	Контроль и приемка продуктов производства	72
1.6.9	Энерго и водоснабжение	75
1.7	Влияние примесей в электролите на расплавленный хлористый магний	76
1.8	Влияние состава электролита на расплавленный хлористый магний	81
2	Экспериментальная часть	85
2.1	Теоритическая часть	85
2.1.1	Теоритические основы электролиза хлорида магния	87
2.1.2	Напряжения разложения компонентов магниевового электролита	87
2.1.3	Выход по току и энергии при электролизе хлоридов магния	88
2.1.4	Расход энергии при электролизе магния	90
2.2	Методические указания к проведению работы	90
2.3	Влияние различных факторов на выход магния по току	92
	Заключение	96
	Список использованных источников	97
	Приложения	100

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В данной диссертации принимались следующие нормативные ссылки:

ГОСТ 851.3 Магний-сырец

Совместный обзор Русмет и Инфомайн “Черная и цветная металлургия республики Казахстан”, подготовленного к 1-й Казахстанской металлургической конференции 2-3 апреля 2008г;

ГОСТ 851.8-93 Магний первичный.

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80). Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений.

МВИ 30884350 – 01 – 27 ФХ – 13 Методика выполнения измерений массовых долей примесей в поступающем сырье, технологических и товарных продуктах атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методами

ВТС ТМК 01 «Магний-восстановитель».

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ГОСТ – Государственный общесоюзный стандарт технологии

СТ РК – Стандарты Республики Казахстан

ВАМИ - Всесоюзный алюмо-магниевый институт

АО – Акционерное общество

УКТМК – Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат

МВИ – методика выполнения измерений

СВО - Система водяного охлаждения

ИВР – инструкция по выполнению работы

ПНР – печь непрерывного рафинирования

ШЭС – шламо-электролитная смесь

ОТК – Отдел технического контроля

ТР – Технологический регламент

ВВЕДЕНИЕ

Современное производство магния основано на двух способах: электролитическом и термическом. Наиболее распространен в настоящее время электролитический способ, по которому магний получают электролизом расплавленных хлоридов магния в электролите, состоящем из трех-четырех компонентов (MgCl_2 ; KCl ; NaCl ; CaCl_2). Безводные хлориды магния, необходимые для электролиза, получают из соединений магния: магнезита (MgCO_3), доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), карналлита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [1].

Выход по току при электролизе хлормagneзиевого сырья является одним из основных показателей, определяющих не только технико-экономические показатели процесса в целом, но и характеризующих качественный уровень работы предприятия, правильность выбранного режима и применяемого оборудования, в первую очередь электролизеров.

В процессе промышленной эксплуатации отмечено, что колебания значений выхода магния по току электролизеров хлормagneзиевой схемы питания имеют четко выраженный характер, связанный с сезонными климатическими условиями (снижение температуры окружающей среды и абсолютной влажности) [2].

Вредное влияние влаги, вносимой в электролит хлористым магнием или карналлитом, установлено рядом авторов.

П.П. Федотьев указывал на необходимость тщательного предварительного обезвоживания сырья, применяемого для электролиза. Подробно изучили влияние влаги на процесс электролиза З.В. Васильев и Б.В. Попов. Практика промышленного электролиза также показала, что H_2O является одной из наиболее вредных примесей в электролите. Влага вызывает ряд побочных процессов: магний, находящийся в электролите, может взаимодействовать с влагой.

Кроме того, влага может разлагаться электролитически с выделением на катоде водорода, а на аноде — кислорода. В результате взаимодействия влаги с магнием образуется окись магния, которая обволакивает отдельные шарики металла и препятствует их слиянию. Кроме того, влага электролита, взаимодействуя по указанной реакции с магнием, находящимся на катоде, образует на последнем пленку окиси или хлорокиси магния, которая загрязняет поверхность катода и ухудшает смачиваемость его магнием [3].

Актуальность работы: Проведение практических работ в лабораторных условиях и сделать расчеты по результатам, также значимость изучения влияния окружающей среды на процесс электролиза.

Цель работы: Изучить влияние различных факторов на выход магния по току на производстве АО «УКТМК»

Объект исследования: производство цеха №1 и цеха №2 АО «УКТМК»

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Производство магния

В компактной форме и в ощутимых количествах магний был впервые получен в 1828 г. А. Бусси путем нагревания смеси безводного $MgCl_2$ с калием в стеклянной трубке. В результате реакции калий вытеснял магний из его хлорида с образованием KCl и металлического Mg . Разделение продуктов реакции осуществлялось растворением хлоридов в воде. С этих опытов начался первый этап металлургии магния, который был полностью основан на химических методах. В дальнейшем Сен-Клер-Девиль и Карон получили магний в значительных количествах путем восстановления расплавленного хлорида магния металлическим натрием, применяя в качестве флюса CaF_2 . На основе этой технологии во Франции, Англии и США работали небольшие заводы, производившие магний. Такое производство существовало до конца XIX-го века, пока не был разработан электролитический способ получения магния. Конкурировать с ним химический способ не смог, поскольку использовал дорогостоящие восстановители - металлический натрий и калий, кроме того, при химическом способе не удавалось создать непрерывный технологический процесс. В 1830 г. М. Фарадей получил несколько граммов металлического магния путем пропускания электрического тока через расплав $MgCl_2$. В 1852 г. этот метод был детально исследован и усовершенствован Р. Бунзеном, который также осуществил первое массовое производство магния. С помощью его электролизера, состоящего из фарфорового тигля и двух угольных электродов пилообразной формы, погружаемых сверху в расплав обезвоженного $MgCl_2$, ему удавалось всего за несколько секунд получать “королек” магния весом в несколько граммов. Пилообразная форма электродов была необходима для удержания капелек магния во избежание их подъема на поверхность и самовоспламенения. При этом принципиальное значение имеет тщательная обезвоженность исходного $MgCl_2$. Технология электролитического получения магния за время своего применения подверглась значительным усовершенствованиям, однако ее принципы, остались без кардинальных изменений [4].

Современное аппаратное оформление электролитического производства магния принципиально мало чем отличается от первого магниевых электролизера промышленного типа на 300 А, разработанного Гретцелем и примененного им впервые в 1883 г. До первой мировой войны во всем мире работало только 2 магниевых завода - в Геттингене и в Биттерфельде (Германия), получавших магний электролизом расплава $MgCl_2$ - KCl - $NaCl$. В то время производилось всего несколько сот тонн магния в год, однако потребности всех стран в этом металле, в том числе и России, импортировавшей магний, полностью удовлетворялись. Война превратила магний в стратегический материал. Прекращение экспорта магния из

Германии и Франции заставило Англию и США наладить собственное его производство на небольших электролизных установках. В России электролитический метод получения магния был разработан под руководством П.П. Федотьева в 1914 г. в Петроградском политехническом институте. В 1931 г. в Ленинграде пущен первый опытный магниевый завод,, а первым промышленным предприятием в России стал Соликамский магниевый завод, введенный в эксплуатацию в 1936 г., с первоначальной производительностью 1000 т магния в год [5].

Термические способы производства магния, основанные на восстановлении оксида магния углеродистыми и металлическими восстановителями (карботермический и силикотермический), начали широко применяться в промышленности с 30-х годов XX века. Этому способствовала распространенность дешевого сырья для такого производства и сравнительная простота технологии силикотермического способа.

В технологии, принятой для промышленного осуществления этого процесса, исходным сырьем служит обожженный доломит, а восстановителем - ферросилиций с содержанием не менее 75 % Si. За прошедшие с тех пор десятилетия силикотермический способ был существенно усовершенствован - от малопродуктивных, периодически работающих реторт с внешним нагревом до мощных электротермических установок, оборудованных современными средствами механизации и автоматизации.

Перед началом 2 мировой войны производство магния составляло 33,5 тыс. т, причем на долю Германии приходилось 20 тыс. т. В годы войны магниевая промышленность развивалась бурными темпами, что объясняется широким использованием магния в авиационной технике и производстве зажигательных и осветительных снарядов. Максимальный выпуск магния и его сплавов приходится на 1943 г., когда в мире было произведено 426 тыс.т магния. Безусловными лидерами оказались США - 293 тыс. т., значительно увеличили производство и другие участники антигитлеровской коалиции - Великобритания, Франция, СССР. Германией и её союзниками (Италией, Японией) было получено 50 тыс. т магния. В послевоенные годы производство магния значительно сократилось, однако технологии как электролитических, так и термических способов производства продолжали развиваться. Об этом свидетельствуют данные о магниевых заводах, запущенных в производство в период с 1950 по 2000 гг. в различных странах мира (табл. 1).

Таблица 1 – Магниевые заводы с 1950 по 2000 года

	Компания (расположение)	Исходное сырье	Процесс	Тип	Проектная мощность т/год
11951	Norsk Hydro (Норвегия)	Морская вода	Электро- литический	I.G. Farben- industrie	18,000
11959	Alabama Metallurgical (США)	Доломит	Термичес- кий	Pidgeon	7,000
11960	Furakawa (Япония)	Доломит	Термичес- кий	Pidgeon	5,000
11964	Pechiney (Франция)	Доломит	Термичес- кий	Magneterm	9,000
11964	Ube Kosan (Япония)	Доломит	Термичес- кий	Pidgeon	5,000
11969	National Lead (США)	Рапа	Электро- литический	Модифици- рованный I.G.	40,000
11970	Am Magnes (США)	Рана	Электро- литический	Модифици- рованный LG.	25,000
11972	Dow Chemical (США)	Морская вода	Электро- литический	Dow Cell	25,000
11974	Brasil Mag (Бразилия)	Доломит	Термичес- кий	Ravel li	7,500
11975	North West Alloys (Австралия)	Доломит	Термичес- кий	Magneterm	36,000
11985	MagCan (Канада)	Магнезит	Электро- литический	MPLC	12,500
11992	Norsk Hydro (Канада)	Магнезит	Электро- литический	Norsk Hydro	45,000
11993	Dead Sea Magnesium (Израиль)	Рапа	Электро- литический	VAMI/UT1	25,000

Продолжение таблицы 1

	Компания (расположение)	Исходное сырье	Процесс	Тип	Проектная мощность т/год
11994	Noranda (Канада)	Серпенти- нит	Электрол- итический	Alcan	63,000
11997	Australian Magnesium (Австралия)	Магнезит	Электрол- итический	Alcan	1500

Существующие зарубежные технологии электролитического производства магния различаются способами получения исходного магниевых сырья (хлорида магния, обезвоженного карналлита) и конструкциями магниевых электролизеров.

Способ получения хлорида магния из морской воды и рапы соляных озер, разработанный фирмой I.G. Farbenindustrie и в дальнейшем усовершенствованный компанией Norsk Hydro, основан на выделении $Mg(OH)_2$ из водной фазы с помощью прокаленного доломита. Безводный $MgCl_2$ получают хлорированием в шахтных печах слабопрокаленного гидроксида магния в присутствии углерода.

Отличительная особенность процесса Dow Chemical заключается в том, что частично гидролизированный хлорид магния $MgCl_2 \cdot 1,5H_2O$ получают растворением $Mg(OH)_2$ в соляной кислоте с последующей кристаллизацией бишофита и его частичной дегидратацией. Окончательное обезвоживание этого материала происходит непосредственно в магниевом электролизере специальной конструкции. Гранулированный материал загружается в анодное пространство в непосредственной близости к углеродистым анодам, где протекает окончательная дегидратация хлорида магния [6].

Российским институтом ВАМИ (г.Санкт-Петербург) совместно с Израильским институтом магния разработана технология получения металлического магния из рапы Мертвого моря. Первая стадия процесса предусматривает получение карналлита путем упаривания рапы в естественных условиях. После стандартных операций обезвоживания, $MgCl_2 \cdot KCl$ направляется на электролиз в поточных линиях для производства магния.

Процесс MPLC, используемый компанией MagCan, предусматривает хлорирование магнезита в присутствии углерода, с получением хлорида магния, который в дальнейшем направляется на электролиз в модернизированных российских электролизерах.

Технологии Alcan, используемые компаниями Noranda и Australian Magnesium, позволяют с высокими показателями перерабатывать

магнезитовое и серпентинитовое сырье с получением хлорида магния и его последующим электролизом в бездиафрагменных электролизерах.

Электролитический способ производства магния является основным в странах СНГ. По такой технологии, используя в качестве исходного сырья обезвоженный карналлит, работают Соликамский магниевый завод, Березниковский титано-магниевый комбинат (Россия), Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат (Казахстан), Запорожский титано-магниевый комбинат, Калушский магниевый завод (Украина).

Из силикотермических способов производства магния наибольшее распространение получили Pidgeon - процесс, разработанный канадцем Л. Пидженом в довоенные годы, и Magnetherm французской фирмы Pechiney. Оба эти процесса периодические и используют оборудование работающее под вакуумом.

Процесс Pidgeon проводится в горизонтальной стальной реторте малого диаметра с внешним подогревом, которая дает около 50 кг магния в сутки. В последние 15 лет этот процесс широко используется магниевой промышленностью Китая, которая к концу XX в. заняла лидирующее положение в мировом магниевом производстве.

Процесс «Магнетерм» отличается от предыдущего тем, что позволяет периодически удалять без нарушения вакуума расплавленный шлак, увеличивая тем самым производительность установки. Плавка шихты ведется в электропечи сопротивления. В качестве шлакообразующего компонента используется боксит. Суточное производство магния процессом «Магнетерм» достигает 11 т [7].

В 2001 г. мировое производство магния составило 480 тыс. т. Распределение объемов производства по основным странам - производителям представлено на рис. 1.

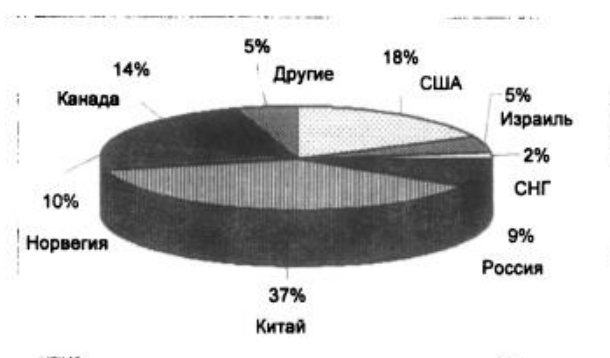


Рисунок 1 – Мировое производство магния в 2001 г

1.2 Подготовка магниевого сырья к электролизу

Технологические схемы получения магния электролизом весьма разнообразны и различаются в зависимости от вида исходного сырья, способов его подготовки, аппаратного оформления и путей использования хлора. Питание современных магниевых электролизеров может осуществляться обезвоженным карналлитом, хлоридом магния, а также их смесью. При питании карналлитом электролизу подвергается хлористый магний безводного карналлита, который получают после окончательного обезвоживания в виде расплава или в твердом виде. Расплав заливают в ванну, а твердый карналлит загружают в электролизер через специальный плавитель. В результате электролиза получают магний, хлор и отработанный электролит.

Хлор может быть использован в химическом или редкометальном производстве, а отработанный электролит для получения минеральных удобрений [8].

По такой схеме работает ОАО «Соликамский магниевый завод».

При питании хлористым магнием в качестве исходного сырья могут быть использованы расплавленный хлорид магния титанового производства, безводный расплавленный хлорид магния, получаемый в шахтных электрических печах хлорированием оксида или карбоната магния, а также хлорид магния, извлекаемый из морской воды или рапы по технологиям «Norsk Hydro» (Норвегия) и «Dow Chemical» (США). Хлористый магний периодически вводят в электролизеры и периодически извлекают полученный магний. Хлор, выделяющийся на аноде, при использовании магнезита в качестве исходного сырья, направляется на его хлорирование. В связи с тем, что общее использование хлора во всей технологической схеме не превышает 70 %, недостающее количество приходится вводить извне (доставлять в цистернах или производить на месте). Питание магниевых электролизеров хлоридом магния обеспечивает постоянство состава электролита и значительно сокращает количество отработанного электролита.

По смешанной схеме для электролиза магния применяют исходные материалы двух видов - хлористый магний и безводный карналлит. Оба вида сырья могут поступать в электролизеры совместно, или могут быть выделены специальные ванны, работающие на карналлите. Наибольшую эффективность, смешанная схема проявила при кооперации магниевого и титанового производства, представленного на рис.1

В этом случае хлор, образующийся при электролизе карналлита в магниевых электролизерах, направляется на хлорирование оксида титана. Восстановление титана из $TiCl_4$ осуществляется металлическим магнием, образующимся при электролизе. При получении 1 т титана теоретически расходуется 1,02 т магния и образуется 3,98 т $MgCl_2$. Расплав хлорида

магния, после разделения продуктов реакции и его очистки, возвращается на электролиз. Степень использования магния в этом случае составляет 65 %.

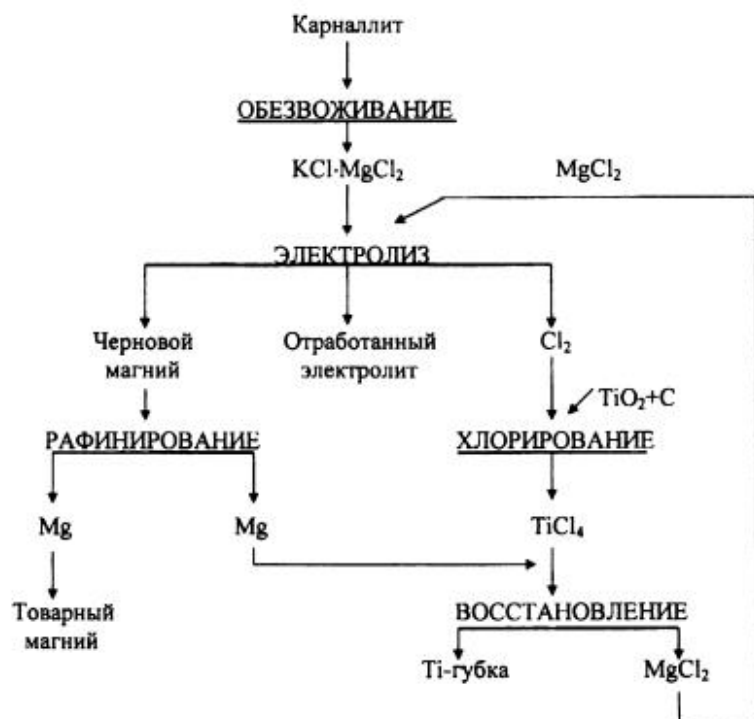


Рисунок 2 – Схема производства титана магнетермическим способом

По такой схеме работают титано-магниевые комбинаты в странах СНГ (Березниковский в России, Усть-Каменогорский в Казахстане, Запорожский в Украине) [9].

Целесообразность использования той или иной технологической схемы электролиза магния определяется в первую очередь её техникоэкономической эффективностью. При этом выбор технологии зависит от характера и стоимости исходного сырья, стоимости энергоресурсов на месте расположения магниевое предприятия, наличия транспортной инфраструктуры, возможности вовлечения в промышленную переработку побочных продуктов электролиза - газообразного хлора и отработанного электролита, а также экологической безопасности производства.

1.3 Физико-химические свойства электролита магниевой ванны

Физико-химические свойства чистого расплавленного хлористого магния (сравнительно высокая температура плавления, низкая электропроводность и др.) таковы, что электролиз его технически и экономически не целесообразен. Практически проводят электролиз смеси хлористого магния с хлористым калием, натрием и кальцием.

При карналлитовой схеме производства электролит состоит из трех компонентов: MgCl_2 , KCl и NaCl . При хлормagneйевой или смешанной схемах применяют четырехкомпонентный электролит, содержащий, кроме указанных выше солей, также CaCl_2 . В обоих случаях в электролите содержится некоторое количество примесей (влага, MgO , MgSO_4 , FeCl_3 и др.), которые попадают в него с исходным сырьем. Электролит содержит также специально вносимые добавки CaF_2 , NaF и др.

Таким образом, электролит магниевой ванны представляет собой сложную систему из разных веществ, которые различным образом определяют его физико-химические свойства, существенным образом влияющие на ход и показатели электролиза. Для сознательного управления техническим электролизом и выбора оптимальных его условий необходимо знать эти свойства применяемого электролита и их влияние на ход и технические показатели процесса.

Измерения электропроводности указывают на наличие в расплаве химических соединений состава $2\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ и $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$. Наличие этих химических соединений обуславливает ряд свойств электролита, в частности повышение напряжения его разложения [10].

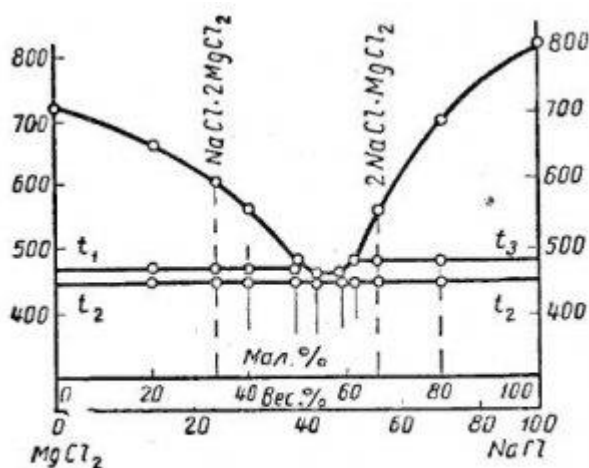


Рис. 133. Диаграмма плавкости системы $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ (по Г. А. Абрамову).

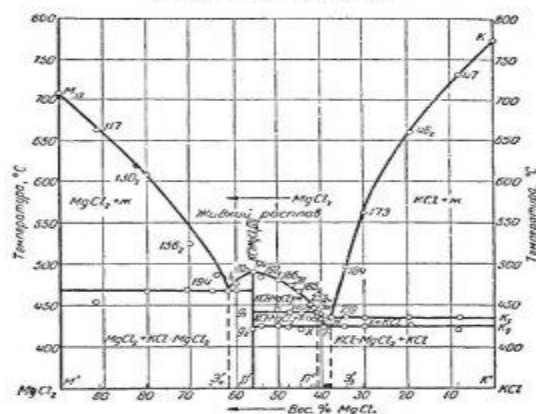


Рис. 134. Диаграмма плавкости системы $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ (по А. Н. Иванкову).

Рисунок 3 – Диаграмма плавкости системы

Плавкость. Основные компоненты электролита имеют следующие температуры плавления: MgCl_2 — 718°C , KCl — 768°C , NaCl — 800°C и CaCl_2 — 774°C .

Смеси этих солей имеют более низкую температуру плавления, чем каждая соль в отдельности. Электролиз расплавленных солей стремятся проводить при возможно более низкой температуре, так как при этом уменьшаются обратные реакции, ведущие к потере металла, и упрощается конструкция электролизера. Несколько уменьшается также расход энергии, но при слишком низкой температуре уже приходится считаться с увеличением сопротивления электролита [11].

Температура плавления двойных и тройных смесей, а также систем с большим количеством компонентов, может быть определена из диаграммы плавкости соответствующих систем. Диаграммы состояния строятся по данным термического анализа. Они позволяют определить температуру плавления при различном соотношении солей в смеси, а также условия, при которых может происходить выпадение кристаллов одного из компонентов.

На основании диаграммы плавкости судят также о наличии твердых растворов, эвтектических смесей или химических соединений в твердой фазе. На рис. 3 приведены диаграммы плавкости двойных систем: NaCl — MgCl_2 и KCl — MgCl_2 , а на рис. 4 тройных систем: KCl — NaCl — MgCl_2 и KCl — MgCl_2 — CaCl_2 .

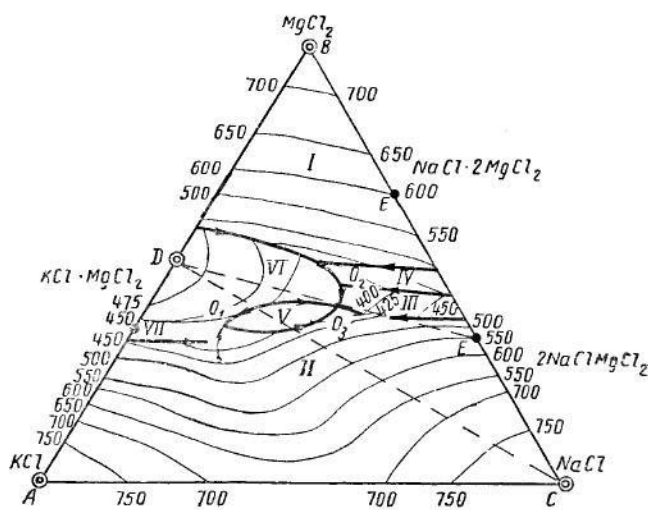


Рис. 135. Диаграмма плавкости системы KCl — NaCl — MgCl_2 (по Г. А. Абрамову).

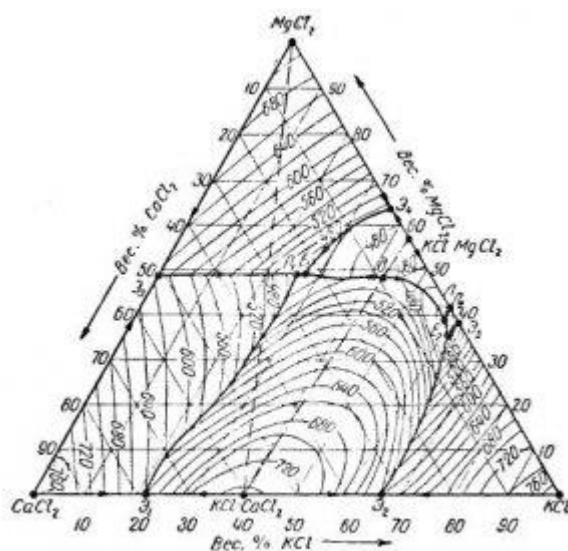


Рис. 136. Диаграмма плавкости системы $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$ (по А. И. Павлову).

Рисунок 4 – Диаграмма плавкости ситемы

На рис. 4 приведена диаграмма плавкости четверной системы $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$ при постоянном содержании 10 % MgCl_2 .

Из приведенных диаграмм плавкости наглядно видно, как температура плавления электролита зависит от его состава. Сравнивая температуры плавления чистых солей с температурой плавления смесей из двух, трех и четырех компонентов, мы видим, что соответствующим подбором состава тройной или четверной смеси можно получить электролиты, плавящиеся при температуре 450—500° С, т. е. значительно ниже температуры плавления MgCl_2 , что существенно облегчает техническое проведение процесса электролиза.

Плотность. Плотность электролита зависит от его состава и понижается (при постоянном составе) с повышением температуры. Зависимость удельного веса от температуры выражается формулой

$$dt = d0 - \alpha (t - t0) \quad (1)$$

где: dt — плотность при температуре t , г/см³;

$d0$ — плотность, измеренная при температуре $t0$, г/см³;

α — температурный коэффициент удельного веса (уменьшение удельного веса при повышении температуры на 1°С).

По данным В.П. Машовца и З.Ф. Лундикой, плотность трехкомпонентного электролита $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2$ возрастает с повышением концентрации MgCl_2 .

Вязкость основных компонентов электролита составляет (в сантипуазах): NaCl —1,44 (при 821° С), KCl —1,30 (при 810° С), MgCl_2 —4,69 (при 751° С), CaCl_2 —492 (при 800° С).

По данным Х.Л. Стрельца, В.Н. Жлудневой и И.Л. Резникова, вязкость четырехкомпонентного электролита $KCl - NaCl - MgCl_2 - CaCl_2$ с постоянным содержанием 10 % $MgCl_2$ значительно возрастает с повышением концентрации $CaCl_2$.

В электролите, не содержащем $CaCl_2$ (трехкомпонентный электролит), вязкость повышается с увеличением концентрации $NaCl$.

Аналогично влияет $NaCl$ на вязкость и в четырехкомпонентном электролите, содержащем не более 10 % $CaCl_2$. При концентрации выше 10 % $CaCl_2$ в четырехкомпонентном электролите вязкость его повышается с увеличением концентрации KCl [12].

Вязкость всех электролитов резко понижается с повышением температуры.

Поверхностное натяжение. Различают поверхностное натяжение электролита на границе с газовой фазой (воздух), на границе с жидкой фазой (расплавленный магний) и на границе с твердой фазой (поверхность электродов, футеровки и т. п.).

Поверхностное натяжение трехкомпонентного электролита на границе с газовой фазой изучено О.Г. Десятниковым.

Поверхностное натяжение тройной системы на границе с газовой фазой повышается по мере увеличения концентрации $NaCl$ и понижается по мере увеличения концентрации $MgCl_2$.

Поверхностное натяжение четырехкомпонентного электролита с постоянным содержанием 10 % $MgCl_2$ на границе с газовой фазой изучено Х.Л. Стрельцом и О.Г. Десятниковым. Установлено, что в этой системе поверхностное натяжение отдельных солей возрастает в следующем порядке:



Поверхностное натяжение электролита значительно возрастает с увеличением содержания $NaCl$. Увеличение содержания $CaCl_2$ от 0 % до 30—40 % при постоянном отношении $NaCl:KCl$ практически не влияет на величину поверхностного натяжения. При дальнейшем увеличении концентрации $CaCl_2$ поверхностное натяжение резко возрастает.

Поверхностное натяжение компонентов электролита на границе с твердой (графит, сталь, шамот) и жидкой (расплавленный свинец) поверхностями исследовали А.И. Беляев и Е.А. Жемчужина. Ими установлено, что в двойных системах, составленных из хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов, хлориды щелочных металлов уменьшают поверхностное натяжение, на границе с твердой поверхностью.

Повышенная концентрация $MgCl_2$, $CaCl_2$, а также $BaCl_2$ способствует повышению поверхностного натяжения электролита на границе с твердой поверхностью и расплавленным свинцом.

Упругость и состав рара. При температуре электролиза хлористый магний и другие компоненты электролита обладают значительной

упругостью пара. Вследствие этого часть электролита испаряется; пар увлекается в хлоропровод и конденсируется в виде тонкодисперсного порошка. По данным упругости и состава пара электролита можно предвидеть условия испарения электролита и конденсации его паров, определять потери электролита с возгоном и расход энергии на испарение.

По данным В. Суходского и И. Нарышкина, упругость пара KCl , $NaCl$ и $MgCl_2$ при температуре $C\ 750^\circ$ соответственно составляет 0,342, 0,367 и 1,90 мм рт. ст. Отсюда видно, что наиболее летучим компонентом тройного электролита является хлористый магний.

Электропроводность. Электропроводность электролита зависит от его состава и температуры. Выбор состава электролита должен производиться с учетом его электропроводности. Данные об электропроводности электролита необходимы ДЛЯ расчета электролизеров. Удельная электропроводность чистых компонентов электролита при температуре $800\ ^\circ C$: $MgCl_2$ — 1,12, $CaCl_2$ — 2,02, KCl — 2,33, $NaCl$ — 3,57 обр. ом см.

Электропроводность смеси солей зависит от состава и повышается с увеличением содержания более электропроводных солей [13].

Электропроводность трехкомпонентного электролита повышается с температурой и с увеличением содержания $NaCl$. Повышение содержания $MgCl_2$ приводит, наоборот, к понижению электропроводности.

Содержание KCl и $CaCl_2$ сказывает такое же влияние на электропроводность, как и $NaCl$, но в меньшей степени. Удельная электропроводность трехкомпонентного электролита равна 1,4—1,5 обр. ом см, а четырехкомпонентного — 1,85—2,15 обр. ом см (при температуре $C\ 720^\circ$).

Растворимость магния в электролите. Растворимость магния в расплавленном хлористом магнии и его смесях с хлоридами щелочных металлов невысока. В условиях технического электролиза относительно небольшое количество магния находится в соприкосновении с большим объемом электролита и поэтому абсолютное значение количества магния, переходящего в раствор, может достигать значительной величины.

По данным А.И. Журина, наибольшей растворимостью магний обладает в чистом расплавленном $MgCl_2$ (0,3 %). В смесях $MgCl_2$ с $NaCl$ и KCl растворимость магния значительно ниже (сотые доли процента). Этот опытный факт подтверждает известное правило, согласно которому металл обладает наибольшей растворимостью в своей расплавленной соли и почти не растворяется в солях других металлов.

Существуют две точки зрения относительно характера растворимости магния в электролите. Согласно одному взгляду, магний образует в расплаве истинный или коллоидный раствор (так называемый металлический туман). Вторая точка зрения состоит в том, что магний растворяется с образованием химического соединения низшей валентности $MgCl$ (субхлорида). От степени растворимости металла в электролите в известной степени зависят потери металла при электролизе. Следует учесть, что при значительной

циркуляции даже небольшая растворимость металла в электролите может привести к крупным потерям металла.

1.4 Теоретические основы электролитического получения магния

Физико-химические свойства компонентов электролита для получения магния

Для получения магния электролитическим путём из расплавов к электролиту предъявляются следующие требования:

- по возможности он должен иметь низкую температуру плавления;
- его плотность должна быть выше плотности расплавленного магния;
- он должен быть мало подвержен гидролизу;
- он должен быть труднолетучим;
- вязкость электролита должна быть низкой;
- он должен содержать минимальное количество примесей;
- он должен обладать высоким поверхностным натяжением на границах расплав-воздух и металл-электролит.

Всем этим требованиям отвечают смеси расплавленных хлоридов Mg, Na, K и Ca [14].

Для практических целей исследующие электролиты, составы и свойства которых приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы и свойства хлоридных электролитов при 700 °С.

Электролит	Состав, %				$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\eta \cdot 10^3, (\text{н} \cdot \text{с})/\text{м}^2$	$\chi, \text{Ом} \cdot \text{см}^{-1}$
	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂				
Калиевый	5-15	70-78	12-16	0-2	650	1,6	1,35	1,83
Калиево-натриевый	8-20	38-44	38-44	4-6	625	1,63	1,59	2,10
Натриево-калиевый	8-20	0-10	35-45	30-40	575	1,78	2,22	2,0
Натриевый	25	-	45-60	12-25	650	1,66	1,9	2,23

В последнее время рекомендуется введение в электролит таких компонентов как BaCl₂ и LiCl.

Физико-химические свойства компонентов хлоридного расплава приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические свойства компонентов хлоридного расплава

Компонент	Mg	MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂
Температура плавления, °C	651	718	768	800	774
Плотность, г/см ³ (750 °C)	1,57	1,68	1,449	1,547	2,049
Вязкость, (Н·с)/м ² (810 °C)	-	4,12* 10 ⁻³	1,30*10 ⁻³	1,49*10 ⁻³	4,99*10 ⁻³
Электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ (C 800°)	-	1,17	2,42	3,57	2,02
Поверхностное натяжение, Дж/м ² (800 °C)	-	128*10 ⁻³	95*10 ⁻³	115*10 ⁻³	158*10 ⁻³
Давление насыщенного пара, мм рт. ст (750 °C)	-	19	-,342	0,357	0
Напряжение разложения, В (800 °C)	-	2,53	3,29	3,15	3,24

Хотя температуры плавления чистых хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов выше, чем температура плавления MgCl₂, их совместное добавление приводит к образованию легкоплавких соединений и эвтектик. Это позволяет существенно снизить температуру смеси до 690 – 710 °C. При этой температуре магний в расплаве будет находиться в жидком состоянии

Плотности MgCl₂, KCl и NaCl незначительно отличаются от плотности MgCl₂. Для улучшения расслоения солевого и металлического расплавов плотность электролита должна быть выше, чем плотность жидкого магния. Поэтому в качестве утяжелителя расплав в электролит вводят CaCl₂.

Вязкость расплавленного хлорида при температуре C 810° составляет 4,12 спз, что значительно выше вязкости калия и натрия. Поэтому добавление этих солей в электролит снижает вязкость расплава. Хотя CaCl₂ имеет большую вязкость, Преобладающее влияние на величину вязкости расплава оказывают KCl и NaCl. Поэтому вязкость электролитов для электролиза магния не превышает 2,22 спз. Низкая вязкость расплава способствует лучшему расслоению солевой и металлической фаз.

Хлористый магний имеет относительно низкую электропроводность. Добавление хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов повышают электропроводность расплава, что способствует уменьшению падения напряжения в электролите, а, следовательно, повышению выхода по току

Поверхностное натяжение компонентов расплава имеет большое значение в процессе электролиза магния. При получении магния важно

достичь высокого поверхностного натяжения на границе воздух-электролит. При высоком напряжении на этой границе расплав электролита, всплывающий магний не в состоянии порвать плёнку расплава и таким образом изолируется от воздуха. Для поддержания высокого поверхностного натяжения на границе расплав-воздух необходимо поддерживать повышенную концентрацию хлорида магния в расплаве, так как хлориды калия и натрия снижают это поверхностное натяжение. Добавление CaCl_2 к расплаву способствует повышению поверхностного натяжения на границе воздух – электролит [15].

Желательно поддержание высокого поверхностного натяжения также на границе катод-электролит, что способствует образованию крупных капель магния. В качестве катода при электролизе магния используется сталь. Плохое смачивание электролитом поверхности катода способствует удержанию капель магния на поверхности катода и их сливанию в крупные капли. На процесс сливания капель благоприятно влияют добавки CaCl_2 и CaF_2 . Крупные капли магния быстрее всплывают на поверхность и облегчают образование слоя магния на поверхности расплава.

Наиболее летучим компонентом расплава для электролиза магния является хлорид магния. Добавки KCl , NaCl и CaCl_2 к электролиту снижают упругость паров MgCl_2 .

Под напряжением разложения понимается минимальное напряжение между электродами, при котором процесс электролиза протекает с заметной скоростью. Теоретическое напряжение разложения MgCl_2 может быть рассчитано по изменению энергии Гиббса для реакции:



$$U_{\text{н.р.}} = \frac{\Delta G_T^0}{zF} \quad (4)$$

где: $U_{\text{н.р.}}$ – напряжение разложения, В;
 ΔG - изменение энергии, Дж;

Термодинамический расчёт даёт следующую зависимость напряжения разложения от температуры:

$$U_{\text{н.р.}} = 2,698 - 0,32(t - 798) \quad (5)$$

Из приведённых в таблице 6.2 величин напряжений разложения видно, что при электролизе на катоде в первую очередь будут разряжаться ионы магния. Вероятность разряда других ионов маловероятна. Однако по мере снижения концентрации MgCl_2 в расплаве в процессе электролиза возможность разряда других ионов и, в первую очередь, натрия возрастает.

Эту опасность предупреждают, периодически удаляя отработанный электролит, обогащённый солями этих металлов, и добавлением в электролизёр новой порции безводной соли хлорида магния [16].

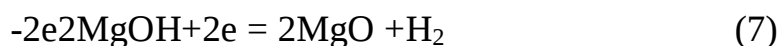
1.5 Процессы, протекающие при электролизе расплавов для получения магния

1.5.1 Катодные процессы и анодные процессы

Основным процессом, протекающим на катоде при электролитическом получении магния, является процесс разряда ионов магния:



Поскольку температура плавления магния ниже температуры электролита, он выделяется на катоде в жидком состоянии. Жидкий магний достаточно хорошо смачивает поверхность стального катода и растекается по нему более или менее сплошным слоем. Поэтому дальнейший разряд ионов магния происходит на поверхности жидкого магния. По мере накопления жидкий магний формируется в крупные капли, которые отрываются от катода и всплывают. Хорошее смачивание поверхности катода магнием является важнейшим условием для благоприятного течения процесса электролиза. В расплавленном карналлите всегда содержатся водород содержащие ионы, в частности ион MgOH , которые могут разряжаться на катоде вместе с ионами магния:



Эта реакция крайне не желательна, так как оксид магния остаётся на катоде в виде плёнки и приводит к ухудшению смачивания катода жидким магнием. Развитие этой реакции обычно происходит в начальный период электролиза [17].

При снижении концентрации MgCl_2 в расплаве до 5-7 % на катоде может происходить разряд ионов щелочных и щелочно-земельных металлов и в первую очередь ионов натрия:



В целом это приводит к снижению выхода по току. Поэтому концентрацию MgCl_2 в расплаве поддерживают в пределах 10-12 % (масс.). Основной реакцией, которая протекает на графитовом аноде, является разряд ионов хлора:



Газообразный хлор мало растворяется в электролите и в виде пузырьков удаляется из ванны.

Если капли магния попадают в анодное пространство, то неизбежен процесс окисления магния:



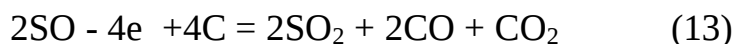
Магний может находиться в расплаве в виде субсоединения MgCl , которое диссоциирует с образованием одновалентных ионов магния:



Одновалентный ион магния легко окисляется на аноде



Даже при незначительной примеси сульфатов ионы SO легко разряжаются на аноде:



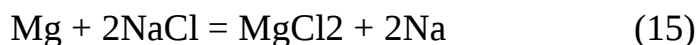
1.5.2 Реакции, протекающие в электролите

В процессе электролиза магния помимо электродных в расплаве протекают побочные процессы [18].

Так имеет место растворение металлического магния в электролите, которое может происходить, как за счёт образования субсоединений



так и за счёт обменной реакции



Возможно также физическое растворение магния в электролите по реакции:

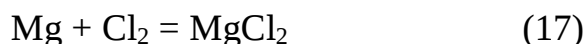


Растворимость металлического магния в расплаве незначительна (Таблица 4)

Таблица 4 – Растворимость магния в расплавах хлоридов металлов

Растворитель	Температура, С	Растворимость, %(масс.)	Растворитель	Температура, С	Растворимость, %(масс.)
MgCl ₂	800	0,23	MgCl ₂ ·KCl	840	0,13
	1000	0,32		1000	0,14
KCl	900	0,02	MgCl ₂ ·NaCl	1050	0,16
NaCl	900	0,02		1050	0,21

Металлический магний может взаимодействовать с растворённым в электролите хлором:



Если плавающий поверх электролита металлический магний будет контактировать кислородом воздуха, то он будет окисляться:



Находящийся в расплаве сульфат магния может взаимодействовать с металлическим магнием по реакции:



Протекание последней реакции нежелательно, так как образующаяся элементарная сера в виде полимера Sn абсорбируется на катоде и пассивирует его. Поэтому концентрация ионов SO не должна превышать 0,065 %.

Побочные процессы, протекающие в электролите, приводят к образованию шлама, который осаждается на дне электролизёра. Пропитанный солями электролита шлам представляет собой вязкую массу чёрного или тёмно-бурого цвета. Твёрдая составляющая шлама состоит в основном из оксидов Mg, Al, Si, Fe. В ней содержится примерно 70-90 % MgO.

1.5.3 Влияние различных факторов на выход потока

Снижение выхода по току для магния так ли иначе связано с потерями магния. Поэтому факторы, влияющие на выход по току, это в сущности причины тех или иных потерь магния в процессе электролиза [19].

На выход по току оказывает влияние температура. С увеличением температуры выход по току уменьшается. Это обусловлено следующими факторами:

— с повышением температуры укоряется протекание реакций, которые сопровождаются потерями магния;

— с увеличением температуры повышается давление паров компонентов электролита и продуктов электролиза, что приводит к увеличению потерь магния;

— повышение температуры способствует сближению плотностей расплава и жидкого магния, что затрудняет разделение металлической и солевой ваз и увеличивает потери магния с отработанным электролитом.

По этим причинам в процессе электролиза поддерживается температура 690-710 °С.

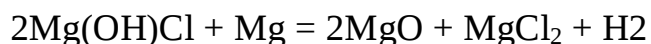
С увеличением плотности тока и межполюсного расстояния выход по току увеличивается. Повышение плотности тока приводит к увеличению абсолютной массы металла. Потери металла за это время возрастают значительно медленнее, чем прирост массы металла.

Увеличение межполюсного расстояния уменьшает вероятность попадания металлического магния в анодное пространство, а, следовательно, его контакта с хлором. С другой стороны увеличение межполюсного расстояния и плотности тока связано с увеличением расхода электроэнергии. Поэтому между плотностью тока и межполюсным расстоянием существует оптимальное соотношение. В процессе электролиза поддерживается плотность тока 0,4-0,45 А/см² и межполюсное расстояние 8-10 см.

На выход по току оказывает влияние глубина погружения анода, которая определяет условия циркуляции электролита в ванне. Увеличение глубины погружения анода в определенных пределах повышает выход по току. На практике глубина погружения анода составляет 100 -120 см.

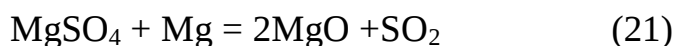
Примеси, содержащиеся в электролите, оказывают существенное влияние на выход по току. Увеличение концентрации таких примесей как H₂O, MgSO₄, FeCl₃, B₂O₃ отрицательно влияет на выход по току.

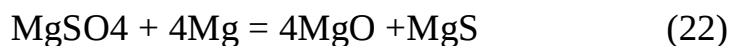
Влага присутствует в электролите в виде соединения Mg(OH)Cl, которое снижает выход по току за счёт разряда ионов Mg(OH) и способствует образованию шламов за счёт образования оксида магния по реакциям:



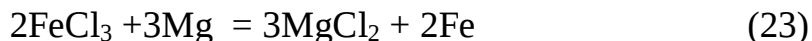
Аналогичное действие оказывает оксид B₂O₃, который попадает в электролит при получении хлорида магния из морской воды.

Сульфат магния снижает выход по току за счёт протекания реакций взаимодействия с металлическим магнием с образованием нежелательного оксида магния:





Даже небольшие количества примеси FeCl_3 значительно снижают выход по току за счёт протекания реакции восстановления хлорного железа металлическим магнием:



1.6 Производство магния-сырца

Электролизное отделение входит в структуру цеха №1, одного из основных цехов АО «Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат», расположенного в городе Усть-Каменогорске Республики Казахстан, и предназначено для получения магния-сырца методом электролиза расплава солей, используемого для дальнейшего производства магния-восстановителя и затем магния в слитках [20].

Отделение в составе цеха №1 принято в эксплуатацию в 1965 году. Производство магния-сырца осуществляется методом электролиза хлористого магния в расплаве хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с последующим его рафинированием двумя способами: с применением карналлитовой и хлормagneйской схем питания электролизеров

Цех состоит из следующих внутривидовых подразделений:

Карналлитовое отделение, электролитное отделение и электролизное отделение

Основным технологическим оборудованием, определяющим производительность цеха, являются электролизеры.

Выпускаемый на АО «УКТМК» магниевый-сырец должен соответствовать требованиям настоящего регламента

Хлор-газ анодный, передаваемый потребителям, должен соответствовать требованиям ВТС ТМК-03 [21].

1.6.1 Нормативные ссылки

ГОСТ 851.3	Магниевый сырец
ГОСТ 851.10	Магниевый сырец
ГОСТ 1779-83	Шнуры асбестовые. Технические условия
ГОСТ 2184-2013	Кислота серная техническая. Технические условия
ГОСТ 32144-2013	Электрическая энергия. Совместимость технических средств электромагнитная. Нормы качества электрической энергии в системах электроснабжения общего назначения
ГОСТ 29219-91	Концентраты плавленого шпата кислого и

	керамические. Технические условия.
СТ РК ГОСТ Р 51574-2003	Соль поваренная пищевая. Технические условия.
ВТС ТМК-03	Хлоргаз анодный
ВТС ТМК-04	Соль поваренная.
ВТС ТМК-05	Карналлит безводный.
ВТС ТМК-23	Магний хлористый титанового производства.
СК ТМК-22-01-19	Схема аналитического и технологического контроля

Характеристики используемых в технологии производства магния-сырца сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов приведены в таблице 5.1 [22].

1.6.2 Требования к характеристикам основного оборудования

Характеристика основного технологического и вспомогательного оборудования приведена в таблице 6.1 [23].

1.6.2.1 Электролизеры

Основными технологическими агрегатами производства магния-сырца являются бездиафрагменные электролизеры с верхним вводом анодов. Электролизер состоит из стального кожуха, футеровки, имеет отделение электролитических ячеек и продольную сборную ячейку для магния, разделенные между собой арочной перегородкой с переточными U-образными каналами (рис. 4).

Стальной катод устанавливается с выводом контактных хвостовиков через заднюю стенку электролизера. Токоподвод к катоду осуществляется по алюминиевым пакетам от магистрального шинпровода. Аноды устанавливаются сверху, через анодное перекрытие. Рабочие поверхности расположены перпендикулярно продольной оси сборной ячейки. Электролизер снабжен фронтальным сантехническим отсосом, расположенным на передней стенке или в перекрытии электролизера. В перекрытие встроены патрубки анодного отсоса хлора. Патрубки соединяются коллектором, а коллектор с хлоропроводами [24].

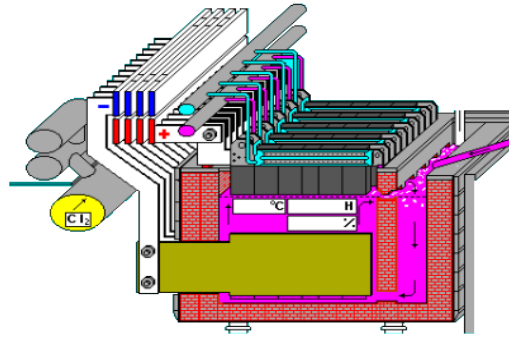


Рисунок 5 – Схема электролизера

Таблица 5 - Характеристики сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов

Наименование сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов	Стандарт (национальный, межгосударственный), технические условия, регламент или стандарт АО «УТМК»	Показатели, обязательные для проверки и нормируемые значения	Краткое описание
1	2	3	4
Магний хлористый титанового производства	ВТС ТМК-23	MgCl_2 , %, не менее 99,0 Ti , %, не более 0,01 MgO , %, не более 0,55 Fe , %, не более 0,015	Химическая формула – MgCl_2 . Молекулярная масса – 95,2. Температура плавления – 713°C, температура кипения 1412°C. Не токсичен, не пожароопасен, не взрывоопасен. Очень гигроскопичен. Перевозка в ковшах в расплавленном состоянии из цеха №3 (из аппаратов восстановления титана), механизированная заливка в электролизеры.

Продолжение таблицы 5

Карналлит безводный	ВТС ТМК-05		Химическая формула – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$. Молекулярная масса – 169,8. Температура плавления 487°C. Не токсичен, не пожароопасен, не взрывоопасен. Перевозка из карналлитового хлоратора в ковшах, механизированная заливка в электролизеры.	
Безводный карналлит, марка А		MgCl ₂ , %, не менее 50		
		MgO, %, не более 0,8		
		C, %, не более 0,08		
Безводный карналлит, марка Б		MgCl ₂ , % не менее 48		
		MgO, %, не более 0,8		
		C, %, не более 0,08		
Температура плавления при сливе в ковш		°C, не ниже 700		
Концентрат плавиково-шпатовый металлургический	ГОСТ 29219	Фтористый кальций, диоксид кремния, сера, углекислый кальций	Химическая формула – CaF_2 . Молекулярная масса – 78,1. Температура плавления 1360°C. Токсичен. Класс опасности 3. Не пожароопасен, не взрывоопасен. Применяется как компонент электролита.	Перевозка в биг-бэгах, загрузка в электролизеры вручную.

Продолжение таблицы 5

Соль поваренная	ВТС ТМК-04 СТ РК ГОСТ Р 51574 или условия контракта		Химическая формула – NaCl. Молекулярная масса - 58,4. Не токсична, не пожароопасна, не взрывоопасна. Содержание в расплаве электролита не менее 70%	Транспортировка железнодорожным и автомобильным транспортом, механизированная выгрузка и загрузка в электролизеры и солевую печь.	
Кислота серная	ГОСТ 2184	не менее	80%	Химическая формула – H ₂ SO ₄ . Молекулярная масса – 98,1. Токсична. Негорюча. Не пожароопасна, не взрывоопасна, при соприкосновении с водой бурная реакция с большим выделением тепла, паров и газов Класс опасности 2.	Перевозится в специальных цистернах. Применяется в качестве рабочей среды для хлорного компрессора.

Продолжение таблицы 5

Шнур асбестовый	ГОСТ 1779	Поврежденные нити, максимальная доля влаги не более 3% или 4,5 %	Волокнистый эластичный материал с сердечником.	Применяют в качестве уплотнительной прокладки анодов электролизера и при соединении технологических труб и патрубков вакуум-ковшей.
Аноды графитовые	Сертификат качества	Аноды АВ 150*1323*2130	УЭС мах 6,5мкОм*м УЭС мин 5,3мкОм*м	Применяются в электролизерах в качестве положительных электродов
Футеровочный материал	ГОСТ 390-2018 ГОСТ 8691-2018	Кирпич шамотный	Огнеупорность от 1960°C Пористость открытия до 24% Предел прочности при сжатии от 20,0 Н/мм ² Температура начала размягчения от 1300°C	Применяются в электролизере в качестве материала для кладки

Продолжение таблицы 5

Вода охлаждающая химически очищенная	Правила технической эксплуатации электрических станций 2015 г	Электроспротивление не более 80 мксм/м	Поставка деаэрированной воды (ХОВ) производится по трубопроводу Ду 57 от Согринской ТЭЦ	Применяют в системе водяного охлаждения оборудования (головок анодных блоков электролизеров) подача ХОВ осуществляется насосами НКУ140,250
Электроэнергия (ток переменный, ток постоянный)	ГОСТ 32144	Частота переменного тока – 50 Гц. Отклонение от номинального напряжения «+ -» 5%	Электроснабжение постоянным током электролизеры осуществляются по шинопроводу от ППП-1,2 цеха №7	Переменный ток используется для сушки электролизеров и электропитания вспомогательного оборудования
Воздух сжатый осушенный	ТРТМК-28-04	Рабочее давление от 5 кгс/см ² до 6,2 кгс/см ² . Содержание влаги не более 0,1 мл гр/литр	Поставка осушенного воздуха в цех осуществляется от турбокомпрессорной станции цеха №7 по трубопроводу	Работа пневмошунтов, приборов КИПиА, пневмоинструмента

Таблица 6.1 – Характеристики основного технологического и вспомогательного оборудования

Наименование оборудования	Краткая характеристика оборудования и завод-изготовитель	Ремонт		
		Вид	Периодичность, ч	Продолжительность, ч
Электролизер 190/250	АО «УКТМК», г. Усть-Каменогорск Верхний ввод анодов с водяным охлаждением, бездиафрагменный, клиновые сварные катоды, сборная ячейка для магния, механизированная выборка шлама. Сила тока от 190 до 250 кА. Размеры 6850х3190х4200 мм	ТО	730 6935 34560	4 48 960
Вакуум-ковш для: - выборки металла, - удаления отработанного электролита из электролизера	Стальной кожух футерованный внутри огнеупорным материалом. Внутри установлен стальной тигель	ТО	365 1460 -	6 16 -
Миксер для разогрева вакуум-ковшей	Футерованная огнеупорным материалом емкость, заполненная рабочим электролитом (температура расплава от 700°C до 780°C) и разогреваемая переменным током	ТО	730 8760 17520	2 16 160
Миксер для сбора отработанного электролита	АО «УКТМК», г. Усть-Каменогорск Миксер выполнен из железобетонного кожуха и шамотной кладки. Полезная ёмкость миксера 18 т. Размеры 6970х3270х3360 мм.	ТО	730 8760 17520	2 16 160

Продолжение таблицы 6

Миксер для отстоя ШЭС хлор-магниевого производства	АО «УКТМК», г. Усть-Каменогорск Миксер состоит из стального кожуха футерованного огнеупорным материалом, трех камер разделенных между собой перегородками с переточными каналами (температура электролита от 700°С до 800°С)	ТО	730 2920 17520	2 24 360
Система водяного охлаждения СВО):	- бак-сепаратор - АВМы, - теплообменники, - насосы для перекачивания ХОВ - система трубопроводов ХОВ с запорной арматурой.	ТО	Проводятся отдельно по агрегатам согласно графику ППР прочего оборудования	
Рукавный фильтр (хлорный)	Цилиндрический металлический корпус с фильтрующими рукавами	ТО	730 8760 70080	24 72 730
Сборный хлоропровод, оборудованный скребком	Трубопровод Ø 650 собранный из отдельных чугунных царг с установленным внутри складывающимся скребком. Скребок с раскрытыми лопатками протягивается к пересыпному устройству при возвращении в исходное положение лопатки складываются.	ТО	730 4380 26280	6 24 120
Транспортеры для подачи возгонов солей из хлоропровода в бак для растворения	Цепной транспортер с лопатками	ТО	730 4380 26280	6 24 120
Насос подачи кислых стоков	Насос для перекачки кислых стоков.	ТО	2190 26280 -	4 15 -

Продолжение таблицы 6

Компрессор РЖК-1800 (хлорный)	Оснащен кислотоотделителем и холодильником со змеевиком. Рабочая жидкость – серная кислота	ТО	730 1460 -	8 24 -
Трансформатор ОСЗ-250/0,5	Мощность 96 – 250 кВА Напряжение низкой стороны 27 – 71 В Сила тока высокой стороны 250 – 660 А Напряжение высокой стороны 380 В.	ТО	- 4380 21900	- 15 70

1.6.2.2 Вакуум-ковши.

Вакуум-ковш представляет собой стальной кожух футерованный внутри огнеупорным материалом и вставленным в него стальным тиглем. Перед работой вакуум-ковши разогревают в миксерах путем 3-5-кратной заправки электролита из миксера в ковш, выдерживания электролита в ковше от 5 до 15 минут и последующего слива электролита в миксер [25].

Принципиальные аппаратурно-технологические схемы приведены на рисунках 2 и 3.

1.6.3 Описание и требования к режимным параметрам производственного процесса по операциям

1.6.3.1 Физико-химические основы процесса

Производство магния-сырца осуществляется методом электролиза магния хлористого в расплаве хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с последующим его рафинированием. Под воздействием постоянного тока на катоде разряжаются только катионы Mg^{2+} по электрохимической реакции



Основной реакцией, которая протекает на графитовом аноде, является разряд ионов хлора:



В процессе электролиза магний получают в жидком виде. Поскольку температура плавления магния ниже температуры электролита, он выделяется на катоде в жидком состоянии. По мере накопления жидкий магний формируется в крупные капли, которые отрываются от катода и всплывают. Хорошее смачивание поверхности катода магнием является важнейшим условием для благоприятного течения процесса электролиза [26].

Газообразный хлор, выделяющийся на аноде, мало растворяется в электролите и в виде пузырьков удаляется из ванны.

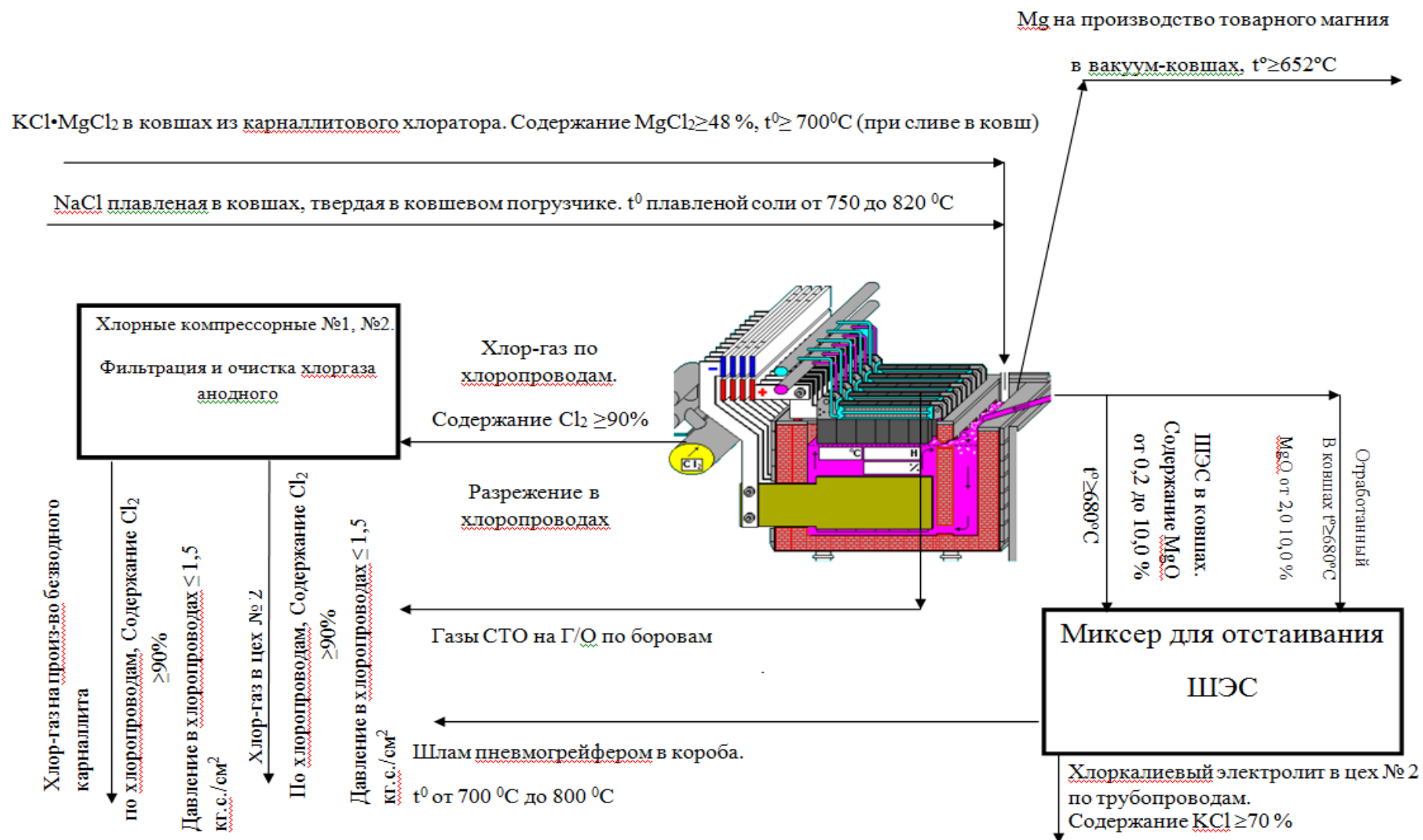


Рисунок 6 - Аппаратурно-технологическая схема производства магния-сырца на электролизерах карналлитовой схемы питания

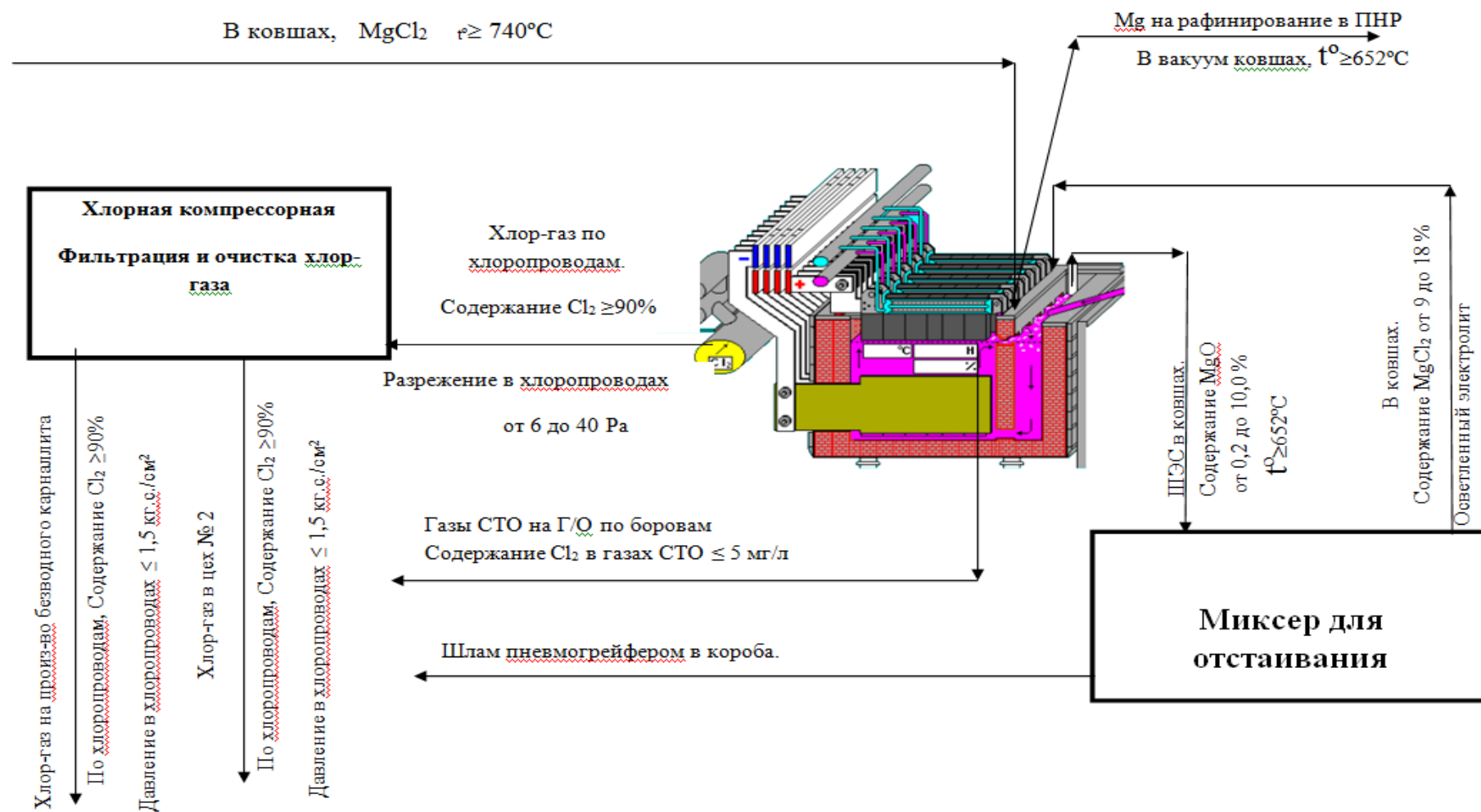


Рисунок 7 - Аппаратурно-технологическая схема производства магния-сырца на электролизерах хлормagneйевой схемы питания

1.6.3.2 Описание технологии производства магния-сырца

Питание электролизеров осуществляется двумя видами сырья: безводным карналлитом, полученным на переделе обезвоживания карналлита, и магнием хлористым титанового производства.

Соответственно имеются две схемы питания электролизеров:

- 1) карналлитовая;
- 2) хлормagneзевая.

Карналлитовая схема питания.

Под действием постоянного тока, подаваемого на электроды электролизера, входящий в состав поступающего из безводного карналлита магний хлористый разлагается на металлический магний и газообразный хлор.

Для качественного слияния в компактную массу выделяющегося на катодах магния и лучшего его отделения от электролита, в последний вводится фтористый кальций в виде порошка плавленого-шпатового концентрата.

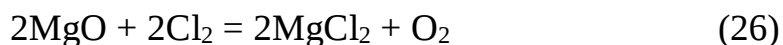
Расплавленный магний собирается на поверхности электролита, откуда выбирается вакуум-ковшами и поставляется в ПНР.

Образуемый хлор по системе хлоропроводов откачивается хлорными компрессорами и поставляется по хлоропроводам потребителям (цеху №2 и цеху №1)

По мере протекания процесса электролиза концентрация магния хлористого в электролите постепенно понижается, одновременно снижается уровень электролита, вследствие удаления продуктов электролиза (хлора, магния). Поддержание необходимой концентрации магния хлористого и сохранение рабочего уровня электролита в электролизере обеспечивается периодической заливкой безводного карналлита [27].

В состав безводного карналлита поступающего из карналлитового хлоратора, кроме магния хлористого, входят хлористый калий, хлористый натрий, хлористый кальций, оксид магния и другие примеси. Изменяющиеся в процессе электролиза содержащиеся в составе безводного карналлита хлористый калий, хлористый натрий и хлористый кальций являются балластными солями, которые по мере накопления в электролизере необходимо удалять.

Оксид магния, поступающий с безводным карналлитом в электролизер, частично вступает в реакцию с выделяющимся на аноде газообразным хлором:



Образуемый кислород частично вступает в реакцию с углеродом анодов с образованием оксида и двуокиси углерода. Частично происходит окисление магния хлористого и металлического магния с образованием

оксида магния. Основная часть оксида магния накапливается на подине электролизера, образуя ШЭС, периодически выводимую из электролизера.

С целью повышения электропроводности электролита после выборки ШЭС в электролизер загружается поваренная соль в кристаллическом или расплавленном состоянии.

Периодической заливкой безводного карналлита достигается поддержание концентрации магния хлористого и сохранение рабочего уровня электролита в электролизере. Безводный карналлит заливается в сборную ячейку из ковша. Для поддержания заданного соотношения компонентов электролита перед основной заливкой сырья из электролизеров с помощью вакуум-ковша удаляется отработанный электролит.

Выборку металла из электролизеров осуществляют с помощью вакуум-ковша. Вместе с магнием в вакуум-ковш захватывается электролит, который, имея более высокую плотность, чем магний, отделяется от магния отстаиванием и собирается в нижней части ковша. Отделившийся от магния электролит сливается обратно в электролизер. Уровень металла в ковше определяется с помощью контактного уровнемера.

Герметичность рабочего отделения электролизера при откачке отработанного электролита и выборке шлама обеспечивается за счет U-образных каналов.

Хлормagneзиевая схема питания

В зависимости от объема производства губчатого титана и, соответственно, полученного в титановом производстве магния хлористого, рассчитывают количество электролизеров, питаемых магнием хлористым титанового производства.

Поддержание заданных концентраций магния хлористого и уровня электролита в электролизере обеспечивается периодической загрузкой магния хлористого.

Выборка магния-сырца.

Выборка магния-сырца осуществляется ежесменно из каждого электролизера. Для выборки магния-сырца из электролизеров, используют подвесные двухлеточные вакуум-ковши емкостью 2,0 м³ и 3,3 м³ (3,0 т и 5,0 т соответственно). Ковши после наполнения транспортируются электрокарами на участок производства магния-восстановителя, где металл сливается в кольцевую печь непрерывного рафинирования (ПНР) или в электролитейное отделение, для слива магния-сырца в рафинировочные печи СМТ-1 или ПНР электролитейного отделения на производство товарного магния [28].

Поставка хлора потребителям

Выделяющийся на аноде электролизера хлор отсасывается хлорными компрессорами и поступает через анодные патрубки в анодный коллектор. Из коллектора по стояку анодный хлор-газ поступает в сборный хлоропровод (в него собирают газ с девяти электролизеров). Между анодным коллектором и сборным хлоропроводом на стояке установлен отсечной клапан, который служит запорной арматурой при пуске, остановке и опрессовке

электролизеров. По сборному хлоропроводу хлор подается в магистральный хлоропровод через пересыпное устройство, из магистрального хлоропровода хлор по трубопроводу поступает в хлорный рукавный фильтр (Температура хлоргаза, при входе в магистральный хлоропровод должна быть не выше 150°С). Обеспечивается своевременной чисткой хлоропроводов и работой приточно-вытяжной вентиляции).

В коллекторе, а также в патрубках, соединяющих анодное пространство электролизера, осаждаются возгоны солей, которые увлекаются газами из электролизеров. Основная масса возгонов солей скапливается в сборном и магистральном хлоропроводах. Из сборного хлоропровода образовавшиеся возгоны удаляются скребком. Запускается механический скребок и пересыпает возгон через нижний лючок сборного хлоропровода в верхний лючок магистрального хлоропровода, соединенных трубопроводом с диэлектрической вставкой в магистральный хлоропровод. Через систему транспортеров поступает в бак для растворения возгона водой. Полученный таким образом раствор хлористых солей откачивается насосом в кислую канализацию, или вывозятся на станцию нейтрализации.

Анодный хлор-газ перед входом в компрессоры подвергается очистке от возгонов в пяти параллельно включенных рукавных фильтрах:

- №№ 1,2,3,4 - на хлорной компрессорной № 1,
- №№ 6.7.8.9.10 - и на хлорной компрессорной № 2.

Хлорная компрессорная № 1 оснащена четырьмя компрессорами РЖК-1800, имеющими порядковые номера 1, 2, 3, 4. Хлорная компрессорная № 2 оснащена четырьмя компрессорами РЖК-1800, имеющими порядковые номера 5, 6, 7, 8.

Каждый компрессорный агрегат оснащен кислотоотделителем и холодильником со змеевиком. В качестве рабочей жидкости хлорных компрессоров используется серная кислота, которая также поступает на всас компрессора. Во время нагнетания часть серной кислоты увлекается вместе с хлор-газом. В кислотоотделителе она отделяется, а затем проходит через змеевик холодильника, где охлаждается водой и снова поступает на всас компрессора.

На каждом сборном напорном коллекторе хлора установлена каплеуловитель (ловушка), для улавливания капель серной кислоты, увлекаемых хлор-газом с кислотоотделителей. После тонкой очистки в каплеуловителе, хлор-газ поступает в напорные хлоропроводы, откуда подается потребителям. Уловленная из каплеуловителя серная кислота попадает в кислотонакопитель (небольшая цилиндрическая емкость со смотровым окном, расположенная под каплеуловителем и соединенная с ним вертикальной трубой), откуда периодически сливается в бак для растворов отработанной серной кислоты.

Серная кислота во время работы разбавляется за счет поглощения влаги из хлоргаза и периодически выводится из системы хлорных компрессоров. Отработанная серная кислота из кислотоотделителя при

помощи кислотного насоса перекачивается в бак для раствора солей отработанной серной кислоты, откуда вывозится автомашиной на станцию нейтрализации цеха № 9.

Серная кислота поступает в железнодорожных цистернах и перекачивается в цистерны пункта перекачки серной кислоты. Из цистерны, по мере необходимости, перекачивается по кислотопроводам в цистерны хлорных компрессорных № 1, № 2, а затем в кислотоотделитель компрессорной установки. Ответственность за прием серной кислоты на пункт перекачки кислоты, хранение её в технологических ёмкостях несет мастер ОПУ (хлорная служба) электролизного отделения [29].

Между хлорной компрессорной № 1 и № 2 смонтирована линия диаметром 426 мм, соединяющая коллекторы всаса. В случае необходимости (отсутствие резерва компрессоров на одной из компрессорных), линия, посредством запорной арматуры, может быть включена в работу.

Для улучшения качества анодного хлор-газа периодически производится опрессовка электролизеров хлором с последующей заделкой всех неплотностей.

Удаление отработанного электролита.

В связи с накоплением балластных солей хлористого калия в электролизерах карналлитовой схемы питания перед основной заливкой сырья производится удаление отработанного электролита с помощью вакуум-ковша. Отработанный электролит транспортируется на переработку в электролитейное отделение, где сливается в миксер.

Удаление шламо-электролитной смеси.

Извлечение ШЭС производится с помощью шламового вакуум-ковша со специальным шламозаборным инструментом.

ШЭС карналлитовых электролизеров направляется на грануляцию для получения отработанного электролита, или откачивается на участок хлорирования титанового производства.

ШЭС хлормagneйевых электролизеров подвергается осветлению в миксере для осветленного электролита. Полученный осветленный электролит возвращается в электролизеры. Осевшая часть удаляется из миксера грейфером в виде шлама и вывозится на полигон складирования твердых промышленных отходов. Химический состав и характер негативного воздействия см. Приложение В, таблица В 1.

После выборки ШЭС в электролизер загружают хлористый натрий.

1.6.3.3 Описание режимов работы оборудования

Остановка электролизера.

Электролизер, который экономически не целесообразно использовать, отработавший плановый срок или вышедший по каким-либо причинам из

строю преждевременно, подготавливается к остановке для проведения ремонта.

Перед остановкой из электролизера выбираются шлам и металл, электролит разогревают до 750°C. В процессе остановки:

- производится слив воды с СВО,
- электролизер переводится на сантехнический отсос, то есть за счет специального П-образного газохода соединяются между собой анодный и сантехнический коллекторы; на анодном отсосе закрывается отсечной клапан;
- снимается токовая нагрузка на серии;
- электролизер отключается от основного шинпровода путем установки шунтирующих ножей на магистральном шинпроводе;
- на серию подается нагрузка, и из электролизера вакуум-ковшами удаляется электролит.

После охлаждения электролизер готов к демонтажу.

Замена анодного блока [30].

Обслуживание (характер и объем работ) анодных блоков зависит от сроков службы электролизеров:

- менее 22 месяцев - замена анодных блоков производится только в случае обрыва брусьев на подину;
- от 22 до 38 месяцев при снижении выхода по току и для стабилизации теплового баланса производится замена анодов в требуемом количестве.
- свыше 38 месяцев замена производится только в случае обрыва брусьев на подину или при резком ухудшении работы электролизеров. Для замены допускается использовать бывшие в употреблении блоки.

Перед установкой нового анода из рабочего отделения удаляют магний.

Замена анодных блоков производится в следующей последовательности:

А) Электролизер отключают от СВО, разрезают трубки на входе и выходе из кессонов анодного блока.

Для этого:

- в подвальном помещении открывают дренажные вентили ВН-3 на выходе из кессонов;
- перекрывают задвижки ВН-5 подачи воды на входе и выходе из кессонов;
- в подвальном помещении открывают дренажные вентили ВН-3 на входе воды в кессоны и затем на электролизере открывают все дренажные вентили ВН-1;
- на все открытые (закрытые) задвижки и вентиля электролизера вывешивают запрещающие знаки безопасности с надписями: «Не закрывать (не открывать). Работают люди»;
- после того, как стрелка манометра на трубопроводе на выходе из кессонов установилась на ноль, а также визуально подтвердилось

прекращение испарения воды из дренажей электролизера, слесари-ремонтники устанавливают заглушки во фланцевых соединениях трубопроводов с электроизолирующими вставками Ду-80 на входе и выходе из кессонов;

— электрогазосварщики службы механика разрезают трубки на входе и выходе из кессонов анодного блока.

Б) Электролизер переводят на сантехнический отсос (СТО).

В) Анод отключают от основного шинопровода, освобождают от герметизирующего уплотнения в анодном перекрытии и краном удаляют (вынимают) из электролизера.

Г) Проем перекрытия тщательно очищают от герметизирующего уплотнителя скребками. Д) Предварительно прогретый в печи для сушки анодных блоков сменный анод с помощью мостового крана устанавливают в проеме перекрытия.

Е) Во избежание выброса расплава из электролизера, погружение анода в расплав производят в течение 4-5 минут.

Ж) Присоединяют ошиновку анода к основному шинопроводу, производят герметизацию электролизера жидким стеклом с наполнителем из диабазовой крошки, после чего электролизер переводят на анодный отсос.

И) Производят газосварку трубок входа и выхода химочищенной воды в кессонах анодного блока.

К) Электролизер подключают к СВО.

Для этого:

— электрогазосварщиками службы механика производится сварка трубок входа и выхода кессонов анодного блока;

— монтажниками на ремонте ванн убирается заглушка, производится затяжка фланцевых соединений с электроизолирующими вставками Ду-80.

Затем производится подача воды в кессоны в следующем порядке:

— закрываются все дренажные вентили ВН-1 на электролизере, кроме дренажных вентилях ВН-1 на выходе из кессонов с правой стороны электролизера, и вентили ВН-3 на входе воды в кессоны в подвальном помещении;

— плавно открывается задвижка ВН-5 подачи воды в кессоны; давление воды в кессонах не должно превышать $3,0 \text{ кгс/см}^2$ (по показаниям манометра).

В этом режиме электролизер выдерживается 15-20 минут, затем:

— плавно, во избежание больших гидроударов, открывается задвижка ВН-5 на выходе воды из кессонов;

— закрываются дренажные вентили ВН-1 на выходе из кессонов, находящиеся на электролизере с правой стороны;

— закрываются дренажные вентили ВН-3 на выходе из кессонов в подвальном помещении.

Во время слива и подачи воды в кессоны необходимо обязательно следить за уровнем воды в баке-сепараторе, производя, при необходимости, вентилями ВН-4 подачу (долив) воды в бак.

На следующий день после установки анода производится протяжка контактов Cu-C на замененном анодном блоке, а также опрессовка электролизера с целью проверки его герметичности. Для этого через лючки коллектора и хлорный патрубок электролизники забрасывают в электролизер кусочки битума (50-100) г. Закрывают лючки коллектора и прикрывают отсечной клапан. От избыточного давления через неплотности газовой зоны электролизера и коллектора будет выделяться хлор с продуктом горения битума, оставляя черный след. Открывают отсечной клапан, а выявленные места разгерметизации электролизера замазывают раствором диабаза на жидком стекле или зачеканивают асбошнуром, асбополотном, пропитанным этим раствором.

Пуск электролизера.

Перед пуском производится сушка электролизера. Сушку электролизеров производят с помощью электрических нагревателей, изготовленных из нихромовых лент в виде двух отдельных рамных секций. Нагреватели устанавливают на подину электролизера, в каждую половину по секции, подключают к трансформатору ОСЗ-250/0,5, установленного на опорах электролизера. Во избежание деформации футеровки и растрескивания перегородки, сушку ведут не менее двадцати суток, постепенно повышая температуру в рабочем пространстве электролизера путем изменения ступеней на трансформаторе до 380°С. При температурах 200° С, 350° С, 380° С делают выдержку не менее двух суток на каждой [31].

Пуск электролизера на постоянном токе.

Перед пуском отключают трансформатор ОСЗ-250/0,5, удаляют нагреватели из электролизера. Пуск электролизера производят на постоянном токе с постоянным подъемом уровня рабочего электролита с содержанием хлористого натрия от 30 % до 40 % из работающих электролизеров, питаемых хлористым магнием. При таком методе пуска достигается быстрая пропитка футеровки электролизера электролитом и обработка катодной поверхности хлором, что сокращает пусковой период

За 30 минут до заливки электролита в электролизер, производят демонтаж нагревателей. Электролизер переводится на СТО. Устанавливаются перекиды от анодного коллектора на катодный отсос. При этом коллектор анодного отсоса отключают от сборного хлоропровода, перекрытием отсечного клапана.

Для уменьшения настыеобразования на подине электролизера в отключенный электролизер заливают от 2,0 тонн до 4,0 тонн безводного карналлита. После того, как карналлит начнет кристаллизоваться, заливают от 8,0 тонн до 10,0 тонн рабочего электролита из работающих электролизеров с температурой от 660° С до 690° С с содержанием $MgCl_2$ – от 8,0 % до 16 %, $NaCl$ – от 30 % до 40 %. При этом уровень электролита

должен быть не менее 450-500 мм от подины, из расчета глубины погружения катодного листа – не менее 150 мм.

Заливку рабочего электролита производят вакуум ковшом, с целью исключения попадания в электролизер шлама и металлического магния.

Снимают нагрузку на серии, удаляют ножи шунтирующего устройства и подают постоянный ток на серию.

Для предотвращения выделения газа в атмосферу цеха, регулируют величину сантехнического отсоса установкой положения регулирующей заслонки в положение «открыто».

В первое время уровень электролита в электролизере понижается в результате пропитывания футеровки электролизера электролитом. Убыль электролита восполняется заливкой рабочего электролита из электролизеров, питаемых хлористым магнием, с содержанием $MgCl_2$ – от 10,0 % до 16 %. В дальнейшем заливку электролита производят при достижении температуры электролита от 670° С до 700° С. При этом заливают от 1,0 тонн до 3,0 тонн электролита, во избежание резкого падения температуры.

По достижении уровня электролита от 600 мм до 900 мм от подины, подается вода в кессоны электролизера. Подъем уровня осуществляют до $-2 \div +10$ делений по пьезометрическому уровнемеру (1 деление по пьезометрическому уровнемеру соответствует 1 см уровня расплава в электролизере). Электролизер подключается к СВО при уровне не ниже 600 мм от подины электролизера.

Электролит, заливаемый в электролизер, не должен содержать металлический магний. Из-за низкой температуры электролита в начале пуска возможно короткое замыкание анода на катод через магний.

Подъем уровня электролита во время пуска производится за 7-10 часов.

Концентрацию $MgCl_2$ в электролите после поднятия уровня поддерживают в пределах от 9,0 % до 18,0 %, как на рабочих электролизерах.

Пусковой электролит насыщается вредными примесями железа и кремния из футеровки, которые приводят к пассивации катодов и увеличению пускового периода. Удаление загрязненного электролита из электролизеров производится ежедневно, в течение 3-7 суток, откачкой шламоэлектролитной смеси шламовым ковшом.

Восполнение уровня производится только рабочим электролитом из электролизеров хлормagneйевой схемы питания с концентрацией $NaCl$ – от 30,0 % до 40,0 %, что бы исключить дозировку большого количества соли.

В течение трех дней пускового периода производится протяжка контактов $Al - Al$, $Al - Fe$, $Cu - C$. В течение трех суток электролизер переводится на анодный отсос хлора. Производится опрессовка электролизера для его герметизации.

После работы электролизера от трех до пяти суток снимают замеры падения напряжения в контактах $Cu - C$, $Cu - Al$, $Al - Fe$, $C - C$. Полученные замеры сохраняются для сравнения с замерами, получаемыми через промежутки времени от 8 месяцев до 16 месяцев работы электролизера.

Пусковой период считается законченным, после того как электролизер, находясь в оптимальном температурном режиме, достигнет технических показателей, установленных данной инструкцией.

Пуск электролизера на переменном токе.

Установить два трансформатора ОСЗ-250 у торцов электролизера, подсоединить ошиновку подогреваемых электродов. Высокая сторона трансформатора ОСЗ-250 подключается кабелем КРПТ на напряжение 380 В к автомату АВ-1500.

Проверить электроизоляцию электролизера, при этом обратить особое внимание на изоляцию анодных коллекторов и патрубков сантехотсоса.

Установить электроды в сборную ячейку в количестве трех штук; произвести заливку расплава на высоту 400-500 мм от подины, с включением трансформаторов к источнику питания; подъем уровня осуществлять по мере разогрева расплава за счет осветленного электролита из миксеров ШЭС.

При достижении рабочего уровня и температуры расплава 700° С отключить трансформаторы и извлечь электроды из электролизера.

В дальнейшем снимается нагрузка на серии, удаляются шунты, выполняются все необходимые операции с соблюдением норм технологического режима.

Пуск электролизера на постоянном и переменном токе.

Если расплав после пуска электролизера медленно набирает температуру, с большими перерывами между подливками электролита, то возможен дополнительный подогрев расплава переменным током.

Для этого устанавливается трансформатор ОСЗ-250 по фронту электролизера, монтируются два электрода в сборную ячейку, подсоединяются к трансформатору. Высокая сторона трансформатора ОСЗ - 250 подключается кабелем КРПТ на напряжение 380 В к автомату АВ-1500. Трансформатор включается и осуществляется дополнительный подогрев расплава переменным током.

Проведение любых технологических операций на электролизере при включенном трансформаторе запрещается.

Замеры перепадов напряжения в контактных частях электролизера.

Замеры перепадов напряжения в контактах Al-Al, Al-Fe, Cu-графит, Al - Cu производятся после пуска электролизера и далее один раз в квартал.

Замеры перепадов напряжения у электролизера, в контактах графит – графит проводятся один раз в месяц.

Замеры осуществляют два электролизника. Для замеров используется милливольтметр с двумя щупами, имеющими заостренные наконечники. Один из электролизников легким ударом втыкает щупы в место, замера перепада напряжения, а другой по показаниям милливольтметра производит запись в журнале.

При замере перепада напряжения в контактах Al-Al, один щуп втыкается в торцевую часть алюминиевого контакта анодного блока, а

другой - в торцевую часть алюминиевого контакта шинопровода в местах их соприкосновения.

Замеры перепада напряжения в контактах Al-Fe производятся с отм. - 3,2. Один щуп втыкается в торец контактной части катода, а другой - в торец алюминиевого контакта шинопровода в место их соприкосновения.

При замере перепада напряжения в контактах Си-графит один щуп втыкается в верхнюю часть анодного блока, в один из графитированных брусов, а другой в медную шину в место их соприкосновения. Замеры производятся для каждого бруса в отдельности [32].

При замере перепада напряжения в контактах Al-Cu один щуп втыкается в медную шину анодного блока, а другой в алюминиевую шину в место их соединения.

Для замеров перепада напряжения графит - графит, один щуп втыкается в верхнюю часть графитированного бруса, а другой в нижнюю часть этого же бруса, непосредственно над перекрытием.

Химический состав продуктов и режимные параметры технологического процесса

Химический состав продуктов процесса электролиза приведен в Приложении А. Примечание: Показатели магния хлористого титанового производства, карналлита безводного и серной кислоты (рабочей) приведены в таблице 7 и 8.

Режимные параметры ведения технологического процесса – в таблице

Таблица 7 – Химический состав продуктов

Химический состав (характеристики) продуктов процесса	Единица измерения	Величина
1	2	3
Содержание примесей в магнезии-сырце, не более: Ni Al Na P	%	0,0015 0,020 0,010 0,010
Содержание $MgCl_2$ в отработанном электролите	%	от 4,0 до 12,0
Содержание Cl_2 в хлоргазе на выходе из электролизеров, не менее	%	90,0
Содержание Cl_2 в хлоргазе, поставляемом потребителю, не менее	%	90,0
Содержание Cl_2 в газах СТО, не более	мг/л	8,0
Содержание MgO в ШЭС электролизеров карналлитовой и хлормagneйевой схем питания	%	от 0,2 до 10

Продолжение таблицы 7

Химический состав (характеристики) продуктов процесса	Единица измерения	Величина
Состав электролита в электролизерах хлормagneйевой схемы питания: NaCl KCl CaCl ₂ , не более F-ион MgCl ₂ , в т.ч для удаления настyлей на подине электролизера	% % % % %	от 30,0 до 45,0 от 40,0 до 60,0 10,0 от 0,2 до 0,3 от 9,0 до 18,0 до 20
Состав электролита в электролизерах карналлитовой схемы питания: MgCl ₂ KCl NaCl F-ион CaCl ₂	% % % % %	от 6,0 до 15,0 от 50,0 до 78,0 от 16,0 до 25,0 от 0,15 до 0,30 до 7,0
Концентрация MgCl ₂ в рабочем электролите при ведении горячего ремонта электролизера, не менее	%	4,5
Состав электролита в миксере грануляции: MgCl ₂ , не более NaCl, не более KCl, не менее MgO, не более	% % % %	12,0 25,0 50,0 0,05
Состав электролита при переводе из одной схемы питания в другую: MgCl ₂ не более KCl NaCl F - ион CaCl ₂ , не более	% % % % %	от 6,0 до 18,0 от 40,0 до 78,0 от 16,0 до 40,0 от 0,15 до 0,30 10,0
Состав электролита в головном миксере: MgCl ₂ NaCl KCl MgO, не более	% % % %	от 9 до 18 от 30 до 50 от 40 до 65 0,1

Таблица 8 – Режимные параметры технологического процесса

Режимные параметры техпроцесса	Единица измерения	Величина
1	2	3
Температура электролита в миксере для промывки ковшей	°C	от 700 до 780
Температура электролита в электролизерах: а) при нормальном ходе электролизера - хлормagneйная схема - карналлитовая схема б) при ведении горячего ремонта - хлормagneйная схема - карналлитовая схема в) при замене анодного блока в течение 4 часов после подачи ХОВ или удалении настывлей с подины электролизера - хлормagneйная схема - карналлитовая схема	°C °C °C °C °C °C	от 652 до 680 от 680 до 710 от 652 до 740 от 680 до 780 от 652 до 710 от 660 до 740
Частота заливки сырья в электролизеры карналлитовой схемы питания а) основная б) корректирующая	раз в сутки	от 2 до 4 от 3 до 4
Частота заливки сырья в электролизеры хлормagneйной схемы питания	раз в сутки	от 11 до 14
Частота удаления отработанного электролита	раз в сутки	от 2 до 4
Частота выборки магния	раз в сутки	от 3 до 6
Давление хлора на линии нагнетания после хлорного компрессора, не выше	кгс/см ²	1,5
Температура хлор-газа при входе в магистральный хлоропровод отделения электролиза, не выше	°C	150
Частота чистки анодного коллектора от возгонов	раз в 10 дней	от 2 до 4
Частота чистки анодных патрубков от возгонов	раз в неделю	от 2 до 4
Частота чистки рукавных фильтров	раз в месяц	от 4 до 6
Частота встряхивания рукавных фильтров	раз в месяц	от 4 до 6
Частота удаления возгонов из магистральных хлоропроводов	раз в неделю	от 1 до 3
Частота удаления возгонов из сборных хлоропроводов	раз в неделю	от 1 до 3

Продолжение таблицы 8

Режимные параметры техпроцесса	Единица измерения	Величина
Частота удаления ШЭС из электролизеров карналлитовой схемы питания, не менее	раз в неделю	от 2 до 4
Частота удаления ШЭС из электролизеров хлормagneйной схемы питания	раз в неделю	от 1 до 2
Норма перепада напряжения в контактах: Al-Al, не более Al-Fe, не более Cu –графит, не более Al-Cu, не более графит-графит	мВ мВ мВ мВ мВ	10,0 25,0 40,0 10,0 от 10 до 140
Периодичность замеров перепада напряжения в контактах: Al-Al Al-Fe Cu-графит Al-Cu графит-графит	раз в квартал раз в квартал раз в квартал раз в квартал раз в месяц	от 1 до 2 от 1 до 2 от 1 до 2 от 1 до 2 от 1 до 2
Разрежение в хлоропроводах на концевых электролизерах	Па	от 6 до 40
Разрежение в хлоропроводах на концевых электролизерах при ведении профилактических работ	Па	от 6 до 100
Разрежение в вакуум-линии в любой точке, не менее	кгс/см ²	- 0,6
а) Допустимый уровень электролита в электролизере при нормальном ходе электролизера: максимальный рабочий минимальный рабочий	Ед. деления уровнемера	10 - 2
б) При замене балок СТО: минимальный рабочий		- 16
в) при замене анодов и размывке патрубков: максимальный рабочий минимальный рабочий		+ 20 - 11
г) минимальный, при откачке отработанного электролита или ШЭС		- 11

Продолжение таблицы 8

Режимные параметры техпроцесса	Единица измерения	Величина
Интервал между откачкой отработанного электролита и заливкой безводного карналлита, не более	мин.	15
Интервал между откачкой ШЭС и заливкой осветленного электролита, не более	мин.	15
Уровень ХОВ в барабане-сепараторе по шкале водоуказателя. а) минимальный б) максимальный	деления водоуказателя	-10 +10
Удельная электропроводность ХОВ	мксм/м	До 80,0
Параметры питательной ХОВ: а) давление б) температура в) удельная электропроводность	Кгс/см ² °C мксм/м	От 0 до 6,0 От 15 до 160 До 30,5
Температура ХОВ в кессонах электролизеров а) на входе, не менее б) на выходе, не более	°C °C	+20 +105
Технические показатели электролизера: а) сила тока б) напряжение на шунтах в) межэлектродное расстояние г) выход хлора, не менее д) выход ШЭС, не более е) выход возгонов, не более ж) выход магния по току: - карналлитовая схема, не менее - хлормagneйная схема, не менее	кА В мм т/т кг/т кг/т % %	от 190 до 250 от 4,3 до 6,5 от 20,0 до 75,0 2,85 650,0 50,0 74,0 78,0
Технологические параметры электролизера при переводе из одной схемы питания в другую а) продолжительность перевода электролизера, из одной схемы питания в другую не более б) температура электролита	сут. °C	8 от 652 до 710

Продолжение таблицы 8

Режимные параметры техпроцесса	Единица измерения	Величина
Частота отбора пробы электролита в головном миксере	раз в сутки	от 1 до 2
Температура электролита в камерах головного миксера	°С	от 700 до 800
Периодичность выборки шлама в головном миксере из: - первой камеры миксера для осветленного электролита - второй камеры миксера для осветленного электролита	раз в неделю	от 4 до 7 от 2 до 5
Частота выборки ШЭС из третьей камеры головного миксера	раз в неделю	от 1 до 3
Рабочий уровень во второй камере головного миксера	см	от 160 до 210
Ток в первичной обмотке трансформатора головного миксера	А	от 250 до 660
Напряжение во вторичной обмотке трансформатора головного миксера	В	от 27 до 72
Сопротивление электроизоляции кожуха электролизеров, трубопроводов анодного, катодного и местных отсосов от земли и прилегающих строительных конструкций, не менее	МОм	0,5
Сопротивления электроизоляции шинпровода постоянного тока – от опор и земли, не менее	МОм	0,0002

Продолжение таблицы 8

Режимные параметры техпроцесса	Единица измерения	Величина
Сопротивления электроизоляции полов стен, колон корпуса и подвала – от земли, не менее	МОм	0,5
Сопротивления электроизоляции частей трубопроводов от земли, между собой, не менее	МОм	0,5
Сопротивления электроизоляции строительных конструкций, разделенных электроизоляционными швами между собой, не менее	МОм	0,5
Сопротивления электроизоляции части трубопроводов по отношению к электролизерам, не менее	МОм	0,5
Сопротивления электроизоляции патрубков приточной вентиляции и их регулирующих устройств от земли, от основного воздуховода и конструкций электролизера, не менее	МОм	0,5
Сопротивления электроизоляции шин проводов трансформаторов для сушки электролизеров от земли, не менее	МОм	0,5
Сопротивления электроизоляции шин напряжения, кабелей и аппаратуры от каркаса, на котором установлены трансформаторы, от пола и электролизера, не менее	МОм	0,5
Сопротивления изоляции мостового электрического крана от земли и между собой, не менее	МОм	0,5

1.6.4 Требование безопасности

1.6.4.1 Характеристика опасных, вредных веществ и меры защиты

Хлористый водород (HCl).

Хлористый водород образуется в электролизном отделении в процессе гидролиза магния хлористого, при заливке в электролизер.

Бесцветный газ, предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³. Действует на дыхательные пути: наблюдается кашель,

чувство стеснения и сжатия в груди, першение в горле, хрипота, одышка. В дальнейшем может возникнуть бронхит и отек легких.

Меры предупреждения: систематический контроль концентрации хлористого водорода в атмосфере цеха, обеспечение необходимой герметизации оборудования и нормальной работы приточно-вытяжной вентиляции.

Средства защиты: фильтрующий противогаз с фильтрующей коробкой марки ФК-5Б.

Хлор (Cl_2).

Хлор получается в процессе производства магнезии – сырца и выделяется из неплотностей электролизера, хлорных компрессорных, хлорных коммуникаций.

Хлор – газ желтовато-зеленого цвета с резким удушающим запахом. Предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 1 мг/м^3 .

При отравлении: действует на дыхательные пути, сильный кашель, спазмы голосовой щели, чувство сжатия в области груди, мокрота, одышка, общая слабость, тошнота, рвота, жжение и царапанье в горле, насморк, чихание, слезотечение [33].

Меры предупреждения: систематический контроль концентрации хлора в атмосфере цеха. В цехе установлены газоанализаторы с автоматической звуковой и световой сигнализацией. Обеспечение необходимой герметизации оборудования и коммуникаций, обеспечение нормальной работы приточно-вытяжной вентиляции.

Средства защиты: фильтрующий противогаз с фильтрующей коробкой марки ФК-5Б.

Первая помощь: немедленное удаление пострадавшего из загазованной зоны с освобождением от стесняющей одежды, длительное вдыхание кислорода.

Серная кислота (H_2SO_4).

Серная кислота применяется как рабочая жидкость хлорных компрессоров.

Серная кислота – маслянистая, в чистом виде бесцветная прозрачная жидкость. С водой смешивается в любых пропорциях, с выделением большого количества тепла. При нагревании образует пары SO_3 , которые, соединяясь с водяными парами воздуха, образуют кислотный туман. Предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 1 мг/м^3 .

Серная кислота раздражает и прижигает слизистые оболочки носа. При отравлении высокими концентрациями серной кислоты появляются рвота, кровавая мокрота. Действуя на кожу, серная кислота вызывает сильные ожоги, трудно поддающиеся заживлению.

Методы предупреждения: предусмотрены безопасные и надежные устройства для переливания и хранения кислоты, трубопроводы и насосы герметизированы [34].

Средства защиты: рабочие хлорных компрессорной при выполнении работ по замене кислоты, установке разбега на компрессоре, перехода с одной нитки на другую и т.д. должны работать в резиновых сапогах, перчатках, в противогазе с фильтрующей коробкой марки ФК-5Б с резиновой маской на лице. Костюм лавсановый, резиновый фартук.

Первая помощь: при попадании на тело человека кислоты необходимо быстро обтереть пораженной место сухой тряпкой, смыть сильной струей воды или раствором соды и обратиться в здравпункт.

Электрический ток.

Поражение электрическим током в электролизном отделении возможно при обслуживании электролизеров, мостовых кранов с электрическим приводом.

Поражение электрическим током подразделяется на электрический удар, термический ожог, металлизацию кожи.

Наибольшую опасность представляет электрический удар. Степень опасности электрического удара зависит от силы тока, прошедшего через человека. Поражение током наступает в случае, если человеческое тело окажется под напряжением, допускающим прохождение через организм человека переменного тока силой более 0,01 А или постоянного тока более 0,05 А.

Ток свыше 0,1 А смертелен для человека. Узлы электролизеров и конструкций должны иметь изоляцию друг от друга и от «земли», не ниже 0,5 МОм. Напряжение на первой и последующих электролизерах относительно «земли» должны быть равны. В случае разницы 10 % от половины напряжения на серии, принимаются меры по выравниванию напряжения.

Защитой от поражения электрическим током является надежная изоляция оборудования. Во избежание поражения электрическим током необходимо следить за состоянием изоляции в корпусе электролиза.

Необходимо помнить, что хлористые соли гигроскопичны в сыром состоянии и довольно хорошо проводят электрический ток, поэтому необходимо следить, чтобы полы, стены цеха, металлоконструкции, шинопровод, электролизеры были чистыми и сухими. Не допускается проникновение подземной и ливневой воды в цех на отм. -3,1 м, и на отм. $\pm 0,0$ м. Под напряжением находится и электролит в электролизерах, поэтому при проведении работ по обслуживанию электролизеров с помощью электромостового крана последний должен иметь, в обязательном порядке, три ступени изоляции.

Все работы на трансформаторе и шинопроводе переменного тока во время сушки электролизеров должны производиться лишь после выключения трансформатора.

Избегать замыкания противоположных электролизеров и шинопроводов.

Особенно опасно замыкание при входе шинопровода в цех и выходе его из здания цеха.

Первая помощь при поражении электрическим током: немедленное освобождение от токоведущих частей. При потере дыхания необходимо сделать искусственное дыхание, обратиться в здравпункт.

Расплав солей, жидкий магний, шламо-электролитная смесь.

Расплавленный металлический магний склонен к воспламенению и горит ослепительно белым пламенем с образованием клубов дыма. При попадании на тело человека вызывает тяжелые ожоги, не заживающие длительное время.

Расплав магния хлористого, электролита, шламо-электролитная смесь при выполнении технологических операций частично гидролизуются из-за влаги воздуха в атмосфере с выделением хлористого водорода.

Нельзя допускать слива расплавов магния хлористого, электролита, шламо-электролитной смеси в сырые, грязные, не подогретые или неисправные короба.

Уровень расплава магния или расплава солей в ковше должен быть ниже верхнего края не менее чем на 200 мм или 0,8 объема. Ковш с расплавом следует устанавливать на обозначенное место платформы электрокара, транспортировать медленно.

Средства защиты: суконная спецодежда, спецобувь, войлочная шляпа, защитные очки или щиток.

Первая помощь при ожоге: наложить на место ожога стерильную повязку и отправить пострадавшего в здравпункт.

1.6.4.2 Основные правила безопасного ведения технологических процессов

Работа при производстве магния-сырца связана с электрическим током, хлором, хлористым водородом, сернистым газом, жидким магнием, расплавами солей, кислотами, транспортными средствами, грузоподъемными механизмами.

Правила безопасной работы на участке сводятся к следующему:

- 1) необходимо держать в чистоте и не допускать захламления, загромождения рабочих мест.
- 2) запрещается работать при неисправном ограждении полов и площадок;
- 3) во избежание попадания расплавов в воду, полы должны быть сухими и ровными, пролитую воду удаляют древесными опилками;
- 4) следить за наличием и исправностью инструмента. Он должен быть чистым и сухим, а при работе с расплавом подогретым;
- 5) работа, связанная с обслуживанием электролизеров, агрегатов и оборудования с электрическим приводом, может привести к поражению

электрическим током, поэтому особое внимание следует обратить на индивидуальную защиту работающих, валенки подшиты и подклеены резиной, ботинки с подклеенной подшивкой (без гвоздей);

б) оперативно должен вестись контроль следующих величин электроизоляции:

- перекоса напряжения на серии электролиза;
- утечки тока на «землю»;
- измерение полного сопротивления изоляции;
- наличие переменного тока на шинах постоянного тока;

Оперативность контроля сочетается световой и звуковой сигнализацией, при срабатывании которых, немедленно прекращать все работы и отходить от агрегатов;

7) при работе на электролизере, миксере, должны быть открыты только те крышки, через которые производится работа;

8) при чистке хлорных коллекторов и патрубков – пользоваться шуровками с изолированными ручками;

9) во избежание выбросов расплава первое заполнения ковшей расплавом производить на половину емкости;

10) выполнение работ на крышках ковшей производится только после установки ковшей на пол;

11) заборная труба шламового и совмещенного ковшей отсоединяется после снятия вакуума и перекрытия запорного устройства с выдержкой не менее 10 секунд для слива остаточного расплава из труб;

12) чистку хлорных коллекторов, перевод электролизера на анодный и катодный отсос, опрессовку электролизеров хлором, производить в составе не менее двух человек в противогазах, масках и рукавицах «КР»;

13) при переводе электролизера на анодный отсос, предварительно сливается кислота с хлорного стояка. Перевод выполняется в следующем порядке:

- открыть отсечной клапан;
- убрать перекид катодного отсоса;
- закрыть крышку коллектора.

14) на одном электролизере разрешается проводить одновременно только одну операцию;

15) подливку анодных блоков раствором производить после уплотнения зазоров шнуровым асбестом и небольшими порциями, во избежание попадания раствора в расплав;

16) разгерметизацию рабочего пространства электролизера (при извлечении анодного блока, ремонте переключки анодного перекрытия), выполняют только после перевода электролизера на СТО;

17) нельзя производить выгрузку коробов с не застывшим расплавом;

18) чистку контактных поверхностей с использованием пневмоинструмент выполняют только с установкой защитных ширм;

19) при аварийном выходе из строя запорного устройства ковша, слив расплава, металла производится в аварийный запас коробов или в электролизеры;

1.6.4.3 Организационные мероприятия и меры профилактики

- разработка плана ликвидации аварий.
- контроль за организацией и проведением газоопасных работ.
- контроль за соблюдением норм и параметров технологического процесса.
- разработка карт безопасности на технологические операции.
- контроль за подготовкой сдачи в ремонт оборудования и приемкой оборудования после ремонта.
- контроль за приемом, хранением и транспортировкой сырья, материалов, готовой продукции.

1.6.4.4 Классификация производственных помещений

Классификация производственных помещений приведена в таблице 9.

Таблица 9 – Классификация

Наименование отделения, участка	Наименование продуктов производства, создающих взрывоопасны е смеси	Взрывоопасные смеси		Класс помещени я	Кategori я пожарной опасности
		категори я	групп а		
Корпус электролизног о отделения	-	-	-	П-II а	Д

1.6.4.5 Правила подготовки оборудования и коммуникаций к сдаче в ремонт и прием после ремонта

Технический осмотр и ремонт оборудования производится в соответствии с утвержденным графиком планово-предупредительного ремонта. Отклонения от утвержденного графика допускаются с разрешения технического директора АО «УКТМК» и оформляются актом [35].

До начала ремонтных работ оборудование (агрегат) отключается от водяных, паровых и технологических трубопроводов, газоходов и источников питания электроэнергией.

На трубопроводах устанавливаются заглушки, оборудование и коммуникации освобождаются от оставшихся в них технологических материалов.

Оборудование и коммуникации, содержащие в рабочем режиме токсичные или взрывоопасные газы, пыль и пары вентилируют, после чего делается анализ воздушной среды на содержание вредных веществ, концентрации которых в ремонтируемом оборудовании, а также в рабочей зоне ремонтируемого объекта, не должна превышать предельно допустимых концентраций.

Порядок и способы производства ремонтных работ согласовываются с эксплуатационным персоналом.

Передача основного оборудования в ремонт и прием после ремонта оформляются соответствующими актами (документами).

1.6.5 Требование к характеристикам готовой продукции

1.6.5.1 Магний-сырец

Химическая формула – Mg.

Молекулярная масса – 24,3.

Металл серебристо-белого цвета. Плотность изменяется в зависимости от температуры и составляет:

- при 20°C – 1,745 г/см³
- при 650°C – 1,572 г/см³
- при 800°C – 1,555 г/см³.

Температура плавления 651°C, температура кипения 1107° С.

В магнии содержатся примеси железа, никеля, марганца, кремния, алюминия, азота, кислорода, калия, кальция, оксида магния, электролита, всего до 2 %.

Дисперсный магний во взвешенном состоянии взрывоопасен. Расплавленный магний пожароопасен, не токсичен. Магний-сырец транспортируется в стальных двухлеточных вакуум-ковшах, в расплавленном состоянии при температуре, обеспечивающей свободный слив расплава из ковша [36].

Магний-сырец используется для выплавки чушек магния металлического, в качестве магния-восстановителя при производстве губчатого титана и отливки магниевых колец, для производства магниевых порошков.

1.6.5.2 Хлор-газ

Химическая формула – Cl_2 .

Молекулярная масса – 35,45.

Хлор-газ желтовато-зеленого цвета с резким удушливым запахом. Легко растворяется в воде, лучше всего при 10 °С, предельно допустимая концентрация (ПДК) – 1 мг/м³.

Температура сжижения – минус 34° С.

Температура активного взаимодействия с железом – 160° С.

Хлор-газ, получаемый в электролизерах, содержит примеси возгона (солей электролита), кислорода, азота, всего до 10 %.

Хлор-газ от электролизеров транспортируется по хлоропроводам под разрежением, проходит очистку и компрессирование в хлорной компрессорной и далее потребителю транспортируется по напорным хлоропроводам под давлением до 1,5 кг/см².

Хлор-газ используется для хлорирования расплава в хлораторах цеха № 2 и карналлитового отделения цеха № 1, а также может подаваться в топки печи КС для создания восстановительной атмосферы печи.

1.6.6 Охрана окружающей среды

1.6.6.1 Выбросы в атмосферу

Основной вредностью, содержащейся в отходящих газах от электролизеров в технологических рядах, является хлор, который через катодный коллектор направляется на водно-известковую газоочистку № 2 и газоочистку № 3, и выбрасывается через источники № 0007 (труба высотой 120 метров) и № 0008 (труба высотой 120 метров). Сюда же поступают аспирационные отсосы хлоркомпрессорной [37].

Газы, выделившиеся в помещение через неплотности электролизеров и коммуникаций, выбрасываются в атмосферу через аэрационный фонарь (ист. № 0074).

При перекачке хлоргазов хлоркомпрессорных, происходит выделение хлора, выброс которого происходит при помощи вытяжных установок (14 шт.) (хлоркомпрессорная №1 ист. № 0240, 0241, 0242, 0243, 0244, 0245, 0246 и хлоркомпрессорная №2 ист. № 0281, 0282, 0283, 0284, 0285, 0286, 0287).

Вредности, при проведении сварочных, газосварочных и газорезательных работ и металлообработки (взвешенные вещества, марганец и его соединения, фтористые газообразные соединения, пыль неорганическая с содержанием SiO_2 70-20%, фториды неорганические плохо растворимые, никель оксид, оксид углерода, оксид хрома, окислы азота, пыль абразивная), выбрасываются через аэрационный фонарь (ист. № 0074).

1.6.6.2 Сбросы сточных вод

В качестве источников промышленного водоснабжения цеха №1 приняты:

- внутрикомбинатовская система оборотного водоснабжения СОВ-1;
- внутрицеховые системы локального водоснабжения (ЛОС);
- внутрицеховая система последовательно используемой воды.

Водоотведение предусмотрено в канализацию системы оборотного водоснабжения СОВ-1, канализацию загрязненных кислых стоков и канализацию локальной оборотной системы [38].

1.6.6.3 Отходы

Образующиеся при производстве магния шламы, временно складировются на территории предприятия в специально оборудованных местах в стальных коробах, с последующим вывозом на полигон складирования твердых промышленных отходов.

Отработанная серная кислота храниться в железной цистерне, с последующим вывозом на станцию нейтрализации. Перечень образующихся технологических отходов производства, выбросов в атмосферу и их параметры приведены в таблице 10.

1.6.6.4 Возможность возникновения аварийных ситуаций

Аварийными ситуациями при складировании и временном хранении отходов могут быть возгорание и разлив жидких отходов. При возникновении аварийных ситуаций их ликвидация проводится в соответствии с требованиями действующих норм и правил.

Противоаварийные мероприятия и меры по ликвидации аварий. Соблюдение правил промышленной безопасности и охраны труда и экологической безопасности.

Основные задачи в случае аварийной ситуации:

- проведение спасательных работ и предоставление медицинской помощи пострадавшим;
- предотвращение распространения аварии;
- защита пострадавшего имущества от дальнейшего повреждения;
- выполнение основной, необходимой работы, по предотвращению аварии, не подвергая опасности жизнь других людей.

Таблица 10 – Перечень отходов, выбросов

Наименование отходов по переделам	Химический состав	Характер негативного воздействия (класс опасности, ...) и нормы (лимиты образования, ПДВ, ПДС)	Источник образования	Действия
Шлам (при производстве магния-сырца)	MgCl ₂ – до 18,0 % NaCl – до 30,0 % KCl – до 45,0 % Mgмет. до 3,0 % MgO – до 30,0 % SiO ₂ – до 1,0 % CaCl ₂ – до 5,0 %	Нормы образования: 0,24 т. шлама/ 1т Mg-сырца (карналлитовая схема) 0,03 т. шлама / 1т Mg-сырца (хлормagneзиевая схема)	Производства магния	Вывозится на полигон складирования твердых промышленных отходов
Возгоны	MgCl ₂ – до 18,0 % KCl – до 50,0% NaCl – до 30,0%	Норма образования: 0,05 т. возгона / 1т. магния-сырца	Производство магния	Растворяются водой, и сбрасываются в кислую канализацию, или вывозятся на станцию нейтрализации.
Отработанная серная кислота	H ₂ SO ₄ – менее 80,0%	-	В результате использования серной кислоты в качестве рабочей жидкости на хлоркомпрессорных	Вывозится на станцию нейтрализации

1.6.6.5 Действия в условиях НМУ

Мероприятия по снижению выбросов вредных веществ в атмосферу в период неблагоприятных метеорологических условий (НМУ) разработаны в составе Проекта нормативов предельно допустимых выбросов (ПДВ) АО «УКТМК».

Возможные воздействия на окружающую среду при отклонениях от норм режимных параметров технологического процесса приведены в приложении Д.

Производственный экологический контроль выполняется в соответствии с утвержденной Программой производственного экологического контроля АО «УК ТМК». Перечень отслеживаемых параметров определен на основании имеющихся нормативных природоохранных документов предприятия. Контроль за соблюдением нормативов ПДВ и их влиянием на окружающую среду проводится расчетным и инструментальным методом согласно утвержденных методик в соответствии с План-Графиком. Мониторинг отходов производства и потребления, ТМО предусматривает постоянный учет образующихся отходов и своевременную передачу их на переработку и утилизацию.

1.6.7 Метрологическое обеспечение производственного процесса и качества продукции

Контроль параметров технологического процесса и их метрологическое обеспечение приведены в таблице приложения Г

Система регулирования.

Температура электролита в электролизерах регулируется:

- изменением числа работающих анодов;
- изменением количества отсасываемых газов СТО;
- токосъемными шунтами на ток 10 кА.

Регулирование содержания магния хлористого, а также других компонентов электролита производится путем загрузки в электролит недостающих составляющих по пневматическому измерителю ПИУ-1000, предел измерения от 0 Па до 10 кПа, класс точности 2.5, установленного по месту.

Разряжение в хлоропроводах на концевых электролизерах регулируется с помощью задвижек, дросселей и шиберов.

Контроль технологических параметров и операций (температура, напряжение, заливка сырья и выборка металла и ШЭС) осуществляет АСУТП.

Система сигнализации.

Система сигнализации на хлорных компрессорных.

На каждой хлорной компрессорной существует световая и звуковая сигнализация аварийной остановки хлорных компрессоров.

1) превышение давления в хлорных нитках сопровождается звуковой сигнализацией.

2) превышение уровня на баках серной кислоты оповещается звуковой сигнализацией.

3) превышение ПДК хлора сопровождается световой и звуковой сигнализацией с газоанализатора «ОКА-Т-CL2», погрешность измерения 0.25 %.

Система сигнализации на наличие переменного напряжения на шинопроводе.

В щитовой электролизного отделения существует световая сигнализация попадания переменного тока на шинопровод.

В щитовой электролизного отделения находится прибор, показывающий величину переменного тока на шинопроводе.

В корпусе электролизного отделения существует звуковая сигнализация попадания переменного тока на шинопровод.

Нормативы хранения технической документации

Срок хранения нижеприведенной технической документации устанавливается:

а) рапорт цеха № 1 и режимные карты	1 год;
б) журналы анализов продукции, сырья материалов	1 год;
в) журналы приема-сдачи смены	1 год;
г) электронные рапорта	5 лет

Информация по технологическим параметрам и операциям, производимым на электролизерах, хранится на электронных носителях на сервере цеха.

Указанная документация по истечению срока действия хранится у старшего мастера электролизного отделения в специально отведенном месте и по окончании срока хранения уничтожается.

1.6.8 Контроль и приемка продуктов производства

Определение химического состава сырья, полупродуктов, материалов осуществляют в соответствии со схемой аналитического и технологического контроля продукции (материалов) по цеху №1.

Контроль и испытания продукции.

Опробование магния-сырца осуществляют технологический персонал и контролеры отдела технического контроля, испытания и определение химического состава лаборанты центральной лаборатории в соответствии со схемой аналитического и технологического контроля продукции (материалов) по цеху №1. Методы контроля в соответствии с таблицей 11.

Отбор проб магния-сырца производится старшим плавильщиком электролитного отделения. Пробы отбираются из струи металла пробоотборником и передаются в ОТК.

Отбор проб хлор-газа анодного производится лаборантом газовой лаборатории цеха №10.

Данные проведенного экспресс-анализа на концентрацию хлора заносятся в режимные карты хлорных компрессорных, прилагаемых к «Рапорту цеха №1».

Таблица 11 – Метрологический контроль

Наименование продукции	Показатель качества	Метод контроля	Нормативная документация на метод контроля
Магний сырец	Химический состав	Химический, спектральный	ГОСТ 851.3 ГОСТ 851.10
Хлор-газ	Концентрация	Объемный	МК3826-31/09-03 на КГА1-1

Результаты замеров концентрации хлора на электролизерах записываются в журнал «Концентрация хлора» лаборанткой цеха №10. Результаты замеров концентрации хлора в рабочей напорной нитке хлорной компрессорной цеха №1 записываются дежурным хлоропроводчиком в режимные карты хлорных компрессорных.

Учет ведется в журнале «Концентрация хлора» и в режимных картах в соответствии с точками замеров.

Приемку анодного хлора используемого для хлорирования карналлита, осуществляет хлораторщик карналлитового отделения цеха №1 путем ежечасной фиксации объема поступающего хлоргаза анодного в режимной карте карналлитового отделения.

Приемка готовой продукции

Приемка магния-сырца производится плавильщиком электролитейного отделения [39].

Магний-сырец, выбранный из электролизеров карналлитовой схемы питания и магний, выбранный из ПНР электролизного отделения, взвешивается на автомобильных платформенных весах «ТУЛПАР-200» и транспортируется электролизником в электролитейное отделение на электрокаре в вакуум-ковше.

С каждого ковша плавильщик электролитейного отделения отбирает пробу магния-сырца из струи при сливе его в ПНР или СМТ-1 пробоотборником. Проба отбирается в присутствии контролера ОТК. Плавильщик передает пробу в ОТК для дальнейшей передачи её в ЦЛК. Отбор проб производится согласно «Схемы аналитического и технологического контроля продукции (материалов) по цеху №1».

При содержании примеси никеля в магнии-сырце выше допустимого регламента по результатам экспресс-анализа, магний сырец из электролитейного отделения передается в ПНР электролизное отделение

Партией магния-сырца считается количество металла привезенного в вакуум-ковше за один раз.

Ответственность за поставку магния-сырца с карналлитовой схемы питания в части количества и качества возлагается на мастера ОПУ и бригадира электролизников.

Магний-сырец, используемый для получения магния-восстановителя, транспортируется электролизником на электрокаре в вакуум-ковшах к кольцевой ПНР. Ответственность за поставку магний-сырца, в части количества, для получения магния-восстановителя возлагается на мастера ОПУ и бригадира электролизников. Данные по количеству поставляемого в кольцевую ПНР магния-сырца записываются в сменный рапорт ежесменно, на основании разницы между показаниями уровнемера на ПНР в начале и конце смены, после проведения операции корректировки уровня электролита, с учетом количества передаваемого магния-восстановителя в цех № 3.

Полученный хлоргаз анодный перекачивается хлорными компрессорами РЖК-1800 по трубопроводам к потребителям. Количество поступающего хлоргаза анодного в цех № 2 контролируется хлоропроводчиком цеха №1 по показаниям расходомера, и записывается в режимную карту ежечасно.

Приемка хлоргаза анодного по качеству производится по результатам химического анализа на содержание хлора, выполняемого лаборантом цеха №10. Хлоргаз анодный должен соответствовать требованиям стандарта СТ АО 00202028-103.

Ответственность, за качество хлоргаза анодного, поставляемого в цех №2 и карналлитовое отделение цеха №1, несет сменный мастер ОПУ.

Ответственность за правильность отбора проб и выполнение анализа несет лаборант цеха №10.

Упаковка, маркировка, хранение и поставка продукции

Магний-сырец транспортируется электролизником в электролитейное отделение и на кольцевую печь ПНР в двухлеточных вакуум-ковшах.

Ответственность и контроль за поставку продукции возлагается на мастеров ОПУ и контролеров ОТК.

Каждый вакуум-ковш с магнием-сырцом, передаваемый в электролитейное отделение, сопровождается накладной, в которой указывается:

- число, месяц, год;
- номер смены;
- порядковый номер ковша;
- номер ковша;
- номер пробы;
- наименование агрегата передающего металл;
- количество магния-сырца переданного в электролитейное отделение;

- количество магния-сырца переданного обратно в электролизное отделение;
- наименование агрегата принимающего металл;
- фамилия и роспись мастера ОПУ;
- фамилия и роспись плавильщика;
- фамилия и роспись электролизника.

1.6.9 Энерго и водоснабжение

Энергоснабжение.

Энергоснабжение электролизного отделения осуществляется от КП-5, РП-3, оборудованных автоматическим вводом резерва со стороны РП-2, 10 кВ. От КП-5 получают питание трансформаторные подстанции: ТП-32, 33, 43, 45 по одному трансформатору 1000 кВА.

От РПЗ получают питание трансформаторные подстанции:

хлорной компрессорной № 1 – ТП-28 (2 трансформатора по 800 кВА);

хлорной компрессорной № 2 – ТП-29 (2 трансформатора по 1000 кВА).

Подстанции ТП-28 и ТП-29 со стороны 0,4 кВ имеют автоматический ввод резерва, так как хлорные компрессорные являются потребителями первой категории.

Электроснабжение постоянным током электролизеров осуществляется от полупроводниковой преобразовательной подстанции ППП-1 и ППП-2.

Снабжение хозяйственной водой.

Электролизное отделение снабжается хозяйственной водой от центрального хозяйственно-питьевого водопровода, имеет в электролизном отделении 5 вводов: два ввода в корпусе электролиза, один на складе серной кислоте, по одному вводу на хлорные компрессорные № 1, 2. Средний расход питьевой воды составляет 4 м³/сут.

Снабжение промышленной водой.

Промышленной водой электролизное отделение снабжается от главного промышленного водопровода и скважины Д-1. В электролизном отделении имеется 3 ввода. Промышленный водопровод используется в СВО для охлаждения химочищенной воды в трех теплообменниках. Также промышленная вода используется на хлорных компрессорных № 1 и № 2 для охлаждения серной кислоты. Ввод промышленной воды имеет закольцовку с системой промвод электролитного отделения.

Система водяного охлаждения (СВО)

СВО снабжается химически очищенной водой, поступающей с Согринской ТЭЦ. Имеет один ввод Ду-50. Средний расход ХОВ составляет 8 м³ в сутки.

Отопление цеха

Снабжение отопления паром осуществляется от центрального паропровода через один ввод. Пар используется в электролитном отделении на травильных конвейерах.

Сжатый воздух

Снабжение отделения сжатым воздухом осуществляется от центральной компрессорной комбината по центральному воздухопроводу. От него в отделение есть два ввода.

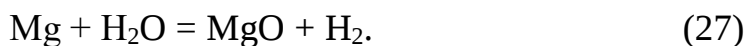
1.7 Влияние примесей в электролите на расплавленный хлористый магний

Влага в небольших количествах всегда присутствует в безводном карналлите [40].

Лабораторными опытами и длительной заводской практикой установлено весьма отрицательное влияние влаги, содержащейся в электролите, на выход по току. В первый период после заливки карналлита наблюдается резкое снижение выхода магния по току. При загрузке в электролизер недостаточно обезвоженного карналлита или увлажненного твердого хлористого магния наблюдается обильное образование окиси магния в электролите. Это свидетельствует о том, что присутствие влаги в электролите вызывает ряд нежелательных побочных процессов. Отрицательное влияние влаги на выход по току объясняют следующими причинами.

Во первых, влага электролитически разлагается с выделением водорода на катоде; на этот процесс расходуется часть тока, что в результате приводит к понижению выхода магния по току. Следует, однако, заметить, что концентрация ионов водорода или водородсодержащих ионов очень мала (содержание влаги составляет сотые доли процента). Поэтому доля тока, расходуемая на разряд водорода, очень мала и если бы вредное влияние влаги ограничивалось только этим, то можно было бы не считать влагу столь вредной примесью.

Во-вторых, влага вступает во взаимодействие с магнием находящимся в электролите, по реакции



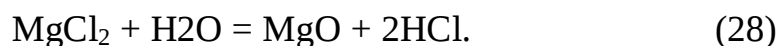
Это приводит к прямым потерям магния и соответственному понижению выхода по току, так как окись магния обволакивает капли магния и, обладая большим удельным весом, чем магний, утяжеляет их, увлекает в шлам, что также понижает выход по току. Понятно, что, чем меньше размер капелек магния (магниевой «икры»), тем скорее они потонут и останутся в шламе.

Следовательно, чем больше уже имеется магниевой «икры», тем опаснее внесение влаги в ванну с плохо обезвоженным электролитом. В-третьих, аналогичная реакция влаги с магнием, находящимся на катоде, а также с самым стальным катодом приводит к образованию окисной пленки на

катоде и находящемся на нем магнии. В ходе дальнейшего электролиза выделение магния происходит уже на окисленной поверхности (сквозь поры и трещины в оксидной пленке), в результате чего происходит образование мелкой (дисперсной) «икры». Если теперь сменить электролит на хорошо обезвоженный, образование «икры» будет продолжаться, так как катод уже испорчен, окислен. Поэтому влага, присутствуя в небольших количествах в сотых долях процента, способна снизить выход по току иногда на десятки процентов.

Уместно из сказанного сделать вывод, что для получения хорошего выхода по току надо обеспечить хорошее смачивание катода магнием, надо не допускать образования «икры». Хорошее обезвоживание является в этом отношении одним из необходимых условий.

Другие побочные процессы, связанные с наличием влаги в электролите, также отрицательно отражаются на работе электролизеров. Влага, которую лишь условно можно изобразить формулой H_2O , вступает во взаимодействие с хлористым магнием по реакции



В результате этого бесполезно теряется часть исходного сырья и образуется вредная для процесса окись магния, увеличивается количество шлама.

Вопрос о том, в какой форме влага находится в расплаве, окончательно не решен. Несомненно, что влага содержится не в виде H_2O . Выделение водорода на катоде изучал С.И. Ремпель, который именно на этом примере впервые осуществил полярографические измерения в расплавах. Ион водорода — это голый протон, не имеющий электронной оболочки. Благодаря малым размерам и сильному полю вблизи него он не может существовать в виде свободного H -иона ни в воде, ни в расплаве. Поэтому С.И. Ремпель полагает, что водород движется при электролизе к катоду в виде катиона $MgOH^+$. При его разряде выделяется водород (газ) и катод покрывается пассивирующей его пленкой MgO . В этом причина образования магниевой «икры».

Что касается второй части влаги, а именно иона OH^- то, вопреки существующему мнению о разряде OH^- на аноде, С.И. Ремпель и Л.А. Лялина электрохимическими измерениями доказали, что OH^- может существовать в расплавленном $NaCl$ или $NaCl-KCl$, но при добавлении $MgCl_2$ OH^- мгновенно исчезает. Они считают, что образуется $MgOHCl$ (гидреоксихлорид магния) в виде малорастворимого осадка; у анода происходит хлорирование гидрооксихлорида (аналогично процессу в хлораторе). Этим объясняется уменьшение анодного выхода по току (в расчете на хлор) и повышенный износ анодов в случае плохого обезвоживания расплава, заливаемого в ванны.

Разложение гидрооксихлорида происходит также благодаря тому, что при температуре электролита в ванне он неустойчив.

Отрицательное влияние влаги на выход по току и другие показатели электролиза определяет технологические требования к качеству электролита с точки зрения содержания в нем влаги.

Наиболее целесообразно применять электролит, составленный на основе безводного хлористого магния.

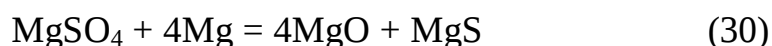
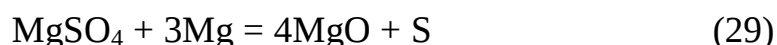
При применении расплавленного безводного карналлита он должен быть хорошо обезвожен (содержание влаги должно быть не выше 0,02 0,03 %).

В электролизеры должно загружаться, как правило, расплавленное сырье. Хранение запасов твердого хлористого магния или карналлита в кусках или негерметичной таре и загрузка увлажненного сырья в электролизер недопустимы.

Изложенные здесь требования к сырью, с точки зрения содержания в нем влаги, относятся к электролизу в диафрагменных электролизерах с получением в качестве анодного продукта высококонцентрированного хлора. В других случаях, как например в американских электролизерах типа Доу, применяется гранулированный хлористый магний, содержащий до 20 % воды. Окончательное обезвоживание происходит у анода, за счет взаимодействия воды с хлором и углеродом, с образованием хлористого водорода и окиси углерода.

Сульфаты. Сульфаты, чаще всего $MgSO_4$, являются обычной примесью в безводном карналлите. В безводном хлористом магнии, полученном хлорированием окиси магния, сульфаты, как правило, отсутствуют, так как они разрушаются в процессе хлорирования.

При электролизе расплава, содержащего сульфаты, наблюдается выделение сернистого ангидрида (SO_2) и иногда сероводорода (H_2S). Сульфаты взаимодействуют с магнием согласно уравнениям:



Образование SO_2 и H_2S . Является результатом вторичных процессов взаимодействия серы и сульфида магния, соответственно, с кислородом и влагой воздуха.

При восстановлении сульфатов магнием имеют место прямые потери магния и соответствующее понижение выхода по току. Заводской практикой электролиза установлено, что потери по току, при относительно невысоком (порядка 0,1—0,2 %) содержании сульфатов в электролите, оказываются более высокими, чем это следует из стехиометрического отношения восстановленного сульфата и окисленного магния согласно уравнениям (22)

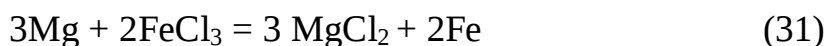
и (23). Следовательно, указанными реакциями не исчерпывается вредное влияние сульфатов, так же как это было указано в отношении влаги.

При загрузке расплава с повышенным содержанием сульфатов (0,3 % SO_3 и выше) электролит в ванне находится в течение продолжительного времени в состоянии, напоминающем бурное кипение. При этом нарушается нормальная циркуляция электролита; магний разбивается на мелкие капли и, увлеченный движением электролита в анодное пространство, сгорает там в хлоре. Выход по току при этом резко снижается.

Ниже будет указано на положительное влияние некоторых добавок к электролиту (фториды кальция, алюминия и др.). Добавка сульфатов резко прекращает благотворное действие указанных добавок.

Характер и степень влияния сульфатов на выход по току указывают на то, что они являются одной из наиболее вредных примесей в электролите. Поэтому содержание сульфатов в исходном сырье должно быть минимальным.

Соли железа. Соли железа, обычно FeCl_3 , являются обычной примесью технического электролита. Железо попадает в электролит с исходным сырьем, а также в виде ржавчины, окарины от применяемых инструментов и т.п. В электролизерах с боковым вводом анодов железо попадает в электролит в результате анодного растворения чугунного контакта. Соли железа относятся к числу вредных примесей в электролите. С повышением содержания железа от 0,04 до 0,1 % выход по току снижается от 80 % до нуля. Отрицательное влияние солей железа на процесс электролиза проявляется различным образом. Магний реагирует с солями железа с выделением металлического (губчатого) железа



Губчатое железо образуется на каплях магния, реагирующего с солями железа из электролита. Будучи тяжелее магния, железо увлекает его на дно электролизера, в шлам. Этим обуславливается потеря части выделившегося магния и соответственно понижение выхода по току. Трехвалентное железо восстанавливается на катоде до двухвалентного



Двухвалентное железо диффундирует к аноду, на котором оно снова окисляется



Попеременное восстановление и окисление железа приводит к напрасному расходу тока и, соответственно, к уменьшению выхода по току.

Из всего указанного здесь по поводу вредного влияния солей железа видно, что следует применять по возможности свободное от соединений железа сырье.

В электролизерах с боковым вводом анодов необходимо принимать меры, предотвращающие возможность проникновения электролита к чугунному контакту. Проникновение железа в электролит при анодном растворении чугунных заливок является главным недостатком ванн с боковым вводом.

Оксид магния и других металлов. Оксид магния, находящаяся в электролите, весьма отрицательно влияет на выход по току. Характер этого влияния различен и зависит от причины появления окиси магния в электролите. Оксид магния, которая образуется на поверхности капель магния в результате его взаимодействия с присутствующими в электролите примесями (сульфатами, влагой), утяжеляет магний. Капли магния, покрытые пленкой окиси, осаждаются на дне ванны и переходят в шлам, что понижает выход по току.

Вредной является примесь окиси магния, которая вносится в электролизер с безводным карналлитом или хлористым магнием. Если содержание окиси магния в электролите превышает 0,3—0,5 %, часть ее прилипает к поверхности катода. На таком катоде магний выделяется в виде мелких, не слитых друг с другом капель, что приводит к повышенным потерям магния. Это можно также объяснить тем, что оксид магния понижает поверхностное натяжение электролита на границе с твердой поверхностью катода, что ухудшает смачивание его магнием.

Аналогичное влияние на выход по току оказывает оксид бора B_2O_3 , которая обычно присутствует в хлористом магнии, полученном из морской воды. Большой вред приносят другие окислы металлов SiO_2 , Al_2O_3 и др. Все сказанное здесь об отрицательном влиянии окиси магния относится, разумеется, к электролизерам европейского типа. В американских электролизерах типа Доу применяется сырье, содержащее повышенное содержание окиси магния, которая в анодном пространстве переходит в хлористый магний.

Фториды. Добавка фторидов (CaF_2 , NaF) в количестве 1,5—2,0 % от веса электролита весьма благоприятно влияет на выход по току, способствуя слиянию мелких капель расплавленного магния в электролите. А.И. Беляев объясняет это тем, что фториды повышают поверхностное натяжение расплава на границе с расплавленным металлом, т. е. ухудшают смачивание капель магния электролитом, что благоприятствует слиянию мелких капель в крупные массы. В результате этого уменьшается удельная поверхность магния, плавающего в электролите, снижаются потери металла, и, следовательно, повышается выход по току. Применяя добавку природного CaF_2 (плавикового шпата), необходимо контролировать его чистоту, так как внесение вместе с ним загрязнений в виде SiO_2 , Al_2O_3 и других может оказать большой вред.

Добавка фтористых солей к электролиту улучшает также условия выделения магния на железном катоде, так как смачивание его электролитом в этом случае также ухудшается.

По данным С.И. Ремпеля, благотворное влияние добавки CaF_2 наступает примерно через 15 мин после его введения и через 1—1,5 часа полностью прекращается. По данным С.В. Карпачева и С.И. Ремпеля, весьма эффективна добавка 1—2 % смеси фторидов натрия и алюминия в соотношении $\text{NaF} \cdot 2\text{AlF}_3$. Влияние этой добавки не уменьшается со временем, но ее можно применять лишь в ваннах, в которых не используется шамот. В противном случае выщелачивается SiO_2 , который сильно снижает выход по току.

1.8 Влияние состава электролита на расплавленный хлористый магний

Ранее показана зависимость физико-химических свойств электролита от его состава, т. е. от содержания в нем основных компонентов: MgCl_2 , KCl , NaCl , CaCl_2 .

Выход по току в значительной степени зависит от плотности, вязкости и поверхностного натяжения электролита. Состав электролита выбирают с учетом совокупного влияния этих свойств. Рассмотрим сначала влияние каждого из них в отдельности [41].

Электролиз расплавленного хлористого магния проводят при температуре выше точки плавления магния. Металл выделяется при этом в расплавленном состоянии и, отрываясь от катода, плавает в электролите. Чем больше разность плотностей электролита и магния, тем лучше магний всплывает на поверхность электролита, что способствует повышению выхода по току. Плотность жидкого магния понижается с повышением температуры, как это видно из приводимых данных зависимости плотности расплавленного магния от температуры:

Температура, °C	651	700	750
Плотность, г/см ³	1,601	1,534	1,470

Рисунок 8 – Зависимость плотности от температуры

При относительно небольшой разности плотностей электролита и магния последний плохо всплывает, циркуляционные потоки электролита легко увлекают его вниз; иногда металл находится в электролите как бы в равновесии: не всплывает и не тонет.

Для создания наиболее благоприятных условий необходимо применять электролит, обладающий максимально возможной плотностью. В карналлитовой схеме применяют трехкомпонентный электролит,

содержащий в среднем 12 % MgCl , 72 % KCl и 16 % NaCl . Плотность такого электролита при температуре 725°C равна 1,563.

Плотность магния при этой же температуре — около 1,534. Разность плотностей электролита и магния равна $1,563 - 1,534 = 0,029$, т. е. около 2% от величины плотности магния. Отсюда видно, что в практических условиях электролиза, когда сырьем служит безводный карналлит, существует очень неблагоприятное соотношение удельных весов электролита и магния. Поэтому при малейшем утяжелении капель магния, вызываемом побочными процессами (образование окисной пленки, выделение железа за счет вытеснения его из хлорного железа магнием), он не всплывает на поверхность электролита и даже погружается на дно электролизера, попадая в шлам.

Можно повысить плотность этого электролита путем повышения концентрации MgCl_2 . Однако по другим причинам, которые изложены ниже, это не целесообразно.

Более благоприятное соотношение плотностей обнаруживается в четырехкомпонентном электролите. Из данных табл. 36 видно, что при температуре 725° плотность электролита, содержащего 10 % MgCl_2 , 42 % NaCl , 8 % KCl и 40 % CaCl_2 , равна 1,764. При этом разность плотностей электролита и магния равна $1,764 - 1,534 = 0,230$, т. е. почти в восемь раз больше, чем в трехкомпонентном электролите.

Отсюда следует, что с точки зрения влияния плотности на выход по току целесообразно применять четырехкомпонентные электролиты с повышенным содержанием CaO и NaCl (40—45 %), умеренным содержанием MgCl_2 и минимальным содержанием KCl .

Вязкость электролита оказывает существенное влияние на выход по току. Расплавленный магний медленно всплывает и плохо отделяется от электролита с высокой вязкостью. В таком электролите окись магния и другие твердые примеси медленно осаждаются на подину электролизера. Это способствует длительному пребыванию окиси магния во взвешенном состоянии и по следующему отложению ее на катоде, что в свою очередь приводит к ухудшению смачивания катода магнием и к понижению выхода по току. Вследствие плохого отделения металла от электролита ухудшается качество металла и увеличиваются потери при его переработке. Наконец, большая вязкость электролита затрудняет правильную его циркуляцию, что имеет очень большое значение. По этим причинам следует применить электролиты, обладающие минимальной вязкостью.

Из этих соображений, а также по данным о влиянии состава электролита на его вязкость можно сделать вывод, что, с точки зрения влияния вязкости электролита на работу электролизера и в частности на выход по току, следует применять либо трехкомпонентный электролит с минимальной концентрацией NaCl , либо четырехкомпонентный электролит с умеренной концентрацией MgCl_2 и CaCl_2 . Если же в электролите

концентрация CaCl_2 выше 10 %, то содержание KCl в нем должно быть минимальным.

Поверхностное натяжение на трехфазной границе стальной катод — электролит — магний оказывает большое, а часто решающее влияние на выход по току. Магний выделяется на твердом стальном катоде в виде капель. Если электролит обладает высоким поверхностным натяжением на границе с твердой поверхностью катода, то он плохо смачивает катод. Это относительно улучшает смачивание катода расплавленным металлом. Поверхность катода хорошо покрывается магнием («облуживается»), металл прочно удерживается на катоде и отрывается от него только в виде хорошо сливающихся капель. Катод работает всей своей поверхностью, а оторвавшийся от катода металл плавает на поверхности электролита компактной массой, что облегчает его извлечение из электролизера. Так как поверхность у компактной массы металла наименьшая, то и потери его в этом случае будут наименьшими.

При понижении поверхностного натяжения электролита на границе с твердым катодом смачиваемость катода электролитом улучшается. Металл отрывается от катода в виде большого количества мелких, плохо сливающихся капель. Это, как показано далее, снижает выход по току.

Чем выше поверхностное натяжение магния на границе с расплавленным электролитом, тем хуже капли магния смачиваются электролитом. Это благоприятствует сливанию капель магния в крупные массы, лучшему отделению их от электролита и, следовательно, к повышению выхода по току. Наоборот, в электролите с низким поверхностным натяжением на границе с расплавленным металлом последний находится в виде мельчайших капель («икра»). Мелкие капли магния, не сливаясь в крупные массы, переносятся вместе с циркулирующим электролитом к аноду, где они либо вступают во взаимодействие с хлором и сгорают, либо прилипают к аноду и анодно (электрохимически) растворяются.

Образование «икры» является одной из главных причин, приводящих к потерям металла и к снижению выхода по току.

Величина поверхностного натяжения электролита на границе с газовой фазой также существенно влияет на выход по току. Металл, плавающий на поверхности электролита, покрыт его пленкой. Эта пленка предохраняет металл от окисления. Прочность этой пленки тем выше, чем больше величина поверхностного натяжения. Наблюдения за работой электролизеров подтверждают, что металл сильно окисляется, даже горит, если электролит имеет низкое поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. В этом случае выход по току заметно понижается. Отсюда следует целесообразность применения электролита с высоким поверхностным натяжением.

Принимая во внимание зависимость поверхностного натяжения электролита от его состава, приходим к выводу, что для достижения

высокого выхода по току необходимо применять электролит с высокой концентрацией CaCl_2 , KCl и MgCl_2 .

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

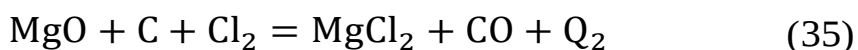
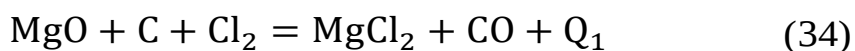
Цель работы

Воспроизвести в лабораторных условиях процессы обезвоживания карналлита и электролитического получения магния и изучить исследования на производстве влияния различных факторов на выход магния по току.

2.1 Теоретическая часть

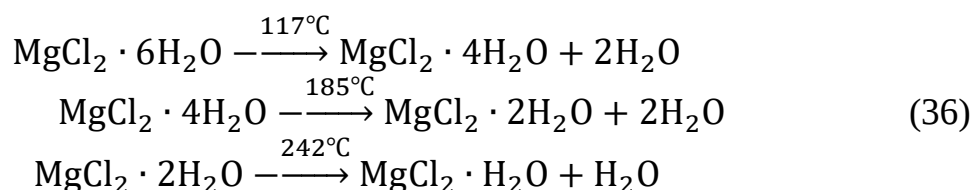
Основным способом производства магния является электролиз расплавленных хлоридов магния, калия, натрия и кальция. Расходуемыми компонентами при электролизе являются безводные хлориды магния: обезвоженный карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ или безводный MgCl_2 . В природе безводные хлориды магния не встречаются – их получают из соединений магния: магнезита (MgCO_3), доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), карналлита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и бишофита ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 6.1.1. Получение безводных хлоридов магния. Безводные хлориды магния можно получить: хлорированием необоженного или обоженного магнезита, обезвоживанием бишофита, обезвоживанием карналлита, в процессе магнийтепмического производства титана [42].

1) Хлорирование магнезита в присутствии твердого восстановителя протекает по реакциям



Процесс осуществляют в шахтных электрических печах при температуре 800-1000°С или в расплавленных хлораторах.

1) Обезвоживание бишофита. Хлорид магния образует ряд кристаллогидратов с 12, 8, 6, 4, 2 и 1 молекулами воды, устойчивых при различных температурах. В интервале – 3,4° + 117° С устойчив гидрат $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бишофит). Обезвоживанию бишофита соответствуют следующие температуры перехода различных гидратов



Удаление последней молекулы воды на воздухе нагреванием

сопровождается гидролизом хлорида магния, который в интервале температур 304-554 °С определяется равновесием

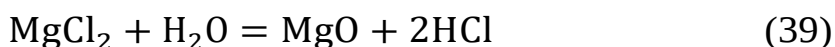


Причем 304 °С является точкой перехода $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в Mg(OH)Cl . Константа равновесия этой реакции $K_1 = \frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$.

При 554 °С хлоргидрет магния разлагается по реакции:



или суммарно

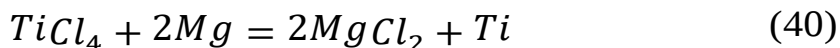


с константой равновесия $K_2 = \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$

Для предотвращения гидролиза окончательное обезвоживание хлорида магния проводят в токе HCl , при этом отношение парциального давления HCl к парциальному давлению водяного пара должно быть больше константы равновесия реакции при данной температуре $\frac{p_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} > K_1$ и $\frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} > K_2$

2) Обезвоживание бишофита проводят в стадии. Первую стадию проводят в трубчатой вращающейся печи; медленно нагревая бишофит в токе горячих газов, получают продукт, содержащий 1,5 - 2 молекулы воды. Вторую стадию проводят в токе хлористого водорода (или с добавками NH_4Cl) во вращающейся печи с внешним обогревом или в шахтных электрических печах. Получают расплавленный хлористый магний, содержащий $< 1\% \text{ MgO}$ и $< 0,5\% \text{ H}_2\text{O}$

3) В настоящее время безводный хлорид магния в больших масштабах получают при магниитермическом производстве титана – в процессе восстановления четыреххлористого титана магнием



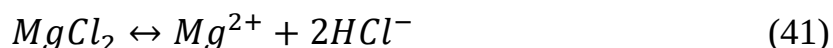
4) Безводный $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ – получают обезвоживанием предварительно обогащенного (искусственного) карналлита

Карналлит обезвоживается значительно меньшей степенью гидролиза, бишофит. Обезвоживание проводят в две стадии. Первую стадию трубчатых печей или в псевдосжиженном слое, получая продукт, содержащий 2-7 % воды и 2-3 % MgO . Для уменьшения гидролиза в печь можно вдуть газообразный HCl .

Вторую стацию обезвоживание осуществляют в расплавных хлораторах или электрических плавильных печах при С 650-750°. Полученный продукт содержит около 50 % $MgCl_2$ и 0,5-0,9 % MgO .

2.1.1. Теоретические основы электролиза хлорида магния

В качестве электролита при электрическом получении магния может служить расплавленный хлорид магния. Однако для придания электролиту достаточной легкоплавкости, благоприятной плотности, высокой электропроводности, малой вязкости, большого поверхностного натяжения, низкой летучести, малой гигроскопичности и способности минимально растворять металлический магний на практике применяют электролиты более сложного состава, состоящие из безводных хлоридов магния, калия, натрия, кальция. Вследствие электролитического разложения хлористого магния



электролит обедняется $MgCl_2$. Поэтому в ванну периодически вводят новые порции хлормagneйевого сырья – безводный $MgCl_2$ или безводный карналлит $KCl \cdot MgCl_2$ [43].

Плавкость электролита. Температура плавления $MgCl_2$ – 718°C, KCl – 768°C, $NaCl$ – С 800°, $CaCl_2$ – 174° С. Эвтектические соединения этих компонентов позволяют проводить электролиз при $t=700-720^\circ C$.

Летучесть $MgCl_2$ значительная, но снижается под влиянием KCl и хлоридов щелочноземельных металлов.

Плотность расплавленных хлоридов магния ($MgCl_2$ и $KCl \cdot MgCl_2$) больше плотности расплавленного магния. Для уменьшения механических потерь (запутывания) металла в электролит добавляют утяжелители ($BaCl_2$ и $CaCl_2$).

Вязкость расплавленного хлорида магния в 3 раза выше вязкости KCl и $NaCl$. Поэтому для снижения вязкости в электролит вводят хлориды щелочных металлов.

Электропроводность электролита повышается при введении хлорида натрия и меньше – хлорида кальция.

2.1.2. Напряжения разложения компонентов магниевого электролита

Напряжение различных (Н.Р.) $MgCl_2$ – 2,5-8. Напряжение разложение $NaCl$, KCl и $CaCl_2$ на 0,4-0,6 В больше, чем $MgCl_2$, поэтому при электролизе на катоде будут преимущественно разряжаться ионы магния. Однако при

уменьшении концентрации ионов магния и повышении концентрации других ионов на катоде могут выделяться и другие металлы, в первую очередь натрия. Поэтому концентрация MgCl_2 в электролите должна быть не ниже 5 %. Оптимальная плотность тока, исключая разряд других ионов: катоде $dk = 0,4-0,5 \text{ A/cm}^2$, на аноде $da = 0,35-0,5 \text{ A/cm}^2$.

2.1.3. Выход по току и энергии при электролизе хлоридов магния

В соответствии с законом Фарадея при пропускании одного ампер – часа количества электричества а процессе электролиза на катоде должно выделиться 0,454 г Mg. Практически вследствие различных вторичных реакций и некоторых утечек тока на катоде выделяется меньше количество металла. Соотношение количества практически выделяемого металла и количества металла, которое должно выделиться по закону Фарадея (теоретическое) при электролизе магния составляет

$$\eta_m = \frac{q_{np}}{q_{\text{т}}} \cdot 100 = 80 - 85\% \quad (42)$$

$$\gamma_{\text{т}} = \frac{q_{\text{т}}}{q_{\text{п}}} = 0,85 - 0,80. \quad (43)$$

Теоретическое количество магния, которое может быть выделено 1кВт·ч, будет

$$0,454 \cdot 1000 / 2,6 = 174,6 \text{ г/кВт} \cdot \text{ч} \quad (44)$$

где: 2,6 – напряжение разложения MgCl_2 при 750°C .

Практически выделится:

$$0,454 \cdot 0,85 \cdot 1000 / 6 = 64 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \quad (45)$$

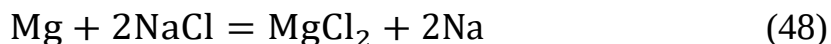
где: 0,85 – выход по току;
6 – рабочее напряжение на ванне.
Выход по энергии составит

$$\eta_{\text{э}} = \frac{u_m}{u_B} \gamma_m = \frac{2,6}{6} 0,86 \cdot 100 = 38,8\% \quad (46)$$

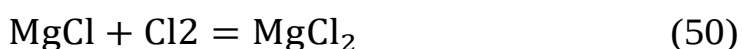
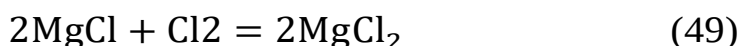
Следовательно, только не многим более 1/3 электроэнергии, подводимой к магниевой ванне, используется на электрохимический процесс. Остальные 2/3 расходуются на компенсацию тепловых потерь ванны и поддержание нормальной температуры электролиза $700-720^\circ\text{C}$.

Выход по току и выход по энергии зависит от различных факторов: потерь магния, плотности тока, межполюсного расстояния, температуры и состава электролита.

Потери магния при электролизе вызываются – растворимостью магния в электролите



Взаимодействием с водным хлором



Окислением металла кислородом воздуха и гидраксоанионами;

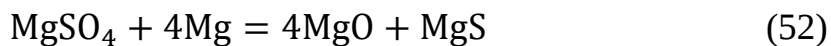
Механическими потерями при извлечении металла из ванны.

Влиянием плотности тока и межполюсного расстояния. С повышением плотности тока (d) на катоде выход по току увеличивается. Увеличение межполюсного расстояния (l) повышает выход по току, так как уменьшается вероятность контакта магния с анодным хлором. Однако чрезмерное увеличение d и l приводит к увеличению расхода электроэнергии на единицу получаемого металла.

Повышению температуры сверх оптимальной снижает выход по току из-за увеличения растворимости металла в электролите.

Влияние состава электролита. При низком содержании MgCl_2 и высоком содержании хлоридов натрия и калия плотности электролита и металлического магния сближаются, что затрудняет всплывание металла на поверхность и снижает выход металла. Положительно влияют на выход по току добавки кальция и бария, играющие роль утяжелителей. Добавки фторидов, в частности NaF и CaF_2 , способствуют слиянию капель магния, благодаря чему уменьшается его механические и химические потери. Примеси H_2O , MgSO_4 и FeCl_2 в электролите, отрицательно влияют на выход по току. Влага, присутствующая в электролите в виде Mg(OH)Cl , образует MgO , который является исключительно вредной примесью. Тонкая взвесь MgO легко обволакивает пленкой капли магния, препятствует их украшению и увлекает их в шлам. Кроме того, окись магния, оседая на поверхности катода, препятствует смачиванию магнием поверхности катода, препятствует смачиванию магнием поверхности катода, вследствие чего образуется диспергированный металл. При наличии сульфат в электролите магний может окисляться по реакции





В результате этих реакций расходуются металл и образуется шлам из окиси магния и сернистого магния.

2.1.4. Расход энергии при электролизе магния

По закону Фарадея для выделения молярной массы эквивалента (т.е. $\frac{Mg(Z^+)}{n} = \frac{24 \cdot 32}{2} = 12,16 \text{ г/моль}$ магния) надо затратить 26,8 А·ч электричества. Следовательно, 1 А·ч выделяет 0,454 г магния.

Расход электроэнергии составит

$$W_1 = \frac{U(I \cdot \tau)}{10^3} = \frac{U \cdot 26,8 \cdot 10^6}{10^3 \cdot 12,16 \cdot \gamma_T} = 2210 \frac{U}{\gamma_T} \quad (53)$$

Практический расход при $UB = 58$ и $\gamma_T = 0,85$

$$W_{\text{пр}} = 2210 \frac{5}{0,85} = 13000 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т} \quad (54)$$

Теоретический расход при $UB = 2,8 \text{ В}$

$$W_T = 2210 \cdot 2,8 = 6188 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т} \quad (55)$$

2.2 Методические указания к проведению работы

А) Материалы и аппаратура:

– материалы: карналлит, хлористый аммоний (NH_4Cl), плавиковой шпат (CaF_2) или соли MgCl_2 , KCl , NaCl , CaCl_2 ;

– аппаратура: лабораторный электролиз (рисунок 8).

Б) Порядок выполнения работы.

Навеска дробленного необожженного карналлита (~300) вносится в фарфоровый стакан, который в защитной стальной стакан, установленный внутри печи для обезвоживания. На карналлит сверху насыпают рассчитанное количество добавок NH_4Cl (4-9 % от массы карналлита) и CaF_2 (2-4 % от массы карналлита). Смесь нагревают до температуры 400°C и выдерживают при этой температуре 1 ч. Затем температуру поднимают до 700°C , расплавляя карналлит, и в расплав опускают предварительно подогретые электроды. Включают постоянный ток и ведут электролиз в течение 1 ч. Полученный магний извлекают из остывшей массы, взвешивают его и рассчитывают выход по току и по энергии.

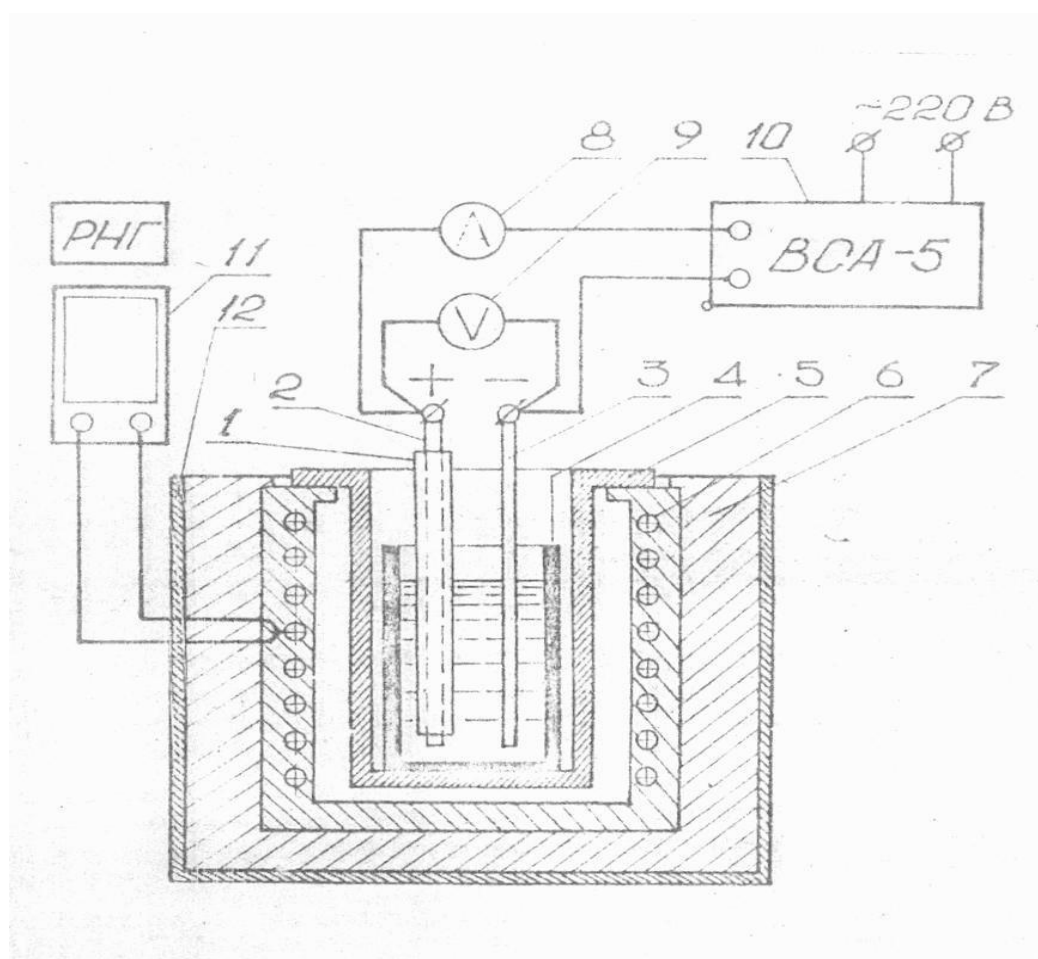
В) Порядок замерен, записей и обработки опытных данных.

В ходе опыта фиксируется во времени сила тока I напряжение на клеммах электролизера U . После опыта замеряется масса магния. Эти T и η данные используют затем для расчета выхода по току практического расхода электроэнергии.

Г) Дополнительные указания по технике безопасности.

Погружение электродов в солевой расплав, извлечение металла из расплава и его выливание в изложницу необходимо производить в защитных перчатках и с щитком.

Все детали, соприкасающиеся с расплавом солей, должны быть осушены и подогреты до $C\ 100-200^\circ$. Запрещается прикасаться к токоподводом.



1 – воздушный термостат; 2 – рама; 3 – автоклав; 4 – вал; 5 – электромотор; 6 – редуктор; 7 – шкив; 8 – подшипник; 9 – термометр; 10 – термопара; 11 – нагреватель; 12 – асбест; 13 – крепление автоклава; 14,15 – программное регулирующее устройство для нагрева автоклавов в заданном режиме

Рисунок 9 – Лабораторная установка для автоклавного выщелачивания бокситов

2.3 Влияние различных факторов на выход магния по току

Выход по току является одним из основных показателей электролизного производства. Современные магниевые электролизеры в зависимости от конструкции и технологии электролиза обеспечивают выход магния по току от 75 до 90 %. Исследованиями установлено, что потери магния при электролизе распределяются по следующим статьям:

- окисление растворенного магния и металлического магния на поверхности электролита - 1,6 %;
- увлечение магния в шлам примесями - 3,7 %;
- взаимодействие жидкого магния и газообразного хлора - 80,5 %;
- растворение магния (MgCl) в газообразном хлоре - 8,5 %;
- взаимодействие жидкого и растворенного Mg (MgCl) с растворенным хлором - 5,7 %.

Таким образом, основные потери магния связаны с протеканием химической реакции, обратной электролитическому разложению хлорида магния [44].

На выход по току и расход электроэнергии при электролизе магния влияет температура, состав электролита, расстояние между анодом и катодом, размеры электродов, плотность тока и конструкция электролизера. Так внедрение в промышленное производство бездиафрагменных электролизеров привело вначале к снижению выхода по току (по сравнению с диафрагменными) на 2 – 4 %. Однако низкий расход электроэнергии и увеличение удельной производительности агрегатов оказались решающими факторами для их повсеместного использования в магниевой промышленности.

Температура. Повышение температуры приводит к уменьшению выхода по току за счет ускорения процессов обратного взаимодействия продуктов электролиза Mg и Cl_2 с образованием MgCl_2 . Увеличение температуры на 10 °C снижает выход по току на 2 – 3 %. Кроме того, происходит сближение удельных весов жидкого магния и электролита, что затрудняет разделение фаз. При перегреве калиевого электролита более чем на 50 °C может произойти «перевертка»: электролит всплывет наверх, а магний опустится на дно, произойдет замыкание катода с анодом и электролиз прекратится. На практике температуру в бездиафрагменных электролизерах поддерживают на уровне 670 – 690 °C при питании их карналлитом. Используя возвратный хлористый магний температуру электролита можно снизить до 660 – 670 °C.

Межэлектродное расстояние. Результаты исследований, выполненных Х.Л.Стрельцом, по изучению межэлектродного расстояния на выход магния по току представлены на рис. 10.

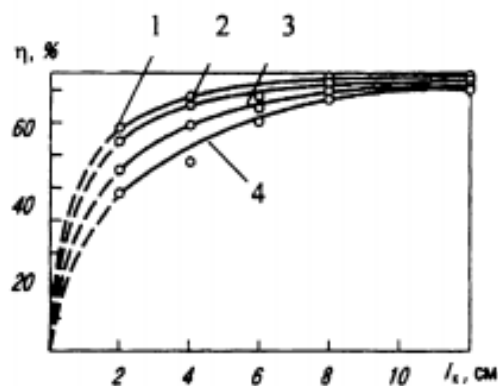


Рисунок 10 Зависимость выхода по току магния при электролизе карналлита от межэлектродного расстояния при различных анодных плотностях тока, Л/см : 1 - 0,68; 2 - 0,51; 3 - 0,34; 4 - 0,17

Из рисунка 10 следует, что сближение электродов приводит к увеличению потерь выделившегося на катоде магния за счет большого числа капель металла, попадающих в прианодное пространство и окисляющихся там хлором. Межэлектродное расстояние существенно влияет на выход магния по току только до 6 см, расстояние между электродами в 6 - 8 см сказывается значительно меньше, а при дальнейшем увеличении практически не влияет. При питании электролизеров хлоридом магния зависимости примерно те же, только значения выходов по току выше на 5 - 8 %. Увеличение межэлектродного расстояния неизбежно приводит к повышению расхода электроэнергии, поэтому для бездиафрагменных электролизеров оптимальным считается межэлектродное расстояние 7 - 8 см при питании их карналлитом. Для возвратного хлорида магния это значение составляет 5 - 7 см.

Плотность тока и размеры электродов. Влияние высоты анода на выход по току является следствием изменения интенсивности циркуляции электролита, которая зависит от количества выделяемого на аноде газа при неизменной анодной плотности тока. Количество газа, проходящего через единицу поверхности электролита в межэлектродном пространстве, прямо пропорционально высоте анода. При малой высоте анода снижается интенсивность циркуляции электролита, и сила восходящего потока электролита уже не в состоянии увлечь с собой магний в катодное пространство диафрагменного электролизера. При большой высоте анодов скорость подъема электролита возрастает настолько, что в пространстве за диафрагмой не происходит полного отделения капель магния. Мелкие капли магния захватываются движущимся с большой скоростью потоком электролита и снова выносятся в межэлектродное пространство. В конечном итоге все это приводит к тому, что часть магния, оказываясь в анодном пространстве, попадает под прямое воздействие выделяющегося на аноде хлора. Для современных бездиафрагменных электролизеров, по мнению

В.И.Щеголева и О.А.Лебедева, рабочая высота анода не должна превышать 120 см при использовании в качестве исходного сырья безводного карналлита. При питании хлоридом магния высота анода в электролизерах с верхним вводом анодов может быть увеличена.

Исследования, проведенные А.И.Татакиным на бездиафрагменных электролизерах с верхним вводом анодов, позволили установить влияние катодной плотности тока и высоты катода на выход магния потоку (рис. 10)

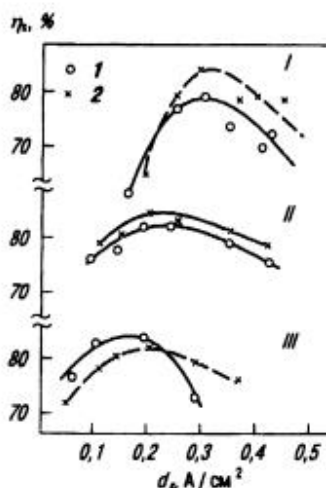


Рисунок 11 — Зависимость выхода магния по току от катодной плотности тока на бездиафрагменном электролизере с шириной анода 1000 мм при питании хлористым магнием и высоте катода, мм: I - 1000, II - 1200, III - 1400; 1 - межэлектродное расстояние 5 см; 2 - то же, 7 см

Максимальный выход по току достигался при плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$, причем при межэлектродном расстоянии 7 см он был выше на 5 %, чем при 5 см. Дальнейшее повышение плотности тока хотя и увеличивало съем металла, но приводило к снижению выхода по току. При плотностях тока ниже $0,25 \text{ А/см}^2$ магний терялся за счет недостаточно активного выноса его из рабочей зоны в сборную ячейку. При плотности тока выше $0,3 \text{ А/см}^2$ возросшая скорость циркуляции электролита приводила к ухудшению сепарации магния в сборной ячейке и к увеличению времени контакта электролита, насыщенного пузырьками хлора, с катодной поверхностью.

С увеличением высоты катода максимальный выход по току смещается в сторону меньших плотностей тока из-за более длительного контакта насыщенного пузырьками хлора электролита с покрытой магнием поверхностью катода [45].

Концентрация MgCl_2 . Оптимальная концентрация MgCl_2 в электролите зависит в основном от плотности тока, состава электролита, качества сырья, конструкции электролизера и подбирается опытным путем. Производственной практикой установлено, что при питании электролизеров карналлитом следует использовать калиевый электролит, в котором

содержание MgCl_2 может варьироваться от 5 до 15 %. Удалять отработанный электролит с содержанием MgCl_2 выше 5 % экономически невыгодно, так как с ним будет теряться значительное количество хлорида магния. Снижению концентрации MgCl_2 до 3 – 4 % препятствует реакция восстановления натрия на катоде. При работе электролизных ванн на возвратном MgCl_2 рекомендуется использовать натрий - калиевый электролит и поддерживать концентрацию MgCl_2 на уровне 10 – 20 %, т. е. в среднем около 15 %.

В целом, оценивая влияние различных факторов на выход магния по току необходимо заключить, что для каждого типа электролизера и состава электролита существуют свои оптимальные параметры: анодная и катодная плотность тока, межэлектродное расстояние, высота анода, глубина ванны, высота диафрагмы и др. Только рациональное их сочетание может обеспечить высокий выход по току, минимальный удельный расход электроэнергии и приемлемую производительность электролизера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение выхода по току для магния так ли иначе связано с потерями магния. Поэтому факторы, влияющие на выход по току, являются причинами тех или иных потерь магния в процессе электролиза.

Для суждения о причинах к снижению выхода магния по току, и влиянии различных факторов на выход по току необходимо правильно представлять механизм потерь магния при электролизе. Современные магниевые электролизеры в зависимости от конструкции и технологии электролиза обеспечивают выход магния по току от 75 до 90 %.

1) Исследованиями установлено, что потери магния при электролизе распределяются по следующим статьям:

- окисление растворенного магния и металлического магния на поверхности электролита - 1,6 %;
- увлечение магния в шлам примесями - 3,7 %;
- взаимодействие жидкого магния и газообразного хлора - 80,5 %;
- растворение магния ($MgCl$) в газообразном хлоре - 8,5 %;
- взаимодействие жидкого и растворенного Mg ($MgCl$) с растворенным хлором - 5,7 %.

Таким образом, основные потери магния связаны с протеканием химической реакции, обратной электролитическому разложению хлорида магния.

2) На выход по току и расход электроэнергии при электролизе магния влияет температура, состав электролита, расстояние между анодом и катодом, размеры электродов, плотность тока и конструкция электролизера. Так внедрение в промышленное производство бездиафрагменных электролизеров привело вначале к снижению выхода по току (по сравнению с диафрагменными) на 2 – 4 %. Однако низкий расход электроэнергии и увеличение удельной производительности агрегатов оказались решающими факторами для их повсеместного использования в магниевой промышленности.

3) На основании исследования и проведении лабораторных работ на заводской практике можно сделать вывод что нельзя пропустить факт влияние примесей на выход магния по току.

В целом, оценивая влияние различных факторов на выход магния по току необходимо заключить, что для каждого типа электролизера и состава электролита существуют свои оптимальные параметры: анодная и катодная плотность тока, межэлектродное расстояние, высота анода, глубина ванны, высота диафрагмы и др. Только рациональное их сочетание может обеспечить высокий выход по току, минимальный удельный расход электроэнергии и приемлемую производительность электролизера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Худайбергенов Т. Е. Металлургия легких металлов: учебник – Алматы, 2001. – 235 с.
- 2 Москвитин В.И. Металлургия легких металлов: учеб. для вузов / В. И. Москвитин, И. В. Николаев, Б. А. Фомин . - М.: Интермет Инжиниринг, 2005. - 413 с.
- 3 Уткин Н.И. Производство цветных металлов. – 2-е изд. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 442 с.
- 4 Москвитин В.И. Металлургия легких металлов: учеб. для вузов / В. И. Москвитин, И. В. Николаев, Б. А. Фомин . - М.: Интермет Инжиниринг, 2005. - 413 с.
- 5 Беляев А.И. Металлургия легких металлов: учеб. для вузов / А.И. Беляев. - М.: Металлургия, 1970. - 367 с.
- 6 Dow Chemical Co. Электролитическая аппаратура для производства магния // Патент США № 2629688
- 7 Терентьева В.Г. Производство алюминия и магния / В.Г.Терентьев, Р.М. Школьников , И.С. Гринберг, А.Е. Черных, Б.И. Зельберг, В.И. Чалых. - Новокузнецк. – 2000. - 339 с.
- 8 ВСМПО — Верхнесалдинское металлургическое производственное объединение [рекламный буклет]. — Верхняя Салда, 2007.
- 9 Набойченко С. С. Заводы цветной металлургии Урала / С. С. Набойченко. — Екатеринбург, 2005.
- 10 Запарий В.В. Производство титана и магния на Урале в 90-е годы XX века // Историкоэкономические исследования. Научный журнал. Иркутск. 2012. Т. 13. № 2-3. С. 167–174.
- 11 <http://ctcmetar.ru/metallurgiya-magniya/8466-vliyanie-temperatury-na-vygod-po-toku.html>
- 12 <http://metal-archive.ru/legkie-metally/1341-vliyanie-sostava-i-svoystv-elektrolita-na-vygod-po-toku.html>
- 13 Язев В.Д. Создание электролизера для производства магния / В.Д. Язев. - Березники: Графике, 2007. - 552 с.
- 14 Язев В.Д. Создание технологии и аппаратуры для обезвоживания карналита в кипящем слое / В.Д. Язев, Е.А. Малиновская. - Березники: График», 2008. - 309 с.
- 15 Щеголев В.И. Электролитическое получение магния / В.И. Щеголев, О.А.Лебедев. - М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2002. - 368с.
- 16 A. Weidenkaff, S.G. Ebbinghaus and T. Lippert. Chem. Mater., 14 (4), 1797 (2002).
- 17 Трухоа А.П. , Маляров А.И. Литейные сплавы и плавка: учеб. для вузов М.: 2004, 335 с.
- 18 T. Yabe, T. Yamaji. The Magnesium Civilization: An Alternative New Source of Energy to Oil, Pan Stanford Publishing, 2010 – Science, pp. 1– 147.

19 Кружель В.С., Крюковский В.А., Панов Е.Н. Электрические параметры электролизеров с ВТ в пусковой и эксплуатационный периоды при работе на повышенной силе тока / Цветные металлы. 2001. № 6.

20 Баранцев А.Г., Крюковский В.А., Панов Е.Н., Кужель В.С. Перспективы увеличения наработки металла за счет повышения силы тока на электролизерах / Цветные металлы. 2001. № 7.

21 Кужель В.С., Крюковский В.А., Панов Е.Н. Технологические и энергетические показатели электролизеров с ВТ, эксплуатируемых на повышенной силе тока / Цветные металлы. 2001. № 7.

22 ГОСТ 851.3 Магний-сырец

23 ГОСТ 851.8-93 Магний первичный

24 Поляков П.В., Архипов Г.В., Кужель В.С., Соколов А.Е. Исследование физико-механических свойств промышленного анода / Техничко-экономический вестник БрАЗа / Приложение к газете «Братский металлург», 2001. № 3. С. 33-39.

25 https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/61074/1/978-5-8295-0559-2_19.pdf

26 <https://studfile.net/preview/1079511/page:19/>

27 А.Б. Безукладников, А.Н. Татакин, Г.Ю. Сандлер, А.Б. Краюхин, И.Ф. Болотова. Разработка технологии получения глубокообезвоженного карналлита в многокамерной печи кипящего слоя в непрерывном режиме // Цветные металлы, №1, 2000, с.50-52.

28 А.Н. Татакин, А.С. Чесноков, Б.М. Шаяхметов, И.В. Забелин, Ж.О. Алибаев. Исследования на магниевых электролизерах с верхним вводом анодов с искусственным охлаждением // Цветные металлы, 2000, №1, с. 56-58.

29 Howard I. Kaplan. Magnesium Supply and Demand 2001 // 59th Annual World Magnesium conference, Montreal, Canada, 2002, p. 1-6.

30 Magnesium Monthly Review, 2000, v.29, №2, p. 3-7.

31 Metal Bulletin, 2002, №8646, p. 9.

32 Лебедев В.А., Ахмедов М.Ч. «Термодинамические свойства твердых и жидких сплавов иттрий магний». Расплавы, №1, 2010, с.9-11.

33 Диаграммы состояния металлических систем/Под ред. ак. РАН Н.П.Лякишева. Т.3.Кн.1.М.: Машиностроение.2000, с.291-294.

34 Шаяхметов Б.М., Чикоданов А.И., Ткаченко П.П., Чепрасов А.И., Чайковский С.Н., Худайбергенов Т.Е. Переработка хлоридных отходов титано-магниевого производства с получением карналлита // Труды Первой международной научно-практической конференции «Горное дело Казахстана». Состояние и перспективы». Алматы. 4-7 сентября 2000. С. 607-609. 64

35 Технологическая инструкция производства магний-сырца АО «УКТМК» ТИ 3826-22-40-14, 2014 г.

36 Худайбергенов Т.Е. Комплексная хлорная технология переработки сырья цветных и редких металлов и экологически целесообразная утилизация хлоридных отходов. (монография) Алматы. КазгосИНТИ. 2000. 68с

37 Михалев Ю.Г. Способы выражения состава растворов расплавленных солей. Практикум / ГАЦМиЗ. – Красноярск, 2002 – 76 с.

38 Бачурский, Д.М. Хабров, Е.А. Матвеев, Е.П. Щербань, И.Ф. Червоний // Сборник тезисов докладов второй научно-технической конференции молодых ученых и специалистов, Запорожье, 1-2 декабря 2010 г. / Редкол.: Ю.Н. Внуков (отв. ред.) и др. – Запорожье: АА Тандем, 2010. – С. 50-52.

39 Червоний И.Ф. Интенсификация электролитического производства магния [Текст] / Червоний И.Ф., Бачурский Д.В. // Теория и практика металлургии, 2011. – № 3-4. – С. 83-86.

40 Криворучко, Н.П. Температурный режим поточной линии электролиза магния титанового производства [Текст] / Н.П. Криворучко, Д.В. Бачурский, И.Ф. Червоний, Д.М. Хабров, Е.А. Матвеев, Е.П. Щербань // Металургія : Збірник наукових праць: Вип. № 1(26) / Головн. ред. В. І. Пожусєв. – Запоріжжя: ЗДІА, 2012. – С. 58-61. – ISSN 2071-3789

41 Панева В.И. Оценка пригодности методик количественного химического анализа в лаборатории // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. - Т. 74, № 8. - С. 68-72

42 МВИ30884350-01-27ФХ-13 - Методика выполнения измерений массовых долей примесей в поступающем сырье, технологических и товарных продуктах атомноабсорбционным и атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой методами анализа

43 РМГ 54-2002. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов

44 Воскобойников В.Г. Общая металлургия / В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев. - М. : ИКЦ Академкнига, 2005. – 768 с.

45 Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. - М. : Техносфера, 2003. – Т. 1. – 416 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ИНТЕРНАУКА
internauka.org

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО МАТЕРИАЛАМ
XLII МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО- ПРАКТИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ



№11(39)

ISSN 2587-862X

Москва, 2020

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ:
ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

*Сборник статей по материалам XLII
международной научно-практической конференции*

№ 11 (39)
Ноябрь 2020 г.

Издается с июля 2017 года

Москва
2020

СЕКЦИЯ 5.

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ

ОПИСАНИЕ И ТРЕБОВАНИЯ К РЕЖИМНЫМ ПАРАМЕТРАМ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ПРОЦЕССА МАГНИЙ-СЫРЦА ПО ОПЕРАЦИЯМ

Аукен Саят Нурланулы

магистрант

*Казахского Национального Исследовательского
Технического Университета им. К.И.Сатпаева,
Республика Казахстан, г. Алматы*

Байгенженов Омирсерик Сабыржанович

*доктор Ph.D, сениор-лектор Казахского
Национального Исследовательского
Технического Университета им.
К.И.Сатпаева, Республика Казахстан, г.
Алматы*

DESCRIPTION AND REQUIREMENTS TO THE MODE PARAMETERS OF THE PRODUCTION PROCESS OF MAGNESIUM RAW MATERIAL BY OPERATIONS

Sayat Auken

Magister

*of K.I.Satpayev Kazakh National Research Technical
University, Kazakhstan, Almaty*

Omirserik

Baigenzhenov

*Doctor Ph.D, senior-lecturer
of K.I.Satpayev Kazakh National Research Technical University,
Kazakhstan, Almaty*

АННОТАЦИЯ

Физико-химические основы процесса. Описание технологии производства магния-сырца.

ABSTRACT

Physical and chemical basis of the process. Description of raw magnesium production technology.

Ключевые слова: электролиз, карналлит, хлор.

Keywords: electrolysis, carnallite, chlorine.

1 Физико-химические основы процесса.

1.1. Производство магния-сырца осуществляется методом электролиза магния хлористого в расплаве хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов с последующим его рафинированием. Под воздействием постоянного тока на катоде разряжаются только катионы Mg^{2+} по электрохимической реакции



Основной реакцией, которая протекает на графитовом аноде, является разряд ионов хлора:



1.2. В процессе электролиза магний получают в жидком виде. Поскольку температура плавления магния ниже температуры электролита, он выделяется на катоде в жидком состоянии. По мере накопления жидкий магний формируется в крупные капли, которые отрываются от катода и всплывают. Хорошее смачивание поверхности катода магнием является важнейшим условием для благоприятного течения процесса электролиза.

Газообразный хлор, выделяющийся на аноде, мало растворяется в электролите и в виде пузырьков удаляется из ванны.

Примеси, содержащиеся в электролите, оказывают существенное влияние на выход по току.

1.3. В процессе электролиза магния помимо электродных в расплаве протекают побочные процессы, приводящие к образованию шлама, который осаждается на дне электролизера. Пропитанный солями электролита шлам представляет собой вязкую массу черного или темно-бурого цвета, состоящую, в основном, из оксидов Mg, Al, Si, Fe (с преобладанием 70-90% MgO).

2. Описание технологии производства магния-сырца.

2.1. Питание электролизеров осуществляется двумя видами сырья: безводным карналлитом, полученным на переделе обезвоживания карналлита, и магнием хлористым титанового производства.

Соответственно имеются две схемы питания электролизеров:

1) карналлитовая;

2) хлормagneвая.

2.2. Карналлитовая схема питания.

2.2.1. Под действием постоянного тока, подаваемого на электроды электролизера, входящий в состав поступающего из безводного карналлита магний хлористый разлагается на металлический магний и газообразный хлор (п. 8.1.1).

Для качественного слияния в компактную массу выделяющегося на катодах магния и лучшего его отделения от электролита, в последний вводится фтористый кальций в виде порошка плавиково-шпатового концентрата.

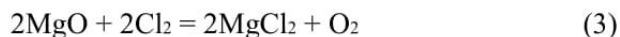
Расплавленный магний собирается на поверхности электролита, откуда выбирается вакуум-ковшами и поставляется в ПНР.

Образующийся хлор по системе хлоропроводов откачивается хлор-ными компрессорами и поставляется по хлоропроводам потребителям (цеху №2 и цеху №1)

По мере протекания процесса электролиза концентрация магния хлористого в электролите постепенно понижается, одновременно снижается уровень электролита, вследствие удаления продуктов электролиза (хлора, магния). Поддержание необходимой концентрации магния хлористого и сохранение рабочего уровня электролита в электролизере обеспечивается периодической заливкой безводного карналлита.

2.2.2. В состав безводного карналлита поступающего из карналлитового хлоратора, кроме магния хлористого, входят хлористый калий, хлористый натрий, хлористый кальций, оксид магния и другие примеси. Изменяющиеся в процессе электролиза содержащиеся в составе безводного карналлита хлористый калий, хлористый натрий и хлористый кальций (п. 8.1.3) являются балластными солями, которые по мере накопления в электролизере необходимо удалять.

Оксид магния, поступающий с безводным карналлитом в электролизер, частично вступает в реакцию с выделяющимся на аноде газообразным хлором:



Образующийся кислород частично вступает в реакцию с углеродом анодов с образованием оксида и двуокиси углерода. Частично происходит окисление магния хлористого и металлического магния с образованием оксида магния. Основная часть оксида магния накапливается на подине электролизера, образуя ШЭС, периодически выводимую из электролизера.

2.2.3. С целью повышения электропроводности электролита после выборки ШЭС в электролизер загружается поваренная соль в кристаллическом или расплавленном состоянии.

Периодической заливкой безводного карналлита достигается поддержание концентрации магния хлористого и сохранение рабочего уровня электролита в электролизере. Безводный карналлит заливается в сборную ячейку из ковша. Для поддержания заданного соотношения компонентов электролита перед основной заливкой сырья из электролизеров с помощью вакуум-ковша удаляется отработанный электролит.

2.2.4. Выборку металла из электролизеров осуществляют с помощью вакуум-ковша. Вместе с магнием в вакуум-ковш захватывается электролит, который, имея более высокую плотность, чем магний, отделяется от магния отстаиванием и собирается в нижней части ковша. Отделившийся от магния электролит сливается обратно в электролизер. Уровень металла в ковше определяется с помощью контактного уровнемера.

Герметичность рабочего отделения электролизера при откачке отработанного электролита и выборке шлама обеспечивается за счет U-образных каналов.

2.3. Хлормagneйная схема питания

В зависимости от объема производства губчатого титана и, соответственно, полученного в титановом производстве магния хлористого, рассчитывают количество электролизеров, питаемых магнием хлористым титанового производства.

Извлечение магния, загрузка фтористого кальция и хлористого натрия для электролизеров хлормagneйной схемы питания, осуществляется аналогично пункту 2.2.

Поддержание заданных концентраций магния хлористого и уровня электролита в электролизере обеспечивается периодической загрузкой магния хлористого.

2.4. Выборка магния-сырца.

Выборка магния-сырца осуществляется ежемесячно из каждого электролизера. Для выборки магния-сырца из электролизеров, используют подвесные двухлеточные вакуум-ковши емкостью 2,0 м³ и 3,3 м³ (3,0 т и 5,0 т соответственно). Ковши после наполнения транспортируются

электрокарами на участок производства магния-восстановителя, где металл сливается в кольцевую печь непрерывного рафинирования (ПНР) или в электролитейное отделение, для слива магния-сырца в рафинировочные печи СМТ-1 или ПНР электролитейного отделения на производство товарного магния.

2.5. Поставка хлора потребителям

2.5.1. Выделяющийся на аноде электролизера хлор отсасывается хлорными компрессорами и поступает через анодные патрубки в анодный коллектор. Из коллектора по стояку анодный хлор-газ поступает в сборный хлоропровод (в него собирают газ с девяти электролизеров). Между анодным коллектором и сборным хлоропроводом на стояке установлен отсечной клапан, который служит запорной арматурой при пуске, остановке и опрессовке электролизеров. По сборному хлоропроводу хлор подается в магистральный хлоропровод через пересыпное устройство, из магистрального хлоропровода хлор по трубопроводу поступает в хлорный рукавный фильтр (Температура хлоргаза, при входе в магистральный хлоропровод должна быть не выше 150°C обеспечивается своевременной чисткой хлоропроводов и работой приточно-вытяжной вентиляции).

2.5.2. В коллекторе, а также в патрубках, соединяющих анодное пространство электролизера, осаждаются возгоны солей, которые увлекаются газами из электролизеров. Основная масса возгонов солей скапливается в сборном и магистральном хлоропроводах. Из сборного хлоропровода образовавшиеся возгоны удаляются скребком. Запускается механический скребок и пересыпает возгон через нижний лючок сборного хлоропровода в верхний лючок магистрального хлоропровода, соединенных трубопроводом с диэлектрической вставкой в магистральный хлоропровод. Через систему транспортеров поступает в бак для растворения возгона водой. Полученный таким образом раствор хлористых солей откачивается насосом в кислую канализацию, или вывозятся на станцию нейтрализации.

Анодный хлор-газ перед входом в компрессоры подвергается очистке от возгонов в пяти параллельно включенных рукавных фильтрах:

№№ 1,2,3,4 - на хлорной компрессорной № 1,

№№ 6.7.8.9.10 - и на хлорной компрессорной № 2.

Хлорная компрессорная № 1 оснащена четырьмя компрессорами РЖК-1800, имеющими порядковые номера 1, 2, 3, 4. Хлорная компрессорная № 2 оснащена четырьмя компрессорами РЖК-1800, имеющими порядковые номера 5, 6, 7, 8.

2.5.3. Каждый компрессорный агрегат оснащен кислотоотделителем и холодильником со змеевиком. В качестве рабочей жидкости хлорных компрессоров используется серная кислота, которая также поступает

на всас компрессора. Во время нагнетания часть серной кислоты увлекается вместе с хлор-газом. В кислотоотделителе она отделяется, а затем проходит через змеевик холодильника, где охлаждается водой и снова поступает на всас компрессора.

На каждом сборном напорном коллекторе хлора установлена каплеуловитель (ловушка), для улавливания капель серной кислоты, увлекаемых хлор-газом с кислотоотделителей. После тонкой очистки в каплеуловителе, хлор-газ поступает в напорные хлоропроводы, откуда подается потребителям. Уловленная из каплеуловителя серная кислота попадает в кислотонакопитель (небольшая цилиндрическая емкость со смотровым окном, расположенная под каплеуловителем и соединенная с ним вертикальной трубой), откуда периодически сливается в бак для растворов отработанной серной кислоты.

2.5.4. Серная кислота во время работы разбавляется за счет поглощения влаги из хлоргаза и периодически выводится из системы хлорных компрессоров. Отработанная серная кислота из кислотоотделителя при помощи кислотного насоса перекачивается в бак для раствора солей отработанной серной кислоты, откуда вывозится автомашиной на станцию нейтрализации цеха № 9.

2.5.5. Серная кислота поступает в железнодорожных цистернах и перекачивается в цистерны пункта перекачки серной кислоты. Из цистерны, по мере необходимости, перекачивается по кислотопроводам в цистерны хлорных компрессорных № 1, № 2, а затем в кислотоотделитель компрессорной установки. Ответственность за прием серной кислоты на пункт перекачки кислоты, хранение её в технологических ёмкостях несет мастер ОПУ (хлорная служба) электролизного отделения.

Между хлорной компрессорной № 1 и № 2 смонтирована линия диаметром 426 мм, соединяющая коллекторы всаса. В случае необходимости (отсутствие резерва компрессоров на одной из компрессорных), линия, посредством запорной арматуры, может быть включена в работу.

2.5.6. Для улучшения качества анодного хлор-газа периодически производится опрессовка электролизеров хлором с последующей заделкой всех неплотностей.

2.6. Удаление отработанного электролита.

В связи с накоплением балластных солей хлористого калия в электролизерах карналлитовой схемы питания перед основной заливкой сырья производится удаление отработанного электролита с помощью вакуум-ковша. Отработанный электролит транспортируется на переработку в электролитное отделение, где сливается в миксер.

2.6. Удаление шламо-электролитной смеси.

Извлечение ШЭС производится с помощью шламового вакуум-ковша со специальным шламосаборным инструментом.

ШЭС карналлитовых электролизеров направляется на грануляцию для получения отработанного электролита, или откачивается на участок хлорирования титанового производства.

ШЭС хлормagneйных электролизеров подвергается осветлению в миксере для осветленного электролита. Полученный осветленный электролит возвращается в электролизеры. Осевшая часть удаляется из миксера грейфером в виде шлама и вывозится на полигон складирования твердых промышленных отходов.

После выборки ШЭС в электролизер загружают хлористый натрий.

Список литературы:

1. Производство магния / С. И. Дракин. П. М. Чукуров. — М., 1979.
2. Усть-Каменогорский титано-магний комбинат // Казахстан. Национальная энциклопедия. — Алматы: Қазақэнциклопедиясы, 2006. — Т. V. — ISBN 9965-9908-5-9.
3. Лебедев О.А. Производство магния электролизом. — М.: Металлургия, 1988. — 287 с.
4. И.В. Забелин, Д.М. Хабров. Аннотация по контракту № 30/06". Анализ работы электролизеров СВО и подготовка технических предложений, направленных на совершенствование конструкции электролизеров СВО". Государственный научно исследовательский и проектный Институт Титана
5. Николаев И.В., Москвитина В.И., Фомин Б.А. Металлургия легких металлов. — М.: Металлургия, 1997. — 432 с.
6. Технологическая инструкция производства магния сырца. ТИ 3826-22-05-16.
7. Химическая энциклопедия : в 5 т / редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.). — Москва: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2. — С. 621. — 671 с. — 100 000 экз.