



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 46031

(13) C2

(51) 6 C25C3/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ВИДІЛЕННЯ МАГНІЮ

1

(21) 97126458
(22) 30 12 1997
(24) 15 05 2002
(46) 15 05 2002, Бюл. № 5, 2002 р
(72) Проценко Віктор Максимович
(73) Державний науково-дослідний та
проектний інститут титану
(56) Лебедев О. А. Производство магния
электролизом, М., 1988, с. 116, 197, 199-200

2

(57) Спосіб електролітичного виділення магнію в рідкому стані з електроліту, що містить хлорид магнію, який включає проходження постійного струму по неметалевим конструкційним матеріалам електролізера, котрі мають контакт з електролітом та не підключені до позитивного полюсу джерела струму, який відрізняється тим, що масову частку хлориду магнію підтримують у межах 0,50-1,00

Винахід стосується металургії, а саме електролітичних способів отримання магнію з хлоридної або оксидної сировини і рафінування магнію та його сплавів

В промислових магнієвих електролізерах (діафрагмених та бездіафрагмених) для одержання магнію використовують розплав на основі хлоридів лужних та лужноземельних металів, які містять хлорид магнію. Але в процесі отримання магнію в такому електроліті відбувається швидке руйнування деяких конструкційних елементів електролізера (графітових катодів, діафрагм, футеровки) при проходженні через них постійного струму.

Відомий спосіб виділення рідкого магнію на графтовому катоді, (праці науково-дослідного інституту легких металів "НИИСпалюміній", № 7, 1934, С. 35 – 40), в якому поверхня катоду сильно руйнувалася внаслідок утворення карбідів магнію та впровадження лужних металів у графіт з утворенням міжшарових сполук. Масова частка хлориду магнію в електроліті складала 0,11 - 0,44 (11 - 44%), решта - хлорид калію та домішки.

Відомий спосіб електролітичного отримання магнію з хлормігневої сировини в електролізері з пористою керамічною діафрагмою, яка розділяє в електроліті продукти електролізу (магній та хлор), (Гуськов В. М. Магній. Систематичне зібрання патентів - М - Л. ГОНТИ, 1938 С. 170). Тут також має місце швидке руйнування діафрагми під впливом постійного струму, який проходить крізь неї, незалежно від матеріалу, з якого вона зроблена.

Відомий спосіб електролітичного отримання магнію в хлоридному електроліті, який містить іони магнію, при температурі 650 - 800°C, патент США № 4409083, C25C 3/04, 1983. Електролізер розділений на анодний та катодний простір пористою неметалевою діафрагмою, крізь яку проходить постійний струм та вона проникна для компонентів електроліту. Пористість діафрагми 90 - 97%, товщина - 0,125 - 0,5 дюйма. Матеріалами для діафрагми можуть бути вуглець або графіт, нітриди алюмінію, кремнію, бору, титану, оксинітрид та карбід кремнію. В одному з варіантів патенту пропонується виділяти магній на графтовій поверхні катоду або біполярного електроду. Але під впливом електрохімічних процесів діафрагма та графтовий катод (або біполярний електрод) швидко руйнуються внаслідок появи в їх складі нових фаз та хімічних сполук.

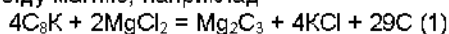
Відомий спосіб електролітичного виділення магнію на графтовій катодній поверхні біполярного електроду, визнаний як прототип, (Лебедев О. А. Виробництво магнію електролизом - М. Металургія, 1988 С. 116, 197, 199 - 200). В якості електроліту використовують розплав хлоридів лужних та лужноземельних металів з масовою часткою хлориду магнію від 0,05 до 0,46 (5 - 46%), переважно 0,15 (15%), які отримують із збездводненої сировини. Недозбездводнена сировина в біполярних електролізерах не застосовується внаслідок підвищених витрат графтових анодів. При електролізі у вищенаведеному електроліті, на катоді разом з

(13) C2

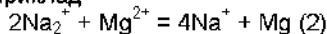
(11) 46031

(19) UA

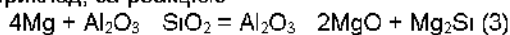
магнієм виділяються лужні та лужноземельні метали, які утворюють з графітом міжшарові сполуки та карбіди, які в свою чергу взаємодіють з хлоридом магнію електролізу з утворенням карбиду магнію, наприклад



Усе це приводить до швидкого руйнування графітового катоду. Крім того, лужні та лужноземельні метали розчиняються в електроліті та переносяться з великою швидкістю під впливом електричного поля в об'єм електроліту, де протікає реакція відновлення іонів магнію до металу, наприклад



В наслідок цієї реакції в об'ємі насичених електролітом вогнетривких матеріалів електролізу, по яким проходить постійний струм, виділяється дрібнодисперсний магній. Останній взаємодіє із складовими вогнетривкого матеріалу, наприклад, за реакцією



що викликає зміни його фазово-мінералогічного складу та утворення в мікротріщинах і порах металеві фази (сплавів типу Mg-Si-Al). Це є основною причиною руйнування футеровки електролізу в місцях вводу катодних штанг, як описано у прототипі, внаслідок чого відбувається деформація катодів, що приводить до коротких замикань та до зниження виходу магнію за струмом.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення стійкості у розплавленому електроліті неметалевих конструкційних матеріалів електролізу, по яким проходить постійний струм та які не підключені до позитивного полюсу джерела струму (вуглеграфітовий катод або біполярний електрод, діафрагма, футеровка), шляхом підвищення концентрації хлориду магнію в електроліті, що виключає виділення лужних та лужноземельних металів на катоді з наступним відновленням магнію на неметалевих матеріалах та появою магнійвміщуючих сполук.

Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі виділення магнію в рідкому стані з електроліту, що містить хлорид магнію, який включає проходження постійного струму по неметалевим конструкційним матеріалам електролізу, котрі знаходяться у контакті з електролітом та які не підключені до позитивного полюсу джерела струму, масову частку хлориду магнію підтримують у межах 0,50 - 1,00.

Заявлені межі масової частки хлориду магнію в електроліті вибрані експериментально в процесі електролітичного виділення магнію на катоді. При зниженні масової частки $MgCl_2$ менше 0,50 спостерігається інтенсивне руйнування в електроліті катодної поверхні вуглеграфітового електроду, вогнетривкої футеровки та діафрагми, по яким проходить постійний струм. Руйнування відбувається внаслідок виділення на катоді лужних та лужноземельних металів (разом з магнієм), що викликає утворення магнійвміщуючих сполук в структурі вуглеграфітових та вогнетривких матеріалів за рахунок вторинних реакцій цих металів або їх сполук з хлоридом магнію.

Запропонований спосіб електролітичного

виділення магнію реалізовано наступним чином.

Електроліт готували з хлориду магнію титанового виробництва, який майже не має домішок та хлоридів лужних металів, взятих у молярному відношенні $NaCl : CaCl_2 = 1 : 1$. Хлорид магнію додавали періодично у електроліт з швидкістю 1,5 г/А год для підтримки постійного рівня та складу електроліту. На рисунку зображена схема електролітичної комірки, в якій були проведені випробування запропонованого способу. В електроліті 1 розташовані катод 2 з графіту або сталі, пориста діафрагма 3 на основі Al_2O_3 та SiO_2 , графітовий анод 4. Для виготовлення електродів використовували графіт марки ЕГ 0 (матеріал анодів промислових магнієвих електролизерів). Катодна та анодна густина струму складала 0,3 - 0,5 А/см². Перед початком випробувань зразок вогнетривкого матеріалу та графітового катоду висушували до постійної маси та заміряли повну поверхню зразків. Після випробувань зразків в процесі електролітичного отримання магнію їх звільняли від електроліту шляхом кип'ятіння у воді. Стійкість зразків визначали по зміні їх маси, швидкості корозії та глибинному показнику корозії.

Швидкість корозії k визначали за формулою

$$k = \frac{q_0 - q_1}{S \cdot \tau}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)} \quad (4)$$

де q_0 - початкова маса зразку, г,
 q_1 - маса зразку після випробувань, г,
 S - поверхня зразку, м,
 τ - тривалість випробувань, год.

Глибинний показник корозії обчислювали за формулою

$$\Pi = \frac{k}{\alpha} \cdot 8,76, \text{ мм/рік} \quad (5)$$

де k - швидкість корозії, г/(м² год),
 α - густина матеріалу, що досліджується, г/см³.

В таблиці наведені умови електролітичного виділення магнію та показники стійкості неметалевих конструкційних матеріалів електролізу - графітового катоду та вогнетривких керамічних діафрагм. Наведені результати показують, що підтримування масової частки хлориду магнію в електроліті у межах 0,50 - 1,00 дозволяє підвищити стійкість неметалевих конструкційних матеріалів електролізу, по яким проходить постійний струм, більш ніж в 10 разів та вихід магнію за струмом приблизно на 30%, тому що усувається виділення лужних та лужноземельних металів на катоді та вторинні реакції відновлення магнію на твердих поверхнях неметалевих конструкційних матеріалів.

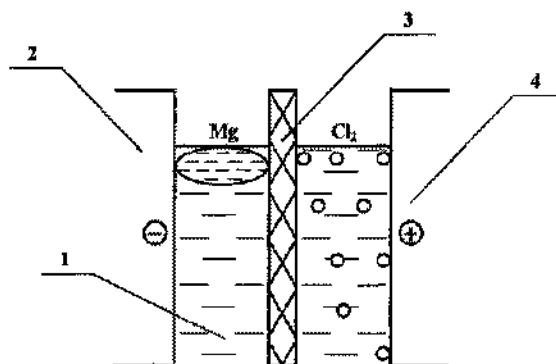
Спосіб, що заявляється, може бути також використаний для здійснення процесу електролітичного рафінування магнію та його сплавів в електролізері з пористою діафрагмою, яка насичена електролітом та розділяє чорновий та рафінований метали, які відповідно знаходяться під анодним та катодним потенціалами.

Таблиця

Умови електролітичного виділення магнію та показники стійкості неметалевих конструкційних матеріалів

№ п/п	w_{MgCl_2}	$t, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{Mg}}, \%$	Характеристика стійкості графтового катоду					Характеристика стійкості діафрагми				
				$\tau, \text{год}$	$\frac{q_0 - q_1}{S}, \text{г/м}^2$	$k, \text{г/(м}^2 \text{ год)}$	$\Pi, \text{мм/рік}$	Примітки	$\tau, \text{год}$	$\frac{q_0 - q_1}{S}, \text{г/м}^2$	$k, \text{г/(м}^2 \text{ год)}$	$\Pi, \text{мм/рік}$	Примітки
1	0,45	700	61	12	51,4	4,28	24,65	Пухкий	72	878,4	12,2	41,1	Тріщини
2	0,50	-	80	16	24,0	1,50	8,64	Суцільний	240	864,0	3,6	12,1	Суцільна
3	0,75	-	83	24	9,4	0,39	2,25	-	336	410,0	1,22	4,1	-
4	0,87	-	85	32	8,6	0,27	1,56	-	432	388,8	0,9	3,0	-
5	1,00	800	87	44	11,0	0,25	1,44	-	480	436,8	0,91	3,1	-
6	1,00	740	82	40	7,6	0,19	1,10	-	360	288,0	0,8	2,7	-
7	0,15*	700	45	4	84,8	21,20	122,10	Зруйнований	48	3216,0	67	225,8	Зруйнована

* - за способом-прототипом

 w_{MgCl_2} - масова частка хлориду магнію в електроліті, t - температура електроліту, $^\circ\text{C}$, η_{Mg} - середній вихід магнію за струмом, %, τ - тривалість випробувань, год, $\frac{q_0 - q_1}{S}$ - зміна маси зразку, г/м^2 , k - швидкість корозії, $\text{г/(м}^2 \text{ год)}$, Π - глибинний показник корозії, мм/рік

Фіг.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71